

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.

soacetessigester gewonnen. Die ätherische Lösung wird in's Vacuum über Schwefelsäure gebracht, wo nach einigen Tagen das gelbgefärbte Oel, auf Zusatz von einigen Kryställchen, erstarrt.

Mehrere Male wurde der Ester auf diese Weise in grossen (2—3 cm langen) Krystallen erhalten, welche ich ebenso wie einige andere später zu beschreibende Körper demnächst auch in krystallographischer Hinsicht zu untersuchen gedenke. Gewöhnlich, wenn ich nicht auf die Gewinnung von grösseren Krystallen ausging, kühlte ich die ölige Flüssigkeit unter Umrühren ab, wobei sie zu einer krystallinischen Masse erstarrte. Dieselbe kam dann nach mehrmaligem Auspressen zwischen Filtrirpapier ohne weiteres zur Anwendung.

Die Ausbeute war beinahe die von V. Meyer erhaltene, in einzelnen Fällen eine noch bessere; so erhielt ich einmal aus 100 g Acetessigester sogar 88 g Nitrosoverbindung.

Reduktion des Nitrosoacetessigesters.

Als Reduktionsmittel dient entweder Zinn und Salzsäure, oder besser in concentrirter Salzsäure gelöstes Zinnchlorür. Der Ester wird, da die Reaktion unter starker Wärmeentwicklung vor sich geht, nach und nach unter fortwährendem Umschütteln und Abkühlen zugesetzt. Die Lösung bleibt einige Stunden stehen, wird dann mit Wasser verdünnt und mit Schwefelwasserstoff gefällt. Das mit Natronlauge ganz genau neutralisirte Filtrat wird auf dem Wasserbade zur Trockene eingedampft und der fein zerriebene Rückstand mit kochendem Petroleumäther mehrmals extrahirt. Wenn dieser grösstentheils abdestillirt ist, so erstarrt der Rückstand beim Abkühlen zu einer gelblichen Masse von ausgezeichnete Krystallisationsfähigkeit. Die Ausbeute beträgt indessen nicht mehr als circa 15 pCt. des angewendeten Nitrosoacetessigesters. Die Masse wird am Besten auf die Weise gereinigt, dass man sie in Alkohol löst, diese Lösung unter starkem Umschütteln in Wasser giesst und den entstehenden, feinen Niederschlag durch Kochen löst. Nach Entfärbung der Lösung mit Thierkohle krystallisirt die Verbindung beim Abkühlen des Filtrates in langen farblosen Nadeln.

Die so erhaltene Substanz schmilzt bei 85.5° C. und erstarrt beim Erkalten grobkrySTALLINISCH; stärker erhitzt, siedet sie bei 315—317° C. (corrig.) unter geringer Zersetzung und destillirt ohne Rückstand. Eine Vorprüfung ergab, dass eine Dampfdichtebestimmung im Schwefeldampf wegen der Zersetzbarkeit der Substanz nicht möglich ist; ebensowenig gelang eine solche, wenn kochendes Anthracen (Sp. 360⁰) oder Phenanthren (Sp. c. 340⁰) als Erhitzungsmittel angewendet wurden. Die Verbindung ist in Alkohol leicht löslich und krystallisirt daraus in Nadeln, kalter Aether nimmt grosse Mengen des Körpers an; derselbe krystal-

lisirt aus der ätherischen Lösung in Nadeln, zum Theil in rhomboëder-ähnlichen Krystallen vom gleichen Schmelzpunkt wie ihn die Nadeln zeigen.

Die Analyse des über Schwefelsäure im Vacuum getrockneten Körpers ergaben folgende Resultate.

0.1921 Substanz gaben:

0.1175 g Wasser = 0.01306 g Wasserstoff = 6.80 pCt. Wasserstoff.

0.4020 g Kohlensäure = 0.10964 g Kohlenstoff = 57.07 pCt. Kohlenstoff.

0.0812 g Substanz lieferten

7.6 ccm feuchtes Stickstoffgas bei 10.7^o C. und 731.9 mm Druck = 10.75 pCt. Stickstoff.

0.1850 g Substanz lieferten:

0.1107 g Wasser = 0.0123 g Wasserstoff = 6.65 pCt. Wasserstoff.

0.3855 g Kohlensäure = 0.10514 g Kohlenstoff = 56.83 pCt. Kohlenstoff.

0.2271 g Substanz gaben:

21.85 ccm feuchten Stickstoff bei 9.0^o C. und 728 mm Druck = 11.07 pCt. Stickstoff.

Die Zahlen stimmen auf die Formel $C_{12}H_{16}N_2O_4$.

| | Gefunden | | | Ber. f. $C_{12}H_{16}N_2O_4$ |
|---|----------|-------|-------|------------------------------|
| C | 57.07 | — | 56.83 | — 57.14 pCt. |
| H | 6.80 | — | 6.65 | — 6.35 » |
| N | — | 10.75 | — | 11.07 11.11 » |

Die Verbindung erwies sich durch ihr Verhalten gegen concentrirte Kalilauge als der Aethylester einer Säure. Die Verseifung wird unter Rückflusskühlung ausgeführt, indem man auf 5 g Ester 4 g Kalihydrat in 10 ccm Wasser gelöst, anwendet; nach $\frac{1}{4}$ stündigem Kochen ist der Ester verschwunden und es scheiden sich feine, verfilzte Nadeln, das Kalisalz einer Säure, ab. Nach Zusatz von Wasser wurde ein Theil der Lösung abdestillirt; das Destillat scheidet, mit Potasche versetzt, eine farblose Flüssigkeit ab, von welcher Proben mit Acetylchlorid und Benzoylchlorid die charakteristischen Gerüche nach Aetylacetat resp. Benzoat lieferten. Der grösste Theil des Destillats wurde mit geglühtem Baryhydrat getrocknet, und destillirte dann constant bei 78.9—79.1^o C. Derselbe bestand aus reinem Aethylalkohol.

Der alkalische Rückstand der Destillation gab auf Zusatz von Salzsäure einen reichlichen, weissen, krystallinischen Niederschlag, die freie Säure. Ich bezeichne dieselbe wegen ihrer Verwandtschaft mit den Ketinen als

Ketindicarbonsäure.

Nach dem Auswaschen und Umkrystallisiren aus kochendem Wasser bildet die Säure farblose, stark glänzende kubische Krystalle. Diese sind in Alkohol und Aceton leicht löslich, weniger in kochendem Wasser, Toluol und Chloroform, beinahe unlöslich in Aether, Benzol und Ligroin. Die Substanz reagirt stark sauer auf Lakmus und Methylorange und zersetzt Carbonate.

Die aus Wasser krystallisirte Säure enthält 2 Moleküle Krystallwasser, welche beim Erhitzen auf 110° weggehen, wobei die Krystalle unter Beibehalten ihrer Form undurchsichtig werden.

0.5254 g lufttrockene Säure verloren nach anderthalbstündigem Erhitzen auf 110° C. 0.0829 g Wasser = 15.78 pCt.

| | | |
|------------------|----------|--------------------------------|
| | Gefunden | Ber. f. $C_8H_8N_2O_4 + 2H_2O$ |
| H ₂ O | 15.78 | 15.52 pCt. |

Die wasserfreie Säure schmilzt bei $200 - 201^{\circ}$ C., wobei sie beinahe augenblicklich unter Gasentwicklung zersetzt wird.

Die Analyse stimmt auf die nach der Zusammensetzung des Esters zu erwartende Formel $C_8H_8N_2O_4$, wie folgende Zahlen zeigen. 0.1943 g der bei 110° getrockneten Säure lieferten:

0.0701 g Wasser = 0.00779 g Wasserstoff = 4.01 pCt. Wasserstoff.

0.3465 g Kohlensäure = 0.0945 g Kohlenstoff = 48.64 pCt. Kohlenstoff.

| | | |
|---|----------|------------|
| | Gefunden | Berechnet |
| C | 48.64 | 48.98 pCt. |
| H | 4.01 | 4.08 » |

Bei langsamem Abkühlen der wässerigen Lösung erhält man oft lange, nadelförmige Krystalle, welche, wenn man sie in der Mutterlauge lässt, in die kubischen übergehen. Beim Liegen an der Luft werden sie nach und nach undurchsichtig und zeigen dann denselben Schmelzpunkt wie die wasserfreie Säure.

Salze der Ketindicarbonsäure.

Das Baryumsalz wird durch Erwärmen der festen Säure mit in Wasser suspendirtem Baryumcarbonat dargestellt. Die von überschüssigem Carbonat abfiltrirte Lösung wird bis zur beginnenden Krystallisation eingedampft. Bei langsamem Abkühlen erhält man das Salz in schönen, glasglänzenden, harten Krystallen, die sich an der Luft unverändert halten.

0.2922 g lufttrockenes Salz verloren beim Erhitzen auf 140° C. erst nach längerer Zeit 0.0398 g Wasser = 13.62 pCt. Wasser und gaben:

0.1768 g Baryumsulfat = 0.1040 g = 35.58 pCt. Baryum.

Das Salz enthielt nach diesen Bestimmungen 3 Moleküle Krystallwasser.

| | Gefunden | Ber. f. $C_8H_6BaN_2O_4 + 3H_2O$ |
|------------------|----------|----------------------------------|
| Ba | 35.58 | 35.59 pCt. |
| H ₂ O | 13.62 | 14.03 » |

Aus der Mutterlauge scheidet sich bei gewöhnlicher Temperatur ein Barytsalz mit höherem Wassergehalt in feinen luftbeständigen Nadeln aus.

Silbersalz. Das Ammoniumsalz giebt mit Silbernitrat einen gelblich weissen Niederschlag, auf den das Tageslicht nicht einwirkt; beim Trocknen bei 110° verändert er sein Gewicht nicht.

Beim Glühen von 0.3113 g des bei 110° getrockneten Salzes erhielt ich 0.1635 g Silber = 52.52 pCt.

| | Gefunden | Ber. f. $C_8H_6Ag_2N_2O_4$ |
|----|----------|----------------------------|
| Ag | 52.52 | 52.68 pCt. |

Das Kaliumsalz, dargestellt aus dem Baryumsalz mit Kaliumsulfat, bildet, wie schon erwähnt, feine verfilzte Nadeln.

Das Ammoniumsalz krystallisirt ebenso in langen, feinen Nadeln, wenn man eine Lösung der Säure in Ammoniak über Schwefelsäure stehen lässt.

Das Bleisalz krystallisirt beim Stehenlassen einer Lösung des Ammoniumsalzes mit Bleiacetat in halbkugelförmigen Warzen.

Kobaltnitrat liefert einen hellrothen, krystallinischen Niederschlag, Eisenchlorid einen amorphen, gelben und Kupfersulfat einen grünlichen Niederschlag; Quecksilberchlorid fällt das Ammoniumsalz nicht.

Ketindicarbonsäureäthylester

habe ich bereits oben beschrieben; ich habe nur über sein Verhalten gegen Säuren noch einiges hinzuzufügen; von concentrirter Schwefelsäure, Salpetersäure und Salzsäure wird die Verbindung gelöst und aus letzterer Lösung durch Zusatz von Wasser unverändert gefällt. Bei näherer Untersuchung zeigte sich, dass der Ester eine lockere Verbindung mit Salzsäure eingeht.

0.2036 g über Schwefelsäure getrockneten Esters wurden in einem Wägefläschchen abgewogen und trocknes Salzsäuregas darüber geleitet; die Masse nahm ein körniges Aussehen an und blieb das Gewicht nach 1—1½stündigem Ueberleiten constant = 0.2608 g. Die Verbindung raucht stark an der Luft, weswegen sie sich nicht zur Analyse eignet. Wird ein trockner Luftstrom darüber geleitet, so ist nach einer halben Stunde alle Salzsäure ausgetrieben und man erhält das ursprüngliche Gewicht an Ester zurück. Der Schmelzpunkt des so zurückgewonnenen Esters war genau 85.5° C.

Das Gewicht der aufgenommenen Salzsäuremenge beträgt 0.0572 g.

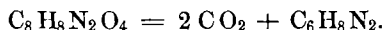
| | Gefunden | Ber. f. $C_{12}H_{16}N_2O_4 + 2HCl$ |
|-----|----------|-------------------------------------|
| HCl | 21.93 | 22.46 pCt. |

Eine Verbindung des Salzsäure-Additionsproduktes mit Platinchlorid konnte nicht erhalten werden.

Verhalten der Ketindicarbonsäure beim Erhitzen.

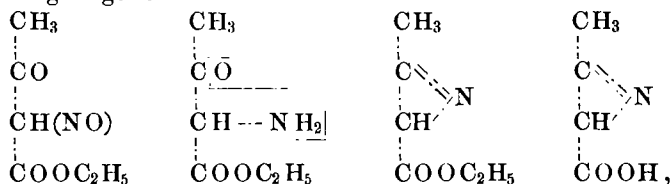
Wie oben angeführt, zersetzt sich die Säure unter starker Gasentwicklung beim Schmelzen, und zwar vollständig, wenn eine kleine Menge angewendet wurde. Um die hierbei vor sich gehende Reaktion näher kennen zu lernen, wurde das entweichende Gas aufgesammelt und untersucht. Dasselbe erwies sich als reine Kohlensäure. Quantitative Bestimmungen ergaben, dass dieselbe in folgender Menge auftritt: 45.3 und 44.4 pCt. der angewandten wasserfreien Säure. Unter der Annahme, dass die Säure 2 Moleküle Kohlensäure verliert, berechnen sich 44.9 pCt. Kohlensäure.

Die Spaltung der Säure verläuft also unter Verlust von 2 Molekülen Kohlensäure und wahrscheinlich nach der Gleichung:



Das ausser Kohlensäure entstehende Produkt ist eine ölige Base, die aber bei der Versuchstemperatur gebräunt und theilweise zersetzt wird. Sie besitzt den charakteristischen Geruch des neuerdings von Treadwell und Steiger dargestellten Ketins, welches, wie diese Chemiker fanden, ebenfalls bei der Destillation grössentheils verharzt wird. Es gelang mir übrigens, aus dem theilweise zersetzten Produkte mittelst Salzsäure und Platinchlorid eine kleine Menge eines krystallisirten Platinsalzes zu erhalten, welches ich mit dem Platinsalze des Ketins genau zu vergleichen beabsichtige.

Nach dem Mitgetheilten verläuft die Reduktion des Nitrosoacetessigäthers eben so wie die der einfachen Nitrosoacetone; es findet Zusammentritt zweier Moleküle unter Ketinbildung statt. Die Annahme, dass, wie bei der Bildung von Baeyer's Methylketol, eine einfache Reduktion von NO zu NH₂ und dann folgende Wasserabspaltung eingetreten sei:



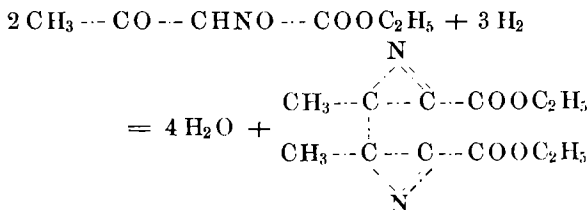
dass also die neue Säure statt der von mir angenommenen Formel $\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_4$ ($= 2\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_2$) die Zusammensetzung $\text{C}_4\text{H}_5\text{NO}_2$ habe, ist durch das Ergebniss der Wasserstoffbestimmung ausgeschlossen; denn obwohl beide Formeln, die in ihrem einfachsten empirischen Aus-

drucke $C_4H_4NO_2$ ¹⁾ und $C_4H_5NO_2$ lauten, sich nur um H_1 unterscheiden, so ist doch die für beide berechnete Wasserstoffmenge eine sehr verschiedene:

| | Berechnet für | | Gefunden |
|---|---------------|----------------------------|-----------|
| | $C_4H_5NO_2$ | $C_4H_4NO_2$ ¹⁾ | |
| H | 5.05 | 4.08 | 4.01 pCt. |

Uebrigens spricht auch der hohe Siedepunkt ($315 - 317^0$) des Esters (dessen Dampfdichte freilich, wie erwähnt, nicht bestimmt werden kann) für die doppelte Formel. Berücksichtigt man weiter, dass für das ganz analog entstehende Diäthylketin die verdoppelte Formel durch die Dampfdichtebestimmung bewiesen ist und für das Dipropylketin das gleiche aus der Zusammensetzung des salzsauren-, beziehungsweise Platinsalzes folgt, so kann, wie ich glaube, die Formel $C_8H_8N_2O_4$ der neuen Säure nicht bezweifelt werden.

Die Frage nach ihrer Constitution hängt natürlich aufs innigste mit der nach der Struktur der Ketine zusammen. Bei Zugrundelegung der von V. Meyer und Treadwell als möglich hingestellten Formeln der Ketine kommt man für die Entstehung und Constitution der Ketindicarbonsäure zu dem Schema:



Weitere Untersuchungen werden notwendig sein, um die Constitution der Säure endgültig zu bestimmen. Speciell wird es von Interesse sein zu erfahren, ob die von Treadwell durch Oxydation des Diäthylketins mit Kaliumpermanganat erhaltene Säure eine Ketindicarbonsäure, und vielleicht ein Homologes der von mir erhaltenen ist. Zu berücksichtigen ist ferner, dass die Ketine möglicherweise dem Pyridin verwandter sind, als die bisher aufgestellten Formeln ausdrücken; nach seiner Zusammensetzung könnte z. B. das Ketin auch ein zweifach methylieres Pyridin sein, in welchem die eine der CH -Gruppen durch Stickstoff ersetzt ist. Sowohl die chemischen Eigenschaften wie die physiologischen Wirkungen ²⁾ der Ketine scheinen wenigstens auf gewisse Aehnlichkeiten mit den Pyridinbasen hinzudeuten.

Zürich, Laboratorium des Prof. V. Meyer.

¹⁾ Diese Formel, die dem Gesetze der paaren Valenzen widerspricht, wäre selbstverständlich wenigstens mit 2 zu multipliciren.

²⁾ Diese Berichte XIV, 1470.