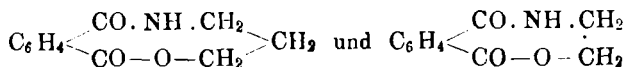


424. S. Gabriel: Ueber Nitrosoderivate einiger sauerstoffhaltiger Imidokörper.

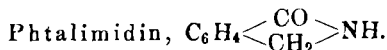
[Aus dem I. Berliner Universitätslaboratorium.]

(Vorgetragen in der Sitzung am 22. Mai 1905; eingegangen am 23. Juni 1905.)

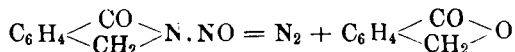
Die in der vorangehenden Abhandlung beschriebenen cyclischen Iminbasen



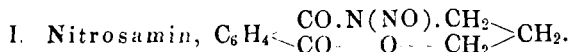
besitzen ihrem Bau nach eine gewisse Aehnlichkeit mit Graebe's



Da nun Letzteres sehr leicht in ein Nitrosamin übergeht und dies durch Alkali gemäss der Gleichung:



zerfällt, schien es angezeigt, auch die neuen Iminbasen zu nitrosiren und das Verhalten der Producte zu prüfen.



Zur Gewinnung dieser Verbindung braucht man sich die freie Iminbase nicht erst herzustellen, kann vielmehr verfahren, wie bereits in der vorangehenden Abhandlung bei der Darstellung des Nitrosamins (S. 2394) beschrieben worden ist. Das Rohproduct (21 g aus 30 g Brompropylphthalimid) ergibt, aus 160 ccm siedendem Alkohol schnell umkrystallisirt, ca. 14 g hellgelbe, gypsähnliche oder auch rhombendodekaëderähnliche Krystalle, die bei 123° unter Blasenwerfen schmelzen.

0.1613 g Subst.: 0.3374 g CO₂, 0.0618 g H₂O.

C₁₁H₁₀N₂O₄ Ber. C 57.03, H 4.26.

Gef. » 56.41, » 4.27.

Der Körper löst sich in heissem Benzol, Essigester und Alkohol. Er giebt die Liebermann'sche Reaction und wird, wie bereits angeführt, beim Erwärmen mit Salzsäure unter Abspaltung von salpetriger Säure wieder in die Iminbase zurückverwandelt. Die gleiche Aufspaltung erfährt er allmählich beim Kochen mit Alkohol, so dass man schliesslich beim Verdunsten der obigen alkoholischen Mutterlauge Aminopropylphtalestersäure, NH₂.C₃H₆.O.CO.C₆H₄.CO₂H + aq (Schmp. 168—169°), erhält.

Analog dem Nitrosophthalimidin entwickelt der Körper beim Erwärmen mit Alkalilauge Gas, indem er sich klar auflöst.

Um die Menge des Gases zu bestimmen, brachte ich ein abgewogenes Quantum des Körpers mit etwas Wasser in einem Fractionirkolben (ca. 30 ccm fassend), dessen Ableitungsrohr mit einem Schiff'schen Azotometer in Verbindung stand, und der mit einem doppelt durchbohrten Pfropfen geschlossen war: durch die eine Bohrung war ein Rohr nahe bis an den Wasserspiegel geführt, das sich an einen Kohlensäureentwickler schloss; in der anderen Bohrung stak ein mit verdünnter Kalilauge gefüllter Tropftrichter. Nachdem die Luft aus dem Apparat durch Kohlensäure verdrängt war, liess man Kalilauge einfließen, erwärmte den Kolben, fing das Gas auf und trieb den Rest durch Kohlensäure über.

0.2579 g Sbst.: 25 ccm Gas (18°, 773 mm); — 0.3263 g Sbst.: 32.3 Gas (18.5°, 759 mm).

$C_{11}H_{10}N_2O_4$. Ber. N 11.97. Gef. N 11.44, 11.44.

Das entwickelte Gas ist als Stickstoff in Rechnung gesetzt und bestand thatsächlich nur aus diesem Element, da es sein Volumen weder über Kaliumpyrogallat noch nach Zumischen von Luft beim Durchgang durch eine glühende Platincapillare änderte.

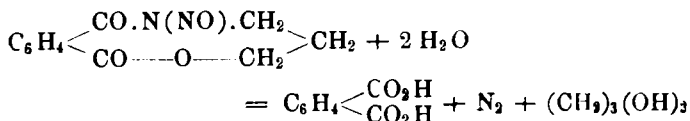
Zur Gewinnung der übrigen Zersetzungsproducte wurden 6 g Nitrosamin mit ca. 110 g $\frac{1}{2}$ -n. Kali auf dem Wasserbade in Lösung gebracht, die klare Flüssigkeit im Vacuum bei 50° völlig abgedampft und die verbliebene etwas zähe Salzkruste mit kochendem Alkohol ausgezogen; das Ungelöste erwies sich als Kaliumphthalat; die Lösung gab beim Verdunsten einen Syrup, aus dem sich durch Destilliren etwa 1 g eines farblosen, mit Wasser mischbaren Oels vom Sdp. ca. 213° isoliren liess. In ihm lag offenbar Trimethylenglykol (Sdp. 210° nach Henry) vor. Zur besseren Charakteristik wurde es in das Benzoat verwandelt, indem man es mit dem doppelten Volumen Benzoylchlorid wenige Minuten lang aufkochte und nach dem Erkalten mit überschüssiger Sodalösung zur Entfernung des unveränderten Chlorids schüttelte, wobei das Oel krystallinisch erstarrte. Das auf Thon getrocknete Product schoss aus Petroläther beim Abkühlen in derben, kurzen Prismen oder Nadeln vom Schmp. 57.5° an, welche sich als Trimethylenbenzoat, $(C_6H_5.CO_2)_2(CH_2)_3$, erwiesen.

0.1710 g Sbst.: 0.0909 g H_2O , 0.4500 CO_2 .

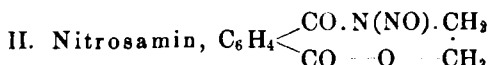
$C_{14}H_{16}O_4$. Ber. C 71.83, H 5.64.
Gef. » 71.76, » 5.91.

Reboul (Ann. Chem. Phys. [5] 14, 500) giebt 53° als Schmelzpunkt an.

Hiernach ist also erwiesen, dass das Nitrosamin gemäss der Gleichung:



in Phtalsäure, Stickstoff und Trimethylenglykol zerfällt.



kann analog dem unter I beschriebenen dargestellt werden und zwar entweder aus der Iminobase oder direct aus dem Bromäthylphtalimid: zu dem Ende löst man 5 g des letzteren mit 3 g Kali und 10 ccm Wasser durch Erhitzen auf dem Wasserbade auf, kühlt dann ab, setzt darauf die dem Kali äquivalente Menge 10-procentiger Salzsäure und schliesslich ca. 1.7 g Kaliumnitrit hinzu, worauf eine schnell krystallinisch erstarrende Emulsion ausfällt. Sie schießt aus heissem Alkohol in schwach gelblichen Platten an, zeigt die Liebermannsche Reaction und schmilzt bei 137° unter allmählicher Gasentwicklung.

0.1710 g Sbst.: 0.3454 g CO_2 , 0.0574 g H_2O . — 0.1806 g Sbst.: 19.6 ccm N (19° , 772 mm).

$\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_4$. Ber. C 54.55, H 3.63, N 12.73.

Gef. » 55.08, » 3.73, » 12.74.

Die Nitroverbindung wird beim Erwärmen mit starkem Alkali unter lebhafter Gasentwicklung und Gelbfärbung zersetzt, wobei sich ein Geruch nach Aldehyd bemerkbar macht.

Wendet man dagegen verdünnte Lauge an, so löst sie sich ohne Färbung unter Schäumen auf. Um das entwickelte Gasquantum zu bestimmen, bediente ich mich des oben beschriebenen Apparates. Es ergaben:

I. 0.3902 g Sbst.: 79.2 ccm Gas (18° , 775 mm).

Unter der Annahme, dass der gesammte Stickstoff entweicht, wird

auf 1 g-Mol. (220) berechnet 22.4 L (0° , 760 mm);

dagegen sind gefunden 42.1 » (» »).

Das gefundene Gasvolumen ist also nahezu doppelt so gross als berechnet, kann demnach nicht aus reinem Stickstoff bestehen. In der That erwies es sich als brennbar mit leuchtender Flamme, gab in ammoniakalische Cupro- resp. Silber-Lösung geleitet einen blutrothen resp. stark explosiven weissen Niederschlag, enthielt also Acetylen. Das Volumen des Letzteren ist nicht ganz so gross wie das des Stick-

stoffs, was aus folgender ohne besondere Sorgfalt ausgeführten Analyse zu ersehen ist:

26.6 ccm des im Nitrometer aufgefangenen Gases hinterliessen nach dem Absorbiren des Acetylens 15 ccm N.

Demnach haben obige

I. 0.3902 g Sbst. ergeben bei 18°, 775 mm: 44,7 N und 34.2 C₂H₂.

Ferner ergaben

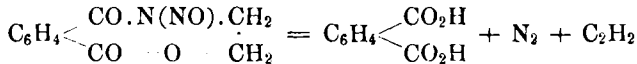
II. 0.1922 Sbst.: bei 20°, 759 mm: 21.9 N und 17.9 C₂H₂.

III. 0.2123 g Sbst.: bei 20.5°, 760 mm: 23,8 N und 19.0 C₂H₂.

Der gefundene Stickstoff wurde wie oben auf seine Reinheit geprüft; er repräsentirte den gesamten Betrag des Nitrosamins:

C₁₀H₈N₂O₄. Ber. 12.73. Gef. I. 13.55. II. 13.08. III. 12.86 N.

Hiernach zerfällt also die Nitrosoverbindung unter dem Einfluss des Alkalis nach der Gleichung

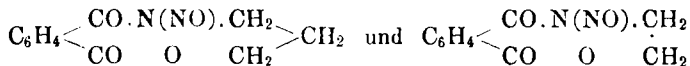


in Stickstoff, Acetylen und Phtalsäure; letztere ist im Kolbeninhalt leicht nachzuweisen. Der Fehlbetrag an Acetylen, dessen Volumen gleich dem des Stickstoffs sein sollte, ist auf die grössere Wasserlöslichkeit zurückzuführen.

Die beiden Gase sind voraussichtlich erst secundäre Zerzeugungsproducte: als primäres könnte man Nitrosaminoäthanol, NO.NH.CH₂.CH₂.OH, oder Diazoäthanol, N₂:CH.CH₂.OH vermuthen. Die Reaction soll deshalb noch genauer untersucht werden.

Hier sei nur noch bemerkt, dass der Nitrosokörper mit alkoholischem Kali übergossen äusserst heftig unter Gelbfärbung und Selbsterhitzung reagirt, dass er bei 0° in alkoholischem Kali sich zunächst löst, um bald darauf Gas zu entwickeln, und dass er bei 0° in Holzgeist mit Natriummethylat sofort und mit Ammoniak allmählich aufschäumt.

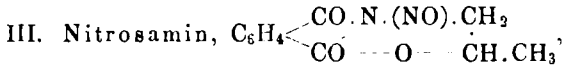
Zwischen den beiden Nitrosaminen



besteht demnach im Verhalten gegen Alkali der Unterschied, dass aus der Trimethylenverbindung Stickstoff und die Trimethylenkette als Trimethylenglycol abgespalten wird, während die Aethylenbase neben Stickstoff statt des zu erwartenden Aethylenglykols Acetylen liefert.

Es war deshalb die Frage, ob diese Verschiedenheit des Zerfalls damit im Zusammenhang stände, dass im ersten Fall Stickstoff resp. Sauerstoff an den Enden einer 3-gliedrigen Kohlenstoffkette, im zweiten Fall an benachbarten Kohlenstoffatomen stehen.

Für die Entscheidung dieser Frage eigneten sich Versuche mit dem β -Brompropylphthalimid, $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{l} CO \\ CO \end{array} \right\rangle N \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CH_3$, aus welchem bei analoger Behandlung ein



hervorgehen müsste.

Ich habe diesen Körper, ohne Rücksicht auf die übrigen Zwischenproducte, deren Natur nach der vorangehenden Abhandlung leicht zu erschliessen ist, wie folgt dargestellt.

10 g β -Brompropylphthalimid¹⁾ werden mit 20 ccm 4-n Kali in der Kälte geschüttelt, bis (nach ca. 1½ Stunden) Lösung eingetreten ist. Nun säuert man mit verdünnter Salzsäure an und fügt etwa 3.5 g Kaliumnitrit allmählich hinzu, worauf sich etwa 5.5 g Nitrosamin als schwach gelbliches, bald krystallinisch erstarrendes Gerinnsel abscheiden. Aus heissem Alkohol schießt es in derben vierkantigen Säulen resp. rhombischen Platten vom Schmp. 147° bis 148° an.

0.1905 g Stbst.: 0.0778 g H₂O, 0.3961 g CO₂.

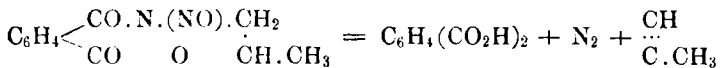
C₁₁H₁₀N₂O₄. Ber. C 57.03, H 4.26.

Gef. » 56.70. » 4.54.

Mit verdünnter Natronlauge löst sich die Substanz gleich den beiden anderen Nitrosaminen unter Gasentwicklung, und zwar ergaben unter Benutzung des früher beschriebenen Apparats

I. 0.2596 g Stbst.: 53.8 ccm Gas (17.5°, 763 mm).

Unter Annahme, dass die Substanz gemäss der Gleichung



in Phtalsäure, Stickstoff und Allylen zerfallen ist, wurde auf Allylen geprüft.

In der That brennt das Gas mit russender Flamme, giebt mit ammoniakalischer Cuprolösung einen gelblich-grünen Niederschlag, mit Silbernitrat eine gelbe, dann weiss werdende, nach dem Trocknen verpuffende und mit Sublimat eine weisse Fällung, zeigt also die Reactionen des Allylens.

Bei einer Bestimmung des Allylens hinterliessen 35.2 ccm obigen Gases 19.6 ccm N.

Demnach sind entstanden aus obigen:

I. 0.2596 g Stbst.: (bei 17.5°, 763 mm): 29.96 ccm N und 23.84 ccm C₃H₄.

Ferner gaben:

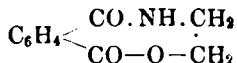
¹⁾ O. Seitz, diese Berichte 24, 2627 [1891].

II. 0.2733 g Sbst.: (bei 18.5°, 767 mm): 27.5 ccm N und 26.3 ccm C₂H₄.
Der Stickstoff stimmt besonders bei der zweiten, sorgfältigeren Analyse genau auf die berechnete Menge:

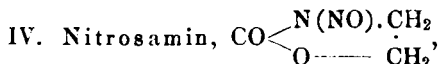
C₁₁H₁₀N₂O₄. Ber. 11.97. Gef. I. 13.47. II. 11.75 N.

Aus diesen Versuchen geht also hervor, dass das Nitrosamin, welches sich von der Propylen-Iminobase C₆H₄ $\begin{matrix} \text{CO.NH.CH}_2 \\ \text{CO-O-CH.CH}_3 \end{matrix}$ (nicht isolirt) ableitet, im Verhalten gegen Alkali der Aethylen-, nicht der isomeren Trimethylen-Base ähnelt, dass also anscheinend die Fähigkeit, Kohlenwasserstoffe der Acetylenreihe abzuspalten, davon abhängt, dass Iminogruppe sowie Sauerstoff an zwei benachbarten Kohlenstoffatomen haften.

Um die Richtigkeit dieser Annahme an einem möglichst einfachen Derivat zu prüfen, welches in seinem Bau der Aethyleniminobase



ähnelt, habe ich versucht, das seit langem bekannte Anhydrid der Oxäthylcarbaminsäure, CO $\begin{matrix} \text{NH.CH}_2 \\ \text{O-CH}_2 \end{matrix}$, in das



zu verwandeln.

Zur Darstellung des Anhydrids empfiehlt es sich, den durch völliges Eindampfen von Bromäthylaminbromhydratlösung und Natriumbicarbonat gewonnenen Rückstand ¹⁾ im Soxhlet-Apparat mit Benzol auszuziehen, das alsdann beim Erkalten etwa 50 pCt. der Theorie in langen farblosen Nadeln liefert.

Zur Nitrosirung löst man 2 g Anhydrid in 12.5 ccm 2-n. Salzsäure bei 0° auf, fügt dann unter Eiskühlung allmählich 2 g Kaliumnitrit unter Umschütteln hinzu und lässt das Ganze etwa 1 Stunde in Eis stehen; der entstandene, schwach gelbliche Krystallbrei wird abgesogen, mit wenig Eiswasser gedeckt und auf Thon getrocknet. Die Substanz löst sich sehr leicht mit gelber Farbe in Alkohol, Essigester und Benzol, ziemlich leicht in Wasser, wenig in Petroläther. Zur Analyse wurde sie aus lauwarmem Essigester auf Zusatz von Petroläther in langen seidenglänzenden Nadeln vom Schmp. 53° erhalten.

Dieselbe Verbindung wird auch gewonnen, wenn man das Oxäthylcarbaminsäureanhydrid C₃H₅NO₂ in Aether aufschlämmt, Salpetrigsäure durchleitet und das Ganze eine Stunde stehen lässt, wonach klare Lösung

¹⁾ S. Gabriel u. G. Eschenbach: Diese Berichte 30, 2494 [1897].

eintritt; nach Verdunsten derselben verbleibt ein dickes Oel, das beim Verreiben mit etwas Wasser zu Krystallen vom Schmp. 53° erstarrt.

Die Analysen:

0.1726 g Sbst.: 0.0583 g CO₂, 0.1987 g H₂O. — 0.1524 g Sbst.: 31.1 cem. N (17.5°, 762 mm).

C₃H₄N₂O₃. Ber. C 31.03, H 3.45, N 24.14.

Gef. » 31.41, » 3.75, » 23.80.

lassen keinen Zweifel, dass ein Nitrosamin von der erwarteten Zusammensetzung vorliegt.

Die Substanz ist ziemlich instabil; an der Luft und selbst im Exsiccator zersetzt sie sich oft freiwillig nach mehreren Tagen unter Hinterlassung einer zähen, harzigen oder schwammigen Masse. Man darf sie nicht in geschlossenen Gefässen aufbewahren, weil der Zerfall ohne ersichtliche Veranlassung plötzlich unter starker Gasentwicklung erfolgt. Außerordentlich empfindlich ist sie gegen Alkali: mit einem Tropfen 33-procentiger Kalilauge in Berührung gebracht, zischt sie auf und fängt dann Feuer.

In verdünntem Alkali dagegen löst sie sich ohne Färbung unter Schäumen klar auf.

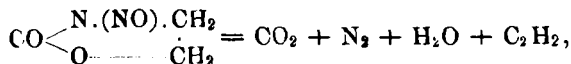
Das im letzteren Falle entwickelte Gas wurde wie früher untersucht: Es enthielt, wie erwartet, Acetylen neben Stickstoff und zwar wurde erhalten aus

Substanz	: Gas	=	C ₂ H ₂	N ₂
I. 0.1426	38.6 cem	[17.5°, 762 mm]	11.72 cem	26.88
II. 0.1498	39.6 »	[18°, 766 »]	9.6 »	30.0
III. 0.1549	38.5 »	[20.5°, 762 »]	8.5 »	30.0
IV. 0.1586	40.8 »	[20°, 761 »]	7.7 »	33.1,

an Stickstoff also:

Ber. für C₃H₄N₂O₃ 24.14. Gef. I. 21.98, II. 23.43, III. 22.26, IV. 24.14.

Die Zahlen unter C₂H₂ und N₂ lassen erkennen, dass die entwickelten Acetylen volumina nur etwa 1/3—1/4 des Stickstoffs betragen, dass sich also neben dem Zerfall

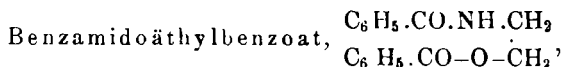


offenbar noch andere Vorgänge abspielen, bei denen allerdings ebenfalls der gesammte Stickstoff elementar abgeschieden wird.

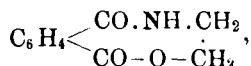
Die Verhältnisse sollen noch eingehender studirt werden.

V. Sonstige Versuche.

Auf der Suche nach sonstigen Iminokörpern, welche im Stande wären, Nitrosamine von ähnlicher Zersetzlichkeit zu ergeben, wie sie zuvor geschildert worden ist, habe ich das



dargestellt, welches in seinem Bau mit der Iminobase



grosse Aehnlichkeit zeigt, nur dass es statt der ringschliessenden *o*-Phenylengruppe zwei Phenylgruppen enthält.

Zur Gewinnung der Substanz braucht man die durch Aufkochen von Bromäthylbenzamid, $\text{Br} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, mit Wasser erhaltliche Lösung des bromwasserstoffsäuren Amidoäthylbenzoats¹⁾ $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_4 \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{HBr}$ nur mit Alkali und Benzoylchlorid tüchtig durchzuschütteln; es bildet sich eine Emulsion, die schnell krystallinisch erstarrt. Das Product wird sehr leicht von Alkohol und Essigester, sehr schwer von Petroläther, mässig von Benzol gelöst und schießt aus wenig Aether in flachen Nadeln vom Schmp. $88-89^\circ$ an.

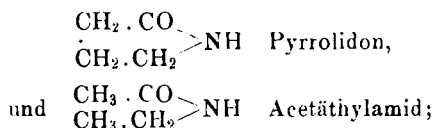
0.1588 g Sbst.: 0.4153 g CO_2 , 0.0821 g H_2O .

$\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{NO}_3$. Ber. C 71.37, H 5.58.

Gef. » 71.01, » 5.74.

Die Versuche, dies Benzamidoäthylbenzoat in benzolischer Lösung mit Salpetrigsäure zu nitrosiren schlugen fehl; der Misserfolg ist wohl darauf zurückzuführen, dass dieser Verbindung im Gegensatz zu dem cyclischen Iminen basischer Charakter völlig fehlt.

Dass die cyclische Structur den basischen Charakter einer Iminoverbindung wesentlich zu steigern vermag, zeigt auch ein Vergleich zwischen



nur von ersterem sind wohl charakterisirte Salze bekannt.

Da die Nitrosoverbindung des Pyrrolidons, $\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_2$, übrigens noch unbekannt war, habe ich sie hergestellt und zwar in der Weise, dass ich 0.9 g Pyrrolidon in 5 ccm 2-*n* Salzsäure bei 0° allmählich mit 0.9 g festem Kaliumnitrit versetzte und die gelbe Lösung nach halbstündigem Stehen in Eis ausätherte; das Extract hinterliess beim Verdunsten ein citronengelbes Oel, das sich in Wasser mässig löste und selbst in Kochsalzgemisch nicht erstarrte. Erst bei -100° wurde es anscheinend krystallinisch, verflüssigte sich aber

¹⁾ S. Gabriel und Ph. Heymann, diese Berichte 23, 2497 [1890].

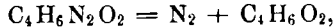
schnell, als es aus dem Kältebade herausgenommen wurde. Die Substanz kann nur im Vacuum ohne Zersetzung destillirt werden.

Da die verfügbare Menge gering war, wurde von einer Analyse abgesehen und nur die Zerlegung der Substanz, wie früher beschrieben, mit Natronlauge vorgenommen; es ergaben:

0.1286 g Stbst.: 21.6 ccm N (19.5°, 760 mm). — 0.2378 g Stbst.: 42.1 ccm N (16°, 758.5 ccm).

$C_4H_6N_2O_2$. Ber. N 24.57. Gef. N 19.34, 20.67.

Das Gas ist wie zu erwarten frei von Acetylen und die Reaction voraussichtlich analog wie beim Nitrosophthalimidin gemäss der Gleichung:

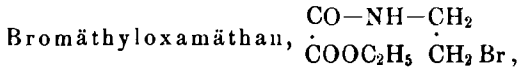


d. h. unter Bildung von γ -Butyrolacton verlaufen. Die um einige Procent zu niedrigen Werthe bestätigten, dass die Substanz nicht völlig rein war.

Zum Schlusse sei noch ein Versuch angeführt, der darauf abzielte, ein cyclisches sauerstoffhaltiges Imin, $\begin{matrix} CO.NH.CH_2 \\ \dot{C}O-O-\dot{C}H_2 \end{matrix}$, zu erhalten,

das sich also von dem inneren Anhydrid der Oxäthylphthalaminsäure durch Fehlen der Phenylengruppe unterscheiden würde.

Zu dem Ende wurde 1.5 g Bromäthylaminbromhydrat in 3 ccm Wasser mit 7.5 ccm *n*-Kali bei 0°, dann mit 1.1 ccm Oxalester versetzt und geschüttelt. Dabei schieden sich Krystalle (ca. 0.4 g) ab, die nach dem Trocknen und Umkrystallisiren aus sehr viel siedendem Petroläther seidenglänzende, lange Nadeln vom Schmp. 61° bildeten und der Analyse zu Folge das erwartete



darstellten:

0.1698 g Stbst.: 0.1440 g AgBr.

$C_6H_{10}NO_3Br$. Ber. Br 35.72. Gef. Br 36.08.

Die Hoffnung, aus dieser Substanz durch Abspaltung von Bromäthyl unter Ringschluss zum gewünschten cyclischen Imin zu gelangen, hat sich bisher nicht verwirklichen lassen: Durch Erhitzen unter gewöhnlichem Druck wird der Körper nämlich unter Bräunung tiefgehend zersetzt und im Vacuum geht er völlig unverändert über.

Hrn. Dr. Oskar Isay habe ich für seine Unterstützung bestens zu danken.