

148. J. W. Brühl: Ueber acylirte Nitrosamine; ein Beitrag zur Diazofrage.

(Eingegangen am 8. April.)

Die durch Einwirkung von Salpetrigsäure auf Acetanilid und andere aromatische Acylamine gebildeten Nitrosacylamine¹⁾, sind nach den Untersuchungen v. Pechmann's²⁾ auch aus alkalischen Diazobenzollösungen etc. vermittelt Säurechloriden erhältlich. Durch diese beiderlei Synthesen, sowie auch durch verschiedene von v. Pechmann³⁾ und von Bamberger⁴⁾ aufgefundene Umsetzungen ist bereits bekannt, dass zwischen aromatischen Nitrosacylaminen und Diazoverbindungen ein enger Zusammenhang besteht. In einer neulichen Mittheilung hat nun Bamberger⁵⁾ durch besonders prägnante Reactionen gezeigt, dass Nitrosoacetanilid in der That durchaus die Eigenschaften eines Diazokörpers besitzt, ebenso andere nitrosirte Säureanilide und auch Nitrosodiphenylharnstoff,



Es scheint demnach das diazoartige Verhalten bei den *aromatischen* Nitrosacylaminen ein allgemeines zu sein⁶⁾.

In Fortsetzung meiner Untersuchungen über die Spectrochemie des Stickstoffs⁷⁾ bin ich nun auf eine frappante Erscheinung gestossen, welche die von Bamberger mitgetheilten Befunde nicht nur in bemerkenswerther Weise bestätigt, sondern auch für *aliphatische* Nitrosacylamine die Diazonatur sehr wahrscheinlich macht. Ein auf so gänzlich verschiedenartigen Wegen erfolgtes Zusammentreffen erachte ich für interessant genug, um die vorläufige Bekanntmachung des betreffenden Falles an dieser Stelle zu rechtfertigen.

1) O. Fischer, diese Berichte 9, 464; 10, 959.

2) loc. cit. 25, 3505; 27, 651. 3) a. a. O. und 27, 703.

4) ibid. 27, 916, 3420; 28, 330. 5) loc. cit. 30, 366.

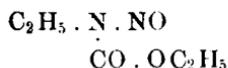
6) In Bezug auf eine diazoartige Reaction des *aliphatischen* Nitrosomethylurethans ersucht mich Hr. Bamberger Folgendes mitzuthellen:

»In meiner Arbeit über acylirte Nitrosamine (diese Berichte 30, 366) findet sich, worauf mich Dr. F. Hoffmann freundlichst aufmerksam machte, eine irrthümliche Angabe: dass nämlich Naphtol durch Nitrosomethylurethan in ätherischer Lösung bei gewöhnlicher Temperatur *ätherificirt* werde. Der von mir erhaltene Naphtoläther ist nach Mittheilung von Dr. H. in dem Reactionsrückstand selbst noch nicht enthalten, sondern entsteht erst aus demselben durch die bei der Aufarbeitung verwendete wässrige Natronlauge. Dr. H. fand nämlich, dass Nitrosomethylurethan auch durch wässrige Laugen in Diazomethan verwandelt wird«.

E. Bamberger.

7) Eine ausführliche V. und VI. Abhandlung über diesen Gegenstand soll demnächst in der Zeitschr. f. physik. Chem. veröffentlicht werden.

Es handelt sich um das mir von Hrn. Joh. Thiele freundlichst überlassene, sogenannte Nitrosoäthylurethan, dessen optisches Verhalten unzweifelhaft ergab, dass die ihm bisher zugeschriebene Constitutionsformel



den Thatsachen nicht entspricht.

Bei den wirklichen Nitrosoverbindungen der secundären Alkylamine wurden nämlich für den Complex NO folgende spectrische Aequivalente beobachtet:

	r_α	r_{Na}
Dimethylnitrosamin $(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{NO}$	5.21	5.35
Diäthylnitrosamin $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N} \cdot \text{NO}$	5.27	5.28
Diisobutylnitrosamin $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{N} \cdot \text{NO}$	5.27	5.28
Nitrosopiperidin $(\text{C}_5\text{H}_{10})\text{N} \cdot \text{NO}$	5.55	5.58
Mittelwerthe für NO	5.33	5.37

In guter Uebereinstimmung hiermit lieferte das Nitrosomethylanilin für die Gruppe NO die Werthe $r_\alpha = 5.50$, $r_{\text{Na}} = 5.55$. Diese aromatische Verbindung stellt sich also den aliphatischen Nitrosaminen vollkommen an die Seite und besitzt demnach die denselben entsprechende Structur $(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)\text{N} \cdot \text{NO}$.

Die vorstehenden Refractionsäquivalente für die mit Stickstoff verkettete Gruppe NO nähern sich auch in genügender Weise den Werthen, welche diesem Complex in den Alkylnitriten zukommt, in denen derselbe nicht mit Stickstoff, sondern mit Sauerstoff vereinigt ist. Die Nitrite ergaben nämlich als Aequivalent der Gruppe NO:

	r_α	r_{Na}
Propylnitrit $\text{C}_3\text{H}_7\text{O} \cdot \text{NO}$	5.78	5.82
Isobutylnitrit $\text{C}_4\text{H}_9\text{O} \cdot \text{NO}$	5.88	5.93
Isoamylnitrit $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{O} \cdot \text{NO}$	5.92	5.98
Mittelwerthe für NO	5.86	5.91

Dass hier die spectrischen Aequivalente ein wenig von denjenigen in den Nitrosaminen abweichen, erklärt sich in hinreichender Weise eben dadurch, dass in den Nitriten der Nitrosocomplex mit Sauerstoff verkettet ist, zu $\text{O} \cdot \text{NO}$, in den Nitrosaminen dagegen mit Stickstoff, zu $\text{N} \cdot \text{NO}$.

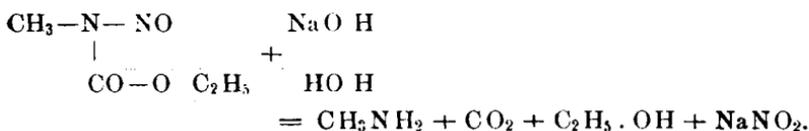
Wenn nun dem sogenannten Nitrosoäthylurethan die Structur $\text{C}_2\text{H}_5\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_2\text{H}_5 > \text{N} \rightarrow \text{N} = \text{O}$ zukäme, so würde sich dasselbe von den Nitrosodialkylaminen $\text{R} > \text{N} - \text{N} = \text{O}$ nur dadurch unterscheiden, dass eines der Alkyle R durch das Acyl $\text{C}_2\text{H}_5\text{O} \cdot \text{CO}$ ersetzt ist.

in Betracht¹⁾. Welche von denselben die zutreffende ist, muss vor der Hand dahingestellt bleiben.

Es würde also bei der Nitrosirung des Aethylurethans eine merkwürdige Wanderung der Carbäthoxylgruppe erfolgen.

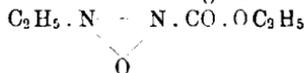
Die Nitrosoalkylurethane, und vielleicht auch ihre bemerkenswerth unbeständige Muttersubstanz, J. Thiele's Nitrosourethan, wären nicht als latente Diazokörper zu betrachten, d. h. als erst durch chemische Einwirkungen (in Lösungen) zu Diazoförmern tautomerisirbare Nitrosoverbindungen, sondern, wie die ohne irgend welchen Eingriff optisch festgestellten Eigenschaften zeigen, als fertig gebildete Diazokörper oder als Mischungen dieser mit der ursprünglichen tautomeren Nitrosoform. Es ist dies allerdings bisher nur in einem einzelnen Falle nachgewiesen worden, nämlich eben bei dem sogen. Nitrosoäthylurethan, bei diesem aber mit aller Wahrscheinlichkeit. Danach liegt es aber nahe, das Vorliegen der Diazoförmern — oder zum mindesten die leicht erfolgende Tautomerisation in solche — auch bei den übrigen sogen. Nitrosacylaminen anzunehmen.

Dass den sogen. Nitrosoalkylurethanen die in diesem Namen ausgedrückte Constitution nicht zukommt, sondern dass sie in Wirklichkeit echte, wenn auch recht beständige Diazoverbindungen repräsentiren, dafür scheint mir auch ihr chemisches Verhalten zu sprechen. Ich meine hier die von v. Pechmann²⁾ entdeckte schöne Synthese der Diazoparaffine. Wäre z. B. das Nitrosomethylurethan, was sein Name besagt, so sollte man bei der Einwirkung von Alkalien nach aller Analogie die Bildung von Methylamin, Kohlensäure, Alkohol und Nitrit erwarten:



Anstatt dessen bildet sich aber Diazomethan, und dies ist leicht verständlich, wenn man das sogen. Nitrosomethylurethan selbst schon

¹⁾ Die ausserdem noch zu berücksichtigende Formel



ist ausgeschlossen, oder wäre wenigstens in die wohl kaum wahrscheinliche

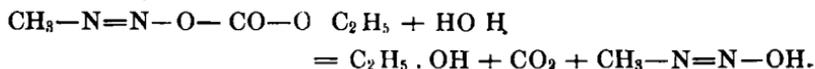


O

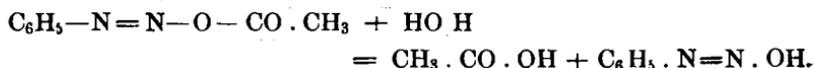
umzuändern. Denn ein Körper der ersteren Form, ohne alle mehrfache Bindung innerhalb des Complexes NNO, müsste erfahrungsgemäss für die Gruppe NO nicht grössere, sondern kleinere Refractionsäquivalente, als die Nitrosamine liefern.

²⁾ Diese Berichte 27, 1888; 28, 855, 1624.

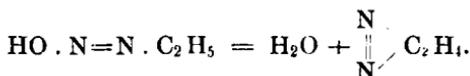
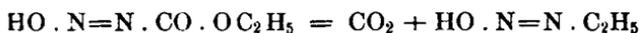
als Diazoverbindung gelten lässt. Man kann irgend eine der in Betracht kommenden Diazoforneln zur Darstellung der Reactionen benutzen, z. B.:



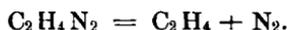
Diese Synthese entspricht der von Bamberger¹⁾ ausgeführten Umwandlung von sogen. Nitrosoacetanilid in Diazobenzol, und zwar etwa in der folgenden Formulirung:



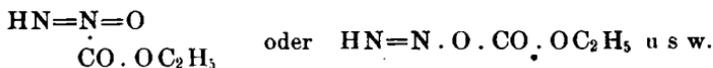
Auch die von J. Thiele beobachtete, sehr merkwürdige und zur Zeit noch unerklärte Zersetzung des Nitrosourethans in Aethylen, Kohlensäure, Stickstoff und Wasser²⁾ lässt sich meines Erachtens unter Annahme der Diazonatur des Nitrosourethans unschwer erklären, zum Beispiel in folgender Weise:



Das intermediär gebildete Diazoäthan würde dann in Gegenwart von Wasser, ähnlich dem Diazomethan, zerfallen in



Ich lege hierbei keinerlei Werth auf die obige Formel des sogen. Nitrosourethans, irgend eine andere diazoartige Form, etwa



würde die erwähnte Umwandlung ebenfalls verständlich machen.

Es soll nun keineswegs in Abrede gestellt werden, dass freilich die Möglichkeit für alle hier angeführten Synthesen und Umsetzungen auch bei Annahme der Nitrosoformeln nicht ausgeschlossen wäre; die vorgetragene Auffassung scheint mir aber einfacher und ungezwungener und hat überdies den Vorzug, mit dem Ergebnisse der physikalischen Untersuchung in Uebereinstimmung zu sein.

Die Nitrosourethane und andere Nitrosacylamine sind zum Theil lange bekannt und, gestützt auf ihre scheinbar so einfache Synthese

¹⁾ Diese Berichte 27, 914.

²⁾ Ann. d. Chem. 287, 279, 307.

aus Salpetersäure und Acylamin, hat man an der jenen Körpern von vornherein zugeschriebenen Constitution als echter Nitrosoverbindungen nicht gezweifelt. Es zeigt sich hier wieder ein Mal, wie auch die in der Chemie als die zuverlässigsten geltenden, synthetischen Schlüsse der Sicherheit entbehren.

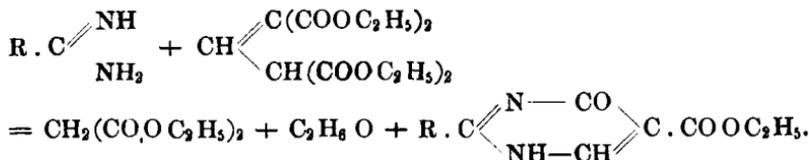
Heidelberg, im April 1897.

149. S. Ruhemann: Ueber die Bildung der Pyrimidone.

(Eingegangen am 9. April.)

In einer Reihe von Mittheilungen habe ich über die eigenthümliche Zersetzung berichtet, welche der Dicarboxylglutaconsäureester unter dem Einflusse von Ammoniak und primärer Mono- und Diamine der fetten sowohl wie der aromatischen Reihe erleidet. Der Ester wird durch jene Agentien gespalten unter Bildung einerseits von Aminoäthylendicarbonsäureester, bezw. dessen Derivaten, und andererseits von dem Amid oder den substituirten Amiden der Malonsäure. Analog ist das Verhalten des Dicarboxylglutaconsäureesters gegenüber Hydrazin und Phenylhydrazin und führt zu den Abkömmlingen des Pyrazolons. Ich habe nunmehr die seit einigen Monaten unterbrochene Arbeit wieder aufgenommen, um die Spaltung, welche der Ester durch Basen erfährt, für die Synthese anderer heterocyclischer Verbindungen zu verwerthen.

Aus Pinner's Arbeiten weiss man, dass durch Einwirkung von Amidinen auf Acetessigester und seine Homologen Oxypyrimidine entstehen. Das Ergebniss, zu welchem das Studium des Dicarboxylglutaconsäureesters geführt hat, liess darauf schliessen, dass derselbe durch die Amidine die in folgender Gleichung angegebene Transformation erleiden würde:



Es war somit eine Methode zur Gewinnung der sich von dem Pyrimidon:

