

Es hatte sich also das neutrale Salz gebildet.

Das Natriumsalz ist viel leichter löslich als das Kaliumsalz.

Das Silbersalz bildet sich beim Versetzen einer heissen, ammoniakalischen Lösung der Nitroverbindung mit salpetersaurem Silber. Lange, glänzende, rothbraune Nadeln.

Die Anthraflavinsäure, auf deren grosse Aehnlichkeit mit der Isoanthraflavinsäure hingewiesen wurde, giebt ebenfalls eine Tetranitroverbindung¹⁾. Ferner auch das von Schunck und dem Einen von uns entdeckte Anthrarufin²⁾, wie dies Liebermann und Giesel³⁾ gezeigt haben. Von diesen beiden Bioxyanthrachinonen ist nachgewiesen, dass ihre Hydroxylgruppen auf die beiden Benzolkerne vertheilt sind, und so ist dies eine weitere Stütze für unsere Annahme, dass dasselbe bei der Isoanthraflavinsäure der Fall ist.

Berlin, Organisches Laboratorium der technischen Hochschule.

204. Victor Meyer: Ueber Nitrosokörper und die Ketinbildung.

(Eingegangen am 26. April.)

Durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Acetessigäther und seine Homologen entstehen, wie ich vor einigen Jahren zeigte, 3 verschiedene Arten von Substitutionsprodukten, nämlich:

- 1) Nitrosoacetessigäther $\text{CH}_3 \text{---} \text{CO} \text{---} \text{CH}(\text{NO}) \text{---} \text{COOC}_2\text{H}_5$,
- 2) Nitrosoaceton $\text{CH}_3 \text{---} \text{CO} \text{---} \text{CH}_2(\text{NO})$ und dessen Homologe,
- 3) Nitrosopropionsäure $\text{CH}_3 \text{---} \text{CH}(\text{NO}) \text{---} \text{COOH}$ (und, nach neuen Versuchen des Hrn. Wleügel, auch deren Homologe).

Von diesen Substanzen verhält sich, soweit bisher geprüft, nur die Nitrosopropionsäure bei der Einwirkung von nascirendem Wasserstoff den sonstigen bekannten Nitrosokörpern gleich, indem sie in Amidopropionsäure (Alanin) übergeht⁴⁾. Die Nitrosoacetone zeigen ein durchaus anderes Verhalten; unter Verdoppelung des Moleküls gehen sie in »Ketine« über. Während man erwarten sollte, dass z. B. das Keton $\text{CH}_3 \text{---} \text{CO} \text{---} \text{CH}_2(\text{NO})$ ein Amidoaceton $\text{CH}_3 \text{---} \text{CO} \text{---} \text{CH}_2(\text{NH}_2)$ oder dessen Anhydrid $\text{CH}_3 \text{---} \text{C} \text{---} \text{CH}_2$



geben werde, liefert es statt der Base $\text{C}_3\text{H}_5\text{N}$ eine solche, deren

¹⁾ Schunck und Roemer, Lit. Philos. Soc. Manchester 1876.

²⁾ Schunck und Roemer, diese Berichte XI, 1176.

³⁾ Liebermann und Giesel, diese Berichte XII, 188.

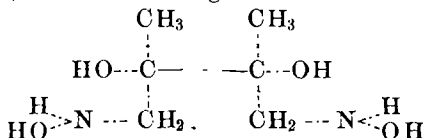
⁴⁾ Diese Berichte XIII, 1116.

empirische Formel 1 Wasserstoffatom weniger enthält, deren Molekül aber durch die Formel $(C_3H_4N)_2$ d. i. $C_6H_8N_2$ ausgedrückt wird. Dies Verhalten weicht nicht nur von dem der übrigen Nitrosokörper, sondern auch von dem der Nitroacetone ab; denn Baeyer's Orthonitrophenylacetone $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \diagup N O_2 \\ \diagdown C H_2 \end{smallmatrix} \cdots CO \cdots CH_3$ liefert bei der Reduktion in ganz normaler Weise das Anhydrid der entsprechenden Amidoverbindung $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \diagup N H_2 \\ \diagdown C H_2 \end{smallmatrix} \cdots CO \cdots CH_3$, das Methylketol, dessen Zusammensetzung und Molekulargrösse der Formel

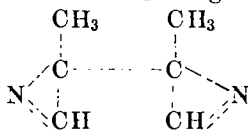


entspricht.

Das abweichende Verhalten der Nitrosoketone wurde bisher nur durch die Annahme zu erklären versucht, dass bei der Reduktion Pinakonbildung eintrete¹⁾. Wenn bei der Einwirkung von Wasserstoff auf Nitrosoacetone in erster Linie die Nitrosogruppe zu $\cdots NH(OH)$ reducirt und gleichzeitig die CO-gruppe in pinakonartige Bindung übergeführt wird, so wird vorübergehend eine Verbindung:



entstehen, die durch Verlust von $4H_2O$ sogleich zu:



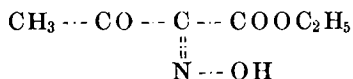
also einem Körper von der Zusammensetzung des Ketins führt. Selbstverständlich könnten bei einem derartigen Körper die Kohlenstoff- und Stickstoffatome noch in mannichfach anderer Art gebunden sein.

Eine Schwierigkeit bietet indessen die Annahme einer Pinakonbildung, wenn man bedenkt, dass die Umwandlung der Nitrosokörper in Ketine mit der gleichen Leichtigkeit wie die der Nitrokörper in Amine, d. h. fast momentan und unter spontaner Erhitzung beim Schütteln mit Zinnchlorürlösung, Zinn und Salzsäure etc. vor sich geht, Reaktionen, bei denen die gewöhnlichen Acetone gar nicht afficirt, und weder in secundäre Alkohole, noch in Pinakone verwandelt werden. Ist die Hypothese richtig, so involvirt sie jedenfalls den weiteren

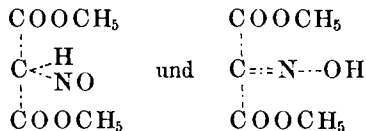
¹⁾ Diese Berichte XIV, 1470.

Schluss, dass bei Anwesenheit einer Nitrosogruppe die CO-gruppe viel leichter reducirbar sei, als in den unsubstituirten Acetonen.

Zur Erklärung des abweichenden Verhaltens der Nitrosoketone wurde auch gelegentlich der Möglichkeit gedacht, dass diese Körper keine Nitrosogruppe, sondern die Oximidgruppe = N—OH enthielten¹⁾. Diese Annahme beseitigt freilich die eben erwähnte Schwierigkeit nicht, kommt aber immerhin in Betracht, da die Anwesenheit von NO in den Nitrosoacetonen direkt bisher niemals bewiesen ist, und dieselben mehrfach (so in ihrem Verhalten gegen Phenol und Schwefelsäure — diese Berichte XI, 696) ein von dem anderer Nitro-körper abweichendes Verhalten zeigen. Obwohl nun auch ich der Auffassung derselben als Nitrosoverbindungen vorläufig den Vorzug gebe, habe ich doch wiederholt auf die Möglichkeit hingewiesen, dass z. B. dem Nitrosoacetessigäther die Formel:



zukommen könne. M. Conrad²⁾ hat kürzlich bezüglich der Constitution des Nitrosomalonsäureesters die gleiche Frage aufgeworfen, und bei der Wahl zwischen den Formeln:



entscheidet er sich auf Grund seiner Versuche für die erstere; er schliesst, dass demgemäss wohl auch der Nitrosoacetessigäther die Gruppe CH(N O) und nicht C≡N---OH enthalte. Hierzu ist aber zu bemerken, dass die Nitrosomalonsäure bei der Reduktion nach Baeyer Amidomalonsäure liefert, also gewiss eine normale Nitrosoverbindung ist, während der Nitrosoacetessigäther gegen nascirenden Wasserstoff ein anderes Verhalten zeigt; auch er liefert einen Körper vom Typus der Ketine (siehe die folgende Abhandlung). Es dürfte also wohl das über Nitrosomalonsäure Ermittelte nicht ohne Weiteres auch auf den Nitrosoacetessigäther anwendbar sein.

Zur Lösung der verschiedenen Fragen, die bezüglich der Ketinbildung und der Constitution der Nitrosoacetone noch offen stehen, sind im hiesigen Laboratorium Versuche in etwas ausgedehnterem Maasse in Angriff genommen worden. In den nächstfolgenden Mittheilungen sind einige der erhaltenen Resultate beschrieben. Weitere

¹⁾ Diese Berichte XIV, p. 1470.

²⁾ Liebig's Annalen 209, 213.

Versuche, bei welchen die Lösung von anderen Gesichtspunkten aus angestrebt und zumal die Einführbarkeit von Hydroxylaminresten in die Acetone verwerthet wird, hoffe ich bald mittheilen zu können.

Zürich, April 1882.

205. S. Wleügel: Zur Kenntniss des Nitrosoacetessigäthers.

(Eingegangen am 26. April.)

Da unter den drei verschiedenen Arten von Nitrosoverbindungen, welche durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Acetessigester und seine Homologen entstehen: 1) dem Nitrosoacetessigäther, 2) der Nitrosopropionsäure und 3) den Nitrosoacetonen, — nur die Nitrosopropionsäure die normal zu erwartende Reduktion zur Amidopropionsäure zeigt, während die Nitrosoacetone bei der Einwirkung von Wasserstoff unter Zusammentritt zweier Moleküle die von V. Meyer und Treadwell studirten Ketine bilden, so schien es wichtig, auch den Nitrosoacetessigester selbst, den einzigen Vertreter der unter 1) genannten Körpergruppe, auf sein Verhalten gegen nascirenden Wasserstoff zu untersuchen. Die Versuche, welche ich zu diesem Zwecke unternahm, zeigten, dass sich derselbe bei der Reduktion genau so wie die Nitrosoketone verhält, d. h. dass durch Reduktion die Nitrosogruppe nicht in die Amidogruppe übergeht, sondern vielmehr auch hier Ketinbildung eintritt.

Darstellung des Nitrosoacetessigesters.

Der zu meinen Versuchen angewandte Nitrosoacetessigester wurde nach der von V. Meyer angegebenen Methode¹⁾ bereitet. Von Wichtigkeit ist dabei das Einhalten gewisser Verhältnisse; ich erhielt die besten Resultate beim Arbeiten nach folgender Vorschrift:

Zu einer Lösung von 16 g Natronhydrat in 500 ccm Wasser setzt man unter Umschütteln nach und nach 50 g Acetessigester, welche rasch gelöst werden; hierauf versetzt man die Lösung mit 29 g Natriumnitrit, welche in 200 ccm Wasser gelöst sind. Zu dem gut abgekühlten Gemisch setzt man nun unter beständigem Umschütteln 200 ccm 20procentiger Schwefelsäure. Aus der mit Natronlauge alkalisch gemachten Lösung wird durch Ausschütteln mit Aether der unveränderte Acetessigester entfernt, das Gemisch hierauf mit Schwefelsäure wieder angesäuert und nun durch Ausschütteln mit Aether der gebildete Nitro-

¹⁾ Diese Berichte X, 2076.