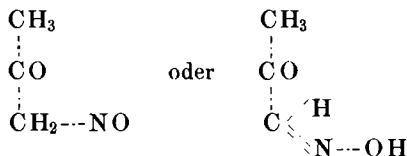


### 556. Victor Meyer und M. Ceresole: Ueber die Constitution der Nitrosokörper.

(Eingegangen am 21. December.)

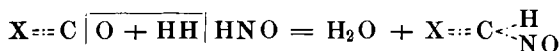
Schon bei der Auffindung der »Nitrosoketone« im Jahre 1877 hat der Eine von uns darauf aufmerksam gemacht, dass es zweifelhaft sei, ob diese Körper den Nitrosoest  $\text{---NO}$  oder eine Oximidgruppe  $\text{=N---OH}$  enthalten; ob also z. B. der einfachste und erste Repräsentant der Reihe, das Nitrosoacetone,  $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2\text{N}$ , die Formel:



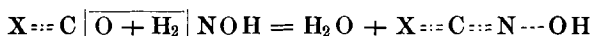
besitze.

Im Laufe der Untersuchungen über diese Körperklasse haben sich nun mehr und mehr die Indicien zu Gunsten der letzteren gewandt. Von solchen Thatsachen, die entschieden besser mit der Oximidformel harmoniren, seien hier kurz die folgenden erwähnt:

1. Die Nitrosoketone, resp. deren Derivate, können durch die Hhydroxylaminreaktion erhalten werden; wenn es nun auch für diese Reaktion nicht geradezu unmöglich erscheint, dass sie nach dem Schema:



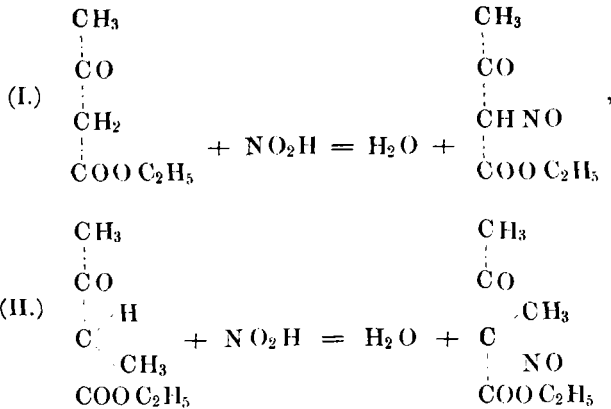
verläuft, so ist doch offenbar die Interpretation:



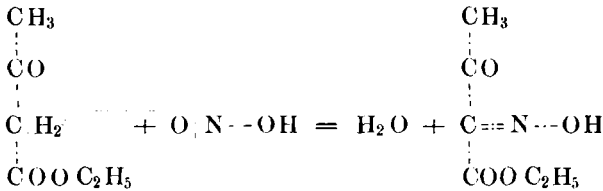
von vorn herein die bei weitem wahrscheinlichere.

2. Von allen Acetessigestern ist der Acetessigester par excellence der einzige, welcher mit salpetriger Säure ohne Verseifung (Verlust von Kohlensäure und Alkohol) reagirt und direct in Nitrosoacetessigester übergeht. Alle seine Homologen, obwohl bekanntlich beständiger und schwerer verseifbar als er, werden durch salpetrige Säure nur unter gleichzeitiger Ausstossung von Kohlensäure, Alkohole etc. angegriffen.

Diese Thatsache ist völlig räthselhaft bei Annahme der Nitroso-Gruppe in jenen Körpern. Denn dann sollte die salpetrige Säure in ganz gleichartiger Weise auf Acetessigester wie auf seine Homologen wirken, und es wären z. B. aus ihm (I) und aus Methylacetessigäther (II) analoge Produkte zu erwarten:



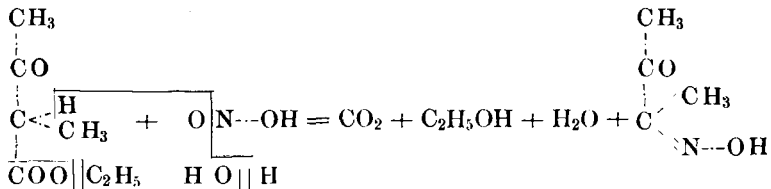
Dass dem faktisch nicht so ist, dass ein Nitrosomethylacetessigäther absolut nicht existirt, sondern dass er bei seiner Entstehung unter sofortiger Abspaltung von Kohlensäure und Alkohol glatt in Nitrosomethylaceton übergeht, wird aber sofort verständlich, ja erscheint als nothwendig, wenn die Reaktion beim Acetessigäther folgendermaassen verläuft:



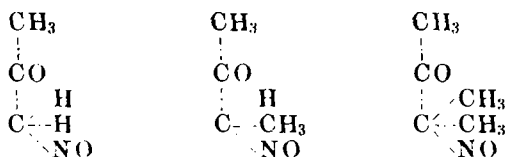
Die Oximidgruppe ist eben nicht, wie die Nitrosogruppe, einwerthig, sondern bivalent, sie kann also in den Methylacetessigäther, der ja keine  $\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \vdots \\ \text{COO C}_2\text{H}_5 \end{array}$ -Gruppe, sondern statt deren die

Gruppe  $\begin{array}{c} \text{H} \\ \text{C} \begin{array}{l} \text{H} \\ \text{CH}_3 \end{array} \\ \vdots \\ \text{COO C}_2\text{H}_5 \end{array}$  enthält, nicht eintreten, ohne das Carboxyl zu-

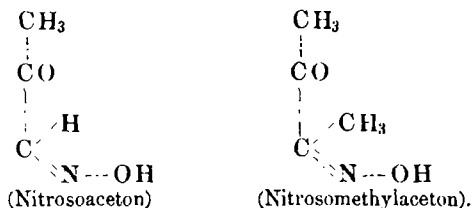
nächst zu verdrängen; und so reagirt denn die salpetrige Säure auf ihn nur unter Verseifung und Kohlensäureabspaltung nach dem Schema:



3. Ein schwerwiegendes, wenn nicht entscheidendes Argument zu Gunsten der Oximidformel ist, dass es unmöglich ist, zweifach alkylierte Nitrosoketone zu bereiten, obwohl doch die Darstellung der einfach alkylierten so leicht gelingt; während Nitrosoacetone, Nitrosomethylacetone etc. bekannt sind, kann ein Dimethyl-, Diäthylnitrosoacetone nach analogen Methoden nicht erhalten werden. Und doch lässt die Auffassung der Körper als Nitrosoderivate ein solches mit Bestimmtheit erwarten:

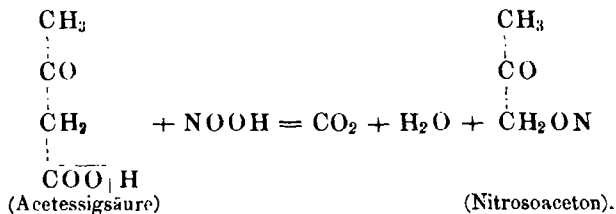


Dass aber in Wahrheit die Darstellbarkeit von homologen Nitrosoketonen mit der Einführung von einer Alkylgruppe ihre Grenze findet, erscheint bei Annahme der Oximid-Formel als selbstverständlich:

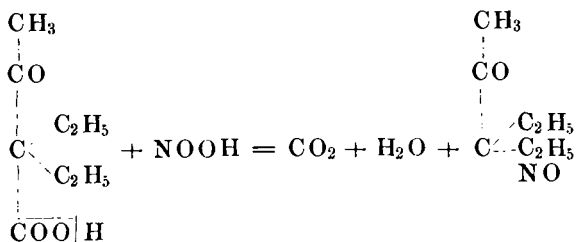


Ein noch weiter eingeführtes Alkoholradical müsste zur Bildung von Aethern, nicht aber Homologen führen. Dass dem so ist, werden wir hernach zeigen.

Dies Argument konnte bisher, bevor uns die Auffindung der freien Acetessigsäuren gelungen war, noch nicht betont werden. Denn die zweifach substituirten Nitrosoacetone hätten ja aus den zweifach alkylierten Acetessigäthern erhalten werden müssen; diese aber haben bekanntlich keine sauren Eigenschaften, und waren daher der Reaction, die sich nur in Alkalilösung vollzieht, überhaupt unzugänglich. Anders aber ist die Sachlage, seitdem wir mit den freien Acetessigsäuren arbeiten können, die, in Alkali gelöst, durch salpetrige Säure momentan und glatt in Nitrosoacetone zerfallen:

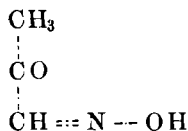


In ganz derselben Weise liefern die Methyl-, Aethyl-, Propyl- u. s. w. Acetessigsäure glatt die entsprechenden homologen Nitroso-ketone. Total verschieden verhält sich die Diäthylacetessigsäure. Obwohl sie selbstredend eine kräftige Säure, also in Alkalien leicht löslich ist, und man daher, bei Annahme der Nitrosoformel, mit Bestimmtheit die Bildung eines Diäthylnitrosoacetons erwarten müsste:



wird sie, im Gegensatz zur Acetessigsäure und allen ihren einfach alkylirten Homologen, von salpetriger Säure gar nicht angegriffen. Die Oximidformel liess auch dies voraussehen. Alle anderen Acetessigsäuren erzeugen durch Abgabe von Kohlensäure die Gruppierung  $\text{CH}_2$ , geben also der zweiwerthigen  $\text{=N--OH}$ -Gruppe Raum zum Eintritte; die Diäthylacetessigsäure aber würde so eine Gruppe  $\text{CH} \begin{array}{l} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$  bilden, also nur einer einwerthigen  $\text{NO}$ -Gruppe Platz verschaffen, und die Reaktion bleibt daher überhaupt aus.

4. Die Nitrosoacetone geben beim kurzen Aufkochen mit concentrirter Salzsäure ihren Stickstoffgehalt glatt in Form von salzsaurem Hydroxylamin ab; eine Reaktion, die bei Annahme der Formel

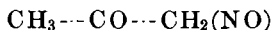


natürlich erscheint, aber zum mindesten schwer verständlich wird, wenn man das Schema  $\text{CH}_3\text{---CO---CH}_2(\text{NO})$  gebraucht. — Fügen wir

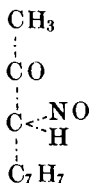
5. noch hinzu, dass die Nitrosoketone die Liebermann'sche Reaktion nicht geben, welche alle, sicher als Nitrosokörper erkannten Substanzen (die Nitrosamine, die Pseudonitrole, die aromatischen Nitrosoderivate) in so ausgezeichnete Weise zeigen, so ist damit das wichtigste, für die Frage in Betracht Kommende gesagt.

Dem eben Zusammengestellten können wir nun heute die definitive, experimentelle Entscheidung der Frage anfügen. Wir haben eine Reaktion aufgefunden, welche die Annahme der  $\text{NO}$ -Gruppe in den Nitrosoketonen absolut ausschliesst und dieselbe endgiltig als Oximidkörper charakterisirt. Bei Anstellung der Versuche

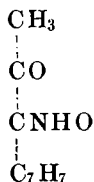
gingen wir von folgender Erwägung aus: Die Nitrosoketone besitzen, wie bekannt, saure Eigenschaften; es lässt sich ein Wasserstoffatom derselben leicht durch Metalle vertreten, und es lag daher nahe, zu versuchen, Aether derselben darzustellen. Ist nun die Formel



die richtige, d. h. enthalten die Nitrosoketone die einwerthige NO-Gruppe, so müssen die Aether des Nitrosoacetons zugleich seine Homologen sein, es muss z. B. der Benzyläther desselben die Formel:



haben, d. h. identisch sein mit dem vom einen von uns<sup>1)</sup> aus Benzylacetessigäther erhaltenen Benzylnitrosoacetone, das gemäss seiner Bildungsweise, welche Ansicht man auch über die Constitution der stickstoffhaltigen Gruppe der Nitrosoketone haben möge, unzweifelhaft eine Kette C<sub>10</sub>, resp. die Formel



hat.

Erweist sich aber der Benzyläther des Nitrosoacetons als von Benzylnitrosoacetone verschieden, so ist die Auffassung des Nitrosoacetons als NO-Verbindung unzulässig, und dasselbe als eine Oximido-Verbindung anzusehen.

Der Versuch hat im letzteren Sinne entschieden. Wird Nitrosoacetone mit einem Atomgewicht in absoluten Alkohol aufgelösten Natriums versetzt und die Flüssigkeit mit Benzylchlorür am Rückflusskühler gekocht, so erfolgt reichliche Abscheidung von Kochsalz. Nach Beendigung der Einwirkung wird der Alkohol abdestillirt, die Flüssigkeit mit Wasser versetzt und mit Aether geschüttelt. Dieser hinterlässt dann eine Krystallmasse, welche einmal aus schwach verdünntem Weingeist umkrystallisirt und abgepresst wird. Man löst sodann die erhaltenen Krystalle in Ligroïn, kocht mit wenig Thierkohle, filtrirt, und erhält beim Verdunsten der Lösungsmittel grosse farblose Tafeln von sehr angenehmem Blumengeruch, welche den Benzyläther des Nitrosoacetons darstellen.

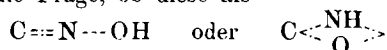
<sup>1)</sup> M. Ceresole, diese Berichte XV, 1876.

Die Analyse derselben ergab:

|   | Berechnet | Gefunden   |
|---|-----------|------------|
| C | 67.79     | 67.72 pCt. |
| H | 6.21      | 6.11 »     |
| N | 7.91      | 8.21 »     |

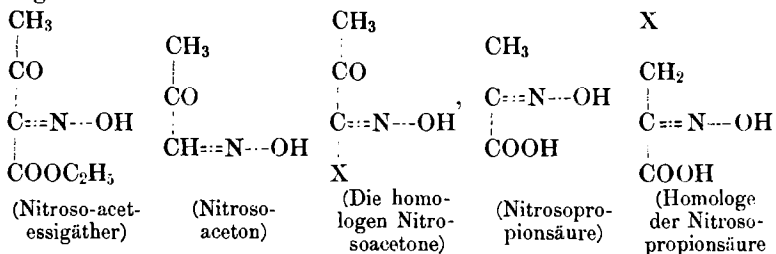
Dieser Körper ist in seinen physikalischen sowie chemischen Eigenschaften von dem isomeren, aus Benzylacetessigester erhaltenen Benzylnitrosoaceton total verschieden. Letzterer schmilzt bei 81°, löst sich nicht in Ligroin, leicht aber und mit gelber Farbe in Alkalien. Einige Krystalle davon, in rauchender Salpetersäure gelöst, geben auf Zusatz von Natronlauge eine blutrothe Färbung. Der Benzyläther des Nitrosoacetons hingegen schmilzt bei 45 bis 46°, ist leicht löslich in Aether, Chloroform, Alkohol, Ligroin, fast gar nicht in Wasser, löst sich selbst beim Erwärmen nicht in Alkalien, und giebt, in rauchender Salpetersäure gelöst, mit Natron keine Rothfärbung. Er lässt sich ohne wesentliche Zersetzung mit Säuren und Alkalien erhitzen und ist, unter unbedeutender Zersetzung, destillirbar.

Somit ist nachgewiesen, dass das Nitrosoaceton keine einwerthige NO-Gruppe, sondern eine zweiwerthige Oximidgruppe enthält, und es bleibt nur noch die Frage, ob diese als



vorhanden ist. Ohne diese Frage schon heut definitiv entscheiden zu wollen, bemerken wir, dass mancherlei Gründe die erstere Annahme wahrscheinlicher machen, dass wir aber eine endgültige Lösung durch Spaltung des oben beschriebenen Benzyläthers mit Säuren zu erlangen hoffen. Je nachdem er dabei Benzylalkohol oder Benzylamin giebt, ist die erstere oder zweite Formel als richtig anzusehen. Die Versuche sind im Gange und bieten nur wegen der schweren Zersetzbarkeit des Aethers eine gewisse Schwierigkeit.

Aus den mitgetheilten Thatsachen folgt, dass die durch Einwirkung von salpetriger Säure auf die Acetessigester entstehenden Körper, vorbehaltlich Entscheidung der letztberührten Frage, durch folgende Formeln auszudrücken sind:



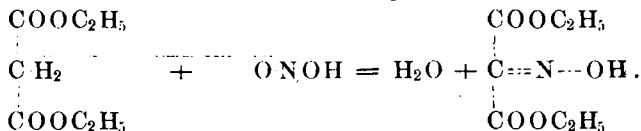
Diese Formulirung veranlasst zunächst, auch die Reduktion der Nitrososäuren in den Kreis der Betrachtungen zu ziehen. Der Umstand, dass die Nitrosopropionsäure, obwohl sie eine Oxi-

midogruppe enthält, durch nascirenden Wasserstoff zu Alanin wird, lehrt, dass das normale Reduktionsprodukt der Oximidogruppe dasselbe ist, wie das der Nitrosogruppe: Amid. Wenn die Nitroso-(oximido-) Ketone keine Amine, sondern Ketine liefern, so ist dies nicht durch die Natur der stickstoffhaltigen Gruppe, sondern durch die gleichzeitige Anwesenheit des Ketoncarbonyls bedingt, welches, unter Pinakonbildung, die Entstehung der Ketine von doppeltem Kohlenstoffgehalt bewirkt.

Weiter ist noch über die Nomenklatur der »Oximid«-haltenden Körper zu sprechen. Die unschön klingenden Namen »Oximido-säuren«, »Oximidoketone« dürften sich eben so wenig einführen, wie man es selbstredend ablehnt, die organischen Säuren stets »Carboxylkohlenwasserstoffe zu nennen. Es scheint geeignet, die fraglichen Körper »Isonitrosoverbindungen« zu nennen, und wir werden uns erlauben, diese Bezeichnung zu gebrauchen. Die bisher sicher bekannten, die Oximidgruppe enthaltenden Körper wären dann zu bezeichnen als: Aldoxime, Acetoxime, Acetoximsäuren, Isonitrosoketone, Isonitrosoacetessigäther, Isonitrososäuren, endlich Nitrolsäuren.

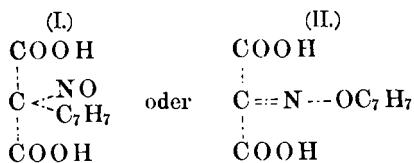
Durch das bisher Ermittelte wird man zu der Ansicht geführt, dass wahrscheinlich die salpetrige Säure nur dann wahre Nitrosokörper erzeugt, wenn sie auf die Gruppe CH wirkt; die Pseudonitrole, die aromatischen NO-Derivate sind wahre Nitrosokörper; dass hingegen, wenn salpetrige Säure auf die Gruppe CH<sub>2</sub> wirkt, stets Isonitrosokörper, bezw. die Gruppe C=NOH, erzeugt werden. Wir haben dann eine völlige Analogie mit der Wirkung dieser Säure auf NH<sub>2</sub> und NH-Verbindungen. Nur mit den letzteren bildet sie Nitrosoderivate (Nitrosoamine), mit den ersteren aber die den Isonitrosoderivaten analog constituirten Diazokörper.

Wir beabsichtigen, diese Regel, die wir heut nur unter Vorbehalt geben können, ausführlich zu prüfen, und bemerken vorläufig noch, dass es nach derselben möglich erscheint, dass auch die Nitrosomalonsäure, weil aus Malonsäureäther und salpetriger Säure entstehend, eine Isonitrosoverbindung ist<sup>1)</sup>:

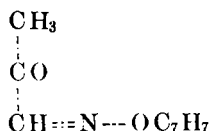


<sup>1)</sup> Möglich ist freilich noch, dass eine gleich zusammengesetzte, aber verschiedene »Isonitrosomalonsäure« existirt. Das Studium der Einwirkung von Hydroxylamin auf Mesoxalsäure, welches im hiesigen Laboratorium in Angriff genommen worden ist, wird darüber hoffentlich Auskunft ertheilen.

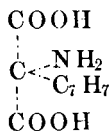
Nun hat aber Conrad im Laufe seiner schönen Arbeiten über Malonsäurederivate auch die Nitrosomalonsäure untersucht, und er glaubt aus seinen Versuchen die entgegengesetzte Ansicht ableiten zu können. Er verwandelte nämlich den Nitrosomalonsäureester in sein Benzylderivat und dies in freie Benzylnitrosomalonsäure, welche die Formel



haben kann. Aus dem Umstande, dass dieser Körper durch Alkalien nicht verseift wird, folgert Conrad die erstere Formel. Dies Argument ist aber nach unseren heut mitgetheilten Versuchen nicht mehr stichhaltig, denn unser Benzyläther des Isonitrosoacetons, der doch bestimmt keine NO-Gruppe enthält, sondern die Formel



hat, wird ebenfalls durch Alkalien nicht verseift. Eine sichere Entscheidung der Frage über die Constitution der Nitrosomalonsäure lässt sich aber durch Behandlung derselben mit nascirenden Wasserstoff geben. Hat sie, wie Conrad annimmt, die Formel I (siehe oben), so muss sie Amidobenzylmalonsäure



geben. Kommt ihr aber die Formel II zu, so kann ihr der Sauerstoff ohne Spaltung des Moleküls nicht entzogen werden, und sie muss mit Wasserstoff entweder gar nicht, oder unter Abspaltung der Benzylgruppe reagieren.

Von diesem Gedankengange geleitet, haben wir uns die Benzylnitrosomalonsäure Conrad's dargestellt und sind damit beschäftigt, die Einwirkung des nascirenden Wasserstoffs auf dieselbe zu studiren. Auch die Einwirkung der salpetrigen Säure auf Benzylmalonsäureester wird untersucht. Wir hoffen, über die Ergebnisse der Versuche bald berichten zu können.

Zürich, December 1882.