

Hierbei fällt das Kondensationsprodukt sogleich als gelbbrauner Niederschlag aus, der nach dem Waschen mit verdünnter Essigsäure auf dem Wasserbade getrocknet wird.

Das so erhaltene *p*-Nitrophenylhydrazon schmilzt nicht scharf, sondern zersetzt sich beim Erhitzen gegen 230°.

0.2070 g Subst.: 39.6 ccm N (20°, 745 mm.).

$C_{12}H_{12}N_4O_3$. Ber. N 21.54. Gef. N 21.85.

Das Hydrazon löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit prächtig eosinroter, in alkoholischer Natronlauge mit tiefvioletter Farbe.

Stuttgart, Laborat. für reine u. pharmazeut. Chemie a. d. Kgl. Techn. Hochschule.

280. Julius Schmidt und K. Th. Widmann: Über aliphatische wahre Nitroso-carbonsäureester.

(Eingegangen am 28. April 1909.)

Vor kurzem haben wir den Nitroso-bernsteinsäurediäthylester als ersten Repräsentanten von wahren Nitroso-Abkömmlingen aliphatischer Carbonsäuren beschrieben¹⁾, welche die Gruppe :CH.NO enthalten.

Die Entstehung dieser Verbindung bei der Einwirkung von nitrosen Gasen auf Monoacetbernsteinsäureester ist recht überraschend, denn schon vor vielen Jahren hat V. Meyer²⁾ die Einwirkung salpetriger Säure auf ähnliche Verbindungen wie den Monoacetbernsteinsäureester studiert, allerdings unter anderen Versuchsbedingungen wie wir, ohne daß er Andeutungen von der Entstehung wahrer Nitrosokörper wahrgenommen hätte.

Er erhielt bekanntlich in allen Fällen, wo er die Gruppe CH.NO erwarten konnte, den Komplex C:N.OH, und das führte ihn zu der Annahme, »dass in der Natur überhaupt eine unüberwindliche Abneigung gegen die Bildung von wahren Nitrosokörpern, welche die Gruppe NO an Kohlenstoff gebunden, enthielten, bestehe«³⁾. Diese Annahme ist unhaltbar geworden, seitdem sowohl J. Schmidt⁴⁾ als auch O. Piloty⁵⁾ Nitrososubstitu-

¹⁾ J. Schmidt und Widmann, diese Berichte **42**, 497 [1909].

²⁾ V. Meyer und Züblin, diese Berichte **11**, 322, 693 [1878]; **15**, 1527, 3072 [1882].

³⁾ V. Meyer u. Züblin, diese Berichte **21**, 1293 [1888].

⁴⁾ J. Schmidt und Mitarbeiter, diese Berichte **35**, 2323, 2336, 3727, 3737 [1902]; **36**, 1765, 1768 [1905].

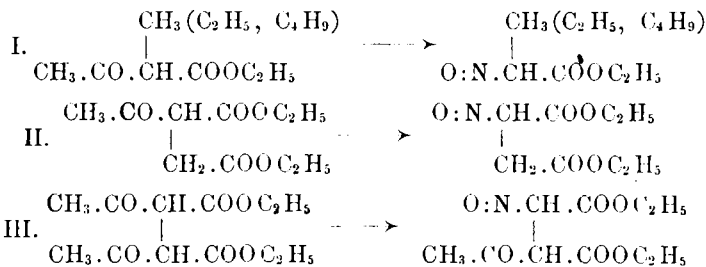
⁵⁾ O. Piloty und Steinbock, diese Berichte **35**, 3101 [1902].

tionsprodukte von aliphatischen Kohlenwasserstoffen kennen gelernt haben, bei denen die Nitrosogruppe an einem sekundär gebundenen Kohlenstoffatom haftet.

Bei den interessanten Eigenschaften, welche die wahren Nitrosoverbindungen mit der Gruppe $:CH.NO$ in mehrfacher Richtung aufweisen, war es verlockend, zu untersuchen, ob sich nicht weitere Repräsentanten aliphatischer Nitrosocarbonsäureester auf ähnlichem Wege wie der oben zitierte Nitroso-bernsteinsäureester gewinnen lassen.

Tatsächlich waren die diesbezüglichen Bemühungen von Erfolg gekrönt. Auch die Einwirkung von nitrosen Gasen auf den Diacetbernsteinsäureester, auf den Methyl-, den Äthyl-, den Butylacetessigester führten unter Verdrängung der Acetyl- durch die NO-Gruppe zu den entsprechenden Nitroso-carbonsäureestern, wie es die nachfolgenden Formelbilder zum Ausdruck bringen.

Wir fügen ihnen der Vollständigkeit halber auch das Schema für die Entstehung des Nitroso-bernsteinsäure-esters nochmals bei.



Ein Blick auf diese Formeln zeigt ohne weiteres, daß in allen Fällen Verdrängung der Acetyl- durch die wahre Nitrosogruppe $N:O$ stattgefunden hat, daß also hier eine allgemeine Bildungsweise von wahren Nitroso-Abkömmlingen aliphatischer Carbonsäureester vorliegt, welche sich in die Worte zusammenfassen läßt:

Die Einwirkung von nitrosen Gasen, wie sie beim Erwärmen von arseniger Säure mit Salpetersäure entstehen, auf acetylsubstituierte gesättigte Carbonsäureester der aliphatischen Reihe, führt bei Abwesenheit von Lösungsmitteln unter Verdrängung der Acetyl- durch die $N:O$ -Gruppe zu wahren Nitrosoabkömmlingen aliphatischer Carbonsäureester, insbesondere wenn der Acetylrest an einem im übrigen tertiär gebundenen Kohlenstoffatom haftet.

Es ist sehr wahrscheinlich, daß sich diese Angaben noch weiter verallgemeinern lassen, indem man an Stelle von acetyl-, acyl-substituierte Ester setzt, z. B. auch Formylderivate, doch sind diesbezügliche Versuche noch nicht abgeschlossen.

Hervorgehoben sei, daß die oben angeführten Nitrosocarbonsäureester alle eine Nitrosogruppe sekundär gebunden enthalten. Es ist also durch sie aufs neue bewiesen, daß auch solche Nitrosoverbindungen existenzfähig sind, die außer der Nitrosogruppe am selben Kohlenstoffatom noch ein Wasserstoffatom enthalten.

Der Ausschluß von Lösungsmitteln bei diesen Versuchen erscheint, wie unten noch näher auszuführen ist, wesentlich, da bei Anwendung von diesen, zufolge der umlagernden Wirkung, die sie ausüben, die Isonitroso- und nicht die wahren Nitrosoverbindungen gewonnen werden. Das ist auch der Grund, weshalb V. Meyer bei seinen Versuchen nur die Isonitrosoverbindungen erhielt.

Er ließ z. B. auf den Methyl-acetessigester salpetrige Säure einwirken, indem er ihn mit Kaliumnitritlösung unter allmählicher Zugabe von Schwefelsäure schüttelte. Unter diesen Bedingungen wird die sicherlich primär auftretende Nitrosoverbindung augenblicklich in die Isonitrosoverbindung umgelagert, und so ist es begreiflich, daß nur die letztere dem Experimentator in die Hände fällt.

Wenn man dagegen, wie wir es taten, nitrose Gase, die beim Erwärmen von arseniger Säure mit Salpetersäure entstehen, unter Kühlung in sorgfältig gereinigten Methylacetessigester einleitet ohne Gegenwart irgend eines Lösungsmittels, so erhält man zunächst eine blaugrüne Flüssigkeit.

Nach dem Entfernen der Stickoxyde durch Stehenlassen im Vakuumexsiccator hinterbleibt der Methyl-nitroso-essigester (I) als azurblaues Öl von verhältnismäßig großer Beständigkeit.

Die Gewinnung der entsprechenden Nitrosoverbindungen vollzieht sich in gleich glatter Weise wie beim Methyl-, auch beim Äthyl- und Butylacetessigester, sowie beim Monoacetylbernsteinsäureester.

Am wenigsten leicht unter den oben angeführten Beispielen ist die Reaktion bei dem Diacetbernsteinsäureester zu verfolgen.

Man ist hier gezwungen, wenn man ohne Lösungsmittel arbeiten will, die nitrosen Gase nicht wie bei den vorhergehenden Fällen auf eine Flüssigkeit, sondern auf einen festen Körper einwirken zu lassen. Der feste Ester verflüssigt sich allmählich dabei zu einem grünblauen Öl, dem oben angeführten Nitroso-acetyl-bernsteinsäureester, der aber nicht in so reinem Zustande, wie die anderen Nitrosocarbonsäureester erhalten werden konnte.

Was die *Eigenschaften der neuen Nitrosoverbindungen* betrifft, so ist sogleich hervorzuheben, daß sie ganz diejenigen sind, welche man von wahren Nitrosoverbindungen erwarten muß, nämlich: die Verbindungen sind blaue bis blaugrüne, ölige Flüssigkeiten von stechendem Geruch. An den verschieden alkylierten Nitrosoessigestern zeigt

sich, daß die Nuance des Blau an Tiefe zunimmt mit zunehmender Größe des Alkylrestes.

Es ist also der Methyl-nitroso-essigester (I) am hellsten blau, der Äthyl-nitroso-essigester dunkler blau und der Butyl-nitroso-essigester am dunkelsten blau.

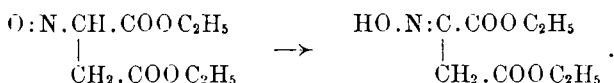
Mit letzterem stimmt an Tiefe der Farbe etwa überein der Nitroso-bernsteinsäureester (II), während der Nitroso-acetyl-bernsteinsäureester (III) am wenigsten reinblau, sondern stets grünblau erhalten wurde.

Auch der Beständigkeitsgrad der Verbindungen scheint mit der Größe des Alkylrestes in Beziehung zu stehen.

Der Methyl-nitroso-essigester ist als blaues Öl nicht so lange haltbar wie der Äthyl-, und dieser wieder nicht so lange wie der Butyl-nitroso-essigester.

Mit letzterem steht in Bezug auf Haltbarkeit wieder auf der gleichen Stufe der Nitroso-bernsteinsäureester, während der Nitroso-acetyl-bernsteinsäureester in diese Betrachtung nicht aufgenommen werden kann, da seine verhältnismäßig geringe Beständigkeit wohl durch Verunreinigungen, von denen er nicht befreit werden konnte, bedingt sein dürfte.

Bei allen Verbindungen tritt schließlich bei längerem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur, rascher beim Schütteln mit Wasser oder beim Schütteln mit Alkalien, Entfärbung ein, die einerseits auf die Umlagerung der Nitroso- in die Isonitrosogruppe zurückzuführen ist¹⁾, welche z. B. beim Nitroso-bernsteinsäureester sich durch das Schema wiedergeben läßt:



Andererseits aber beruht diese Entfärbung, die beim Stehen bei gewöhnlicher Temperatur eintritt, auch auf Polymerisation, wie sich durch Molekulargewichtsbestimmungen, die man im experimentellen Teil näher angeführt findet, exakt nachweisen ließ, und wie noch eingehend studiert werden soll.

Es ist ja bekannt, daß wahre Nitrosoverbindungen in zwei Modifikationen existieren können. Nämlich in einer farblosen, festen, bimolekularen und einer blauen, häufig flüssigen, monomolekularen.

¹⁾ Zufolge dieser leicht eintretenden, einseitigen Umlagerung der Gruppe CH.NO in C:N.OH wird man annehmen müssen, daß die hier behandelten Nitrosoverbindungen auch in frisch bereitetem Zustand schon geringe Mengen der Isonitrosoverbindungen enthalten.

Hier scheint zum ersten Male ein Beispiel dafür vorzuliegen, daß nicht nur die monomolekularen, blauen, sondern auch die bimolekularen, farblosen Modifikationen flüssig sein können, denn in keinem Fall konnten wir mit zunehmender Polymerisation Andeutungen davon wahrnehmen, daß das Öl fest wird.

Es bleibt vielmehr bei all den angeführten Beispielen bei gewöhnlicher Temperatur vollkommen flüssig.

Natürlich kann vorerst nicht in Abrede gestellt werden, daß in diesen Ölen eventuell Gemische von festen, dimolekularen Nitrosoverbindungen mit der flüssigen, monomolekularen Isonitrosoverbindung vorliegen.

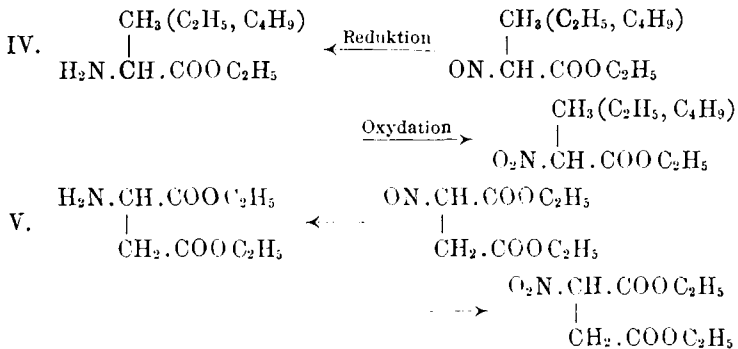
Von den weiteren Eigenschaften der Nitrosoverbindungen ist zu erwähnen, daß sie alle die Liebermannsche Nitrosoreaktion in ausgezeichneter Weise zeigen.

Man erhält beim Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure und Phenol Lösungen, die nach dem Verdünnen mit Wasser und Übersättigen mit Alkali blaue bis grüne Farbe aufweisen.

Keine der neu gewonnenen Nitrosoverbindungen konnte, selbst bei Anwendung von starkem Minderdruck, unzersetzt destilliert werden. Wir haben Destillationsversuche mit den verschiedenen Nitrosoverbindungen wiederholt angestellt, mußten dabei aber immer wahrnehmen, daß Abspaltung von Stickoxyden eintrat.

Aus diesem Grunde wurden, wie im experimentellen Teil näher beschrieben ist, die Verbindungen durch längeres Stehenlassen im Vakuumexsiccator über konzentrierter Schwefelsäure von überschüssigen Stickoxyden und von anderen flüchtigen Verunreinigungen befreit.

Der Konstitutionsbeweis für die Nitrosoverbindungen gelang in allen Fällen dadurch, daß es möglich war, sie einerseits durch Behandlung mit Reduktionsmitteln in die entsprechenden Amino-carbonsäureester, durch Behandlung mit Oxydationsmitteln in die entsprechenden Nitro-carbonsäureester überzuführen, wie die nachfolgenden Schemata zum Ausdruck bringen:



Es konnten auf diese Weise die vorstehenden Nitrosubstitutionsprodukte aliphatischer Carbonsäureester gewonnen werden, die bisher noch nicht bekannt waren, sowie die entsprechenden Aminoverbindungen, die sich durch Vergleich mit den bekannten leicht identifizieren ließen.

Von den *Eigenschaften der Nitro-carbonsäureester* sei erwähnt, daß sie alle schwach gelbe Öle darstellen, die sich wiederum nicht unzer setzt destillieren lassen und beim raschen Erhitzen verpuffen; es ist deshalb beim Arbeiten mit ihnen Vorsicht notwendig.

Bezüglich der Aminoverbindungen sei erwähnt, daß wir sie aus den Nitroverbindungen gewöhnlich durch Reduktion mit Natriumamalgam erhielten. Die Ausbeute an Aminocarbonsäureestern ist dabei aber leider so schlecht, daß diese Methode für präparative Zwecke keine Verwendung finden dürfte¹⁾.

Es ist uns trotz vieler Bemühungen bisher nicht gelungen, ein besseres Reduktionsverfahren zu finden, doch werden die diesbezüglichen Versuche fortgesetzt.

Experimenteller Teil.

I. Über den Methyl-nitroso-essigsäure-äthylester, α -Nitropropionsäure-äthylester (Formel I, S. 1887).

Darstellung. In 10 g Methylacetessigester, die sich in einem durch Eis gekühlten Reagensglase befinden, leitet man in langsamem Strome gasförmige salpetrige Säure ein, wie sie durch Erwärmen von konzentrierter Salpetersäure mit arseniger Säure erhalten wird.

Schon wenige Minuten nach Beginn des Einleitens macht sich in der Flüssigkeit eine hellblaue Färbung und eine lebhafte Gasentwicklung bemerkbar.

Leitet man zu schnell ein, so gerät der Ester ins Sieden und wird, ohne daß sich die Reaktion noch mäßigen ließe, zerstört. Das Gleiche erfolgt, wenn der angewandte Methylacetessigester nicht vollständig rein ist, sondern noch Spuren von Alkohol oder einer sonstigen Verunreinigung enthält.

Nach ungefähr 25 Min. langem Einleiten hat sich die Flüssigkeit dunkel laugrün gefärbt.

¹⁾ Wie C. Neuberg (diese Berichte **41**, 956 [1908]) und E. Fischer (diese Berichte **41**, 1019 [1908]; Ann. d. Chem. **365**, 7 [1909]) unabhängig von einander festgestellt haben, wird der Glykokollester durch Natriumamalgam in Aminoacetaldehyd übergeführt. Als wir unsere Reduktionsversuche durchführten, war das noch nicht bekannt. Wahrscheinlich haben wir die Aminocarbonsäureester deshalb nur in geringer Ausbeute erhalten, weil sie Reduktion zu Aminoaldehyden erfuhren.

Sobald dies der Fall ist, wird das Einleiten unterbrochen. Man läßt jetzt noch zwei Stunden in Eis stehen. Die anfangs lebhaft Gasentwicklung mäßigt sich während dieser Zeit und hört ganz auf; die blaugrüne Flüssigkeit wird prachtvoll dunkelblau.

Zuletzt bringt man in den Vakuumexsiccator über Schwefelsäure; hier müssen, wenn das Einleiten lange genug fortgesetzt worden ist, in reichlicher Menge überschüssige Stickoxyde entweichen. Nach 4-stündigem Absaugen kann der Methyl-nitroso-essigester als genügend rein betrachtet werden.

0.1953 g Sbst.: 0.3251 g CO₂, 0.1098 g H₂O. — 0.1826 g Sbst.: 16.7 ccm N (24°, 745 mm).

C₅H₉NO₃. Ber. C 45.80, H 6.84, N 10.68.

Gef. » 45.40, » 6.29, » 10.31.

Das Abweichen der gefundenen Werte von den berechneten kann nicht verwundern, wenn man in Betracht zieht, daß sich die Substanz weder durch Destillation, noch auf andere Weise reinigen läßt.

Eigenschaften. Die Verbindung ist ziemlich beständig.

Beim Schütteln mit Wasser hält sie sich längere Zeit unverändert. Ihre alkoholische und ätherische Lösung ist etwa 24 Stunden haltbar, desgleichen ihre Lösung in Benzol.

Schüttelt man den Methyl-nitroso-essigester mit Sodalösung, so färbt sich diese ziemlich rasch gelb, und der Ester geht teilweise mit gelber Farbe in Lösung.

Diese Lösung verbreitet nach einigen Tagen einen sehr intensiven, Fichtenharz ähnlichen Geruch.

Säuert man sie mit Schwefelsäure schwach an, so scheidet sich wieder eine blaue Nitrosoverbindung aus, sogar wenn der Nitroso-methyllessigester wochenlang mit Sodalösung in Berührung stand.

Zur näheren Untersuchung der Umlagerungsprodukte wurden 10 g Nitrosomethyllessigester mit 900 ccm einer 5-prozentigen wäßrigen Sodalösung eine halbe Stunde kräftig geschüttelt. Der blaue Methyl-nitroso-essigester ging rasch zum größten Teil mit gelber Farbe in Lösung, und diese zeigte schon schwach den oben geschilderten eigentümlichen Geruch.

Wir entzogen der wäßrigen Lösung die Umlagerungsprodukte sofort mit Äther, trockneten die Ätherlösung mit entwässertem Natriumsulfat und destillierten den Äther ab.

Es hinterblieb ca. 1 g eines gelben Öles, aus dem sich nach einiger Zeit farblose Krystalle abschieden. Sie wurden auf Ton abgepreßt und zeigten den Schmp. 94—95°.

Sie bestehen sicher aus α -Oximido-propionsäureester, für den V. Meyer den Schmp. 95° angibt¹⁾. Es ist durch die Sodalösung

¹⁾ V. Meyer und Züblin, diese Berichte **11**, 693 [1878].

also die Umlagerung der Nitrosoverbindung in die Oximido-
verbindung erfolgt:



Die sonstigen Reaktionsprodukte, vor allem das Öl, welches den eigentümlichen Geruch besitzt, wurden vorerst nicht weiter untersucht.

Molekulargewichtsbestimmung durch Gefrierpunktserniedrigung in Benzollösung (möglichst bald nach der Darstellung ausgeführt).

g Benzol	g Sbst.	d	M.
33.9	0.6496	0.63°	154
33.9	1.229	1.2°	154

Berechnet für $\text{C}_5\text{H}_9\text{NO}_3$. M = 131.

Spez. Gewicht des Methyl-nitroso-essigesters $d_4^{14} = 1.141$, Brechungsindex $n_D^{18} = 1.4207$.

Oxydation des Methyl-nitroso-essigsäureesters zu Methyl-nitro-essigsäureester (Formel IV, S. 1890).

5 g Methyl-nitroso-essigsäureester werden mit der zur Oxydation berechneten Menge 10-prozentigem Wasserstoffsperoxyd nach schwachem Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure etwa eine halbe Stunde lang kräftig geschüttelt.

Die blaue Farbe des Methyl-nitroso-essigesters schlägt rasch in gelb um, und ein Teil des entstandenen Methyl-nitro-essigesters geht mit gelber Farbe in Lösung.

Das Oxydationsprodukt wird durch Äther der Flüssigkeit entzogen, der ätherische Auszug mit entwässertem Natriumsulfat getrocknet und zuletzt der Äther bei Zimmertemperatur im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure abgedunstet.

0.1647 g Sbst.: 0.2447 g CO_2 , 0.0895 g H_2O . — 0.1690 g Sbst.: 14.2 ccm N (20°, 734 mm).

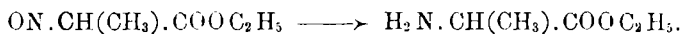
$\text{C}_5\text{H}_9\text{NO}_4$. Ber. C 40.81, H 6.12, N 9.46.
Gef. » 40.52, » 6.08, » 9.42.

Beim Verbrennen dieser Substanz muß sehr vorsichtig verfahren werden, da sich die Stickoxyde plötzlich unter Verpuffung abspalten.

Der Methyl-nitro-essigester ist eine gelbe, ölige Flüssigkeit, ziemlich löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol, Äther, Benzol.

Brechungsexponent $n_D^{18} 1.4595$.

Reduktion des Methyl-nitroso-essigesters zu α -Amidomethyl-essigester oder Alanin-äthylester,



Die Reduktion wurde mit zwei verschiedenen Reduktionsmitteln durchgeführt, mit Zinkstaub und Essigsäure einerseits und mit Natriumamalgam andererseits.

Die letztere Art ist vorzuziehen, da sie etwas glatter vonstatten geht.

I. Reduktion mit Zinkstaub und Essigsäure.

In eine Lösung von 10 g Methyl-nitroso-essigester in 60 ccm verdünnter Essigsäure 1:1 werden bei gewöhnlicher Temperatur 20 g Zinkstaub in kleinen Portionen eingetragen. Die blaue Färbung des Nitrosoesters schlägt sofort in gelb um, zugleich tritt ziemlich heftige Erwärmung und Gasentwicklung ein.

Eventuell muß durch Eiskühlung oder Aufsetzen eines Rückflußkühlers die Reaktion gemäßigt und eine Verflüchtigung von Substanz vermieden werden. Nach etwa 2 Stunden sinkt die Temperatur der Flüssigkeit infolge Vollendung der Reaktion von selbst auf Zimmertemperatur. Man verdünnt nun nach dem Abfiltrieren des überschüssigen Zinkstaubs und Auskochen desselben mit heißem Wasser auf das doppelte Volumen und leitet zur Abscheidung des Zinks bei ungefähr 40° Schwefelwasserstoff ein.

Das ausgefallene Schwefelzink wird abfiltriert und dann vom Filtrate das Wasser und die überschüssige Essigsäure im Vakuum abdestilliert.

Es hinterbleibt das essigsaurer Salz des Alaninesters. Der Ester selbst wird durch wäßrige Bicarbonatlösung in Freiheit gesetzt und scheidet sich ölig ab.

Man äthert aus und destilliert den Äther nach vorausgegangenem Trocknen mit entwässertem Natriumsulfat ab.

Der Alaninester wird so in schlechter Ausbeute und wenig reinem Zustand erhalten.

Zur Identifizierung wurde in seine ätherische Lösung Chlorwasserstoff eingeleitet, worauf das Hydrochlorid in büschelförmigen Kristallen vom Schmp. 69—72° ausfiel.

Das reine Hydrochlorid schmilzt nach Curtius und Koch¹⁾ bei 64—68°.

II. Reduktion mit Natriumamalgam.

5 g Methyl-nitroso-essigester suspendiert man in etwa 25 g Wasser und trägt dann allmählich kleine Stückchen Natriumamalgam ein.

Beim jedesmaligen Zufügen von Natriumamalgam tritt Wasserstoffentwicklung und, falls keine besonderen Maßregeln getroffen werden, ziemlich starke Erwärmung ein. Da aber die bei dem Prozeß entstehende Natronlauge in der Wärme verseifend auf den Ester einwirken könnte, kühlt man mit Eis ab.

An dem Farbenumschlag ins gelbe und dem auftretenden eigentümlichen Geruch erkennt man die Beendigung der Reaktion.

Man äthert das Reaktionsprodukt sofort aus, um es der Einwirkung der Natronlauge zu entziehen, trocknet die ätherische Lösung mit entwässertem Natriumsulfat und destilliert den Äther ab.

Die nun folgende Destillation im Vakuum gestaltet sich bei einem Druck von 10 mm folgendermaßen:

¹⁾ Curtius und Koch, Journ. f. prakt. Chem. [2] 38, 487.

Zwischen 60° und 105° geht eine ölige Flüssigkeit über und bei 105—110° ein Öl, das sofort erstarrt; der Rest verkohlt.

Destilliert man die beiden Fraktionen nochmals, so geht die erste zum größten Teil bei 50—52° (10 mm) über. Sie ist nichts anderes als Alanin-äthylester, für den E. Fischer¹⁾ den Sdp. 48° bei 11 mm angibt.

Der so erhaltene Alaninester, der wohl nicht so rein war wie das Fischersche Präparat, ist eine ölige, farblose, eigentümlich riechende Flüssigkeit.

Die zweite Fraktion ging bei wiederholter Destillation unter einem Druck von 10 mm bei 100° über und erstarrte alsbald im Stiele des Fraktionierkolbens. Die Substanz wurde aus Wasser umkrystallisiert und so in seidenglänzenden Nadeln vom Schmp. 95° erhalten.

Sie wurde vorerst noch nicht weiter untersucht.

II. Über den Äthyl-nitroso-essigsäure-äthylester, α -Nitroso-*n*-buttersäure-äthylester (Formel I, S. 1887).

Auch auf den Äthylacetessigester ließ V. Meyer²⁾ salpetrige Säure, aus Kaliumnitrit durch Säure in Freiheit gesetzt, einwirken. Er erhielt auch hier keine wahre Nitrosoverbindung.

Die Darstellung der wahren Nitrosoverbindung, des Äthyl-nitroso-essigsäureäthylesters, unterscheidet sich von derjenigen des Methyl-nitroso-essigesters nur dadurch, daß bei dem Einleiten der nitrosen Gase noch viel vorsichtiger zu Werke gegangen werden muß. Gute Kühlung mit Eis und sehr langsames Einleiten sind unbedingt erforderlich.

Wird nicht genügend gekühlt, ist der angewandte Ester nicht vollkommen rein, geschieht das Einleiten zu rasch, so erwärmt sich der Ester plötzlich, kommt ins Sieden und wird rasch zerstört.

Man erhält dann an Stelle der Nitrosoverbindung Oxydations- und Spaltungsprodukte derselben, wie Oxalsäure.

Vermeidet man all diese Ursachen einer eventuellen Zerstörung, so gelingt die Darstellung des Äthyl-nitroso-essigesters nach der gleichen Vorschrift, wie beim Methylacetessigester angegeben, leicht, und das erhaltene Präparat ist nahezu rein.

0.1458 g Sbst.: 0.2620 g CO₂, 0.0919 g H₂O. — 0.3775 g Sbst.: 30.0 ccm N (18°, 748 mm).

C₆H₁₁NO₃. Ber. C 49.65, H 7.58, N 9.65.

Gef. » 49.00, » 7.05, » 9.17.

Der Äthyl-nitroso-essigester ist ein blaues, leicht bewegliches Öl; er zeigt gegenüber Wasser, Benzol, Alkohol und Äther das gleiche Verhalten wie der Methyl-nitroso-essigsäureester.

¹⁾ E. Fischer, diese Berichte **34**, 442 [1901].

²⁾ V. Meyer, diese Berichte **11**, 322 [1878].

Auch er entwickelt beim Schütteln mit Soda den eigentümlichen campherartigen Geruch.

Liebermannsche Nitrosoreaktion: Beim Erhitzen mit Phenol und konzentrierter Schwefelsäure gibt der Äthyl-nitroso-essigester genau wie der Methyl-nitroso-essigester zunächst eine dunkelblaue, dicke Masse, deren Lösung beim Verdünnen mit Wasser und Übersättigen mit Lauge grüne Farbe annimmt.

Molekulargewichtsbestimmung in Benzollösung (ausgeführt alsbald nach der Darstellung des Präparates).

g Benzol	g Sbst.	d	M.	Ber.
39.	0.41	0.43 ^o	132) 145
39.8	0.8765	0.75 ^o	150	

Spezifisches Gewicht: $d_4^{18} = 1.2075$. Brechungsexponent: $n_D^{18} = 1.4384$.

Oxydation des Äthyl-nitroso-essigesters zu Äthyl-nitro-essigester oder α -Nitro-buttersäureester (Schema IV, S. 1890).

Die Oxydation wird ebenso wie die des Methyl-nitroso-essigesters mit 10-prozentigem Wasserstoffsperoxyd durchgeführt.

Der erhaltene α -Nitro-buttersäureester ist eine gelbe, ölige Flüssigkeit, in Wasser wenig, in Alkohol, Äther, Benzol sehr leicht löslich.

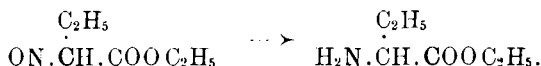
0.2220 g Sbst.: 0.3595 g CO₂, 0.1296 g H₂O. — 0.1633 g Sbst.: 13.0 ccm N (18°, 443 mm).

C₆H₁₁NO₄. Ber. C 44.72, H 6.83, N 8.69.

Gef. » 44.16, » 6.54, » 9.13.

Brechungsexponent: $n_D^{18} = 1.4535$.

Reduktion des α -Nitroso-buttersäureesters zu α -Aminobuttersäureäthylester,



Die Reduktion des Äthyl-nitroso-essigesters wurde genau wie die des Methyl-nitroso-essigesters, also nach der obigen Vorschrift mit Natriumamalgam in wässriger Suspension, durchgeführt. Wir erhielten dabei ein Öl von eigentümlichem Geruch. Es wurde der Destillation im Vakuum unter einem Druck von 10 mm unterworfen und dabei zwei Fraktionen aufgefangen. Die erste ging bei 61—63° über; sie bestand nur aus einigen Tröpfchen und war Aminobuttersäureäthylester, für den E. Fischer¹⁾ den Sdp. 61.5° bei 11 mm angibt.

¹⁾ E. Fischer, diese Berichte **34**, 433 [1900].

0.1004 g Sbst.: 9.0 ccm N (20°, 742 mm).

$C_6H_{13}NO_2$. Ber. N 10.68. Gef. N 10.16.

Die zweite Fraktion: ging bei ca. 120° über. Auch sie bestand nur aus wenigen Tropfen, denn plötzlich erfolgte bei dieser Temperatur unter heftiger Gasentwicklung Zersetzung der Substanz.

III. Ueber den Butyl-nitroso-essigsäure-äthylester, α -Nitroso-*n*-capronsäure-äthylester (Formel I, S. 1887).

Die Darstellung dieses Esters durch Einleiten von nitrosen Gasen in Butyl-acetessigester unterscheidet sich von derjenigen des Methyl-nitroso- und Äthyl-nitroso-essigsäureesters nicht.

Man verfährt also ganz analog, wie es auf S. 1894 beschrieben ist.

Nach zweistündigem Stehen unter Eiskühlung und darauf folgendem vierstündigem Absaugen der überschüssigen Stickoxyde im Vakuumexsiccator an der Saugpumpe ist der Ester analyserein.

0.1333 g Sbst.: 0.2693 g CO₂, 0.1004 g H₂O. — 0.1964 g Sbst.: 15.0 ccm N (24°, 430 mm).

$C_8H_{15}NO_3$. Ber. C 55.49, H 8.64, N 8.09.

Gef. » 55.10, » 8.45, » 8.43.

Molekulargewichtsbestimmung des frisch dargestellten Präparates durch Gefrierpunktserniedrigung in Benzollösung.

g Benzol	g Sbst.	d	M.	Ber.
34.26	0.5200	0.41°	188	} 143
34.26	1.0100	0.80°	188	

Eigenschaften des Nitroso-butyl-essigsäure-äthylesters.

Er ist eine prachtvoll dunkelblaue, leicht flüchtige Flüssigkeit, von scharfem Geruch. Löst sich in Wasser nicht und wird beim Schütteln mit demselben sehr langsam umgelagert. In Alkohol, Äther und Benzol sehr leicht löslich.

Hält sich in Benzollösung lange unverändert und ist auch sonst die beständigeste der bisher dargestellten Nitroso-carbonsäureester.

Er zeigt die Liebermannsche Nitrosoreaktion genau wie die im Vorhergehenden beschriebenen Nitrosoverbindungen.

Spezifisches Gewicht $d_4^{18} = 1.24$.

Brechungsindex $n_D^{18} = 1.6251$.

Oxydation des Butyl-nitroso-essigsäure-äthylesters zu Butyl-nitro-essigsäure-äthylester, α -Nitro-*n*-capronsäure-äthylester (Schema IV, S. 1890).

Die Oxydation wird mit der berechneten Menge Wasserstoffsperoxyd durchgeführt.

Es ist hier notwendig, mindestens zwei Stunden mit der Wasserstoffsperoxydlösung zu schütteln, da die Oxydation bedeutend langsamer verläuft, wie bei den vorher beschriebenen Nitrosoverbindungen.

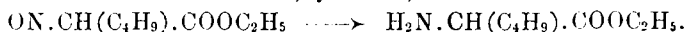
Die sonstige Behandlung ist die gleiche wie früher. Die Analyse ergab folgende Resultate.

0.1640 g Sbst.: 0.3075 g CO₂, 0.1135 g H₂O. — 0.1813 g Sbst.: 11.4 ccm N (22°, 735 mm).

C₈H₁₅NO₄. Ber. C 50.79, H 7.93, N 7.40.
Gef. » 50.21, » 7.60, » 7.03.

Der Butyl-nitro-essigester ist eine gelbe, ölige Flüssigkeit von eigentümlich stechendem Geruch. Er verpufft beim raschen Erhitzen und ist in Wasser ziemlich schwer, in Äther, Alkohol, auch Benzol sehr leicht löslich.

Reduktion des Butyl-nitroso-essigsäureesters zu Leucin-äthylester,



Sie wurde wie die des Methyl-nitroso- und Äthyl-nitroso-essigsäureesters mit Natriumamalgam in wäßriger Suspension und unter Eiskühlung durchgeführt.

Nachdem das Reaktionsprodukt ausgeäthert, die ätherische Lösung mit entwässertem Natriumsulfat getrocknet und der Äther abdestilliert war, wurde es der Destillation im Vakuum bei einem Druck von 10 mm unterworfen. Dabei ging ein geringer Teil unter 10 mm Druck bei 81—82° über. Es ist Leucin-äthylester, für den E. Fischer den Siedepunkt 83.5° bei 12 mm Druck angibt.

Der größte Teil des rohen Reduktionsproduktes ging bei 140—142° über, zeigte schwach saure Reaktion und einen eigentümlichen Geruch.

Leider reichte das Material für die nähere Untersuchung dieses bei 140—142° übergehendes Öles nicht aus.

Polymerisation des monomolekularen, blauen Butyl-nitroso-essigsäure-äthylesters zum dimolekularen, farblosen Ester.

Die Polymerisation tritt allmählich ein, wenn man die blaue Nitrosoverbindung bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überläßt. Sie ist ohne weiteres daran zu erkennen, daß das tiefblaue Öl nach einigen Tagen grünblau, dann hellgrün und schließlich ganz schwach gelb wird. In gleichem Maße, wie die Intensität der Körperfarbe abnimmt, steigt das Molekulargewicht des Öles, bis der für die dimole-

kulare Form berechnete Wert erreicht ist. Man kann also durch Molekulargewichtsbestimmungen mittels der Gefrierpunktmethode die Polymerisation exakt verfolgen, wie nachfolgende Zusammenstellung zeigt.

Molekulargewichtsbestimmungen des Butyl-nitroso-essigsäure-äthylesters, ausgeführt mit einem und demselben Präparat zu verschiedenen Zeiten nach der Darstellung:

1. Bestimmung: 2 Stunden nach Darstellung des Esters; Farbe desselben rein dunkelblau.

Benzol = 34.84 g, Sbst. = 0.4530 g, $d = 0.36^{\circ}$, $M = 184$.

2. Bestimmung: zwei Tage nach Darstellung des Esters; Farbe desselben noch immer rein blau.

g Benzol	Sbst.	d	M
33.92	0.3200	0.20°	240
33.92	0.8540	0.52°	247

3. Bestimmung: Sechs Tage nach Darstellung des Esters; Farbe desselben schwach gelb.

g Benzol	Sbst.	d	M
37.30	0.4412	0.18°	336
37.30	0.8321	0.33°	344

$C_8H_{15}NO_3$ Ber. $M = 173$.

$(C_8H_{15}NO_3)_2$ Ber. $M = 346$.

Unter ganz analogen Erscheinungen verläuft die Polymerisation des Nitroso-bernsteinsäure-diäthylesters, den wir vor kurzem¹⁾ näher beschrieben haben.

1 Stunde nach der Darstellung: Der Nitroso-bernsteinsäureester zeigt rein blaue Farbe.

g Benzol	Sbst.	d	M
36.84	0.4109	0.29°	196
36.84	0.9517	0.49°	225

36 Stunden nach der Darstellung: Der Nitroso-bernsteinsäureester hat inzwischen grüne Farbe angenommen.

g Benzol	Sbst.	d	M
33.86	0.3660	0.17°	325
33.86	1.0665	0.47°	341

5 Tage nach der Darstellung: Der Nitroso-bernsteinsäureester ist noch immer flüssig, aber jetzt gelb.

g Benzol	Sbst.	d	M
30.24	0.4419	0.19°	392
30.24	0.9754	0.42°	391

Das einfache Molekulargewicht des Nitroso-bernsteinsäureesters berechnet sich zu $M = 203$, das doppelte zu $M = 406$.

¹⁾ J. Schmidt und Widmann, diese Berichte **42**, 497 [1909].

IV. Ueber den Nitroso-acetyl-bernsteinsäure-diäthylester

(Formel V, S. 1890).

Es ist überraschend, daß bei der Einwirkung von nitrosen Gasen auf den festen β -Diacet-bernsteinsäure-diäthylester ohne Gegenwart eines Lösungsmittels Verdrängung einer Acetyl- durch die Nitroso-gruppe stattfindet, so daß der Nitroso-acetyl-bernsteinsäure-ester entsteht.

Derselbe konnte allerdings nicht in reinem Zustande erhalten werden, da er sehr zersetzlich ist und sich auch leicht in die Isonitrosoverbindung umlagert.

Immerhin lassen die Analysezahlen schließen, daß hier tatsächlich der Nitroso-acetyl-bernsteinsäureester vorliegt, zumal wenn man sie gemeinschaftlich mit den Eigenschaften der Verbindung und dem oben geschilderten Verhalten des Monoacetbernsteinsäureesters in Betracht zieht.

Zur Darstellung des Nitroso-acetyl-bernsteinsäureesters wird folgendermaßen verfahren:

Man leitet auf 5 g β -Diacet-bernsteinsäureester, die sich in einem mit Eis gut gekühlten, engen Reagensglase befinden, die Gase, die sich beim Erwärmen von konzentrierter Salpetersäure mit arseniger Säure entwickeln.

Dieselben verdichten sich zufolge der Kühlung mit Eis teilweise, so daß außer den Gasen die durch deren Verdichtung entstandene blaue Flüssigkeit auf den Ester einwirkt.

Nach etwa $\frac{1}{4}$ -stündigem Einleiten sind die weißen Krystalle von Diacet-bernsteinsäureester vollkommen in eine blaue Flüssigkeit verwandelt.

Allerdings ist der Diacet-bernsteinsäureester noch nicht vollkommen in die Nitrosoverbindung umgewandelt, denn gießt man eine Probe der blauen Flüssigkeit in Wasser, so scheiden sich neben einem blaue Öle auch noch Krystalle von β -Diacet-bernsteinsäureester ab, die bei 85—87° schmelzen.

Aus diesem Grunde läßt man die blaue Flüssigkeit, um die Reaktion möglichst vollständig zu Ende zu führen, zwei Stunden unter Eiskühlung stehen und saugt alsdann die überschüssigen nitrosen Gase im Vakuum-exsiccator über Schwefelsäure ab.

Schließlich hinterbleibt die Nitrosoverbindung als blaugrünes, stechend riechendes Öl, das sehr flüchtig ist und sich insbesondere unter dem Einfluß des Sonnenlichts rasch entfärbt zufolge Umlagerung der Nitroso- in die Isonitrosogruppe. Die Isonitrosoverbindung kann auf diese Weise bequem dargestellt werden.

Wegen der großen Neigung zur Umlagerung und der leichten Zersetzlichkeit war es nicht möglich, die Nitrosoverbindung weiter zu reinigen.

Schüttelt man sie mit Wasser oder mit Natriumbicarbonatlösung, um eventuell vorhandene saure Zersetzungsprodukte zu entfernen, so

wird die Verbindung fast augenblicklich farblos, oder sie geht, wie weiter unten zu beschreiben, in den Methylisoxazoldicarbonsäureester über.

Eine Destillation im Vakuum ist wegen der leichten Zersetzlichkeit ebenfalls nicht möglich. Da man die Substanz auch nicht zu lange im Vakuumexsiccator stehen lassen darf, eben wegen der leichten Zersetzlichkeit, so blieb nichts anderes übrig, als durch fortgesetzte Analysen festzustellen, nach welcher Zeit die nitrosen Gase und Reaktionsnebenprodukte eben entfernt sind, ohne daß die Nitrosoverbindung selbst Zersetzung erlitten hat.

Von den vielen Analysen, die wir zu diesem Zwecke ausgeführt haben, greifen wir nur zwei heraus. Die nachfolgende Analyse I betrifft ein Präparat, welches, wie eben beschrieben, hergestellt war und alsdann noch zwei Stunden im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure gestanden hatte.

Es ist, wie die Zahlen beweisen, keineswegs rein, sondern enthielt viel Verunreinigungen, wie nitrose Gase etc.

Analyse I. 0.2185 g Subst.: 0.2735 g CO₂, 0.0659 g H₂O. — 0.2242 g Subst.: 18.4 ccm N (18°, 742 mm).

C₁₀H₁₅NO₆. Ber. C 48.90, H 6.12, N 5.71.

Gef. » 34.14, » 3.37, » 9.39.

Die Analyse II betrifft ein Präparat, welches ebenso wie I dargestellt, aber zwei Tage lang in einem Fraktionierkolben einem starkem Vakuum ausgesetzt wurde.

Hierbei verflüchtigen sich die nitrosen Gase und Reaktionsnebenprodukte fast vollständig, und man erhält Zahlen, die annähernd auf die vom Nitroso-acetylbernsteinsäureester verlangten stimmen.

Analyse II. 0.1565 g Subst.: 0.2682 g CO₂, 0.7191 g H₂O. — 0.1590 g Subst.: 9.0 ccm N (21°, 745 mm).

C₁₀H₁₅NO₆. Ber. C 48.98, H 6.12, N 5.71.

Gef. » 46.45, » 5.65, » 6.44.

Besser stimmende Zahlen konnten aus den eben erwähnten Gründen, trotz vieler Bemühungen nicht erhalten werden.

Der Nitroso-acetyl-bernsteinsäureester zeigt sehr gut die Liebermannsche Nitrosoreaktion. Man erhält beim Erhitzen desselben mit Phenol und konzentrierter Schwefelsäure eine tiefblaue Flüssigkeit, die beim Verdünnen mit Wasser und Übersättigen mit Alkali grün wird.

Von Interesse ist vor allem die

Überführung des Nitroso-acetyl-bernsteinsäureesters in α -Methyl-isoxazol- β,γ -dicarbonsäure-diäthylester¹⁾.

3 g der Nitrosoverbindung wurden mit gesättigter Bicarbonatlösung geschüttelt, bis sie zu einer festen Masse erstarrt waren. Dieselbe wurde abfiltriert, mit Wasser gewaschen und auf Ton abgepreßt.

¹⁾ Man vergleiche die vorhergehende Abhandlung.

Man erhielt so 1.5 g Methyl-isoxazol-dicarbon säure ester, welche nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol im Schmelzpunkt 56—57° und allen übrigen Eigenschaften mit dem von uns früher¹⁾ beschriebenen Präparat übereinstimmten, das wir durch Einwirkung von roter rauchender Salpetersäure auf β -Diacetbernsteinsäure ester dargestellt hatten.

Die Untersuchung der Nitroso-carbonsäure ester wird fortgesetzt.

Stuttgart, Laboratorinn für reine und pharmazeutische Chemie an der Kgl. Technischen Hochschule.

281. Richard Willstätter und Jean Piccard:

Über *meri*-Chinon-imine. III.

(XVIII. Mitteilung²⁾ über Chinoide.)

[Aus dem Chem. Laboratorium des Schweizerischen Polytechnikums in Zürich.]

(Eingegangen am 26. April 1909.)

Die Oxydationsprodukte der *p*-Diamine haben wir vor kurzem als *meri*-chinoide Additionsprodukte beschrieben, d. h. als teilweise chinoide Verbindungen mit homogener Verteilung des chinoiden Zustandes. Die *meri*-chinoiden Verbindungen, wie die Chinhydrone, sind mit Strukturformeln im engeren Sinne nicht zu verstehen, sondern ihre Bildung läßt sich nur mit der Partialvalenz der Komponenten erklären. Es wäre nicht zweckmäßig gewesen, die Wursterschen Salze in die eng begrenzte Gruppe der Chinhydrone hineinzuzwängen. Diese Salze unterscheiden sich nämlich von den Chinhydrone durch die Farberscheinungen, durch ihre Nichtdissoziation und durch das variable Verhältnis der Komponenten, und infolgedessen sind sie wohl konstitutionell nicht streng analog. Deshalb erschien es uns nützlich, die Eigenart der Gruppe zu beschreiben.

F. Kehrman³⁾ wendet gegen unsere Definition der *meri*-chinoiden Verbindungen ein, daß sie die unzutreffende Vorstellung erwecke, »wie wenn mit dem neuen Namen auch eine neue Erkenntnis verknüpft wäre«, und er sowie W. Schlenk und A. Knorr⁴⁾ machen

¹⁾ J. Schmidt und K. Th. Widmann, diese Berichte **41**, 1252 [1908].

²⁾ Fortsetzung der XV. und XVII. Mitteilung, diese Berichte **41**, 1458, **41**, 3245 [1908].

³⁾ Diese Berichte **41**, 2340 [1908].

⁴⁾ Ann. d. Chem. **368**, 313 [1908/09].