

### 38. O. Piloty: Ueber aliphatische Nitroverbindungen.

[Aus dem I. Berliner Universitätslaboratorium.]

(Eingegangen am 2. Februar.)

Viele Jahre hindurch hat sich V. Meyer<sup>1)</sup> bemüht, durch die Einwirkung von salpetriger Säure auf geeignete Körper der aliphatischen Reihe fette Nitroverbindungen zu erhalten. Diese Versuche führten aber stets zu Isonitrosokörpern, d. h. überall da, wo man die Gruppe: CH.NO erwarten konnte, entstand der Complex: C:N.OH. Auf die Methingruppe<sup>2)</sup> wirkte salpetrige Säure entweder garnicht ein oder unter Einleitung complicirter Reactionen; so wurde z. B. C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.CO.CH(CH<sub>3</sub>).C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> in Benzoesäure und Acetophenonoxim gespalten, auf (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>CH.CN wirkte salpetrige Säure nur polymerisirend. V. Meyer<sup>3)</sup> kam deshalb zu der Ueberzeugung, dass in der Natur überhaupt eine unüberwindliche Abneigung gegen die Bildung von wahren Nitrosokörpern, die Stickoxyd an Kohlenstoff gebunden enthielten, bestehe. Er war deshalb lange Zeit geneigt, entgegen seiner früheren Ansicht darüber, auch seine Pseudonitrole und das von v. Baeyer<sup>4)</sup> entdeckte Nitrosobenzol und Nitrosonaphtalin nicht für wahre Nitrosokörper zu halten. In dem Lehrbuch von V. Meyer und P. Jacobson II, S. 146 ist übrigens dieser Standpunkt wieder fallen gelassen worden, wie aus der Bezeichnung des Nitrosobenzols als wahre Nitroverbindung hervorgeht.

Inzwischen ist diese Auffassung V. Meyer's hinfällig geworden durch die Gewinnung einer allerdings bisher beschränkten Anzahl von Substanzen, welche unzweifelhaft als wahre Nitrosokörper angesehen werden müssen. v. Baeyer<sup>5)</sup> erhielt durch Anlagerung von Nitrosylchlorid an Terpeneolacetat das Terpeneolacetatnitroschlorid und J. Thiele<sup>6)</sup> durch die Einwirkung desselben Reagenzes auf Tetramethyläthylen eine analoge wahre Nitroverbindung; Bamberger<sup>7)</sup> gelang es, das Nitrosobenzol in festem Zustand abzuschneiden. Die charakteristischen Eigenschaften dieser Verbindungen veranlassten v. Baeyer<sup>8)</sup>, dieselben ebenso wie die Pseudonitrole V. Meyer's als wahre Nitrososubstanzen aufzufassen und damit, im Gegensatz zu V. Meyer, die Frage nach der Existenzfähigkeit wahrer Nitrosokörper im bejahenden Sinne zu entscheiden.

Unsere Kenntniss dieser interessanten Körperklasse ist indessen, wie man aus der obigen Darstellung ersieht, bisher auf eine geringe Zahl von Individuen beschränkt, und ganz besonders in der fetten Reihe

<sup>1)</sup> Diese Berichte 15, 3067; 16, 610.

<sup>2)</sup> Ebenda 21, 1293.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 21, 1293.

<sup>4)</sup> Ebenda 7, 1638.

<sup>5)</sup> Diese Berichte 27, 445.

<sup>6)</sup> Ebenda 27, 454.

<sup>7)</sup> Diese Berichte 27, 1182, 1274, 1553.

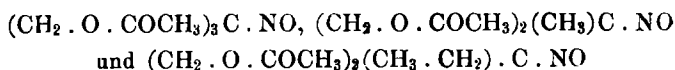
<sup>8)</sup> Ebenda 28, 650.

bezieht sie sich auf wenige Substanzen, die ausserdem alle neben der Nitrosogruppe noch andere negative Substituenten enthalten.

Alle diese Substanzen haben das gemeinsame Merkmal, dass sie die Stickoxyd-Gruppe an Kohlenstoff gebunden enthalten, der keinen Wasserstoff mehr besitzt. Wohl <sup>1)</sup> und Bamberger <sup>2)</sup> fanden gleichzeitig, dass Phenylhydroxylamin durch Oxydationsmittel in Nitrosobenzol verwandelt werden kann. Durch Einwirkung von Benzolsulfochlorid und Alkali auf den Complex: C . NH . OH wird, wie ich <sup>3)</sup> gezeigt habe, die wahre Nitrosogruppe gebildet. Da nun nicht nur salpetrige Säure, sondern auch dieser letztere, ausserordentlich milde Eingriff in allen den Fällen zu Isonitrosoverbindungen führt, in welchen das mit Stickstoff verbundene Kohlenstoffatom noch Wasserstoff enthält, so muss aus der Gesamtheit dieser Thatsachen der Schluss gezogen werden, dass eine ausgesprochene Neigung zur Bildung wahrer Nitrosoverbindungen nur den Körpern eigen ist, welche den Stickstoff an ein im Uebrigen tertiär gebundenes Kohlenstoffatom gekuppelt enthalten.

Es ist nun in der That gelungen, bei Verfolgung dieses Erfahrungssatzes eine Reihe wahrer Nitrosoverbindungen der fetten Reihe zu gewinnen, welche ausser der Gruppe nur Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff enthalten und die deshalb von besonderem Interesse erscheinen.

Die ersten Früchte dieser Versuche, welche ich in Gemeinschaft mit Hrn. O. Ruff unternahm, sind in der nachfolgenden Mittheilung enthalten. Am leichtesten zugänglich unter den Nitroverbindungen sind die von L. Henry gewonnenen Nitroalkohole; unsere Versuche gingen deshalb von diesen Substanzen aus. In dieser Mittheilung werden die Verbindungen



beschrieben werden.

Aus dem Umstand, dass die Nachbarschaft der NO-Gruppe mit Aethyl oder Methyl die Beständigkeit, sowie die Leichtigkeit der Bildung dieser Verbindungen keineswegs beeinträchtigt, glaube ich schliessen zu dürfen, dass jede Verbindung der Fettsreihe, welche die Gruppe NH.OH oder NO<sub>2</sub> an ein sonst tertiär gebundenes Kohlenstoffatom gekuppelt enthält, in einen wahren Nitrosokörper verwandelt werden kann. Da solcher Verbindungen eine ziemlich grosse Anzahl bekannt ist, z. B. tertiäres Nitrobutan, Nitroamyl, Nitroisovaleriansäure und Homologe, Pseudonitrole, eine grosse Anzahl tertiärer Nitroalko-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 27, 1435.

<sup>2)</sup> Ebenda 27, 1553.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 29, 1559.

hole, die Anlagerungsproducte von Blausäure an Ketoxime, so ist die Aussicht vorhanden, dass bald eine ganze Reihe solcher aliphatischer Nitrosoverbindungen bekannt sein wird.

Doch auch von einem anderen, als dem berührten Gesichtspunkt scheint es mir von Interesse, eine Methode zu finden, welche diese Körperklasse zu erschliessen im Stande wäre. Sollten sich nämlich die bei den aromatischen Nitrosokörpern gefundenen Reactionen auf diejenigen der fetten Reihe übertragen lassen, so müsste man auch fette Azokörper und wahre Diazoverbindungen erwarten dürfen. Diese Eventualitäten zu prüfen, habe ich bereits Versuche begonnen; dieselben sind jedoch noch nicht abgeschlossen, und ich möchte vorläufig nur die Methode veröffentlichen, die zu den einfachen Nitrosokörpern führte.

Jene Nitrosokörper zeigen, wie alle bisher bekannten Substanzen dieser Klasse, die Eigenschaft, in festem Zustand weiss, im flüssigen oder gelösten aber intensiv blau gefärbt zu sein, eine Eigenschaft, welche zur Erkennung wahrer Nitrosokörper benutzt werden kann und die V. Meyer zuerst bei den Pseudonitroben beobachtet hat. Diese überaus merkwürdige Eigenthümlichkeit wird um so auffallender, da auch die farblose salpetrige Säure sich in der Kälte mit blauer Farbe in Wasser löst.

Man könnte vielleicht auf den Gedanken kommen, die salpetrige Säure als das Oxim des Sauerstoffmoleküls und dementsprechend die Nitrosokörper als Analoge, in welchen die Gruppe OH durch organische Radicale ersetzt ist, aufzufassen und die Verschiedenheit im geschmolzenen und festen Zustand bei diesen Substanzen im Sinne der Hantzsch'schen Anschauungen auf sterische Ursachen zurückzuführen. Jedoch viel plausibler scheint es mir, dieses Verhalten der Nitrosokörper mit den Dissociationserscheinungen bei den Gasen in vergleichenden Zusammenhang zu bringen und anzunehmen, dass bei jenen Körpern eine Analogie statt hat mit z. B. dem Stickstoffdioxid  $\text{NO}_2$ , das im flüssigen und gelösten Zustand blau, im festen aber weiss gefärbt ist. Namentlich ist dies wahrscheinlich, da van 'tHoff auch bei festen Körpern, den Doppelsalzen, solche Dissociationserscheinungen gefunden hat, die von einer bestimmten Umwandlungstemperatur sowohl als auch davon abhängig sind, ob die Salze sich in festem oder gelöstem Zustand befinden.

---