

84. Oscar Piloty: Ueber aliphatische Nitrosoverbindungen.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 3. März.)

Vor kurzer Zeit habe ich in diesen Berichten (30, S. 3161) mitgetheilt, dass Dioxyacetoxim durch Brom unter Entbindung von Stickoxydul und Bromwasserstoff und vorübergehender Blaufärbung in das Dioxyaceton selbst verwandelt wird. Als ich nun diese Reaction auf Oxime vom Typus des Acetoxims übertragen wollte, stellte sich heraus, dass hier die Einwirkung des Broms bei einem Zwischenstadium Halt macht und dass sich die entstehenden Producte sehr wohl isoliren lassen.

Durch das Formelbild:



lässt sich die zwischen Acetoxim und Brom stattfindende Wechselwirkung veranschaulichen, wenn man festhält, dass durch dies Schema nur angegeben werden soll, bei welchem Endstadium der Umwandlung das Acetoxim anlangt.

Man kann wohl annehmen, dass beim Dioxyacetoxim die Reaction ebenso verläuft, zumal auch dort sich ähnliche Erscheinungen (Blaufärbung) einstellen, dass aber in diesem Falle das Zwischenglied durch die Einwirkung des Wassers sofort unter Bildung von Keton, Stickoxydul und Bromwasserstoff zerfällt. Es findet somit jene so eigenthümliche Reaction durch die Auffindung des Zwischengliedes beim Acetoxim ihre befriedigende Erklärung.

Nicht dies allein jedoch war es, das mich an der genannten Umwandlung des Acetoxims durch Brom festhielt; vielmehr sind es die ausserordentlich merkwürdigen Eigenschaften der entstehenden Verbindung, sowie ihre nahe Beziehung zu den Pseudonitrolen, die mir der Beachtung werth erschienen.

Die Constitution der letzteren ist noch eine Streitfrage. Der Entdecker derselben, V. Meyer¹⁾, betrachtete die Pseudonitrole zuerst als echte Nitrosoverbindungen. Als R. Scholl²⁾ aber dieselben bei der Einwirkung von Stickstoffperoxyd auf entsprechende Ketoxime erhielt, glaubte V. Meyer³⁾ die Möglichkeit in's Auge fassen zu müssen, dass die genannten Verbindungen vielleicht als Salpetersäureester der Oxime aufzufassen seien. So wenig wahrscheinlich diese letztere Anschauung auch ist, so konnte doch bisher eine experimentelle Entscheidung darüber nicht herbeigeführt werden. Ich glaube dies durch folgende Betrachtung thun zu können.

¹⁾ Ann. d. Chem. 175, 120.

²⁾ Diese Berichte 21, 508.

³⁾ Vergl. Lehrbuch von V. Meyer und P. Jacobson.

Es sind zwei isomere Acetoximabkömmlinge mit dem Complex $= C(NO)Br$, denkbar; der eine wäre der Unterbromigsäureester des Acetoxims, $(CH_3)_2 C : NOBr$, der andere wäre Bromnitrosopropan, $(CH_3)_2 C < \overset{NO}{Br}$. Wenn beide Verbindungen neben einander beständen würden, und es würde das Bromnitrosopropan verwandte Eigenschaften besitzen, wie die Pseudonitrole, so müsste darin ein Beweis erblickt werden, dass die letzteren ebenfalls Nitrosokörper sind.

Den Unterbromigsäureester habe ich bisher noch nicht erhalten, jedoch Möhlau und Hoffmann¹⁾ haben durch Einwirkung von unterchloriger Säure auf Acetoxim den Unterchlorigsäureester dargestellt und daneben das Auftreten eines blauen Oeles beobachtet, das sie jedoch nicht isoliren konnten. Dieser Ester ist eine farblose Flüssigkeit von angenehmem Geruch und zeigt nicht die mindeste Ähnlichkeit mit den Pseudonitrolen. Man kann annehmen, dass der Unterbromigsäureester ebenfalls beständig ist und ähnliche Eigenschaften wie das Chlorderivat besitzt.

Ich habe nun das Bromnitrosopropan gewonnen und die Eigenschaften desselben — die blaue Farbe, die Flüchtigkeit, der stechende Geruch — stimmen mit denjenigen des entsprechenden Propylpseudonitrols so vollkommen überein, dass kaum mehr ein Zweifel darüber bestehen kann, dass die erste Ansicht V. Meyer's, die Pseudonitrole seien echte Nitrosoverbindungen, die richtige ist.

Schon v. Baeyer²⁾ hat übrigens darauf aufmerksam gemacht, dass die Auffassung der Pseudonitrole als wahre Nitrosoverbindungen als bewiesen angesehen werden müsse, wenn es gelingen sollte, jenes von Möhlau und Hoffmann beobachtete blaue Oel zu isoliren und als Isomeres des Unterchlorigsäureesters zu erkennen. Es fehlte jedoch damals die Kenntniss der Natur jener blauen Verbindung.

Es soll nicht unerwähnt bleiben, dass schon R. Scholl³⁾ die Beobachtung gemacht hat, dass Brom mit Acetoxim ein blaufarbiges Oel liefert. Er hat dasselbe nicht isoliren können und die Blaufärbung für unwesentlich gehalten. Er war der Ansicht, dass sich hauptsächlich Unterbromigsäureester des Acetoxims bildete, und vielleicht ist diese Voraussetzung auch richtig bei den von ihm eingehaltenen Versuchsbedingungen. Dass die beobachtete Blaufärbung jedoch, wie R. Scholl vermuthete, von in geringer Menge gebildetem Pseudonitrol herrühre, ist, wie die nachstehenden Experimente beweisen werden, nicht richtig.

¹⁾ Diese Berichte 20, 1505.

²⁾ Diese Berichte 28, 650.

³⁾ Diese Berichte 21, 507.

Brom-2-nitroso-2-propan.

50 g Acetoxim wurden in 500 ccm Wasser gelöst und dazu 60 g Pyridin gegeben. In die klare, auf 0° abgekühlte Lösung wurden in kleinen Portionen 100 g Brom unter tüchtigem Schütteln eingetragen. Sehr rasch und unter geringer Erwärmung wird das Brom aufgenommen. Wo das Brom in die Flüssigkeit fließt, bildet sich ein gelbes Oel und die Lösung nimmt eine tiefgrüne Farbe an. Ist die letztere in reines Blau umgeschlagen, so muss von Neuem Brom zugesetzt werden. Es scheidet sich allmählich ein schweres, tiefblaues Oel ab, indem zugleich dem Gefäss ein äusserst stechender Geruch entsteigt. Das Ende der Reaction wird daran erkannt, dass sich auf erneuten Zusatz von Brom moosgrüne Krystalle abscheiden, die nur ganz träge wieder verschwinden, und dass sich etwas Gas entwickelt. Es hat sich dann am Boden des Gefässes eine beträchtliche Menge eines tief dunkelblauen Oeles von der Farbe der alkalischen Kupferlösung abgeschieden, die überstehende Flüssigkeit ist ebenfalls dunkelblau gefärbt. Im Scheidetrichter wird das Oel abgehoben, zweimal mit Wasser gewaschen und durch ein trocknes Filter filtrirt. Beim Versuch, dasselbe mit entwässertem Kupfersulfat zu trocknen, zersetzte sich das Oel äusserst heftig. Es wird deshalb gleich im Vacuum aus einem auf 30° erwärmten Wasserbad in eine mit einer Kältemischung gekühlte Vorlage destillirt. Etwas Wasser, sowie eine Spur einer leicht flüchtigen und einer etwas schwerer flüchtigen festen Substanz sind die steten Begleiter des mehrmals destillirten Oeles. Die Ausbeute beträgt ca. 40 g. Bei der Destillation hinterbleibt eine sehr geringe Menge einer farblosen höher siedenden Flüssigkeit, gemischt mit einigen farblosen Krystallen. Ich konnte jedoch bisher von diesen Substanzen nicht genügende Mengen sammeln, um sie der Untersuchung zu unterwerfen.

Die ganze Operation nimmt einschliesslich der Reinigung bei obigen Mengenverhältnissen kaum mehr als eine Stunde in Anspruch, und es dürfte das Bromnitrosopropan wohl der bisher am leichtesten zugängliche Vertreter der Klasse der wahren Nitrosoverbindungen sein, da man sich auch das Ausgangsmaterial in sehr kurzer Zeit verschaffen kann.

Das Bromnitrosopropan ist eine leicht bewegliche Flüssigkeit von ultramarinblauer Farbe und unbeschreiblich stechendem, unangenehmem Geruch, etwa wie die Gerüche von Brom und Acrolein zusammen. In einer Aether-Kohlensäure-Mischung erstarrt sie zu einer blauen, blättrigen Masse, die schon bei sehr niedriger Temperatur wieder schmilzt. Der Siedepunkt liegt unter gewöhnlichem Druck bei ca. 83°, doch erfolgt bei dieser Temperatur schon merkliche Zersetzung. Unter 161 mm siedet das Oel bei 41.5°, unter 74 mm bei 29° und unter 26 mm bei 12.5°.

Die Dämpfe des Nitrosokörpers sind farblos und greifen die Schleimhäute der Nase und der Augen auf's Heftigste an und verursachen einen dumpfen Kopfschmerz.

Der Unterchlorigsäureester des Acetoxims siedet bei 134°, der Unterbromigsäureester wird eher höher als niedriger siedend, sodass der niedrige Siedepunkt und die hervorstechenden Eigenschaften keinen Zweifel darüber lassen, dass eine von jenem Ester total verschiedene Substanz vorliegt.

Die Analyse des Körpers bot wegen der ausserordentlichen Flüchtigkeit und der Leichtigkeit, mit welcher eine äusserst stürmische Zersetzung eintritt, einige Schwierigkeit. Nur durch sehr häufiges Fractioniren ist der auf die angegebene Weise dargestellte Körper absolut rein zu erhalten, und ich habe mich deshalb vorläufig, im Hinblick auf die sehr charakteristischen Eigenschaften der Substanz, mit den Zahlen begnügt, welche immerhin beweisen, dass dem Körper die Zusammensetzung C_3H_6NOBr zukommt.

0.1981 g Sbst.: 0.1677 g CO_2 , 0.0708 g H_2O .

0.1389 g Sbst. (17°, 773 mm): 10.5 ccm N.

0.2587 g Sbst.: 0.3229 g AgBr.

C_3H_6NOBr . Ber. C 23.68, H 3.95, N 9.21, Br 52.63.
Gef. » 23.07, » 3.99, » 8.92, » 53.11.

Eine Molekulargewichtsbestimmung durch Gefrierpunktserniedrigung in Benzol ergab 149 anstatt 152.

In Aether, Alkohol, Benzol etc. ist das Oel leicht löslich, unlöslich dagegen in Wasser.

Lässt man die Verbindung stehen, so tritt nach wenigen Stunden unter sich steigender Erwärmung Grünfärbung ein, und bald vollendet sich die Zersetzung in spontaner heftiger Weise. Kühlt man dagegen mit Eis, so tritt die Zersetzung zwar auch ein, jedoch in viel milderer Form. Die Flüssigkeit entfärbt sich völlig und theilt sich in zwei Schichten. Die untere ist in Aether löslich und verbreitet einen ausserordentlich zu Thränen reizenden Dampf; die obere ist in Aether unlöslich und erstarrt bald zu grossen Krystallen, welche höchstwahrscheinlich bromwasserstoffsäures Acetoxim sind; denn sie geben mit Silbernitrat eine Fällung von Bromsilber und ihre Lösung, kurze Zeit mit Säuren gekocht, riecht nach Aceton und reducirt Fehling'sche Lösung in der Kälte.

Mit alkoholischem Ammoniak tritt bald eine stürmische Reaction ein, und auch hierbei wird ein grosser Theil der Verbindung in Acetoxim verwandelt.

Wie schon oben erwähnt, ist die bei der Darstellung der Nitrosoverbindung bleibende Lösung tief blau gefärbt, obwohl Bromnitroso-

propan in Wasser und selbst in verdünnter Pyridinlösung kaum löslich ist. Trotz der grossen Flüchtigkeit des Körpers und seiner Leichtlöslichkeit in Aether konnte er weder durch dieses Lösungsmittel, noch durch Eindampfen im Vacuum der blaugefärbten Flüssigkeit entzogen werden. Dieser Umstand sowie eine Reihe anderer Erscheinungen deuten darauf hin, dass sich das Pyridin an der Reaction in der einen oder anderen Weise betheiligt.

Ich behalte mir vor, über diese Dinge sowie über die Umsetzungen dieser reactionsfähigen Substanz mit anderen Körpern an anderer Stelle ausführlicher zu berichten. Ich bemerke nur, dass die Reaction zwischen Brom und Oximen eine ziemlich weit verbreitete Anwendbarkeit zu haben scheint; denn sowohl die Homologen und Analogen des Acetons als auch andere Oxime, z. B. Aethylnitrosäure, liefern bei der gleichen Behandlung blaue Oele von denselben Eigenschaften, wie sie das Bromnitrosopropan besitzt.

Ich richte deshalb an die Fachgenossen die Bitte, mir das Studium dieser Reaction eine kurze Zeit zu überlassen.

Bei dieser Gelegenheit möchte ich mir eine vorläufige Mittheilung erlauben über eine Beobachtung, welche ich in der allerletzten Zeit, betreffend die Molekulargrössen der festen Nitrosoverbindungen, gemacht habe. Die letzteren lösen sich in Eisessig und Benzol von gewöhnlicher Temperatur zwar mit blauer Farbe, beim Lösen unter guter Kühlung aber bleibt die klare Flüssigkeit einige Minuten farblos. Ich habe diese Erscheinung mit dem Beckmann'schen Apparat zur Bestimmung der Gefrierpunktserniedrigung geprüft und fand dabei Folgendes.

Die Verbindung $(\text{CH}_2 \cdot \text{OCOCH}_3)_3\text{C} \cdot \text{NO}$ wurde in nahe bis zum Gefrierpunkt abgekühltem Benzol aufgelöst. (Lösung fast farblos.) Bei mehreren sofort angestellten, sich schnell folgenden Beobachtungen zeigte sich eine ziemlich constant bleibende Depression von 0.085° . Nach kurzem gelindem Erwärmen der Lösung war die Depression auf 0.155° gestiegen und blieb dann bei dieser Grösse stehen.

Ferner gaben 0.1171 g des in der folgenden Mittheilung beschriebenen Nitrosooctans, $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{NO}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)_2$, in 18.87 g kaltem Benzol gelöst (fast farblos) bei sofortiger Beobachtung eine Depression von 0.125° , die sich nur sehr langsam änderte. Nach kurzem gelindem Erwärmen stieg die Depression sofort auf 0.217° . Der ersten Grösse entspricht das Molekulargewicht 248, der letzteren das Molekulargewicht 143 (Theorie für die monomolekulare Verbindung 143).

Daraus muss man den Schluss ziehen, dass diese Verbindungen im festen Zustand bimolekular sind und dass der Uebergang aus dem festen weissen in den flüssigen blauen bei Temperaturerhöhungen von

einer Dissociationserscheinung begleitet ist, wie ich dies kürzlich (Diese Berichte 31, 220) vermuthungsweise ausgesprochen habe.

Diese Frage werde ich an weiteren Beispielen dieser Körperklasse noch näher studiren und die Resultate der Untersuchung später an anderer Stelle mittheilen.

85. O. Piloty und O. Ruff: Ueber ein Nitrosooctan.

[Aus dem 1. Berliner Universitätslaboratorium.]

(Eingegangen am 3. März.)

Nach den Erfahrungen, die wir bei unseren Versuchen, zu wahren Nitrosoverbindungen zu gelangen, gemacht hatten, war es sehr wahrscheinlich, dass es nicht schwierig sein würde, einfache nitroso-substituirte Kohlenwasserstoffe der Fettreihe zu erhalten, wenn man von tertiären Nitrokohlenwasserstoffen ausging. In der That führte der erste in dieser Richtung unternommene Versuch in befriedigender Weise zum Ziel.

Wir wählten als Ausgangspunkt das Diisobutyl, das wir nach den Angaben von Würtz (Ann. d. Chem. 96, 365) darstellten, nur mit dem Unterschied, dass wir uns zu dessen Bereitung statt des Isobutyljodids des weit billigeren Chlorids bedienten.

Der Kohlenwasserstoff wurde nach der Vorschrift von Konowalow (diese Berichte 28, 1852) nitritirt und so das Nitroproduct von der Formel $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{NO}_2) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)_2$, das von Konowalow bereits beschrieben ist, erhalten. Die Anwendung der schon früher von uns zu ähnlichem Zwecke benutzten Methode (diese Berichte 31, 221) führte weiterhin glatt zu der Nitrosoverbindung $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{NO}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)_2$.

Wir möchten nicht zögern, diesen ersten bekannten, einfachen Nitrosokohlenwasserstoff der Fettreihe schon heute kurz zu beschreiben und behalten uns eine ausführlichere Schilderung an anderer Stelle vor.

Dimethyl-2.5-nitroso-2-hexan.

5 g Nitroverbindung wurden in 50 ccm Aether gelöst und mit aus 10 g Aluminium bereitetem Amalgam und 5 ccm Wasser in der l. c. angegebenen Weise reducirt. Die ätherische Lösung wurde alsdann mit dem darin suspendirten Aluminiumhydroxydschlamm vom unveränderten Amalgam abgegossen, mit überschüssiger verdünnter Schwefelsäure durchgeschüttelt und der Aether verdampft. Die saure Lösung des entstandenen Hydroxylaminderivates, welche Fehling'sche Lösung stark reducirt, wurde klar filtrirt und so von dem grössten