

b) Chinonhemmung der aeroben Uricasewirkung (Tafel 15). Ansätze analog den obigen, teils mit, teils ohne Chinon.

Tafel 15. Chinonhemmung der O<sub>2</sub>-Reaktion

<i>m</i> / <sub>250</sub> -Harnsäure <i>m</i> / <sub>70</sub> -Chinon Enzym	cmm O <sub>2</sub>			
	—	+	—	+
Zeit: 5 Min.	0	37	3	14
„ 10 „	0	56	6	18
„ 15 „	7	75	15	25
„ 30 „	18	121	33	51
„ 60 „	32	178	58	94

## 9.) Versuche mit Cytochrom

In Cüvetten luftdicht abgeschlossene Ansätze von der Art des Normalansatzes mit 0.2 ccm einer oxydierten  $3.3 \times 10^{-5}$  *m* Cytochrom *c*-Lösung, z.Tl. 1 ccm (3.1 mg) gereinigtes Enzym (Q<sub>O<sub>2</sub></sub> 80) enthaltend, wurden bei 22° incubiert. Zu bestimmten Zeiten wurde das gebildete reduzierte Cytochrom *c* spektroskopisch (nach 3b) bestimmt. Die Ergebnisse sind in der Tafel 16 zusammengestellt.

Tafel 16. Prüfung von Cytochrom *c* als Acceptor

<i>m</i> / <sub>250</sub> -Harnsäure Enzym	ccm reduz. $3.3 \times 10^{-5}$ <i>m</i> Cytochrom <i>c</i>		
	+	—	+
Zeit: 15 Min.	0.075	0.04	0.05
„ 30 „	0.2	0.1	0.1
„ 60 „	0.2	0.2	0.2

## 127. Leopold Horner und Fritz Hübennett: Studien zum Ablauf der Substitution, IV. Mitteil.\*\*)\*\*\*): Nitrierung, Entalkylierung und Diazoniumsalzbildung als Ergebnis der Einwirkung von Stickstoffdioxyd\*\*\*) auf Äther

[Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Frankfurt/M.]

(Eingegangen am 17. März 1952)

Es wird gezeigt, daß die Einwirkung von Stickstoffdioxyd auf Äther über „Durchgangsradikale“ verläuft, deren wesentliche Merkmale charakterisiert werden. Als Hauptreaktion erfolgt die Substitution in *p*-Stellung. Nebenreaktionen sind: Entalkylierung zum Phenol unter gleichzeitiger Nitrierung in 2- und 4-Stellung sowie Einführung der Diazoniumgruppierung in *p*-Stellung. Substituenten mit „Acceptoreigenschaften“ verhindern praktisch alle 3 Reaktionen,

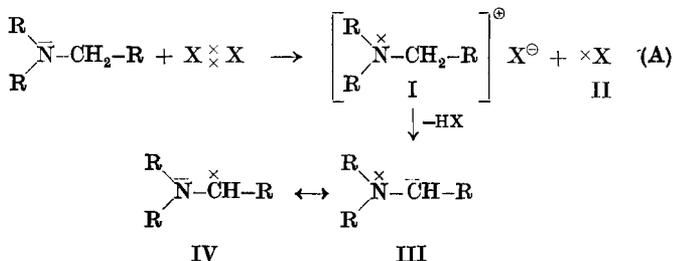
Vor etwa 2 Jahren hat der eine von uns in der I. Mitteil. dieser Reihe\*\*) als Arbeitshypothese theoretische „Vorstellungen zur oxydativen Entalky-

\*) Herrn Geheimrat H. Wieland in Verehrung zum 75. Geburtstag gewidmet.

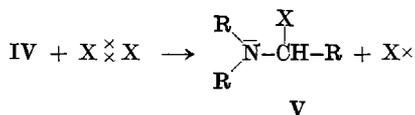
\*\*) Als I. Mitteil. dieser Reihe soll gelten: A. 566, 69 [1950], als II. Mitteil.: Angew. Chem. 62, 359 [1950], als III. Mitteil.: Angew. Chem. 63, 531 [1951].

\*\*\*\*) Im Folgenden soll unter „Stickstoffdioxyd“ das Gleichgewichtsgemisch von Stickstoffdioxyd und Stickstofftetroxyd verstanden werden.

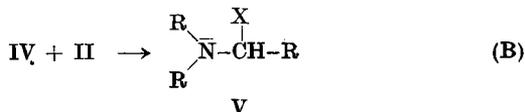
lierung von tertiären Aminen und Äthern“ entwickelt. Danach sollte diese Umsetzung über folgende Stufen verlaufen:



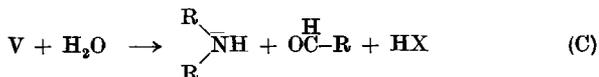
Damals wurde noch die Meinung vertreten, daß sich das Radikal IV mit dem Reaktionspartner  $\text{X} \overset{\times}{\underset{\times}{\text{X}}}$  nach folgender Kettenreaktion umsetzen würde:



Wir glauben heute jedoch gute Gründe dafür zu haben, daß das Radikal IV mit dem Radikal II am Ort der Reaktion – nach vorausgehender Abspaltung von HX aus I und spontaner Umgruppierung der Elektronen zu IV – unmittelbar nach folgender Gleichung abreagiert:



$\text{X} \overset{\times}{\underset{\times}{\text{X}}}$  sollte hierbei  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{Br}_2$ ,  $\text{HOCl}$ ,  $\text{N}_2\text{O}_4$ ,  $\text{N}_2\text{O}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  und Dibenzoylperoxyd bedeuten. Es ist somit leicht verständlich, daß das Zwischenprodukt V i. Ggw. von Wasser folgendermaßen zerfällt:



Damit ist aber der Vorgang der oxydativen Entalkylierung abgeschlossen.

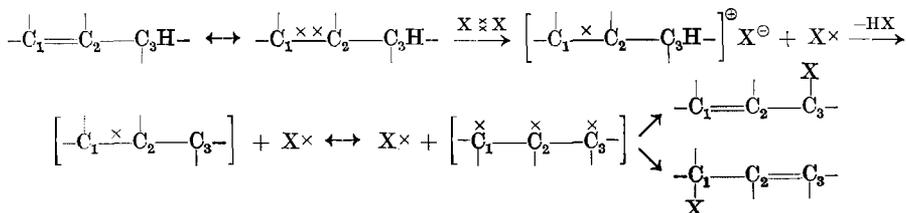
In einer vorläufigen Mitteilung<sup>1)</sup> haben wir durch das Studium der Kinetik der Entalkylierung für  $\text{X} \overset{\times}{\underset{\times}{\text{X}}} = \text{Cl}_2$  und Trimethylamin unsere Anschauung beweisen können. Im Gegensatz zur Formulierung von H. Böhme und W. Krause<sup>2)</sup> verläuft die Umsetzung dimolekular und über Radikale. Bei aromatisch-aliphatischen tertiären Aminen, z.B. Dimethylanilin, tritt – wie wir

<sup>1)</sup> Vergl. Mitteil. III\*\*).

<sup>2)</sup> Angew. Chem. 63, 531 [1951].

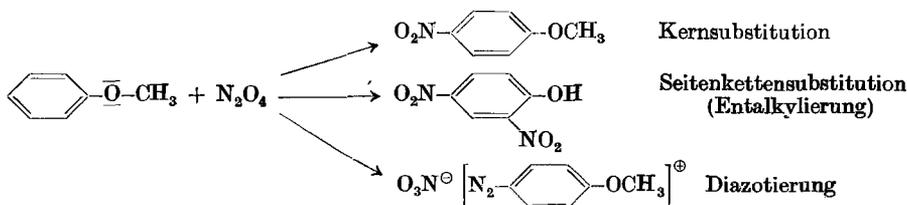
glauben – unter Beibehaltung des Reaktionstyps die Substitution im Kern in den Vordergrund. Es werden wie bei den aliphatischen tertiären Aminen die radikalischen Zwischenstufen I, II, III und IV durchlaufen, welche offensichtlich in Abhängigkeit von der Individualität von R eine verschieden lange Lebensdauer besitzen. So kann sich bei aliphatischen tertiären Aminen das Radikal II (= Chloratom) aus dem reagierenden Verbands heraus z.B. an Acrylnitril anlagern und eine Polymerisationskette starten. Bei dem ungleich rascheren substituierenden Einbau von II beim Dimethylanilin ist hierzu keine Gelegenheit geboten. Wir haben für diese radikalischen, in ihrer Lebensdauer und damit Nachweisbarkeit weitgehend variierenden Zwischenstufen den Begriff des „Durchgangsradikals“ vorgeschlagen (II. Mittell. \*\*). Wir können diese durch folgende Merkmale weiter charakterisieren<sup>3)</sup>: 1.) Sie sind kurzlebig. 2.) Damit wird aber schon zum Ausdruck gebracht, daß sie im Gegensatz zu den „freien Radikalen“ „unfrei“ sind und am Ort ihrer Erzeugung abreagieren müssen (Substitution, R–H-Reaktion oder Auslösung von Polymerisation). 3.) Sie sind hinsichtlich Erzeugung und Individualität das Ergebnis der Wechselwirkung zwischen Schlüsselatomen (z.B. N oder O bzw. Doppelbindungssystemen) und Verbindungen vom Typ  $X \times X$ .

Auch Doppelbindungssysteme können den Ort des primären Angriffs darstellen und durch Abgabe eines Elektrons am Nachbarkohlenstoffatom zur Doppelbindung ein Radikal induzieren:



### Die Umsetzung von Phenyläthern mit Stickstoffdioxid

Die in dem oben angegebenen Schema zum Ausdruck gebrachten Reaktionsschritte I–V sollten auch für die Umsetzung von Äthern mit den Systemen  $X \times X$  Gültigkeit haben. Es sei vorweggenommen, daß sich unsere Arbeitshypothese auch zur Deutung der Reaktion zwischen Äthern und Stickstoffdioxid bewährt hat. Durch Einwirkung von  $NO_2$  auf aliphatisch-aromatische Äther, z.B. Anisol, erhält man nämlich folgende Endprodukte:



<sup>3)</sup> Vergl. R. Huisgen u. H. Nakaten, A. 573, 189 [1951].

Die Umsetzungen wurden in Tetrachlorkohlenstoff ausgeführt. Die Mengenverhältnisse und Reaktionsbedingungen sind in der Tafel 1 (S. 812/813) niedergelegt. Die Aufarbeitung ist dem Versuchsteil zu entnehmen.

Aus der Tafel 1 geht hervor, daß man mit Stickstoffdioxid unter den angegebenen Bedingungen ganz bevorzugte Substitution in der Parastellung erhält. Andere Verfahren der direkten Einführung der Nitrogruppe führen meistens zu einem Gemisch der *o*- und *p*-Derivate.

Recht aufschlußreich und beweisend für unsere Auffassung der oxydativen Ätherspaltung ist, daß bei der Umsetzung von Benzyl-phenyläther mit  $\text{NO}_2$ , Benzaldehyd und 2,4-Dinitro-phenol in äquivalenten Mengen auftreten. Beim Dibenzyläther gar unterbleibt die Kernsubstitution und die oxydative Entalkylierung wird zur Hauptreaktion (vergl. die Tafel 4, S. 818). Wir leiten aus diesem Ergebnis weiter ab, daß Kernsubstitution – soweit sie über Durchgangsradikale verläuft – immer nur bei unmittelbarer Verknüpfung der Ätherfunktion mit dem aromatischen Rest eintritt. Wie auf Seite 810 dargelegt wird, erfolgt sonst immer Substitution von zur Ätherfunktion  $\alpha$ -ständigem Wasserstoff. Die Zwischenprodukte verfallen dann sehr leicht der Hydrolyse, die gebildeten Phenole werden anschließend sofort durch überschüssiges Stickstoffdioxid in 2- und 4-Stellung nitriert.

#### Der Einfluß von Substituenten

Der präparativ wichtige Befund, daß durch Stickstoffdioxid nur eine Nitrogruppe und zwar ganz bevorzugt in Parastellung zur Ätherfunktion eingeführt wird und dann jede weitere Substitution unterbleibt, wird verständlich, wenn man substituierte Phenyläther der Einwirkung von Stickstoffdioxid unterwirft (vergl. Tafel 1 und S. 816). Es zeigt sich, daß alle positivierend wirkenden Substituenten<sup>4)</sup> (Elektronenacceptoren) wie  $-\text{NO}_2$ ,  $-\text{CN}$ ,  $-\text{CO}_2\text{CH}_3$ , Cl, Br, J unabhängig vom Verknüpfungsort sowohl den Eintritt einer Nitrogruppe als auch die Entalkylierung verhindern. Dagegen wird durch die Anwesenheit negativierender Substituenten<sup>4)</sup> (Elektronendonatoren) die Umsetzungsfreudigkeit gesteigert<sup>5)</sup>. Ist die *p*-Stellung besetzt, wie z.B. im *p*-Kresyl-äther (Nr. 8 der Tafel 1), so tritt die Reaktion nur zögernd ein unter auffälliger Bevorzugung der Entalkylierung. Hieraus folgt, daß die Neigung zur Substitution in *o*-Stellung bzw. in der Seitenkette (vergl. Nr. 2 der Tafel 1) in der gleichen Größenordnung zu liegen scheint. *o*- und *m*-Kresyl-äther reagieren heftig unter Substitution (bzw. Entalkylierung). Steht jedoch eine zweite Methylgruppe in *o*-Stellung zur Ätherfunktion (Nr. 9 der Tafel 1), so sind wohl aus sterischen Gründen (Resonanzbehinderung) beide Reaktionen unterbunden. Das Ausbleiben der Reaktion kann wohl als Beweis dafür angesehen werden, daß der erste Reaktionsschritt dieses Substitutionstyps immer an der Ätherfunktion einsetzt. Durch Verlängerung der Reaktionszeit und

<sup>4)</sup> F. Arndt u. B. Eistert, B. 68, 198 [1935]; vergl. Fußn. 3).

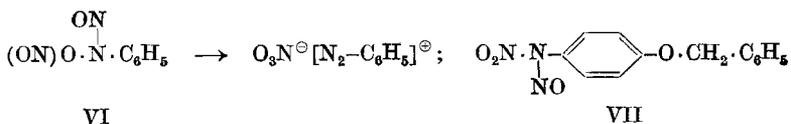
<sup>5)</sup> Über das Verhalten tertiärer Amine und Thioäther gegen Stickstoffdioxid soll später berichtet werden.

Steigerung der Temperatur läßt sich jedoch auch hier ein Umsatz erzielen. Auch Diphenyläther reagiert mit Stickstoffdioxid nur sehr langsam.

Aus alledem geht hervor, daß Stickstoffdioxid ein Reagens darstellt, welches außerordentlich spezifisch auf geringste, strukturell bedingte Reaktivitätsunterschiede bei Phenyläthern anspricht. Schon der Einbau von Chlor in *o*-, *m*- oder *p*-Stellung genügt, um den Phenyläther für eine Umsetzung unter den angegebenen Bedingungen mit Stickstoffdioxid praktisch unfähig zu machen. Wir glauben, diesen Tatbestand in der Weise deuten zu dürfen, daß bereits die Anwesenheit eines so schwachen Elektronenacceptors wie Chlor eine vereinzelte Abgabe eines Elektrons (also in Bildung von VIII) an Stickstoffdioxid verhindert. Die Unfähigkeit zur Abgabe eines Elektrons aus dem Oktett des Äthersauerstoffs an Stickstoffdioxid bzw. aus dem Oktett eines tertiärenamins an Dibenzoylperoxyd unterbindet diese Reaktion völlig. Eine demnächst erscheinende Veröffentlichung über das Verhalten von Diazoniumsalzen im UV-Licht zeigt, daß der Anteil und Umfang polarer und radikalischer Reaktionsabläufe am Gesamtgeschehen in Abhängigkeit vom Substituenten einem starken Wechsel unterworfen sein kann. Bei der Umsetzung von Äthern mit Stickstoffdioxid aber tritt entweder eine Reaktion über Durchgangsradikale ein oder sie bleibt aus. Die Inaktivierung der Phenyläther durch Substituenten mit Acceptoreigenschaften hat ihr Analogon im Verhalten entsprechend substituierter Dialkylaniline gegen Dibenzoylperoxyd. Zur Deutung dieser Zusammenhänge haben wir das Bestehen von Resonanzvorgängen und polarer Wechselwirkungen verantwortlich gemacht<sup>6)</sup>.

### Die Bildung der Diazoniumsalze

Bereits im Jahre 1875 berichtet P. Weselski<sup>7)</sup>, daß Phenole durch Einwirkung von nitrosen Gasen in Aryl-diazoniumnitrate umgewandelt werden können. C. Jäger<sup>8)</sup> stellte noch im gleichen Jahre fest, daß die Reaktion über die Stufe des *p*-Nitroso-phenols verläuft. Ein abschließender Beweis für den Chemismus dieser merkwürdigen Reaktion gelang E. Bamberger<sup>9)</sup>, der zeigen konnte, daß Diazoniumsalze ganz allgemein aus Nitrosoverbindungen



und Stickstoffmonoxyd dargestellt werden können. So gelang A. N. Nessmejanow und S. T. Toffe<sup>10)</sup> z. B. zu 75% die Überführung von *p*-Nitrosodimethylanilin in das zugehörige Diazoniumnitrat. Bamberger<sup>9)</sup> vermutet ein Zwischenprodukt der Struktur VI, welches sich im Zuge einer inneren Disproportionierung in das Diazoniumnitrat umwandeln soll.

<sup>6)</sup> A. 573, 35, 574 202, 212 [1951].

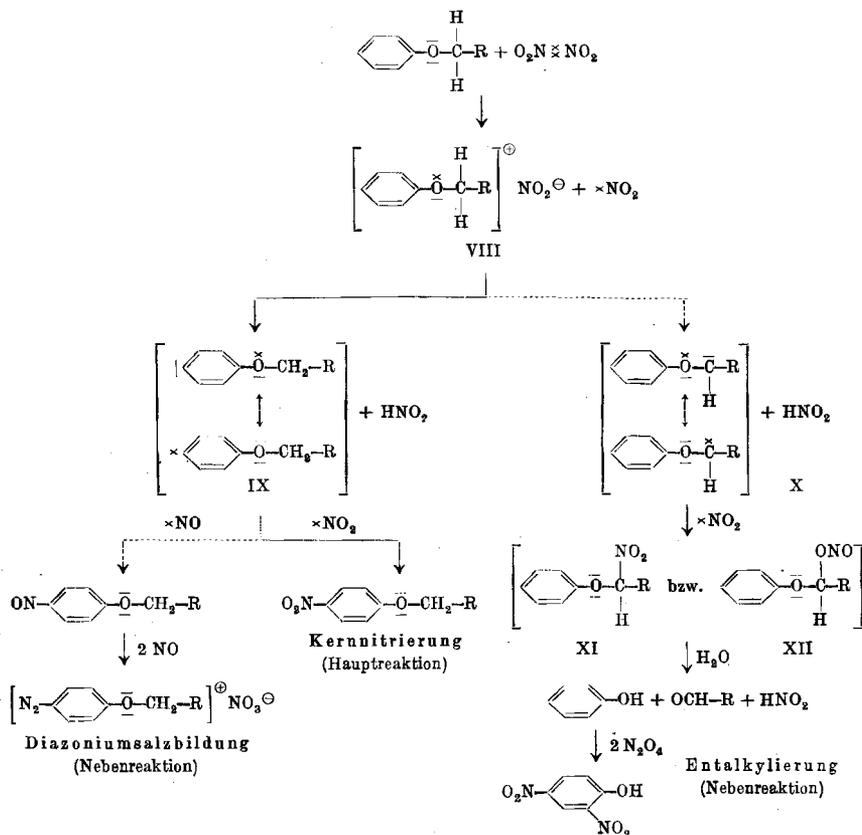
<sup>7)</sup> B. 8, 98 [1875].

<sup>8)</sup> B. 8, 894 [1875].

<sup>9)</sup> B. 30, 508 [1897], 51, 634 [1918].

<sup>10)</sup> C. 1941 II, 2077.

Wir erblicken in der Bildung der Diazoniumsalze einen weiteren Hinweis für die Berechtigung der Annahme eines der Reaktionsstufe IV analogen Radikals IX. Wir stellen für die Bildung der 3 aufgefundenen Reaktionsprodukte folgendes Reaktionsschema zur Diskussion:



Das Diazoniumnitrat des Phenyl-benzyläthers zeichnet sich durch seine Beständigkeit und durch die grüne Farbe seiner Kristalle aus. Diese bleibt auch nach dem Umkristallisieren aus Äthanol-Äther erhalten. Im Gegensatz hierzu ist seine wäßrige Lösung hellgelb gefärbt. Hieraus läßt sich mit Perchlorsäure das farblose und schwer lösliche Perchlorat abscheiden. Wir halten es nicht für ausgeschlossen, daß die grüne, feste Modifikation dem von E. Bamberger vermuteten Zwischenprodukt VI entspricht, welches sich in wäßriger Lösung spontan in das Diazoniumsalz umlagert. Es erscheint uns jedoch wahrscheinlicher, daß es sich um ein Nitro-nitroso-anilid der Formel VII handelt<sup>11)</sup>.

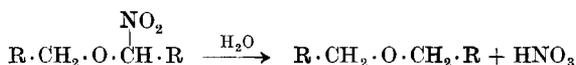
### Das Verhalten aliphatischer Äther gegen Stickstoffdioxid

Die Umsetzungen von Stickstoffdioxid mit aliphatischen Äthern verlaufen unübersichtlicher; ohne ersichtlichen Grund reagieren die Ansätze heftig, manchmal sogar unter Explosion.

<sup>11)</sup> Das Ausbleiben der Diazoniumsalzbildung bei den Naphtholäthern hat ihr Analogon in der Beobachtung von A. N. Nessmejanow u. S. T. Toffe<sup>10)</sup>, wonach  $\alpha$ -Nitroso- $\beta$ -naphthol durch Stickstoffmonoxyd nicht in Diazoniumsalz umgewandelt werden kann.

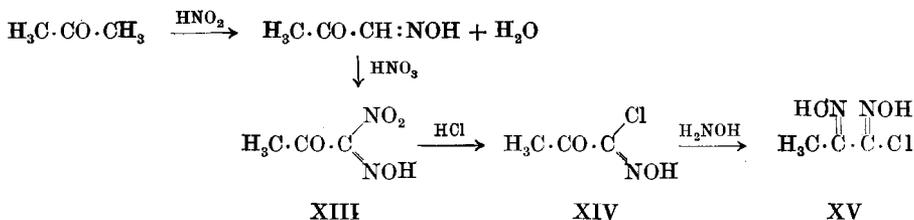
Eine Ausnahme macht der Dibenzyläther. Wie die Tafel 4 zeigt, wird der größte Teil des umgesetzten Äthers in Benzaldehyd und wenig Benzoesäure umgewandelt. Wir nehmen als Zwischenprodukt die Verbindung XII ( $R = C_6H_5$ ;  $C_6H_5 \cdot CH_2$  statt  $C_6H_5$ ) an, welche hydrolytisch und oxydativ in Benzaldehyd übergeführt wird.

Beim Di-*n*-butyl-äther gelingt es, aus dem Reaktionsgemisch einen Stoff herauszuarbeiten, der nach Zusammensetzung und Eigenschaften der Verbindung XI entsprechen dürfte. Die Verbindung läßt sich weitgehend unzersetzt i. Vak. destillieren; sie ist gegen wäßrige Alkalien in der Kälte einigermaßen stabil und macht im sauren Medium aus Jodwasserstoffsäure Jod frei. Zu einem unerwarteten Ergebnis führt die alkalische Spaltung in der Wärme. An Stelle des erwarteten Aldehyds erhält man eine Flüssigkeit, welche nach Geruch, Siedepunkt und Verhalten gegen metallisches Natrium Di-*n*-butyl-äther ist. Dieses Hydrolysenergebnis wird verständlich, wenn im alkalischen Medium Salpetersäure und nicht Salpetrige Säure im Sinne der folgenden Gleichung abgespalten wird<sup>12)</sup>:



Aus dem Ansatz mit Diäthyläther läßt sich außer einer geringen Menge an Acetaldehyd kein weiteres Umsetzungsprodukt isolieren.

Beim Di-isopropyläther ist es gelungen, etwas tiefer in den Chemismus der Folgereaktionen einzudringen. Es zeigt sich, daß die Spaltstücke durch überschüssiges Stickstoffdioxid tiefgreifende Veränderungen erleiden können. Unter peinlicher Einhaltung der im Versuchsteil angegebenen Bedingungen gelingt es, Acetyl-nitrolsäure (XIII) zu isolieren. Die Bildung dieser Verbindung spricht überzeugend für Aceton als Zwischenprodukt; hat doch bereits T. Sandmeyer<sup>13)</sup> durch Einwirkung von Distickstofftrioxyd und R. Behrendt<sup>14)</sup> von rauchender Salpetersäure auf Aceton diesen Stoff erhalten. Letzterer gibt folgende Formulierung an:



Zur weiteren Sicherung der Struktur von XIII wurde dieses nach den Angaben von Sandmeyer<sup>13)</sup> in Chlor-isonitroso-aceton (XIV) und schließlich in Chlor-methyl-glyoxim (XV) umgewandelt. Damit kann als bewiesen gelten, daß Verbindungen mit labilisiertem Wasserstoff unter Einbau der Oxim- und Nitrogruppe weiter verändert werden können.

<sup>12)</sup> Diese Aussage wird z. Zt. noch überprüft.

<sup>13)</sup> B. 20, 639 [1887].

<sup>14)</sup> A. 277, 313 [1893], 283, 209 [1894].

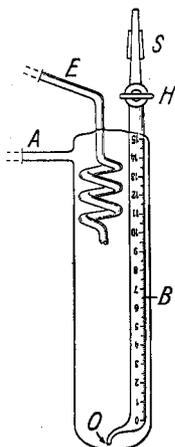
Deshalb schien es geraten, einen tertiären Äther, z. B. Di-tertiärbutyl-äther, der Einwirkung von Stickstoffdioxyd zu unterwerfen. Diese Ansätze verhalten sich zunächst völlig indifferent, reagieren aber nach etwa 20 Min. außerordentlich heftig. Aus den Überresten des Ansatzes lassen sich keine definierten Verbindungen isolieren.

Den Farbwerken Hoechst danken wir verbindlichst für die gewährte Unterstützung.

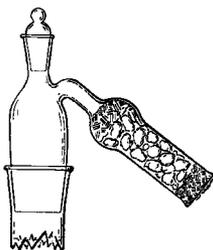
### Beschreibung der Versuche

#### Apparative Hinweise zum Umgang mit flüssigem Stickstoffdioxyd

Die vielen in den Tafeln 1, 3 u. 4 zusammengefaßten Versuche konnten nur deshalb in verhältnismäßig kurzer Zeit durchgeführt und stets reproduzierbar gestaltet werden, als es gelang, das giftige und aggressive Stickstoffdioxyd in einwandfreier und sauberer Weise zu handhaben. Hierzu diente die „Vorratsbürette“ (Abbild. 1). In dem Vorratsraum von 500 ccm befindet sich die Bürette B, welche durch eine kleine Öffnung O mit



Abbild. 1. Vorratsbürette für Stickstoffdioxyd



Abbild. 2. Calciumchloridrohr für Reakt.-Gefäß, zugleich Verbindungsstück zur Vorratsbürette

dem Vorratsraum in Verbindung steht. Der Ausfluß der Bürette trägt einen Schliffkern, auf welchem bei Lagerung ein Chlorcalciumrohr mit Schliff sitzt und an welchem unter Ausschluß von Feuchtigkeit das Reaktionsgefäß, direkt angeschlossen werden kann (Abbild. 2). Zur Füllung mit Stickstoffdioxyd wird die Vorratsbürette mit Eiskochsalz gekühlt und das Ansatzrohr A mit einem Chlorcalciumrohr verschlossen.

Das zweckmäßig in einer kurzen Schlange endende Einleitungsrohr E wird über einen kurzen Liebigkühler an einen mit Glaswolle, Bleidioxyd und Diphosphorpentoxyd verbundenen Turm angeschlossen. Durch diesen wird das Stickstoffdioxyd im Sauerstoffstrom in einem solchen Tempo getrieben, daß praktisch völlige Kondensation im Vorratsgefäß erfolgt. Bei etwa 60-proz. Füllung wird das Einleitungs- und Ableitungsrohr abgeschmolzen. Die gefüllte Vorratsbürette kann bei einer Temperatur unterhalb des Siedepunktes von Stickstoffdioxyd (Sdp. etwa +21°) beliebig lange aufbewahrt werden.

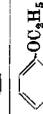
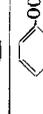
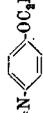
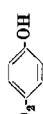
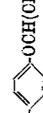
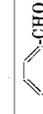
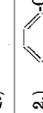
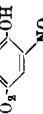
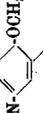
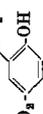
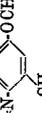
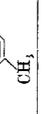
Zur Entnahme von Stickstoffdioxyd wird durch Erwärmen des Gefäßes mit der Hand ein schwacher Überdruck erzeugt, der das flüssige Stickstoffdioxyd nach Öffnen des Hahns in die Bürette drückt. Nach Umkehrung der Vorratsbürette kann die benötigte Menge mit einer Genauigkeit von 0.1 ccm entnommen werden. Hierzu ist unter Umständen erneutes Erzeugen eines Überdruckes durch Erwärmen des Gefäßes mit der Hand erforderlich. Auf diese Weise kann fast der gesamte Vorrat an Stickstoffdioxyd in kleinen Anteilen entnommen werden.

#### Die Umsetzung der Phenol- und Naphtholäther mit Stickstoffdioxyd

Alle Umsetzungen wurden unter strengem Ausschluß von Wasser durchgeführt. Das als Lösungsmittel verwendete Kohlenstofftetrachlorid wurde daher ebenso wie die Äther sorgfältig getrocknet zur Anwendung gebracht.

Im allgemeinen wurden jeweils 0.05 Mol der Äther in einem 250 ccm fassenden Schliffkolben in 50 ccm Kohlenstofftetrachlorid gelöst. Als Verschluss wurde das in der Abbild. 2 dargestellte Calciumchloridrohr verwandt, das gleichzeitig als Verbindungsstück zur Vorratsbürette bei der Zugabe des Stickstoffdioxyds dient. Nach Einstellung der in der Tafel 1 jeweils angegebenen Temperatur durch ein entsprechendes Bad wurde dann das

Tafel I. Übersicht über die Reaktionen der Phenol- und Naphtholäther mit Stickstoffdioxid

Lfd. Nr.	Umgesetzter Äther	Reaktionsbedingungen				Ansehen des Ansatzes nach der Reaktion	Nicht umge- setzt	a		b		c		Bemerkungen	
		Molverh. Äther zu NO <sub>2</sub>	Temperatur		Zeit			ccm CO <sub>2</sub> je 0.01 Mol Äther	Nitrierungsprod.		Azofarbstoff <sup>*)</sup>		Spaltprodukte		
			Anf.	Ende					Formel	%	Formel	%	Formel		%
1		1:6	-15°	+10°	17	10		55-60		12-13		3-6	Nach wenigen Min. beginnende Rotfärb.		
2		1:6	-10°	+12°	17	10	1.)  2.) 	50-60 4	R-N=N- 	6-11		2-3	Nach wenigen Min. beginnende Rotfärb.		
3		1:6	-18°	+10°	19	10		43	R-N=N- 	15		11	Nach wenigen Min. beginnende Rotfärb.		
4		1:6	-15°	+10°	16	10		47-54	R-N=N- 	5-7	1.)  2.) 	3-6 5-6	Nach wenigen Min. beginnende Rotfärb.		
5		1:6	-10°	+14°	19	10	?	<1**)	?	<1**)		<1**)	nach 1 Stde. un- verändert		
6		1:6	-10°	+16°	17	10		49	R-N=N- 	3		2	reagiert sehr heftig		
7		1:6	-10°	+14°	18	10		32	R-N=N- 	10	1.)  2.) 	1	reagiert sehr heftig		

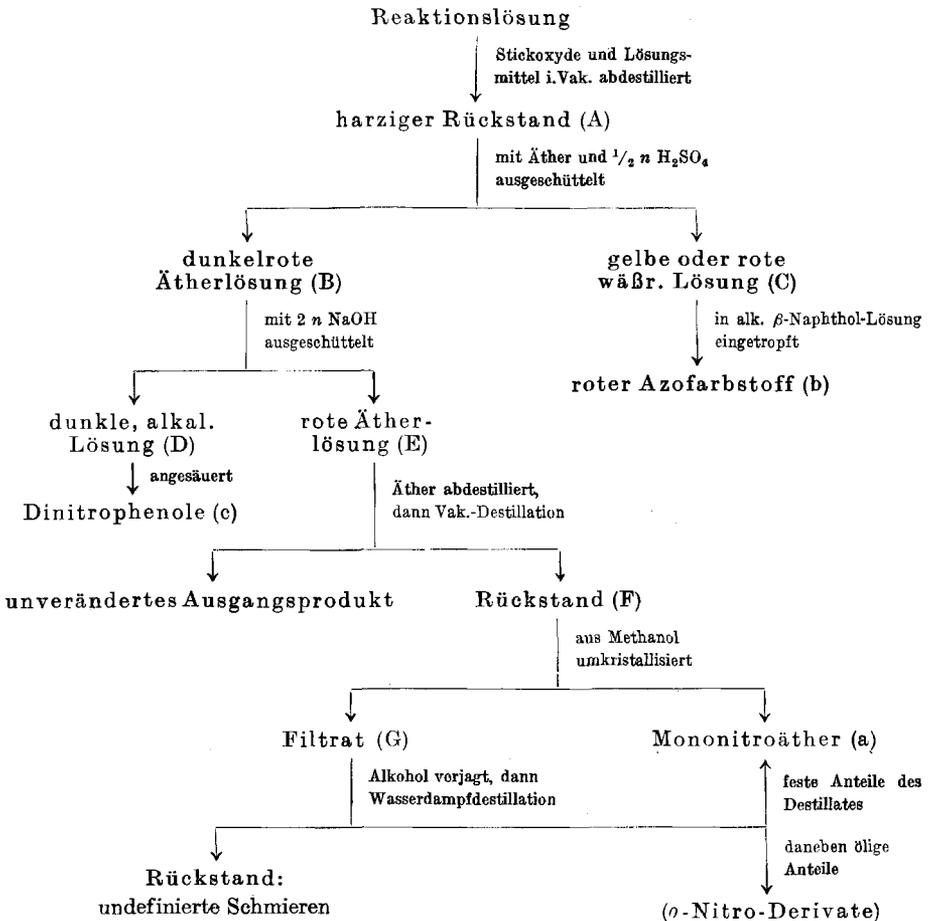
8		1:4	-10°	+12°	17	10	klar, grün	0		37			36	nach 30 Min. unverändert
9		1.)	-18°	+10°	19	10	klar, braun	83		<1**)	?	<1**)	wird rasch grünlich	
		2.)	+16°	+16°	65	10	klar olivgrün mit wenig festen gelben Abscheidungen.	26						48
10		1:6	-20°	+14°	17	20	klar, tiefdunkel grün mit festen gelben Abscheidungen	0	1.)	52	?	<1**)	reagiert sofort***)	
							2.) ?	ca. 28						
11		1:6	-20°	+11°	17	20	klar, tiefdunkel grün mit festen gelben Abscheidungen	0		92	?	<1**)	reagiert sofort	
							klar, tiefdunkel grün mit festen gelben Abscheidungen	0						
12		1:6	-10°	+15°	17	20	klar, tiefdunkel grün mit festen gelben Abscheidungen	0		96	?	<1**)	reagiert sofort	

\*) Durch Kuppeln des Diazoniumsalzes mit alkalischer  $\beta$ -Naphthol-Lösung; R = 2-Oxy-naphthyl.

\*\*) <1 soll bedeuten, daß die angegebenen Produkte entweder nur auf Grund einer Farbreaktion zu vermuten sind oder daß sie nur in sehr geringer Menge, meist wenigen mg, isoliert werden konnten.

\*\*\*) Ansatz mit 10 cem  $CCl_4$  pro 0.01 Mol. reagiert äußerst heftig unter Übersäumen.

Stickstoffdioxid in dem dort ebenfalls angegebenen Molverhältnis zugesetzt. Es empfiehlt sich dabei, jede neue Substanz zunächst in einem kleinen Ansatz mit Stickstoffdioxid in Berührung zu bringen, da die Komponenten gelegentlich sehr heftig reagieren können (z. B. Isopropyläther, Naphtholäther und auch Phenoläther bei Anwendung von zu wenig Lösungsmittel). In einigen Fällen kamen auch größere Ansätze zur Anwendung, so z. B. 0.11 Mol in 110 ccm Kohlenstofftetrachlorid beim Phenyl-isopropyläther (Nr. 3 der Tafel 1), bei dem die präparative Gewinnung des auf anderen Wegen nicht zugänglichen *p*-Nitro-Derivates im Vordergrund stand. Nach Stehen über Nacht in einem zur besseren Wärmeisolierung mit Kieselgur gefüllten Blechkasten wurden dann die Reaktionsprodukte nach dem folgenden Aufarbeitungsschema isoliert:



Wegen abweichender Eigenschaften der zu isolierenden Stoffe mußte dieses Schema in einigen Fällen geringfügig abgeändert werden.

3a<sup>15)</sup> u. 8a wurden durch Vakuumdestillation aus dem Rückstand (F) isoliert; bei den Naphtholäthern werden 10a<sub>2</sub>, 11a und 12a aus (E) als unlösliche Stoffe abgetrennt. Beim Phenyl-benzyläther wird die Ätherlösung (E) eingedampft und der Rückstand einer Wasserdampfdestillation unterworfen. In der ersten Fraktion des Destillates (bis

<sup>15)</sup> Siehe Anm. Tafel 2 (z. B. 3a = [*p*-Nitro-phenyl]-isopropyläther).

zur reichlichen Kristallabscheidung im Kühler) befindet sich der Benzaldehyd, der hieraus als 2,4-Dinitro-phenylhydrazon isoliert wurde. Der nichtumgesetzte Phenyl-benzyl-äther erscheint nach Verringerung der Kühlung im zweiten Teil des Wasserdampfdestillates.

Tafel 2. Beschreibung der in der Tafel 1 aufgeführten Reaktionsprodukte

Formel*)	Angaben zur Kennzeichnung der Stoffe**)	Analyse		
		C Ber. (Gef.)	H Ber. (Gef.)	N Ber. (Gef.)
(1)a	Schmp. 53–54°			
(2)a <sub>1</sub>	Schmp. 60°, Identifikation durch Misch-Schmp.			
(2)a <sub>2</sub>	Sdp. <sub>760</sub> 262°			
(3)a	Sdp. <sub>14</sub> 154°, Sdp. <sub>760</sub> 211° (teilw. Zers.), gelbliche Flüssigkeit	59.66 (59.52)	6.12 (6.11)	7.73 (7.74)
(4)a	Schmp. 105°, schwach zimtfarbene Blättchen (aus Alkohol)	68.11 (67.83)	4.84 (4.94)	6.11 (6.44)
(6)a	Schmp. 63.5°			
(7)a	Schmp. 53°			
(8)a	Sdp. <sub>14</sub> 154°			8.38 (8.32)
(9)a	Schmp. 91°	59.66 (59.69)	6.12 (6.34)	7.73 (7.74)
(10)a <sub>1</sub>	Schmp. 85°			
(10)a <sub>2</sub>	Schmp. 244°, lange, gelbe, zu Büscheln vereinigte Nadeln (aus Benzol/Ligroin), lösl. in Dioxan und Benzol, schwerl. in Alkohol u. Äther, unl. in Kohlenstofftetrachlorid. Konstitution noch nicht bekannt	(65.40) (65.67)	(4.24) (4.30)	(6.79) (6.64)
(11)a	Schmp. 115°, etwas wasserdampfflüchtig, Identifizier. durch Misch-Schmp.			
(12)a	Schmp. 128°, Identifizier. durch Misch-Schmp.			
(1)b	Schmp. 140°, lange, leuchtend rote Nadeln (aus Alkohol), Identifizier. dch. Misch-Schmp. mit dem aus <i>p</i> -Anisidin und $\beta$ -Naphthol in einer Ausbeute von 86% erhaltenen Azofarbstoff			
(2)b	Schmp. 130°, rote Nadelchen mit grünem Oberflächenglanz			9.24 (9.45)
(3)b	Schmp. 84°, weinrote, glänzende Blättchen (aus Alkohol)			9.15 (9.18)
(4)b	Schmp. 142°, rote Kristalle (aus Alkohol), Identifizier. durch Misch-Schmp. mit dem aus (4)a durch katalyt. Redukt., Diazotierung und Kupeln mit $\beta$ -Naphthol erhaltenen Azofarbstoff	77.91 (77.77)	5.12 (5.37)	7.95 (7.79)
(6)b	Schmp. 130°, rote Kristalle (aus Alkohol)			
(7)b	Schmp. 135°, dunkelrote Blättchen mit grünem Oberflächenglanz (aus Alkohol)			9.24 (9.62)
(8)b	Roter Farbstoff, nur in Spuren isoliert			
(2)c	Schmp. 113°, Identifizier. dch. Misch-Schmp.			
(4)c <sub>2</sub>	Identifizier. dch. Misch-Schmp. des 2,4-Dinitrophenylhydrazons (Schmp. 235°, orangefarbene Kristalle aus Pyridin/Wasser)			
(5)c	Schmp. 106°, Identifizier. dch. Misch-Schmp.			
(6)c	Schmp. 85.5°			
(7)c	Schmp. 81.5°, der geringen Menge wegen völlige Reinigung nicht möglich; es dürfte durch (7)c <sub>2</sub> verunreinigtes (7)c <sub>1</sub> vorliegen			
(8)c	Schmp. 81.5°			

\*) Die Ziffern beziehen sich auf die waagerechten, die Buchstaben auf die senkrechten Reihen der Tafel 1; Indices werden verwandt, wenn in dem betr. Feld zwei Stoffe aufgeführt sind.

\*\*) Nähere Angaben nur bei u. W. nicht beschriebenen Stoffen oder bei von den Literaturangaben abweichenden Eigenschaften.

Der Wasserdampfrückstand ist ein rotes Öl, das beim Schütteln unter Kühlung zu einem rötlichbraunen Pulver erstarrt, welches in der Hauptsache aus 4a (Tafel 1) besteht. Die Ausbeuten und Eigenschaften gehen aus den Tafeln 1 und 2 hervor.

Beim Phenyl-benzyläther läßt sich das Diazoniumsalz auch als schwer lösliches, farbloses Perchlorat isolieren, wenn man die gelbe, wäbr. Lösung (C) mit  $2n$  NaClO<sub>4</sub> versetzt. Das Nitrat selbst kann auf folgendem Wege erhalten werden: A wird mit Äther ausgekocht und der tiefgefärbte Rückstand mit 50 ccm lauwarmem Alkohol digeriert. Zugabe von 300 ccm Äther führt dann zur Abscheidung der feinen, grünen Kristalle des „Diazoniumnitrats“<sup>16)</sup>. Dieses ist sehr beständig und läßt sich z. B. aus warmem Alkohol durch Fällen mit Äther reinigen. Im Schmelzpunktsröhrchen färbt sich die Substanz zwischen 75 und 90° ockerfarben, zersetzt sich aber erst bei 118° unter Aufschäumen. Sie zeigt alle typischen Eigenschaften eines Diazoniumsalzes: leicht löslich in Wasser, kuppelt mit  $\beta$ -Naphthol zu 4b und verpufft beim Erhitzen auf dem Spatel.

C<sub>13</sub>H<sub>11</sub>O<sub>4</sub>N<sub>3</sub> (273.2) Ber. C 57.14 H 4.06 N 15.38 Gef. C 56.78 H 4.45 N 15.48

Unter den üblichen Bedingungen (Tafel 1, analog 1–7) haben folgende Äther praktisch nicht reagiert (die Prozentangabe bezieht sich auf die aus den Ansätzen zurückgewonnenen Äther):

(13–15) <i>o</i> -, <i>m</i> -, <i>p</i> -Nitro-anisol . . . . .	96–98%
(16–18) <i>o</i> -, <i>m</i> -, <i>p</i> -Chlor-anisol . . . . .	90%
(19) <i>m</i> -Brom-anisol . . . . .	92%
(20) <i>m</i> -Jod-anisol . . . . .	86%
(21) <i>m</i> -Cyan-anisol . . . . .	91%
(22) <i>m</i> -Methoxy-benzoesäuremethylester . . . . .	93%
(23) 2.4.6-Trichlor-anisol . . . . .	98%

Bei all diesen Verbindungen zeigt die Reaktionsflüssigkeit keinerlei Veränderungen; ein geringer Umsatz ist jedoch am Farbumschlag beim Ansäuern von D zu erkennen. Bei den Verbindungen 16–22 fallen außerdem an der mit (a) im Aufarbeitungsschema bezeichneten Stelle Spuren von farblosen bis gelblichen, festen Stoffen an, die wohl als *p*-Nitro-Derivate aufzufassen sind. Bei 18 ließen sich 1.5% als *o*-Nitro-*p*-chlor-anisol vom Schmp. 98° isolieren.

Bei 2 (Phenetol) wurden die Reaktionsbedingungen nach den verschiedensten Richtungen hin abgewandelt (Tafel 3).

Es zeigt sich, daß bei Einhaltung gleicher Temperaturintervalle und gleicher Reaktionszeiten die Ausbeuten an *p*-Nitro-Produkten deutlich und die Ausbeuten an Diazoniumsalzen nur geringfügig mit Erhöhung der Konzentration an Stickstoffdioxid ansteigen (2<sub>1</sub>–2<sub>3</sub>)<sup>17)</sup>. Bei konstanter Konzentration an Stickstoffdioxid (1:6) und gleicher Reaktionsdauer, aber verschiedener Reaktionstemperatur steigt die Ausbeute an *p*-Nitro-phenetol mit zunehmender Temperatur an und der Anteil an Diazoniumsalz erhöht sich (2<sub>4</sub>–2<sub>6</sub>). Nebenreaktionen, welche zur Bildung undefinierter Harze führen, treten mit steigender Temperatur mehr in den Vordergrund. Aus Ansatz 2<sub>7</sub> ergibt sich deutlich, daß bei Verlängerung der Reaktionsdauer auf 65 Stdn. unter Einhaltung gleicher Konzentrations- und Temperaturbedingungen die Ausbeute an *p*-Nitro-Produkt praktisch konstant bleibt. Die Ausbeute an *o*-Nitro-phenetol, welches nur bei den Ansätzen 2<sub>7</sub> und 2<sub>7</sub>–2<sub>14</sub> isoliert wurde, liegt bei 2<sub>7</sub> etwa in der gleichen Größenordnung.

Aus dem Ergebnis 2<sub>8</sub> geht hervor, daß Licht keinen entscheidenden Einfluß auf den Reaktionsablauf nimmt.

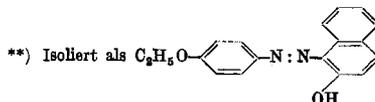
Bei den Ansätzen 2<sub>9</sub>–2<sub>13</sub> wurde das Stickstoffdioxid in einem trockenen, durch einen Strömungsmesser geregelten Sauerstoffstrom in die Reaktionsflüssigkeit eingeleitet. Erwartungsgemäß unterblieb die Bildung des Diazoniumnitrats völlig, lediglich beim Ansatz 2<sub>11</sub> konnten beim Kuppeln mit  $\beta$ -Naphthol Spuren des roten Azofarbstoffes festgestellt werden. Wie aus den Ansätzen 2<sub>6</sub> und 2<sub>11</sub> hervorgeht, scheint demnach eine Reaktionstemperatur zwischen +10 und +20° für die Bildung der „Diazoniumnitrats“ besonders

<sup>16)</sup> Vergl. S. 808. <sup>17)</sup> Die Indices beziehen sich auf die laufenden Nummern der Tafel 3.

Tafel 3. Übersicht über den Einfluß der Reaktionsbedingungen auf die Umsetzung des Phenetols mit Stickstoffdioxyd

Lfd. Nr.	Reaktionsbedingungen*)			Isol.Prodd. in % d. einges. Phenetols						Bemerkungen
	Mol-verh. Phenetol zu NO <sub>2</sub>	Temperatur		Reakt.-zeit i. Stdn.	Nicht umge-setzt	<i>p</i> -Nitro-phenetol	<i>o</i> -Nitro-phenetol	Diazo-nium-salz**)	2,4-Di-nitro-phenol	
		Anf.	Ende							
1	1:3	-10°	+11°	17	26	30		6	1	
2	1:6	-10°	+12°	17	1-10	50-60	4	6-11	2-3	
3	1:12	-10°	+15°	17	0	63		8	1	
4	1:6	-20°	-20°	17	62	12		0	1	
5	1:6	0°	0°	17	11	52		6	3	
6	1:6	+14°	+16°	17	2	53		13	3	
7	1:6	-10°	+15°	65	0	58	7	12	1	
8	1:6	-12°	-2°	17	0	56	8	11	1	Mit einer 100-Wattbirne bestrahlt
9	1:4	-16°	-14°	2 1/2	78	5		0	1	23 cem O <sub>2</sub> /Min.
10	1:4	0°	+2°	2 1/2	15	26	13	0	3	23
11	1:4	+20°	+20°	2 1/2	0	42	19	<1	7	23
12	1:4	+77°	+77°	2 1/2	41	20	12	0	3	23
13	1:8	+77°	+77°	2 1/2	0	38	25	0	1	6
14	1:4	+20°	+20°	2 1/2	43	16	7	5	1	23 cem N <sub>2</sub> /Min.

\*) Bei den Ansätzen 1 bis 8 wurden für je 0.01 Mol Phenetol 10 cem Kohlenstofftetrachlorid als Lösungsmittel verwendet, bei den Ansätzen 9 bis 14 5 cem. Das Stickstoffdioxyd wurde bei den Ansätzen 1 bis 8 unmittelbar aus der Vorratsbühre in das Reaktionsgefäß abgefüllt, bei den Ansätzen 9 bis 14 wurde es in dem angegebenen Gasstrom eingeleitet (vergl. Abbild. 1 und 2).



günstig zu sein. Bei dem unter sonst gleichen Bedingungen vorgenommenen Ansatz 2<sub>14</sub> wird dagegen wieder das Diazoniumnitrat gebildet. Daraus geht hervor, daß die Bildung des Diazoniumsalzes an die Anwesenheit von Stickstoffmonoxyd gebunden ist. In Ggw. von Sauerstoff reagiert dieses aber sofort zum Stickstoffdioxyd ab, d. h. die Diazoniumsalzbildung wird unterbunden.

Aus den Ansätzen 2<sub>9</sub>-2<sub>14</sub> geht weiter hervor, daß das Einleiten von Stickstoffdioxyd in einem Gasstrom das Verhältnis zwischen *p*-Nitro- und *o*-Nitro-Derivat zugunsten des letzteren verschiebt. In gleichem Sinne scheint auch eine Temperaturerhöhung zu wirken.

Beispiel 9 (Tafel 1) zeigt, daß auch bei sterisch behinderten Phenoläthern durch Erhöhung der Temperatur und der Reaktionsdauer die Ausbeute an *p*-Nitro-Derivaten beträchtlich gesteigert werden kann.

### Die Umsetzung der aliphatischen Äther mit Stickstoffdioxyd

Der Umsatz der aliphatischen Äther mit Stickstoffdioxyd erfolgt wie oben beschrieben. Die Bedingungen sind im einzelnen in der Tafel 4 angegeben.

Die Umsetzung von 28 (s. u.) kann sehr leicht einen äußerst stürmischen Verlauf nehmen. Dies ist z. B. der Fall, wenn man in Abwesenheit von Diphosphorpentoxyd arbeitet oder durch zu geringe Kühlung die Gasentwicklung zu heftig werden läßt.

Dibenzyläther: Nach Entfernung der Stickoxyde und des Lösungsmittels i. Vak. wird der Rückstand nach Zugabe von 2*n* NaOH einer Wasserdampfdestillation unterworfen. Im Destillat befindet sich der Benzaldehyd und der unveränderte Äther. Durch Ausäthern, Abdestillieren des Äthers und Schütteln mit 40-proz. Natriumhydrogensulfite-lauge erhält man die Natriumhydrogensulfite-Verbindung des Benzaldehyds.

Tafel 4. Übersicht über die Reaktionen der aliphatischen Äther mit Stickstoffdioxyd

Lfd. Nr.	Umgesetzter Äther	Reaktionsbedingungen					Beobachtungen	Reaktionsprodd. in % d. Th.		Bemerkungen	
		Molvh. Äther: NO <sub>2</sub>	Temperatur		Reaktionszeit	Zusätze		Reakt. nicht umges.	Umwandlungsprodd. % (**)		
			Anf.	Ende							
24	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -CH <sub>2</sub> -O-CH <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	1:6	-15°	+10°	18 Stdn.	*)	Farbumschlag Gelbbraun nach Grün	35	1.) C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -CHO 2.) C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -CO <sub>2</sub> H	39 1.5	
25	1.) (CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> O 2.)	1:2	-15°	+10°	19 "	—	" "	"	CH <sub>3</sub> -CHO	0.9	Best. als CH <sub>3</sub> J <sub>2</sub>
		1:2	+5°	+5°	186 "	—	" Gasentwicklung	"			
26	1.) (n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>2</sub> O 2.)	1:2	+15°	+15°	17 "	—	" Gelbbraun nach Grün	19	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> -O-CH(NO <sub>2</sub> )C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	45	
		1:2	+5°	+5°	186 "	—	" Gasentwicklung	"			
27	1.)  2.)	1:2	-10°	+10°	18 "	*)	keine Veränderung festzustellen				
		1:2	-10°	+10°	14 "	—	wie 24, nach 14 Stdn. explosionsartige Reaktion				***)
28	[(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH] <sub>2</sub> O	1:4	-15°	-15°	30 Min.	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	wie 24, geringe Gasentwicklung		CH <sub>3</sub> -CO-C $\begin{matrix} \diagup \text{NO}_2 \\ \diagdown \text{NOH} \end{matrix}$	22	
29	[(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Cl] <sub>2</sub> O	1:5	-15°	-15°	23 "	—	keine Farbänderung, nach 23 Min. explosionsartige Reaktion		braunes Öl, darin vermüd. prim. Nitroverbb.		

\*) 10 ccm Kohlenstofftetrachlorid als Lösungsmittel je 0.01 Mol des Äthers.

\*\*) Bei Spaltprodukten bezieht sich die %-Angabe auf Spaltung in zwei gleiche Produkte.

\*\*\*) Nach Entferrnung der überschüss. Stickoxyde und des Lösungsmittels bleibt ein Öl zurück, das sich nach wenigen Minuten explosionsartig zersetzt.

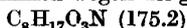
Aus dem Filtrat und dem Waschkohol der Natriumhydrogensulfid-Verbindung läßt sich noch unveränderter Dibenzyläther isolieren. Eine geringe Menge an Benzoesäure läßt sich aus dem Rückstand der Wasserdampfdestillation herausarbeiten.

Diäthyläther: Es ist nicht gelungen, definierte Reaktionsprodukte zu isolieren. Lediglich das Vorliegen von Acetaldehyd oder eines ihm nahestehenden Derivates kann auf folgendem Wege wahrscheinlich gemacht werden:

3.7 g Äther werden bei Zimmertemperatur mit 4.6 g Stickstoffdioxid versetzt. Nach 4stdg. Stehen läßt man zur inzwischen grün gewordenen Reaktionsmischung vorsichtig eine Lösung von 6 g Harnstoff in 20 ccm Wasser zutropfen. Die zum Schluß weingelbe Lösung wird unter Rückfluß zum Sieden erhitzt und dann abdestilliert. Das Destillat scheidet sich in 2 Schichten: die obere besteht aus 1 ccm unverändertem Äther, die untere wäbr. Schicht enthält den Acetaldehyd. Dieser läßt sich mit Fuchsin-schwefliger Säure, ammoniakal. Silber-Lösung und durch positive Jodoformprobe nachweisen.

Di-*n*-butyl-äther: Man destilliert zunächst die Stickoxyde i. Vak. ab. Bei der sofort sich anschließenden Vakuumdestillation geht bei 38–39°/14 Torr unveränderter Di-*n*-butyl-äther über.

Die nächste Fraktion geht nach einem kurzen Zwischenlauf bei 55°/13 Torr als schwach gelbliche Flüssigkeit bei einer Badtemperatur von 65° über. Die Substanz ist sehr zersetzlich; sie entwickelt schon nach wenigen Minuten bei Zimmertemperatur Stickoxyde und macht deshalb aus angesäuerter Kaliumjodid-Lösung Jod frei. Nach Schütteln mit kalter verd. Natronlauge gibt sie diese Reaktion erst beim Ansäuern. Analysiert wird eine unter starker Kühlung aufgefangene Probe unmittelbar nach der Destillation. Die Werte stimmen wegen der großen Zersetzlichkeit der Substanz nur schlecht miteinander überein.



Ber. C 54.83

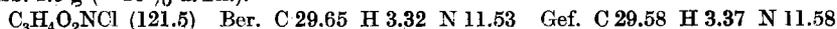
H 9.78

N 7.99

Gef. C 55.05, 56.59, 53.25, 52.13 H 11.00, 11.01, 10.41, 10.23 N 5.78, 6.61, 8.24, 8.01

Spaltung des Nitroprodukts mit verd. Lauge: 8.7 g des Umsetzungsproduktes wurden mit 50 ccm *n* NaOH bei 50° geschüttelt. Nach dem Abkühlen wird durch Eingießen in eine Bürette Di-*n*-butyläther von der wäbr. Phase getrennt (7.35 ccm = 5.65 g = 88%). Die alkal. Lösung wird dann auf 200 ccm aufgefüllt und in aliquoten Teilen noch vorhandenes Alkali zurücktitriert. Der Verbrauch spricht für die Bildung von 92.5% Säure. Qualitative Versuche ergaben eine positive Reaktion auf Salpetersäure. Salpetrige Säure konnte nicht nachgewiesen werden. Zur Sicherung des qualitativen Befundes wurde in einem aliquoten Teil der alkal. Lösung eine Reduktion nach Devarda vorgenommen; es wurden 71.8% Ammoniak bestimmt.

Di-isopropyl-äther: Man unterbricht die Reaktion nach 30 Min. durch Zugabe von 7 g Eis (die Mengenangaben beziehen sich auf einen 0.05 Mol-Ansatz). Unter starker Gasentwicklung – in der Hauptsache Stickstoffmonoxyd – färbt sich die Lösung tiefblaugrün und trennt sich dann allmählich in eine obere tiefgrüne und eine untere etwas hellere Phase. Durch Ausäthern erhält man eine olivgrüne Ätherlösung, aus welcher der Äther durch Überleiten von Luft verdunstet wird. Das zurückbleibende Öl besteht zu einem großen Teil aus 1-Nitro-1-isonitroso-aceton (XIII), das sich am vorteilhaftesten als 1-Chlor-1-isonitroso-aceton (XIV) bzw. als Chlormethyl-glyoxim (XV) isolieren läßt. Das Öl wird unter Kühlung mit Eiswasser mit 15 ccm bei 0° gesättigter Salzsäure versetzt. Die gelbe Lösung färbt sich langsam orangerot und beginnt Gas zu entwickeln. Nach Stehen über Nacht wird die jetzt wieder gelbe Lösung erneut mit Chlorwasserstoff gesättigt und nach 2 Stdn. mit Eis versetzt und ausgeäthert. Nach dem Trocknen mit Natriumsulfat bleibt beim Eindunsten der Lösung eine gelbliche, öldurchtränkte Kristallmasse zurück, aus der sich durch Abpressen und Umkristallisieren aus Benzol farblose Kristalle des 1-Chlor-1-isonitroso-acetons (XIV) vom Schmp. 107° erhalten lassen; Ausb. 1.9 g (= 16% d. Th.).



Schüttelt man das abgepreßte Öl mit 5 ccm Wasser und kocht die wäbr. Lösung mit einer konz. Hydroxylaminhydrochlorid-Lösung auf, so fallen beim Erkalten farblose Kristalle des 1-Chlor-2-methyl-glyoxims (XV) aus, die sich bei 183° zersetzen; Ausb. 0.8 g = 6%.