

## Über Cyanhydrine von Nitrosoverbindungen.

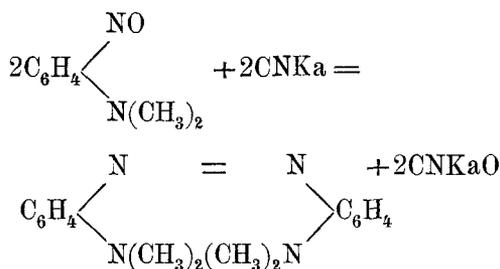
Von E. Lippmann und F. Fleissner.

(Mittheilung aus dem III. Universitäts-Laboratorium im Convictgebäude.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 2. Juli 1885.)

Durch Reduction von Nitrosoverbindungen tertiärer Basen mittelst Cyankalium hofften wir zu einer Synthese der Azyline zu gelangen.

Wenn die Reaction in gewünschter Weise vor sich gehen würde, so müsste sich neben Kaliumcyanat das der tertiären Base entsprechende Azylin bilden:



Der Versuch entschied jedoch zu Ungunsten dieser Ansicht. Kocht man eine alkoholische Lösung von Nitrosodimethylanilin mit einer solchen von Cyankalium, so erfolgt nach kurzer Zeit eine wesentliche Veränderung der Farbe der Lösung, die von dunkelgrün in goldbraun übergeht. Arbeitet man mit grösseren Mengen, so ist es vortheilhaft, von einem alkalifreien Cyankalium auszugehen, welches, durch Schmelzen von gelbem Blutlaugensalz bereitet, ausschliesslich zu nachfolgenden Versuchen verwendet wurde.

Am vortheilhaftesten geht die Einwirkung vor sich, wenn man in einem Kolben mit aufsteigendem Extractionsapparat, in welchem sich das gepulverte Cyankalium befindet, der mit einem Kühler in Verbindung steht, eine alkoholische Lösung der Nitroso-

verbindung kocht. Auf zwei Molekule Nitroverbindung wurde ein Molekül des Cyankaliums verwendet. Nach 1—2 Stunden hatte sich der angedeutete Farbenwechsel vollzogen, die Flüssigkeit fängt, wenn sämtliches Cyankalium verschwunden ist, zu stossen, wobei sich ein Niederschlag am Boden des Gefässes ausscheidet.

Während des Kochens entweichen Ammoniak und erhebliche Mengen von Dimethylamin. Nachdem man den Niederschlag sich selbst einige Stunden überlassen, trennt man denselben durch Absaugen mittelst der Wasserpumpe von der alkoholischen Lösung, die durch Schmierer verunreinigt ist, welch' letztere nicht mehr auf das Reactionsproduct verarbeitet werden konnten. Hierauf wird der dunkel gefärbte Niederschlag mit Wasser gewaschen, bis die ablaufende Flüssigkeit farblos abläuft, um aus Weingeist umkrystallisirt zu werden, aus welchem Mittel es sich bei raschen Erkalten in kleinen himbeerrothen Krystallen ausscheidet. Dieselben sind in Alkohol und Äther schwer, dagegen in Chloroform leicht löslich, fast ganz aber unlöslich in Ligroin, wesshalb dieser Körper aus den genannten Lösungsmitteln durch letzteres vollständig als rothes Pulver ausgefällt wird. In Salzsäure ist die Substanz mit rothbrauner Farbe löslich und wird durch Wasser nicht ausgefällt; die salzsaure Lösung gibt auch mit Platinchlorid oder Ferrocyankalium keine Niederschläge, und wiederholt mit Salzsäure eingedampft, wird der ursprüngliche Körper unter Salmiakbildung ganz zerstört. Pikrinsäure bewirkt in der alkoholischen Lösung ebenfalls keine Fällung.

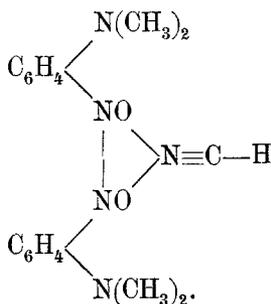
Diese Krystalle sind ihrer Zusammensetzung wie ihrem chemischen Verhalten nach als

Cyanhydrin des Nitrosodimethylanilins,  
anzusehen.

- I. 0·1759 Grm. gaben nach Kopfer verbrannt 0·4014 Grm.  $\text{CO}_2$  und 0·127 Grm.  $\text{H}_2\text{O}$ .
- II. 0·1517 Grm. lieferten 0·346 Grm.  $\text{CO}_2$  und 0·915 Grm.  $\text{H}_2\text{O}$ .
- III. 0·198 Grm. gaben nach Dumas Methode bei 20° C. und 760 Mm. Barometerstand 38·5 CCN.
- IV. 0·162 Grm. lieferten bei 19° C. und 756 Mm. Barometerstand 30·5 C. C. Stickstoff.

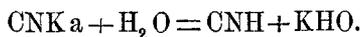
	Gefunden:				Berechnet für $C_{17}H_{21}N_5O_2$ .
	I	II	III	IV	
C . . . .	62·23	62·20	—	—	62·38
H . . . .	6·48	6·7	—	—	6·48
N . . . .	—	—	22·15	21·75	22·22

Die Structur dieser Verbindung ist, wie aus dem Verhalten gegen Wasserstoff hervorgeht, folgende:

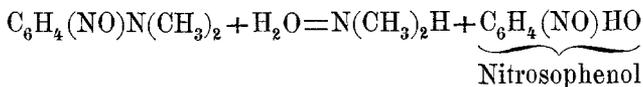


Es haben sich zwei Moleküle der Nitrosoverbindung mit einem Molekül CNH verbunden.

Das Cyankalium dissociirt sich mit Wasser in Cyanwasserstoff und Kalihydrat:



Das gebildete Kalihydrat reagirt bekanntlich nach Baeyer auf Nitrosodimethylanilin:



wofür die oben beobachteten grösseren Quantitäten von Dimethylamin sprechen, während Ammoniak nur in relativ kleineren Mengen auftritt. Das hiebei entstandene Nitrosophenol gibt oft leicht Veranlassung zur Bildung harziger Nebenproducte, die sich der weitem Bearbeitung entziehen.

Dieses so gewonnene Cyanhydrin schmilzt bei 221—22° C. Concentrirte Kalilauge ist ohne Einwirkung, erst beim Schmelzen mit Kalihydrat tritt eine tief eingreifende Zersetzung ein.

**Reduction durch Wasserstoff.**

Wird die heisse Lösung des Cyanhydrins in Chlorwasserstoffsäure mit Zinnchlorür oder Zinkstaub vorsichtig versetzt, so erfolgt alsbald Entfärbung der Flüssigkeit. Versetzt man nun mit einem Alkali in Überschuss und destillirt, so geht Ammoniak über, welches in verdünnter Salzsäure aufgefangen mit Platinchlorid gefällt wurde.

0·3027 Grm. gaben geglüht 0·1317 Grm. Platin.

Gefunden	Berechnet für $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$
Pt . . . 43·5	43·8

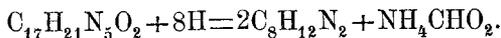
Wird jetzt der Rückstand mit Äther ausgeschüttelt, so erhält man nach Abdestilliren desselben eine braune Flüssigkeit, die in der Kälte fest wird. Die Krystalle schmelzen bei 41° C. zu einer Flüssigkeit, die bei 256° C. (uncorr.) siedet, im Wasserstoffstrom farblos destillirt, sich an der Luft verfärbt, mit  $\text{SH}_2$  und  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6$  behandelt einen blauen Farbstoff gibt, und in allen Beziehungen sich mit dem von Weber,<sup>1</sup> Schraube,<sup>2</sup> Wurster<sup>3</sup> beschriebenen Dimethylphenylendiamin identisch verhält.

Zur Identificirung wurde das Platindoppelsalz analysirt:

0·31 Grm. gaben geglüht 0·11 Grm. Pt.

Gefunden	Berechnet für $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{N}_2\text{2HClPtCl}_4$
Pt . . . 35·48	35·66

Eine andere Probe des Cyanhydrins 2 Grm. wurde in verdünnter Schwefelsäure gelöst und mit Zinkstaub entfärbt, mit Wasser destillirt ging in eine stehend riechende saure Flüssigkeit über, welche alle Reactionen der Ameisensäure als: Reduction des Silbersalzes, sowie des Sublimats zu Calomel zeigte. Das Cyanhydrin zerfällt also bei der Reduction mit Wasserstoff in Dimethylphenylendiamin und Ammoniumformiat.



<sup>1</sup> Weber Ber. 10.

<sup>2</sup> Schraube Ber. 8.

<sup>3</sup> Wurster Ber. 12.

Wenn diese Reaction wirklich der angeführten Gleichung entspricht, so muss auch die gefundene Menge Ammon mit jener von der Theorie geforderten übereinstimmen. Zu diesem Zwecke wurden gewogene Mengen des Cyanhydrins mit Zink und Salzsäure reducirt, mit Alkali versetzt, dann in die bei 50—60° C. erwärmte Lösung durch mehrere Stunden ein Luftstrom durchgeleitet, das frei gewordene Ammon wurde in titrirte Schwefelsäure aufgefangen. Wird bei dieser Ammoniakbestimmung destillirt, so gehen auch grössere Mengen von Dimethylphenylendiamin mit über und da diese Base ebenfalls Schwefelsäure neutralisirt so wird die Bestimmung unrichtig.

0·359 Grm. gaben 0·017212 NH<sub>3</sub>.

Gefunden	Berechnet
NH <sub>3</sub> . . . . 4·8%	5·19%

Eine andere Bestimmung in gleicher Weise ausgeführt, ergab 5% NH<sub>3</sub>.

Das Cyanhydrin geht mit mehreren Körpern der aromatischen Reihe Verbindungen ein, die sich durch Metallglanz, sowie starken Flächenschimmer auszeichnen und das Aussehen der Perjodide organischer Basen haben. Dieselben werden dargestellt, indem man in eine heisse alkoholische Lösung dieses Cyanhydrins die Lösung der anderen Verbindungen in Alkohol hinzufügt und aufkocht. Beim Erkalten krystallisirt dann die neue Verbindung heraus. Die meisten dieser neuen Substanzen sind in kaltem Weingeist schwerer löslich als das ursprüngliche Cyanhydrin.

Durch längeres Kochen mit Wasser oder durch Erhitzen werden diese Doppelverbindungen in ihre Componenten gespalten. Ebenso können dieselben nicht unverändert aus Weingeist umkrystallisirt werden.

#### Benzol Nitrosodimethylanilin Cyanhydrin.

Diese Verbindung bildet sich am besten durch Lösen des Cyanhydrins in Benzol und Erkaltenlassen.

I. 0·1511 Grm. gaben 0·3633 Grm. CO<sub>2</sub> und 0·0903 Grm. H<sub>2</sub>O.

II. 0·156 Grm. lieferten 0·39 Grm. CO<sub>2</sub> und 0·097 Grm. H<sub>2</sub>O.

III. 0·156 Grm. gaben bei 23° und 747 Mm. Barometerstand 27·5 CC. N.

IV. 0·1796 Grm. gaben bei 23° und 747 Mm. Druck 32 CC. N.

V. 0·160 Grm. gaben bei 22° und 753 Mm. Barometerstand  
28 CCN.

	Gefunden in 100 Theilen			Berechnet für $2C_{17}H_{21}N_5O_2 + C_6H_6$	
C...	65·75	65·1	—	—	65·5
H...	6·63	6·6	—	—	6·55
N...	—	—	19·51	19·63	19·6

Eine heisse Lösung dieses Cyanhydrins in Benzol lieferte bei sehr langsamem Erkaltenlassen Krystalle, über welche uns Herr Prof. Schrauf folgende Mittheilung machte:

„Mikroskopisch kleine, gut contourirte Kryställchen von  $\frac{1}{5}$ — $\frac{1}{10}$  Mm. Dicke, bei  $\frac{1}{2}$  Mm. Länge; sie besitzen rhomboidische Tafelform mit ebenen Kanten, Winkeln 47° und 133°.

Monosymmetrisch stark dichroitisch: dunkelbraun (Zinnober 1. *d*), hellbraun (orange 4 *l*). Eine der Hauptschwingungsrichtungen liegt in dem stumpfen Winkel der Kante und ist gegen die kürzere Kante 83° geneigt. Ihr entspricht das Minimum der Absorption für Schwingungen; nahe parallel der kürzeren Kante tritt der dunkle Farbenton auf.“

Dieser Körper verliert beim Trocknen im Luftbad bei 130—140° vollständig das Benzol und geht in das unveränderte Cyanhydrin über.

0·6863 Grm. verloren 0·075 Grm.  $C_6H_6$ .

Gefunden in 100 Theilen	Berechnet für $2C_{17}H_{21}N_5O_2 + C_6H_6$
10·93 $C_6H_6$	10·66 $C_6H_6$

Nitrobenzol Nitrosodimethylanilincyanhydrin  
rothbraune metallglänzende Krystalle.

0·1407 Grm. gaben 0·321 Grm.  $CO_2$  und 0·0797 Grm.  $H_2O$ .

Gefunden in 100 Theilen	Berechnet für $2C_{17}H_{21}N_5O_2 + C_6H_5(NO_2)$
C... 61·6	61·8
H... 6·29	6·05

## Toluol Nitrosodmethylanilincyanhydrin.

Der Benzolverbindung sehr ähnlicher Körper.

0·1504 Grm. gaben 0·3633 Grm. CO<sub>2</sub> und 0·093 Grm. H<sub>2</sub>O.

Gefunden in 100 Theilen	Berechnet für $2C_{17}H_{21}N_5O_2 + C_7H_8$
C . . . . 65·87	65·87
H . . . . 6·87	6·92

## Anilin Nitrosodimethylanilincyanhydrin.

Rothbraune Krystalle.

0·172 Grm. gaben 0·4113 Grm. CO<sub>2</sub> und 0·1028 Grm. H<sub>2</sub>O.

Gefunden in 100 Theilen	Berechnet für $2C_{17}H_{21}N_5O_2 + C_6H_7N$
C . . . . 65·2	65·7
H . . . . 6·64	6·66

Unter Umständen bildet sich eine verschiedene Verbindung von gleichem Aussehen, aber anderer Zusammensetzung.

0·157 Grm. gaben 0·364 Grm. CO<sub>2</sub> und 0·0883 Grm. H<sub>2</sub>O.

Gefunden	Berechnet für $3C_{17}H_{21}N_5O_2 + C_9H_7N$
C . . . . 63·23%	63·6
H . . . . 6·21%	6·5

## Chinolin Nitrosodimethylanilincyanhydrin.

Goldstaubähnliche Blättchen.

0·152 Grm. gaben nach Kupfer 0·3818 Grm. CO<sub>2</sub> und 0·0895 Grm. H<sub>2</sub>O.

Gefunden	Berechnet für $2C_{17}H_{21}N_5O_2 + C_9H_7N$
C . . . . 68·5 %	68·42
H . . . . 6·54%	6·14

**Phenol Nitrosodimethylanilincy anhydrin.**

Glänzende Krystalle mit starkem Flächenschimmer.

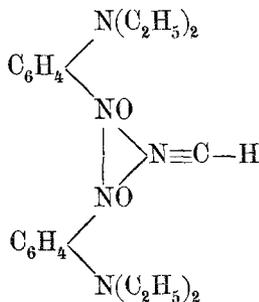
0·1719 gaben 0·4129 Grm. CO<sub>2</sub> und 0·0993 Grm. H<sub>2</sub>O.

Gefunden	Berechnet für
	$2C_{17}H_{21}N_2O_5 + C_6H_6O$
C . . . . 65·50	65·55
H . . . . 6·42	6·41

**Nitrosodiaethylanilin Cyanhydrin.**

Wurde erhalten, wenn man eine alkoholische Lösung des Anilin-Derivates mit Cyankalium so lange kocht, bis kein unverändertes Nitrosodiaethylanilin gefunden werden kann. Man erhält dann kleine rothgelbe Krystalle; aus Alkohol wiederholt umkrystallisirt war ihr Schmelzpunkt 169—171°.

Dieselben zerfallen bei der Reduction mit Zinnchlorür ganz analog der Methylverbindung in Ameisensaures Ammon und Diäthylphenylendiamin, wodurch ihre Structur gekennzeichnet wird.

I. 0·17 Grm. gaben 0·409 CO<sub>2</sub> und 0·125 Grm. H<sub>2</sub>O.II. 0·168 Grm. gaben 0·4052 Grm. CO<sub>2</sub> 0·1252 Grm. H<sub>2</sub>O.

III. 0·2377 gaben bei 19° C. und 748 Mm. Druck, 40·5 CC. N.

IV. 0·24 Grm. lieferten bei 20° C. und 748 Mm. Druck, 41·0 CC. N.

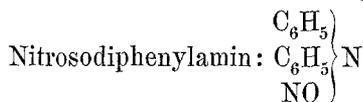
	Gefunden				Berechnet für $C_{21}H_{29}N_5O_2$
	I	II	III	IV	
C . . . . .	65·61	65·78	—	—	65·8
H . . . . .	7·41	7·42	—	—	7·6
N . . . . .	—	—	19·0	18·79	19·1.

Die Ausbeute dieses Äthylderivats ist bei weitem geringer als jene der Methylverbindung, und die Reinigung umständlicher.

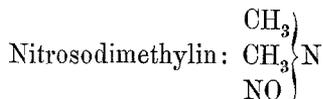
Die bisher bekannten Nitrosoverbindungen organischer Basen kann man je nach der Stellung der Nitrosogruppe einteilen in solche, wo dieselbe an Kohlenstoff und an Stickstoff gebunden ist, letztere zeigen die Liebermann'sche Farbenreaction, während dieselbe bei den erstern nicht eintritt. Die Nitrosophenole können hier nicht eingereiht werden, weil nach den Untersuchungen von Heinrich Goldschmidt diese Körper als „Isonitrosoverbindungen“ die Gruppe NOH enthalten.

Versuche mit  $\beta$  Nitrosonaphtol ergaben, dass sich dasselbe mit CNKa nicht weiter verändert.

Nitrosoverbindungen tertiärer Basen, welche die NO Gruppe an C gebunden haben, verbinden sich mit CNH zu Cyanhydrinen. Wie verhalten sich solche Nitrosoderivate, welche die NO Gruppe an N gebunden enthalten? Die Versuche zeigten, dass sowohl



als auch



sich gegen Cyankalium indifferent erwiesen, so dass die Bindung der NO Gruppe an Kohlenstoff als nothwendige Vorbedingung des Gelingens dieser Reaction wahrscheinlich anzusehen ist.

Ob nun auch Nitrosoverbindungen der Fettsäurereihe, wie Nitrosoaceton, Nitrosopropionsäure, Cyanhydrine bilden, hoffen wir bald entscheiden zu können.