

gegossen, der flockig-voluminöse Niederschlag abfiltriert und säure-frei gewaschen. Allzu scharfes Trocknen ist nicht zu empfehlen. Man übergießt den auf Ton kurz getrockneten Niederschlag in einem Kölbchen mit Chloroform, trocknet mit Kaliumcarbonat, filtriert und versetzt eventuell die filtrierte Lösung, welche starke, grünbraune Fluoreszenz zeigt, mit $\frac{1}{10}$ ihres Volumens Äther. Nach neuerlicher Filtration, Trocknen und Abdampfen hinterbleibt das Produkt als hellgelbes, amorphes Pulver; die Ausbeute beträgt 60%.

Die Chloroform-Lösung des Körpers reduziert Fehlings Lösung, sowie ammoniakalische Silberlösung in der Kälte und färbt farblose fuchsin-schweflige Säure rot. Mit einer Spur Schwefelsäure entsteht Rotfärbung, mit Vanillin-Salzsäure Violettfärbung.

Säurezahl: 0. Verseifungszahl: 59.7. Jodzahl übereinstimmend nach Margosches, nach Hübl und nach Hanuš: 16.9.

Durch Einleiten von trockenem Salzsäure-Gas in die Chloroform-Lösung entsteht unter Dunkelrot-Färbung ein amorphes, wiederum in allen Lösungsmitteln unlösliches und keine Farbenreaktionen gebendes Produkt. Bei der Oxydation des Chloroform-Körpers mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung verhält sich der Körper wie das Ausgangsmaterial selbst.

Brünn, Deutsch. Techn. Hochschule, Institut für organische, Agrikultur- u. Nahrungsmittel-Chemie.

46. Heinrich Rheinboldt und Martin Dewald: Über ein krystallisiertes blaues Pseudonitrol.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Bonn.]

(Eingegangen am 18. Dezember 1926.)

Pseudonitrole werden ganz allgemein charakterisiert als Stoffe, die im krystallisierten Zustande farblos, geschmolzen oder gelöst intensiv blau sind¹⁾. Die farblosen, festen Verbindungen sind bimolekular, die blauen, gelösten monomolekular²⁾. Außerdem gibt es Pseudonitrole, die nur als blaue Flüssigkeiten bekannt sind³⁾.

Demgegenüber erhielten wir bei der Einwirkung von Alkylnitrit und Salpetersäure auf Dibenzyl-ketoxim, $(C_6H_5.CH_2)_2C:N.OH$, blaue Krystalle des 1.3-Diphenyl-propylpseudonitrols (I), während bei gleicher Reaktion aus Diäthyl-ketoxim und Di-*n*-propylketoxim die bekannten farblosen Pseudonitrole entstehen⁴⁾.

¹⁾ Meyer-Jacobson, Lehrb. d. organ. Chemie, 2. Aufl., I, 407, 411 [1907]. — Richter-Anschütz, Chemie d. Kohlenstoffverbindungen I, 173 [1909]. — J. Schmidt, Lehrb. d. organ. Chemie, 3. Aufl., 149 [1922]. — Houben-Weyl, Methoden d. organ. Chemie, 2. Aufl., 4, 53, 200 [1924]. — J. v. Braun, Lehrb. d. organ. Chemie, 72, 86 [1925].

²⁾ O. Piloty und A. Stock, B. 35, 3094, 3100 [1902]. — J. Schmidt, B. 33, 875 [1900]. ³⁾ G. Born, B. 29, 94 [1896].

⁴⁾ Diesen Versuchen lag die Absicht zugrunde, zu prüfen, ob sich auf diesem Wege die den Chlor-nitroso-kohlenwasserstoffen $R.CCl(NO).R$ entsprechenden Nitrat-nitroso-kohlenwasserstoffe $R.C(O.NO_2)(NO).R$ gewinnen lassen. Über die Darstellung ersterer aus Ketoximen und Nitrosylehlorid wird in den Annalen berichtet werden.

I. $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(NO)(NO_2) \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. II. $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(NO_2)_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$.

Dasselbe Reaktionsprodukt wurde aus Dibenzyl-ketoxim nach dem Scholl'schen Verfahren zur Darstellung von Pseudonitrolen⁵⁾ mittels Stickstofftetroxyds erhalten. Die blauen Krystalle dieses Pseudonitrols behalten ihre Farbe auch bei tiefer Temperatur, lassen sich aus Äther-Alkohol umkrystallisieren und lösen sich bei -10^0 in flüssiger Blausäure monomolekular. Am Licht oder durch Oxydationsmittel gehen sie in die Dinitroverbindung (II) über.

Es scheint dies die erste Beobachtung eines im krystallisierten Zustande blauen Pseudonitrols zu sein.

Beschreibung der Versuche.

1. Dibenzyl-ketoxim mit Äthylnitrit und Salpetersäure.

Eine ätherische Lösung des Oxims wurde unter Kühlung mit etwas mehr als 2 Mol. Äthylnitrit und der berechneten Menge Salpetersäure ($d = 1.4$) tropfenweise versetzt und das Reaktionsgemisch etwa 1 Stde. bei 0^0 im Dunkeln stehen gelassen. Darauf wurde der Äther durch Aufblasen von Luft auf einem Uhrglase rasch abgedunstet und der blaugrüne, mit Krystallen durchsetzte, schmierige Rückstand auf Ton scharf abgepreßt. Die so erhaltene Krystallmasse wurde in kaltem Äther gelöst und die Lösung mehrmals mit verd. Natronlauge durchgeschüttelt; nach Zusatz von Alkohol krystallisierten aus der Lösung, nach mehrstündigem Stehen im Dunkeln, prachtvoll rein blau gefärbte Krystalle aus, die nach vorangehender Grünfärbung bei 88^0 unter völliger Zersetzung schmolzen.

0.1230 g Sbst.: 11.2 ccm N (24^0 , 760 mm).

$C_{15}H_{14}O_3N_2$ (270.13). Ber. N 10.37. Gef. N 10.47.

Über die Eigenschaften des Reaktionsproduktes vergl. 2, über die Oxydation 3.

2. Dibenzyl-ketoxim und Stickstofftetroxyd.

Das Oxim wurde in der 20-fachen Menge Äther gelöst, bei 0^0 mit überschüssigem Stickstofftetroxyd versetzt und bei völligem Licht-Abschluß etwa $\frac{1}{2}$ Stde. stehen gelassen. Darauf wurde die grün gefärbte Lösung im Dunkeln rasch abgedunstet, die blaugrüne, schmierige Krystallmasse auf Ton abgepreßt, wiederum in kaltem Äther gelöst und mehrmals mit verd. Natronlauge durchgeschüttelt, wodurch die Farbe rein blau wurde. Nach Abdunsten des Äthers hinterblieb eine rein blaue Krystallmasse. Ausbeute 0.7 g aus 2 g Oxim. Durch Umkrystallisieren aus kaltem Äther unter Zusatz von Alkohol wurden rein blaue Krystalle von mehreren mm Länge erhalten, die sich bei 88^0 nach vorangehender Verfärbung völlig zersetzten.

0.1848 g Sbst.: 16.6 ccm N (19^0 , 752 mm).

$C_{15}H_{14}O_3N_2$ (270.13). Ber. N 10.37. Gef. N 10.39.

Das Pseudonitrol löst sich leicht in Äther, Chloroform und Benzol, etwas schwerer in Eisessig, schwer in Alkohol und Ligroin; es ist unlöslich

⁵⁾ R. Scholl, B. 21, 506 [1888].

in Wasser. Ein Erwärmen mit Lösungsmitteln verträgt die Substanz nicht; von kalter konz. Schwefelsäure wird sie nicht angegriffen.

Die Verbindung macht aus angesäuerter Jodkalium-Lösung Jod frei, entwickelt in Eisessig mit Phenyl-hydrazin bei schwachem Erwärmen Stickstoff und färbt in alkoholisch-ätherischer Lösung Diphenylamin-Schwefelsäure tief blau. Die Liebermannsche Nitrosoreaktion ist positiv.

Hrn. Geh. Bergrat R. Brauns verdanken wir über die mikroskopische Untersuchung der Krystalle folgende Angaben: „Die Krystalle sind prismatisch mit einer stumpfen Pyramide als Endbegrenzung. Bei gekreuzten Nicols löschen sie parallel und senkrecht zu der prismatischen Umgrenzung aus; im konvergenten Licht erweisen sie sich als optisch zweiachsig mit randlichem Austritt einer optischen Achse über den Prismenflächen; sie gehören hiernach dem rhombischen System an. Die Krystalle sind dichroitisch; rein blau, wenn ihre Längsrichtung senkrecht zur Schwingungsrichtung des Polarisators steht, nahezu farblos, wenn sie parallel zu dieser ist.“

Das Pseudonitrol löst sich in Benzol von $+10^{\circ}$ monomolekular.

0.2614 g Sbst. in 15.37 g Benzol: $\Delta = 0.332^{\circ}$. Ber. M.-G. 270. Gef. M.-G. 261.

Bei -10° löst sich das Pseudonitrol in flüssiger Blausäure mit tiefblauer Farbe monomolekular. Nach 12-stdg. Stehen im Dunkeln war die Lösung vollkommen entfärbt.

0.0706 g Sbst. in 12.22 g Blausäure: $\Delta = 0.050^{\circ}$. Gef. M.-G. 251.

Auch bei der Temperatur der flüssigen Luft bleibt die blaue Farbe erhalten. Am Tageslicht zersetzt sich die blaue Verbindung schnell; bereits nach 24 Stdn. ist sie grün und schmierig geworden, während im dunklen Exsiccator aufbewahrte Krystalle noch nach mehreren Wochen rein blau waren.

3. Dibenzyl-dinitro-methan (II).

Beim Belichten entfärben sich die Lösungen des Pseudonitrols in Äther oder Benzol schnell. Nach Abdunsten des Lösungsmittels werden schöne, farblose Krystalle vom Schmp. 132° (aus Alkohol) erhalten.

Durch Oxydation des Pseudonitrols in Eisessig mit Salpetersäure entsteht dasselbe Produkt, das nach 1-maligem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 132° schmilzt und mit der durch Belichten entstandenen Verbindung keine Schmelzpunkts-Depression zeigt.

0.1452 g Sbst.: 12.2 ccm N (13° , 751 mm). — 0.2423 g Sbst. in 15.58 g Benzol: $\Delta = 0.288^{\circ}$.

$C_{16}H_{14}O_4N_2$ (286.13). Ber. N 9.79, M.-G. 286. Gef. N 9.91, M.-G. 275.

Das Dibenzyl-dinitro-methan ist leicht löslich in Chloroform, etwas schwerer in Nitro-benzol, ziemlich schwer in Äther, Eisessig und Benzol, schwer löslich in Alkohol und Ligroin, unlöslich in Wasser.
