

404. Eug. Bamberger: Über die Beziehungen zwischen Bis-nitroso-Verbindungen und Arylnitroso-hydroxylaminen.

(Eingegangen am 17. Oktober 1911.)

Piloty¹⁾ hat das Verdienst, darauf hingewiesen zu haben, daß die einfachen²⁾ und die sogenannten »Bis-*C*-nitrosoverbindungen³⁾ derselben Körperklasse angehören, und daß die einzelnen Glieder, deren Extreme einerseits (etwa das 2-Brom-2-nitroso-propan⁴⁾ (blaues Öl oder blaue Krystalle; monomolar), andererseits (etwa das Bis-nitroso-caron⁵⁾ (farblose Krystalle, farblose Lösungen; bimolar) bilden, sich nicht grundsätzlich, sondern nur gradweis von einander unterscheiden. Die Berechtigung der Pilotyschen Ansicht konnte ich durch den Nachweis stützen, daß gewisse, als typisch betrachtete, nur in bimolarem, farblosem Zustand⁶⁾ bekannte Bis-nitroso-Körper befähigt sind, in der Hitze farbige, also jedenfalls Einzelmolekeln enthaltende Lösungen zu bilden, die beim Abkühlen verblassen und bei nochmaligem Erhitzen ihre frühere Farbe (von annähernd gleicher Intensität und ähnlicher Nuance) wieder annehmen.

Bis-nitrosylbenzyl⁷⁾, (C₆H₅.CH₂.NO)₂,

löst sich — nach Beobachtungen, die ich 1902 mit F. L. Pyman machte — in Alkohol, Benzol, Chloroform bei vorsichtigem Erhitzen mit schwach blaugrüner Farbe, welche — offenbar (z. Teil) wegen Umlagerung in Benz-

¹⁾ B. 35, 3090 [1902].

²⁾ V. Meyer, Baeyer, Bamberger, Piloty, Thiele, Wallach, Jul. Schmidt, Harries usw.

³⁾ Behrend und König, B. 23, 1776 [1890]; A. 263, 212, 339; Baeyer, B. 28, 641, 1586 [1895]; 29, 33, 1078 [1896]; Dieckmann, B. 33, 579 [1900]; Wieland, B. 36, 2559 [1903]; 37, 1524 [1904]; A. 328, 154; 329, 225.

⁴⁾ Piloty, B. 31, 454 [1898]. ⁵⁾ Baeyer, B. 28, 641 [1895].

⁶⁾ Nach Baeyer (l. c., 651) sind »sämtliche Bis-nitrosyl-Verbindungen ungefärbt«, und nach Piloty (B. 35, 3091, 3092 [1902]) »können gewisse Glieder nur schwer oder gar nicht in monomolekulare Formen gespalten werden.«

⁷⁾ Behrend und König, Note 3. Diese erhielten (A. 263, 221) bei der Zersetzung von β -Nitroso-benzylhydroxylamin mit Eisessig neben Benzaldoxim und Bis-nitrosobenzyl ein Öl, das sie später (A. 263, 344) als Gemisch von Benzylnitrit und Benzylacetat erkannten. Ich vermute, daß das

Öl ein Umwandlungsprodukt von Phenyl-diazomethan, C₆H₅.CH $\begin{matrix} \text{N} \\ \vdots \\ \text{N} \end{matrix}$ (nach Thiele, B. 44, 2522 [1911]; C₆H₅.CH:N:N) (s. Hantzsch und Lehmann, B. 35, 903 [1902]) ist, aus dem erst durch die Wirkung des Eisessigs und der

aldoxim — sehr rasch verblaßt und daher leicht übersehen werden kann. Eisessig löst schon in der Kälte mit derselben (äußerst schwachen) blaugrünen Farbe, die beim Erwärmen intensiver wird, dann aber ebenfalls sehr rasch verschwindet. Unter gewissen, schwer reproduzierbaren Umständen erhält man beim Erhitzen der Krystalle eine grünblaue, rasch in Gelb übergehende Schmelze.

Die 1905 erschienene Dissertation von K. Gundlach enthält in einem historischen Überblick des allgemeinen Teils eine Tabelle aller bis jetzt dargestellten Bis-nitrosyl-Verbindungen, in der es vom Bis-nitrosylbenzyl u. a. heißt (als ob die Tatsache schon bekannt wäre): »Sehr leicht in Chloroform mit grünblauer Farbe löslich.« Dies ist von keinem erwähnt, der bisher etwas über Bis-nitrosyl veröffentlicht hat.

Als ich mit meinem früheren Privatassistenten, Hrn. Raskin, salzsaures β -Benzyl-hydroxylamin mittels Chlorkalklösung zu Bis-nitrosylbenzyl oxydieren wollte, erhielt ich unter gewissen Umständen blaugüne Nadeln, welche nach dem Waschen mit Wasser und Trocknen auf Ton schwach blau waren, beim Waschen mit Äther fast farblos wurden und Chlor enthielten. Ich bin nicht in der Lage, diese — auf die Existenz eines auch in starrem Zustand farbigen Bis-nitrosylbenzyls hinweisende — flüchtige Beobachtung zu verfolgen, würde mich aber freuen, wenn dies von anderer Seite geschähe.

d-Bis-nitrosocaron¹⁾, $(C_{10}H_{15}NO)_2$,

von welchem ich eine Probe der Freundlichkeit des Hrn. v. Baeyer verdanke, löst sich beim Erwärmen in Eisessig zunächst farblos auf; nach 20—30 Sekunden wird die Flüssigkeit hell grünblau; bei sofortigem Abkühlen wird sie noch nicht farblos, aber erheblich grünstichiger, was wohl geringer Zersetzung zuzuschreiben ist. Erst nach etwa 50 Minuten langem Stehen ist die Farbe (schwach grünstichig) gelb, nach kurzem, vorsichtigem Erwärmen wird sie wieder hell grasgrün²⁾ (etwas gelbstichig).

Die kalt bereitete, ganz farblose Benzol-Lösung wird bei gelindem Erwärmen nach 20—30 Sekunden azurblau und, wenn sie wenige Minuten stehen bleibt, (gelbstichig) grün²⁾. Diese Farbe besteht bei Zimmertemperatur einige Zeit, wird aber nach etwa viertelstündigem Aufbewahren rein gelb. Bei abermaligem Erwärmen kehrt die (gelbstichig) grüne Farbe zurück — anscheinend mit etwas geringerer Intensität.

(bei der Zersetzung des Nitroso-benzylhydroxylamins auftretenden) salpetrigen Säure das Gemisch jener Benzylester entstand (vergl. Bamberger, B. 31, 582 [1898]; Bamberger und Lublin, B. 42, 1682 [1909]). Vielleicht läßt sich diese Vermutung auf ihre Richtigkeit prüfen, wenn man Nitroso-benzylhydroxylamin unter Ausschluß von Eisessig und Wasser in absolutem Äther mit Amyl- oder Äthylnitrit zusammenbringt.

¹⁾ B. 28, 641, 1596 [1895].

²⁾ Die Änderung der Nuance beruht ohne Zweifel auf partieller Zersetzung.

Die *Chloroform-Lösung* zeigt die nämlichen Erscheinungen, nur ist die bei schwachem Erwärmen eintretende Farbe hell grünlichblau¹⁾. Auch hier wird die beim Stehen gelb gewordene Flüssigkeit beim Wiedererwärmen hellgrün. Dieser Farbwechsel kann einige Male wiederholt werden.

Die zunächst farblose, *alkoholische Lösung* wird beim Erwärmen innerhalb 20—30 Sekunden hellblau, ohne daß sich die Farbe beim Abkühlen ändert. Erst nach halbstündigem Verweilen bei Zimmertemperatur ist die Lösung (bis auf einen schwach bläulichen Stich) wieder farblos geworden, wird aber bei nochmaligem kurzem Erwärmen — man darf sogar einige Zeit aufkochen — hell grünlichblau, welche Farbe beim Abkühlen einige Zeit unverändert bleibt.

Offenbar erfordert der Übergang der farblosen in die farbigen Lösungen (beim Erwärmen) etwas mehr Zeit als bei den gleich zu besprechenden Pseudonitrositen, wie auch umgekehrt die Farbe der erwärmten Lösungen beim Caron-Derivat länger bestehen bleibt.

Isosafrol-Pseudonitrosit²⁾, $\text{CH}_2 < \overset{\text{O}}{\text{C}} > \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CH}(\text{NO}) - \text{CH}(\text{NO}_2) \cdot \text{CH}_3$.

Eisessig löst bei schwachem Erwärmen mit hell bläulichgrüner Farbe, die beim Abkühlen zu schwachem Gelb verblaßt und beim Wiedererwärmen zurückkehrt. Dies Farbenspiel kann nicht zu oft wiederholt werden, da beim Erhitzen Zersetzung eintritt. *Benzol* verhält sich ähnlich wie *Eisessig*, doch kann der Farbwechsel viel öfter konstatiert werden, da die heiße Benzollösung haltbarer ist. Für *Chloroform* gilt das beim *Benzol* Gesagte, nur ist die Farbintensität der warmen Lösung etwas schwächer.

Anethol-Pseudonitrosit³⁾, $\left(\text{CH}_3\text{O} \cdot \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \quad \text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \end{array} \cdot \begin{array}{c} \text{CH} - \text{CH} \cdot \text{CH}_3 \\ \text{NO} \quad \text{NO}_2 \end{array} \right)_2$.

Für die *Eisessig-Lösung* gilt das beim Isosafrol-Abkömmling Bemerkte — nur ist die Nuance der warmen Lösung etwas bläustichiger (grünblau). Die in der Hitze schwach grünblaue *Benzol-Lösung* wird beim Abkühlen fast farblos, beim Erhitzen kehrt die Farbe zurück. Der Farbwechsel kann oft wiederholt werden; man darf sogar einige Zeit aufkochen, ohne daß die grünblaue Farbe verschwindet. Die Lösung in *Chloroform* verhält sich ähnlich wie die in *Benzol*.

Wieland⁴⁾ bemerkt, daß sich Anethol-Pseudonitrosit »in *Eisessig* beim Erwärmen anfangs mit grüner Farbe löse, sich aber rasch zersetze« und »reihet⁵⁾ den von Piloty aufgeführten Beweisen für die strukturelle Zusammengehörigkeit sämtlicher C-Nitroso-Körper die Beobachtung an, daß sich die Pseudonitrosite

¹⁾ Vergl. Fußnote 2, S. 3067.

²⁾ A. Angeli, R. A. L. [5] 9, 42 [1900]; 10, 305 [1901].

³⁾ Dies Präparat (Wieland, A. 329, 261) verdanke ich — wie auch das Isosafrol-Pseudonitrosit — der Freundlichkeit des Hrn. Wieland in München.

⁴⁾ A. 329, 262.

⁵⁾ *ibid.* 231, 232.

in Essigester, z. T. auch in Eisessig, mit intensiv grüner Farbe lösen, wobei ohne Zweifel sekundäre Nitrosokörper der Form $-\text{CH}(\text{NO})-\text{CH}(\text{NO}_2)$ gebildet werden,« fügt aber hinzu, daß »sich bei den untersuchten Pseudonitrositen keine Andeutung . . . der Desmotropie-Erscheinung



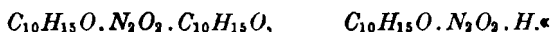
feststellen ließ, man müßte denn als Spur einer solchen den Umstand betrachten, daß die Essigesterlösung in der Kälte, wenn das bimolekulare Pseudonitrosit auskristallisiert, ihre grüne Farbe verliert.«

Nach meinen Beobachtungen dürfte an der »Desmotropie-Erscheinung« auch bei den Pseudonitrositen kein Zweifel bestehen. Daß zur Hauptsache (wie beim Bis-nitrosylbenzyl und andern Bis-nitroso-Körpern) eine andersartige Zersetzung beim Erwärmen der Lösungen stattfindet, soll selbstredend nicht bestritten werden.

Baeyer glaubt¹⁾, daß »Bis-nitrosylbenzyl und Nitroso-benzylhydroxylamin in dem Verhältnis von Äther zu Alkohol stehen, wenn man die Bis-nitroso-Gruppe N_2O_2 dem Sauerstoffatom vergleicht:



Daß diese Ansicht begründet ist — fährt Baeyer fort — habe ich dadurch dargetan, daß es mir gelang, das Bis-nitrosyl-caron durch Salzsäure oder Schwefelsäure in einer Weise zu spalten, welche der Rückbildung des Äthers zu Alkohol mittels Mineralsäuren entspricht. So gelangte ich vom Bis-nitrosyl-caron zur Caron-bisnitrosylsäure:



Auch Piloty²⁾ und Wieland³⁾ halten diesen Beweis für stichhaltig.

Ich glaube, die Umwandlung des Bis-nitrosylcarons, $(\text{C}_{10}\text{H}_{15}\cdot\text{NO})_2$, in Caron-bisnitrosylsäure, $(\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{O})\text{N} \begin{smallmatrix} \text{NO} \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$, in anderer Weise deuten zu können, und zwar so, daß der Vergleich des Verhältnisses dieser Stoffe mit dem von Alkohol und Äther unbegründet erscheint.

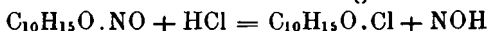
Von der Tatsache ausgehend, daß alle C-Nitroso-Körper monomolare Lösungen zu bilden vermögen und daß die bimolaren Formen zweifellos energieärmer als die monomolaren sind, betrachte ich die letzteren als Träger der Reaktionen aller C-Nitroso-Verbindungen — auch derjenigen der bisnitrosierten. Beim Übergang des Bis-nitrosylcarons in Caron-bisnitrosylsäure entsteht — so nehme ich an — zu-

¹⁾ B. 28, 642, 643 [1895].

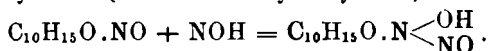
²⁾ B. 35, 3091 [1902].

³⁾ A. 329, 244, 245, 247.

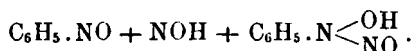
erst monomolares Nitrosylcaron¹⁾; dies zerfällt unter der Einwirkung von Chlorwasserstoff in Chlorcaron und Angelis Nitroxyl NOH:



und letzteres vereinigt sich mit einem zweiten Mol. Nitrosocarone zu Caron-bisnitrosylsäure (Caron-nitrosohydroxylamin):

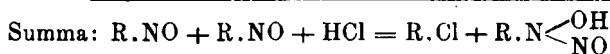
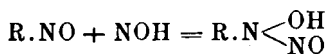
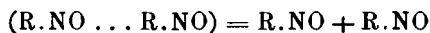


Ich denke, man wird diese Hypothese zulässig finden, wenn man sich zwei Tatsachen gegenwärtig hält: die Angreifbarkeit der C-Nitroso-Körper durch chemische Mittel und vor allem die Angelische²⁾ Synthese des Nitroso-phenylhydroxylamins³⁾ aus Nitrosobenzol und Nitroxyl:



Wenn eine Analogie zwischen der Angelischen und der Baeyerschen Reaktion besteht — eine wohl kaum zu bestreitende Möglichkeit —, so wird dem von Baeyer gezogenen Schluß bezüglich des Verhältnisses von Bisnitroso-Körpern zu Nitrosohydroxylaminen der sichere Boden entzogen.

Meine Erwägungen stützen sich auf Beobachtungen aus Baeyers eigenen Arbeiten. Bis-nitrosylmenthon⁴⁾ läßt sich durch alkoholische Salzsäure in Menthon-bisnitrosylsäure (Menthon-nitrosohydroxylamin) und Chlormenthon, desgleichen Bis-nitrosopulegon⁵⁾ in Pulegon-bisnitrosylsäure (Pulegon-nitrosohydroxylamin) und Chlorpulegon zerlegen⁶⁾. In beiden Fällen entsteht also aus der Bisnitrosyl-Verbindung neben dem substituierten Nitrosohydroxylamin ein stickstofffreies, chlorhaltiges Derivat. Diese Tatsachen lassen sich durch die Gleichungen:



ausdrücken.

¹⁾ Vergl. Baeyers Bemerkung, B. 29, 1079 [1896], auf der folgenden Seite zitiert.

²⁾ Über einige sauerstoffhaltige Verbindungen des Stickstoffs (Ahrens-Herzsches Sammlung), S. 37.

³⁾ Über die Formel des letzteren s. z. B. B. 42, 3572 [1909].

⁴⁾ Baeyer, B. 28, 1586 [1895].

⁵⁾ Baeyer, B. 29, 1079 [1896].

⁶⁾ Vergl. auch Baeyers Spaltung des Bisnitrosylcarons in Caronbisnitrosylsäure und Dichlor- (bezw. Dibrom-)tetrahydrocarvon. B. 28, 1596 ff. [1895].

Bei Besprechung des Bis-nitrosopulegons¹⁾ sagt Baeyer, daß »wahrscheinlich zuerst eine wahre (sekundäre) Nitroso-Verbindung entsteht«. Diese Worte lassen mich hoffen, daß der verehrte Meister obige Bemerkungen über das Verhältnis von Bisnitrosyl- zu Nitrosohydroxylaminverbindungen nicht ablehnen wird.

Meine Ansichten über einfache und Bisnitroso-Verbindungen decken sich im wesentlichen mit denen Pilotys. Auch ich halte die Biskörper für »Molekularadditionen«²⁾ und stelle die Klasse der *C*-Nitroso-Verbindungen dem Stickstoffdioxid³⁾ zur Seite. Die Annahme einer besonderen »Bisnitrosyl-Gruppe« erscheint mir unnötig; ich stimme mit Gundlach⁴⁾ überein, der die Reduzierbarkeit der Bisnitrosokörper zu Hydrazinderivaten nicht zugunsten der Annahme einer solchen Atomgruppe verwertet wissen will. Seine Argumente können dahin ergänzt werden, daß eine wäßrige Lösung von β -Benzylhydroxylamin schon bei gewöhnlicher Temperatur durch den Luftsauerstoff zu Abkömmlingen des Diamids⁵⁾ oxydiert wird. (zu Benzyliden-benzhydrazid, $C_6H_5.CH:N.NH.CO.C_6H_5$, und symmetrischem Dibenzoylhydrazin, $C_6H_5.CO.NH.NH.CO.C_6H_5$.)

Anhang.

Ich benutze die heutige Gelegenheit, da sich künftig vielleicht keine mehr darbietet, zu folgender, nachträglicher Bemerkung über eine die *C*-Nitroso-Körper betreffende Beobachtung:

Beim Ansäuern einer alkalischen Nitroäthan-Lösung entsteht eine himmelblaue, sehr vergängliche Farbe, welche Bamberger und Rüst⁶⁾ geneigt sind, der vorübergehenden Anwesenheit von Nitroso-äthylalkohol,

$CH_3.C \begin{array}{l} \nearrow NO \\ \searrow OH \\ \text{H} \end{array}$, zuzuschreiben; Bamberger und Schautz⁷⁾ fanden Ähnliches bei der Oxydation von Acetoxim mit Sulfopersäure. In beiden Fällen ent-

¹⁾ Vergl. Fußnote 5, S. 3070.

²⁾ Unter diesen von Berzelius und Kekulé eingeführten und von A. Werner neu begründeten und spezialisierten Begriff würde — im Sinne des letzteren — auch das (monomolare) Dichlor-nitrosohexan von Piloty und Steinbock (B. 35, 3109 [1902]) fallen.

³⁾ Piloty, B. 31, 220 [1898]; J. Schmidt, B. 35, 2324 [1902]; A. Staudinger, B. 44, 525 [1911].

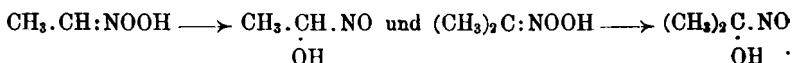
⁴⁾ Dissertation, Erlangen 1905; bei O. Piloty ausgeführt und mir von diesem im vorigen Jahr freundlichst übersandt.

⁵⁾ Bamberger und Szolayski, B. 33, 3193 [1900].

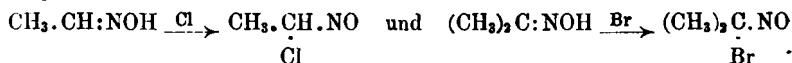
⁶⁾ B. 35, 47 [1902].

⁷⁾ B. 34, 2031 [1901].

steht zunächst eine Nitronsäure, $R:NOOH^1)$, die sich sehr wohl in einen Nitrosoalkohol umwandeln könnte:



Derartige Reaktionen wären der von Piloty²⁾ bei Oximen aufgefundenen vergleichbar:



Da aber Nitronsäuren durch freiwillige Zersetzung (Abspaltung von HNO_2) leicht in Pseudonitrole³⁾ übergehen: $<NOOH \quad \rangle \quad <\begin{smallmatrix} NO_2 \\ NO \end{smallmatrix},$ so wäre es auch möglich, daß die oben besprochenen Färbungen auf einer solchen Umwandlung beruhen.

Ein »sekundäres« Pseudonitrol, $CH_3 \cdot CH \begin{smallmatrix} NO_2 \\ NO \end{smallmatrix}$, könnte nach den Untersuchungen von J. Schmidt⁴⁾, sowie Piloty und Steinbock⁵⁾ existenzfähig sein und brauchte sich nicht spontan in die Nitrolsäure $CH_3 \cdot C \begin{smallmatrix} NO_2 \\ N.OH \end{smallmatrix}$ umzulagern. Übrigens ist es nicht ausgeschlossen, daß sich auch diese unter den Zersetzungsprodukten der Äthyliden-nitronsäure $CH_3 \cdot CH:NOOH$ vorfindet.

Zürich, Analyt.-chem. Labor. der Eidgenöss. Techn. Hochschule.

405. E. Wedekind und F. Paschke: Das kryoskopische Verhalten quartärer aromatischer Ammoniumsalze in Bromoform und die kryoskopische Messung einer Zerfallsgeschwindigkeit.

[43. Mitteilung⁶⁾ über das asymmetrische Stickstoffatom.]

(Eingegangen am 14. Oktober 1911.)

Gelegentlich einer Arbeit über die Kinetik des Zerfalls quartärer Ammoniumsalze in Chloroform haben wir schon kurz erwähnt¹⁾, daß die bisher untersuchten quartären Ammoniumsalze nicht nur in Chloroform, sondern auch in Bromoform stark assoziiert sind, und

¹⁾ Bez. des Namens s. B. 35, 54 [1902]. Bildung der Nitronsäuren bei Oxydation von Oximen s. Bamberger und Seligman, *ibid.*, S. 3884.

²⁾ B. 31, 452 [1898]; 35, 3114 [1902]; s. a. Bamberger, B. 43, 2354 [1910].

³⁾ Bamberger und Seligman, B. 35, 3886 [1902]; 36, 703, 707 [1903].

⁴⁾ B. 35, 2323 [1902]. ⁵⁾ *ibid.*, S. 3101.

⁶⁾ Die vier letzten Mitteilungen siehe Ph. Ch. 73, 118 ff. [1910]; B. 43, 1303, 2707 [1910]; 44, 1406 [1911].

⁷⁾ Ph. Ch. 73, 119 [1910]; vergl. auch B. 41, 2661 [1908].