

Wasserdämpfen flüchtig sind, der  $\beta$ -Aldehyd aber weit leichter als der  $\alpha$ -Aldehyd, dass in methylalkoholischer Lösung unter dem Einflusse von Kaliumhydrat und Jodmethyl der  $\beta$ -Nitromethoxybenzaldehyd sich leichter und vollständiger als die  $\alpha$ -Verbindung methyliren lässt und dass der mit Wasserdämpfen übertriebene, aus dem Destillat in äusserst zarten, weissen Nadeln sich abscheidende  $\alpha$ -Nitromethylmethoxybenzaldehyd nicht wie compactere Krystalle der nämlichen Verbindung im Capillarröhrchen erst bei  $107^{\circ}$ , sondern bereits bei  $104 - 105^{\circ}$  schmilzt.

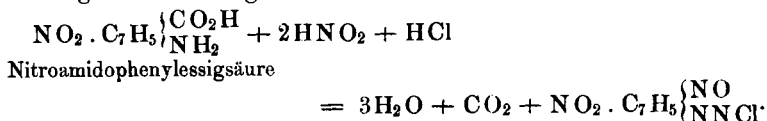
Schliesslich unterlassen wir nicht, Hrn. O. Bielschowski, welcher eine Reihe von Controlversuchen für uns ausgeführt hat, an dieser Stelle unseren verbindlichen Dank zu sagen.

#### 554. S. Gabriel: Ueber die sogenannten Nitrosomethylbenzolverbindungen.

[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. No. DIX.]

(Vorgetragen in der Sitzung vom 11. December.)

In letzter Zeit hatte ich Gelegenheit, der Gesellschaft Mittheilungen <sup>1)</sup> zu machen über einige Verbindungen, welche als substituirte Nitrosomethylbenzole bezeichnet wurden, und von denen das *m*- und *o*-Nitrosomethylnitrobenzol  $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2\text{NO}$  schärfer charakterisirt worden sind. Die Veranlassung, jene Substanzen Nitrosomethylkörper zu nennen, lag in der Art ihrer Bildung aus *m*- resp. *o*-Amido-*p*-nitrophenylessigsäure; letztere wurde nämlich bei der Einwirkung von Salpétrigäther und starker Salzsäure gegen die Erwartung nicht lediglich in Diazonitrophenylessigsäure verwandelt, sondern es traten gleichzeitig die Elemente der Kohlensäure aus, und den Analysen zufolge enthielt das Reactionsproduct ausserdem für ein Wasserstoffatom die Elemente NO; den Verlauf der Reaction bringt die folgende Gleichung zum Ausdruck:



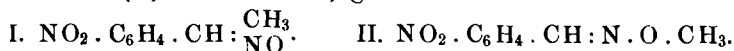
Mit Alkohol gekocht, verwandelte sich die Diazoverbindung nach bekannter Reaction in den Körper  $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_7\text{H}_5 \cdot \text{NO}$ ; da letzterer durch Salzsäure in *o*-Nitrobenzoësäure und durch Oxydationsmittel in

<sup>1)</sup> Gabriel und Meyer, diese Berichte XIV, 823. 2332. — Gabriel, ebendas. XV, 834. 1992.

*o*-Nitrobenzaldehyd übergang, so war erwiesen, dass der Complex NO sich in der Kohlenstoffseitenkette (Methyl), nicht am Phenylkern befinde, und demzufolge wurde die Bezeichnung Nitrosomethylnitrobenzol,  $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NO}$ , gewählt.

In seinem Verhalten zeigte das Nitrosomethylnitrobenzol nichts, was der durch den Namen gegebenen Auffassung zuwiderliefe: die schwach sauren Eigenschaften, welche durch die Löslichkeit der Substanz in fixen, nicht kohlen-sauren Alkalien angedeutet sind, zeigen sich auch an vielen anderen Nitrosokörpern und konnten wie in diesen durch die Gruppe  $\text{CH} \cdot \text{NO}$  veranlasst sein. Eine endgültige Entscheidung über die Constitution des Nitrosomethylnitrobenzols war indess nicht getroffen, vielmehr wurde am Schlusse der gemeinsam mit R. Meyer ausgeführten Arbeiten (a. a. O.) ausdrücklich auf die Möglichkeit hingewiesen, dass der Complex  $\text{CH}_2\text{NO}$  nicht  $-\text{CH}_2 \cdot \text{NO}$  [Nitrosomethyl] zu formuliren sei, sondern vielleicht eine Hydroxylgruppe enthalte und durch den Ausdruck  $-\text{CH} : \text{N}(\text{OH})$  [Oximidomethyl] zu geben sei; letztere Auffassung musste an Wahrscheinlichkeit gewinnen, wenn es gelang, den vermeintlichen Nitrosokörper zu acetyliren: bei dem Versuche, ihn zu acetyliren, traten indess die Elemente des Wassers aus, und es entstand *o*-Nitrobenzonitril.

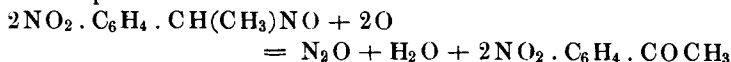
Für die Entscheidung der Constitution waren ferner die methy-lirten Nitrosomethylkörper in Aussicht genommen, da sie nach der ersteren (I) Auffassung das eingeführte Methyl an Kohlenstoff, nach der zweiten (II) an Sauerstoff<sup>1)</sup> gebunden enthalten:



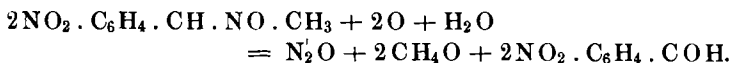
Die verschiedene Bindung des Methyls konnte sich bei der Oxydation des Methylkörpers zeigen: da nämlich das Nitrosomethylnitrobenzol selber bei der Oxydation nach der Gleichung:

$$2\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2\text{NO} + 2\text{O} = \text{N}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{COH}$$

zerfällt, sollte sich der Methylkörper unter denselben Bedingungen, je nachdem eine Nitroso- oder eine Oximidoverbindung vorlag, folgendermassen spalten:



oder



Das Experiment lehrte nun, dass die Methylverbindung (Schmp. 58°) mit einer sauren Eisenchloridlösung selbst bei einstündigem Kochen keine Spur Gas liefert noch sonst merklich oxydirt wird; nach der

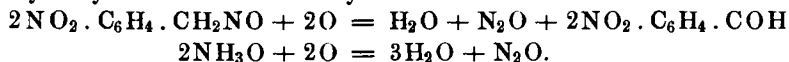
<sup>1)</sup> Diese Berichte XIV, 2341, Zeile 13 von oben ist »Sauerstoff« statt Stickstoff zu setzen.

Oxydation mit Permanganat war dagegen nur *o*-Nitrobenzoësäure nachzuweisen, welche sowohl aus dem *o*-Nitroacetophenon (Gleichung I) wie aus *o*-Nitrobenzaldehyd (Gleichung II) entstanden sein konnte, sodass die Frage unbeantwortet blieb.

Das Verhalten der methylirten Methylnitrosoverbindung (Schmp. 58°) gegen rauchende Salzsäure bei etwa 150° im geschlossenen Rohre spricht indess eher zu Gunsten einer Oximidoverbindung; beim Oeffnen des Rohres entwich Chlormethyl (an der grün gesäumten Flamme erkannt), im Rohre befand sich ein Krystallbrei von *o*-Nitrobenzoësäure; die methylirte Verbindung ist also nach Art einer methoxyhaltigen (ätherartigen) Verbindung zunächst wahrscheinlich in Chlormethyl und  $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2\text{NO}$  gespalten und letzteres dann, wie früher gezeigt, unter dem Einflusse der Salzsäure in *o*-Nitrobenzoësäure und Ammoniak verwandelt worden.

Weitere Arbeiten über die Constitution der fraglichen Körper wurden verzögert durch die Schwierigkeiten, welche sich der Bereitung grösserer Mengen des Untersuchungsmaterials aus der Phenylessigsäure entgegenstellen. Ich bemühte mich daher, eine bequemere Darstellungsmethode der Nitrosomethylkörper aufzufinden und wurde dabei von folgendem Gedanken geleitet.

Das Nitrosomethylnitrobenzol liefert bei der Oxydation dem Hydroxylamin ähnlich Stickoxydul:



Vielleicht befanden sich also im Nitrosokörper die Elemente NO der vermeintlichen Nitrosogruppe in ähnlicher Anordnung wie im Hydroxylamin, und war daher möglicherweise die Synthese des ersteren aus letzterem zu bewerkstelligen. Aus dem bei der Oxydation auftretenden Spaltungsproduct Nitrobenzaldehyd und Hydroxylamin<sup>1)</sup> könnte sich nun eine Substanz von der Zusammensetzung der Nitrosomethylnitrobenzols unter Austritt der Elemente des Wassers nach folgender Gleichung bilden:



Die Versuche wurden nach Maassgabe der für die Condensation zwischen Hydroxylamin und Aceton geltenden Vorschrift von Victor Meyer und Alois Janny<sup>2)</sup> und zwar bis jetzt mit *o*- und *m*-Nitrobenzaldehyd angestellt; über das Verhalten der *p*-Verbindung gedenke ich später zu berichten.

<sup>1)</sup> Als die weiterhin zu beschreibenden Reactionen mit Hydroxylamin bereits im Gange waren, lief aus dem Laboratorium von Hrn. Prof. V. Meyer die Arbeit von Petraczek (diese Berichte XV, 2783) über Aldoxime ein. Auf eine Anfrage gestattete mir Hr. Prof. V. Meyer meine Versuche ganz nach Wunsch durchzuführen, wofür ich ihm meinen besten Dank ausspreche.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XV, 1324.

I. *o*-Nitrobenzaldehyd und Hydroxylamin.

Wird eine Lösung von 7 g Hydroxylaminchlorhydrat (1 Molecül) mit etwa 5.5 g Soda versetzt und zu der klaren Flüssigkeit eine Auflösung von 15 g *o*-Nitrobenzaldehyd (1 Molecül) in so viel Alkohol gegeben, dass das Gemisch klar bleibt, so zeigt es sich bereits nach einigen Stunden, dass eine Einwirkung stattgefunden hat: denn eine Probe der Lösung giebt auf Wasserzusatz eine krystallinische Fällung, welche sich theilweise in Natronlauge löst, während der Nitrobenzaldehyd in demselben Agens unlöslich ist. Nach 24 stündigem Stehen versetzt man das Reaktionsgemisch mit Wasser und erhält eine sehr bald zu feinen Nadeln erstarrende Emulsion; sie wird abfiltrirt, und aus dem Filtrat lassen sich durch Extraction mit Aether neue Mengen derselben Substanz gewinnen, welche nach Verjagen des Aethers als ölige, zu radiaifaserigen Conglomeraten erstarrende Masse zurückbleibt. Die Substanz schmeckt süß, schmilzt bei 95°, schießt aus Wasser in haarfeinen Nadeln an, löst sich in fixen Alkalien mit gelber Farbe, stimmt also vollständig mit dem Nitrosomethyl-*o*-nitrobenzol aus Phenyllessigsäure überein, verwandelt sich auch wie letzteres in methylalkoholischer Lösung, mit Jodmethyl und Kalihydrat digerirt, in die bei 58° schmelzende, alkaliumlösliche Methylverbindung,  $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CHNOCH}_3$ . Das Nitrosomethyl-*o*-nitrobenzol kann also wenn man sich der von Petraczek benutzten Nomenklatur bedienen will, als *o*-Nitrobenzylaldoxim bezeichnet werden.

Bei den nachfolgenden Versuchen wurde die Identität der aus Phenyllessigsäure mit der aus dem Aldehyd erhältlichen Verbindung nicht bloß durch den Vergleich der Eigenschaften, sondern auch durch Analysen nachgewiesen.

II. *m*-Nitrobenzaldehyd und Hydroxylamin.

Die Condensation vollzieht sich unter genau denselben wie beim *o*-Aldehyd angegebenen Verhältnissen; bereits nach drei Stunden ist die durch Wasser erzielbare Fällung fast völlig alkalilöslich, allein man lässt das Gemisch zur völligen Umsetzung 24 Stunden stehen.

Die Ausbeute ist nahezu theoretisch ebenso wie bei den Versuchen mit *o*-Aldehyd; nach einmaligem Umkrystallisiren zeigt die Substanz den Schmelzpunkt 118—119°, stimmt auch im übrigen völlig mit Nitrosomethyl-*m*-nitrobenzol überein und kann also, der neuen Bildungsweise zufolge, als *m*-Nitrobenzylaldoxim bezeichnet werden. Die Analysen ergaben:

	Gefunden		Ber. für $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2\text{NO}$
	I.	II.	
C	50.72	—	50.60 pCt
H	3.82	—	3.61 »
N	—	16.70	16.87 »

## Zur Constitution des Nitrosomethylnitrobenzols.

Die bequeme Darstellung der Nitrosomethylkörper, besonders der *m*-Nitroverbindung — denn der *m*-Nitrobenzaldehyd ist leichter als der *o*-Nitrobenzaldehyd in beliebigen Mengen zu beschaffen — veranlasste mich, das Nitrosomethyl-*m*-nitrobenzol zunächst auf seine Analogie mit der früher ausführlicher beschriebenen *o*-Verbindung und dann an Stelle der letzteren zu Untersuchungen über die Constitution zu benutzen.

Methylirtes Nitrosomethyl-*m*-nitrobenzol (Methylirtes *m*-Nitrobenzaldoxim),  $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CHNO}(\text{CH}_3)$ .

Man digerirt 1 g Nitrosomethyl-*m*-nitrobenzol mit 0.8 g Kalihydrat, 1 g Jodmethyl und etwa 4 g Methylalkohol 1 Stunde im geschlossenen Rohr bei  $100^\circ$ , erwärmt das braungewordene Reaktionsgemisch auf dem Wasserbad zur Vertreibung des überschüssigen Jodmethyls und Methylalkohols, indem man gleichzeitig zur Entfärbung einige Tropfen Natriumsulfit hinzugeibt, bläst dann Wasserdampf durch die Masse und erhält im Destillat bald erstarrende Oeltröpfchen und feine Kryställchen, welche zur Reinigung aus einem warmen Gemisch gleicher Volumina Alkohol und Wasser umkrystallisirt, farblose, flache Nadeln vom Schmelzpunkt  $63\text{--}63.5^\circ$  darstellen. Durch die Analyse bestätigte sich die erwartete Zusammensetzung:

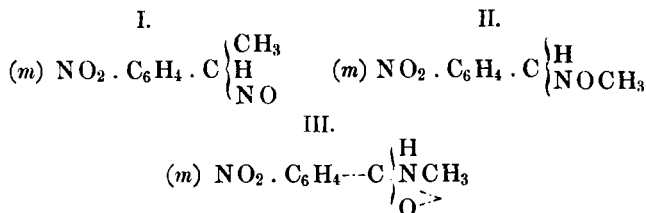
	Gefunden		Ber. für $\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_3$
	I.	II.	
C	53.64	—	53.33 pCt.
H	4.54	—	4.44 »
N	—	15.70	15.56 »

Die Substanz wird von den üblichen Lösungsmitteln leicht, von Petroleumäther etwas weniger leicht gelöst.

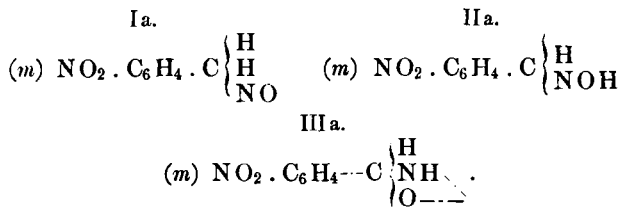
Wird die methylirte Verbindung mit Salzsäure 2 Stunden auf  $130\text{--}140^\circ$  erhitzt, so erleidet sie keine merkliche Zersetzung, bei  $160\text{--}170^\circ$  zerfällt sie aber analog der *o*-Nitroverbindung in Chlor-methyl, *m*-Nitrobenzoesäure (Schmp.  $140\text{--}141^\circ$ ) und Ammoniak.

Für die methylirte Verbindung gilt, was von der isomeren *o*-Nitroverbindung eingangs dieser Arbeit gesagt wurde, dass nämlich, falls eine wahre Nitroverbindung (I) vorliegt, das eingetretene Methyl an Kohlenstoff, oder wenn sie ein Oximidkörper (II) ist, an Sauerstoff gebunden ist; und noch eine dritte Möglichkeit scheint nicht ausgeschlossen: das Methyl könnte am Stickstoff stehen (III)<sup>1)</sup>; die drei möglichen Constitutionsformeln sind der Reihe nach:

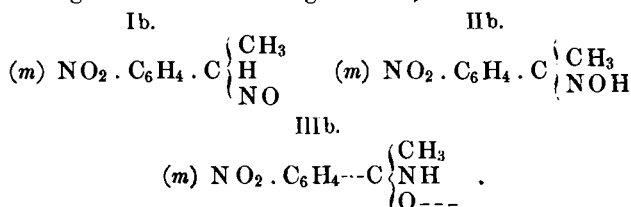
<sup>1)</sup> Vgl. V. Meyer und A. Janny, diese Berichte XII, 1144, 1334.



und ihnen entsprechen folgende Formeln für das *m*-Nitrosomethylnitrobenzol:



Gelingt es nachzuweisen, dass die Methylgruppe nicht am Kohlenstoffatom steht, so ist die Formel I (und Ia) ausgeschlossen und *m*-Nitrosomethylnitrobenzol keine wahre Nitrosoverbindung. Zur Entscheidung diene der folgende Versuch: Es lässt sich eine mit den vorstehenden (I—III) isomere Verbindung bereiten, von der man annehmen kann, dass sie dieselbe Constitution wie das *m*-Nitrosomethylnitrobenzol, d. h. wie dieses entweder die Formel Ia, oder IIa oder IIIa besitzt mit dem alleinigen Unterschiede, dass ein (resp. das eine) an Kohlenstoff (der Seitenkette) gebundenes Wasserstoffatom durch Methyl ersetzt ist. Diese Verbindung wird aus *m*-Nitroacetophenon und Hydroxylamin entstehen und ihre Constitution wird also durch eines der folgenden Schemata ausgedrückt <sup>1)</sup>:



Ein Blick auf die Tabelle zeigt, dass Identität des aus Nitroacetophenon hervorgehenden Körpers mit dem methylirten *m*-Nitrosomethylnitrobenzol die Richtigkeit der Formeln I (= Ib) also auch Ia,

<sup>1)</sup> Dabei wird vorausgesetzt, dass der in den Condensationsprodukten des Hydroxylamins sowohl mit *m*-Nitrobenzaldehyd, als auch mit Nitroacetophenon enthaltene Complex CHNO die gleiche Atomlagerung besitzt, wofür die gleiche Bildungsweise und das ähnliche Verhalten beider Verbindungen gegen Alkalien sowie gegen Jodmethyl (s. u.) sprechen.

und damit die Constitution eines Nitrokörpers darthun wird, während die Nichtidentität diese Formeln ausschliessen und die Entscheidung zwischen den beiden anderen Auffassungen offen lassen wird.

*m*-Nitroacetophenon und Hydroxylamin. Ein Molekül des ersteren, nach Buchka <sup>1)</sup> bereitet, wurde mit 1 Molekül Hydroxylaminchlorhydrat und Soda in alkoholisch wässriger Lösung in derselben Weise, wie vorhin beim *o*-Nitrobenzaldehyd angegeben ist, in Wechselwirkung gebracht. Bereits nach  $\frac{3}{4}$  Stunden beginnt die Bildung einer natronlöslichen Substanz, doch war nach 5 Stunden die Reaction noch nicht beendet. Nach 24stündigem Stehen bewirkt Wasserzusatz die Abscheidung einer krystallinischen, in Natronlauge völlig löslichen Substanz, welche aus siedendem Wasser in feinen, verfilzten Nadeln anschießt und bei 131—132° schmilzt; beim anhaltenden Kochen mit Salzsäure verwandelt sie sich in *m*-Nitroacetophon (Schmp. 79.5°) [und Hydroxylamin?] zurück; sie wird leicht von Alkohol, Aether und Eisessig, ferner von Chloroform, mässig von kaltem Benzol, wenig von kaltem Petroleumäther und Schwefelkohlenstoff gelöst. Die Analysen ergaben:

	Gefunden		Ber. für $C_8H_8N_2O_3$
	I.	II.	
C	53.10	—	53.33 pCt.
H	4.48	—	4.44 »
N	—	15.35	15.56 »

zeigen also, dass die neue Substanz aus den Componenten durch Austritt der Elemente des Wassers gebildet worden:

$$NH_3O + NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_3 = H_2O + NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CNOH \cdot CH_3,$$

und de<sub>1</sub> von V. Meyer und A. Janny gegebenen Nomenklatur gemäss als *m*-Nitrophenylmethylacetoxim zu bezeichnen ist.

Wie ersichtlich, unterscheidet sich diese Verbindung schon durch den Schmelzpunkt (131—132°) von dem isomeren methylirten *m*-Nitrosomethylnitrobenzol (63—63.5°), erstere ist ausserdem alkalilöslich, während letztere sich nicht in Alkali löst; für die gleiche Lagerung des Complexes CNOH im vorliegenden Acetoxim und im *m*-Nitrosomethylnitrobenzol (Aldoxim) spricht übrigens auch das ähnliche Verhalten gegen Jodmethyl<sup>2)</sup>: in methylalkoholischer Lösung mit diesem Agens und Kalihydrat bei 100° eine Stunde digerirt, verwandelte sich das *m*-Nitrophenylacetoxim in eine methylirte Verbindung  $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot (CNOCH_3) \cdot CH_3$ , welche in derselben Weise, wie beim methylirten

<sup>1)</sup> Diese Berichte X, 1714.

<sup>2)</sup> siehe die vorige Note.

Nitrosomethylnitrobenzol angegeben ist, isolirt, einen mit Wasserdämpfen flüchtigen, in Nadeln krystallisirenden, bei 63—64° schmelzenden Körper darstellt; eine Verbrennung desselben führte zu folgendem Resultat:

	Gefunden	Ber. für C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
C	55.78	55.67 pCt.
H	5.45	5.16 »

Die Substanz löst sich leicht in Aether, Eisessig, Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff, aber mässig in kaltem Alkohol und Petroleumäther.

Die durch die vorangehenden Versuche dargethane Verschiedenheit zwischen dem methylyrten *m*-Nitrosomethylnitrobenzol und dem *m*-Nitrophenylmethylacetoxim schliessen, wenn man die obigen Schlussfolgerungen gelten lassen will, das *m*-Nitrosomethylnitrobenzol aus der Reihe der wahren Nitrosokörper aus, und das gleiche wird sich durch ähnliche Versuche voraussichtlich von den sämtlichen im Verlauf meiner früheren Arbeiten aus der Phenyllessigsäure erhaltenen Nitrosomethylkörpern beweisen lassen. Dennoch trage ich Bedenken, schon jetzt die Bezeichnung derselben als »Nitroso«verbindungen durch »Oximido«verbindungen zu ersetzen, weil noch unentschieden ist, ob man endgültig die Atomgruppierung  $\equiv C \equiv N \cdot OH$  und nicht etwa die Lagerungsformel  $\equiv C \begin{array}{c} \text{NH} \\ \vdots \\ \text{O} \end{array}$  annehmen soll.

Die erstere Formulirung ist wohl in Hinblick auf die leichte Löslichkeit der Substanz in Alkalien die wahrscheinlichste; doch darf man andererseits nicht vergessen, dass auch der Imidwasserstoff nicht allzuschwer durch die verschiedensten Metalle ersetzt zu werden vermag.<sup>1)</sup>

Ueber die Metallverbindungen der sog. Nitrosomethylverbindungen gedenke ich bald berichten zu können.

### 555. P. Boessneck: $\alpha$ -Naphtoylcyanid und Derivate desselben.

[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. DX.]

(Vorgetragen vom Verfasser.)

Die Ueberführung eines Säurecyanids R.CO.CN in die dazu gehörige Ketonsäure R.CO.COOH ist zuerst von Claisen in der Phenyl-, später in der Aethylreihe bewerkstelligt worden; er erhielt Benzoylameisensäure oder Phenylglyoxylsäure C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.CO.COOH aus

<sup>1)</sup> Vgl. auch Landsberg, Ann. Chem. Pharm. 215, 172.