

### 39. O. Piloty und O. Ruff: Ueber aliphatische Nitrosoverbindungen.

[Aus dem I. Berliner Universitätslaboratorium.]

(Vorgetragen in der Sitzung am 24. Januar.)

Bei Gelegenheit unserer Versuche, von den tertiären Nitroverbindungen vom Typus  $(\text{CH}_2\text{OH})_3\text{C}\cdot\text{NO}_2$  zu den entsprechenden Hydroxylaminderivaten zu gelangen und beim Studium der letzteren selbst, haben wir fast immer die Beobachtung gemacht, dass bei der Reduction der Gruppe  $:\text{C}\cdot\text{NO}_2$  oder bei der Oxydation des Complexes  $:\text{C}\cdot\text{NH}\cdot\text{OH}$  mehr oder weniger intensiv blau gefärbte Lösungen entstanden, deren Farbe beim Fortschritt der Operation allmählich wieder verschwand. Wir waren daher der Ueberzeugung, dass sich bei jenen Vorgängen intermediär Nitrosoverbindungen bildeten. In keinem Falle war es uns aber gelungen, jene Zwischenproducte zu isoliren.

Die Acetylderivate jener Nitroalkohole dagegen gestatteten ohne grosse Schwierigkeit die Isolirung einer Reihe echter Nitrosoverbindungen. Es sind, wie schon in der vorhergehenden Besprechung erwähnt wurde, eine Anzahl Nitrokörper und Hydroxylaminderivate auch anderer Typen zur Untersuchung herangezogen worden; jedoch möchten wir nicht zögern, das bisher schon Abgeschlossene mitzutheilen.

Im Folgenden werden die Verbindungen  $(\text{CH}_2\text{O}\cdot\text{COCH}_3)_3\text{C}\cdot\text{NO}$   $(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{O}\cdot\text{COCH}_3)_2\text{C}\cdot\text{NO}$  und  $(\text{CH}_3\cdot\text{CH}_2)(\text{CH}_2\text{O}\cdot\text{COCH}_3)_2\text{C}\cdot\text{NO}$  beschrieben werden. Es sind dies weisse Substanzen von ausgezeichnetem Krystallisationsvermögen, welche im geschmolzenen und gelösten Zustand intensiv blaue Färbung annehmen. Sie sind unzersetzt flüchtig und ihr Dampf besitzt einen stechenden senföartigen Geruch. Mit Phenol und Schwefelsäure liefern sie Verbindungen, die in sehr verdünnter Lösung mit Alkali übersättigt, intensiv blaue bis violette Farben geben, welche die grösste Aehnlichkeit mit den Liebermannschen Farbenreactionen zeigen. Es ist dies um so auffallender, als das Nitrosobenzol sowie die Nitrosochloride von v. Baeyer und J. Thiele diese Reaction nicht zeigen sollen.

#### Tertiäres Triacetyl-Nitroisobutylglycerin.

(Triacetyl-Methylol-2-nitro-2-propandiol-1.3).



10 g Nitroisobutylglycerin werden mit 30 g Essigsäureanhydrid erst einige Minuten auf dem Wasserbade erhitzt und nach erfolgter Lösung  $\frac{1}{4}$  Stunde lang am Rückflusskühler gekocht. Die gebildete Essigsäure und das überschüssige Essigsäureanhydrid werden im Vacuum bei einer  $60^\circ$  nicht übersteigenden Temperatur abdestillirt; der

Rückstand erstarrt schnell zu einer harten Krystallmasse, die durch Aufstreichen auf Thon von anhaftendem Syrup möglichst befreit und aus 95-procentigem Alkohol umkrystallisirt wird. So erhält man die Triacetylverbindung in harten, wohl charakterisirten, rhombischen Prismen, die bei 74—75° schmelzen. Dieselben lösen sich kaum in Wasser und Ligroïn, mehr in Aether, nicht schwierig in heissem Alkohol und ziemlich leicht in Eisessig und Benzol.

$C_{10}H_{15}O_3N$ . Ber. C 43.32, H 5.42, N 5.05.  
Gef. » 43.38, 43.46, » 5.54, 5.63, » 5.14.

Alle neutralen Reductionsmittel, ferner Zinkstaub und Eisessig oder Oxalsäure, führen diese Verbindung mehr oder weniger vollständig in das entsprechende Hydroxylaminderivat über, das sich als Oxalat isoliren lässt.

Oxalat des tertiären Triacetyl-Isobutyl- $\beta$ -Hydroxylamins.  
(Triacetyl-Methylol-2-hydroxylamino-2-propan diol-1.3-Oxalat.)  
 $(CH_3CO \cdot OCH_2)_3C \cdot NH \cdot OH \cdot (COOH)_2 + \frac{1}{2}H_2O$ .

10 g der Triacetylverbindung werden in 300 ccm Aether gelöst. Zu der Lösung fügt man 15 g Aluminiumamalgam und allmählich unter Umschütteln 10 ccm Wasser, sodass beständig lebhaftes Kochen des Aethers stattfindet. Wenn nach ca. 10 Minuten die Reaction beendet ist, giesst man die Flüssigkeit vom unveränderten Aluminiumamalgam ab, filtrirt und dampft sie im Vacuum auf etwa 50 ccm ein. Hierzu setzt man so lange ätherische Oxalsäurelösung, als dadurch noch eine Fällung hervorgebracht wird.

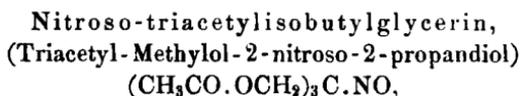
Es fällt ein Syrup aus, der zum weitaus grössten Theil aus dem gesuchten Oxalat, zum kleineren aus dem Oxalat des entsprechenden Amins besteht. Das erstere geht bei der Extraction mit etwa 50 ccm Essigester in Lösung und fällt beim Erkalten als Syrup wieder aus, der nach einigen Tagen fast völlig krystallisirt. Die Krystallkrusten werden auf Thon von anhaftendem Syrup befreit, in sehr wenig Alkohol gelöst, mit Aether gefällt und 1—2-mal aus Essigester umkrystallisirt.

So erhält man das Oxalat in Form zarter Nadeln, die in Wasser und Alkohol sehr leicht, in Essigester und Aether ziemlich schwierig löslich sind. Es schmilzt unter Aufschäumen und Zersetzung bei ca. 95°.

$C_{12}H_{19}O_{11}N + \frac{1}{2}H_2O$ . Ber. C 39.78, H 5.53, N 3.87.  
Gef. » 39.87, » 5.65, » 4.17.

Für das Wasser ergaben sich nach  $\frac{1}{2}$ -stündigem Trocknen bei 88—90° im Vacuum 2.62 pCt. (Theorie 2.42 pCt.); dabei blieb eine amorphe Masse, die nach Zusatz von etwas Wasser zwar wieder krystallisirte, aber erst nach einmaligem Umkrystallisiren den ursprünglichen Zersetzungspunkt wieder zeigte.

In dem Aluminiumhydroxydschlamm, den man bei der Reduction erhält, bleibt ein beträchtlicher Theil des Hydroxylaminderivates zurück, auch geht bei den verschiedenen Operationen zur Isolirung desselben aus der ätherischen Lösung viel verloren und lässt sich durch Eindampfen der Mutterlaugen nicht zurückgewinnen, da man dabei nur nicht krystallisirbare Syrupe erhält — daher beträgt die Ausbeute an Oxalat nur etwa 1.5—2 g. Wir haben deshalb, zum Zweck der Gewinnung des



auf die jedesmalige Isolirung des Hydroxylaminderivates verzichtet und zur Oxydation direct die bei der Reduction erhaltene ätherische Lösung mitsammt dem Aluminiumhydroxydschlamm verwendet. Dieselbe wird auf 0° abgekühlt und mit einer ebenfalls eiskalten Lösung von 3 g Kaliumdichromat und 5 ccm concentrirter Schwefelsäure in 300 ccm Wasser im Scheidetrichter einige Augenblicke tüchtig geschüttelt. Die ätherische, jetzt intensiv blau gefärbte Lösung wird abgehoben, 2—3-mal mit Wasser gewaschen und dann eingedampft. Es hinterbleibt ein schön blau gefärbtes Oel, das nach kurzer Zeit vollständig erstarrt; die Krystalle werden von etwas anhaftendem Syrup durch Aufstreichen auf Thon befreit und dann aus Methylalkohol umkrystallisirt.

Die Ausbeute beträgt bis zu 60 pCt. der Theorie.

So erhält man ein schneeweisses und geruchloses Präparat, das sich in heissem Alkohol oder Aether wieder mit tiefblauer Farbe löst. Es schmilzt zunächst bei 73° (corr.) zu einer blauen Flüssigkeit, die sehr langsam wieder vollständig erstarrt. Sie zersetzt sich über 110°, ist mit Alkohol- und Aether-Dämpfen etwas flüchtig und besitzt im Dampfzustand einen äusserst stechenden Geruch.

Die Nitrosoverbindung löst sich etwas in Wasser, leicht in heissem Alkohol, nicht sehr schwierig in Aether, leichter in Benzol und Eisessig. Sie krystallisirt in langen feinen Nadeln.

$\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{NO}_7$ . Ber. C 45.98, H 5.75, N 5.36.

Gef. » 46.12, » 5.99, » 5.28.

Eine in Benzol ausgeführte Molekulargewichtsbestimmung durch Gefrierpunktserniedrigung ergab das Molekulargewicht 249 (Theorie 260).

Das Triacetyl nitrosoisobutylglycerin ist verhältnissmässig sehr beständig. Durch kochendes Wasser wird es kaum verändert. Mit Salzsäure kurze Zeit erwärmt, verliert der Körper die beim Schmelzen auftretende blaue Farbe und geht unter Abspaltung von Essigsäure und etwas Formaldehyd, jedoch ohne Gasentwicklung, in eine farblose, in Wasser lösliche Verbindung über, die wir bisher noch nicht krystallisirt erhalten haben.

Tertiäres Diacetyl-Nitropentandiol,  
 $(\text{CH}_2\text{O} \cdot \text{COCH}_3)_2(\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2)\text{C} \cdot \text{NO}_2$ .

Das von Pauwels<sup>1)</sup> beschriebene Nitropentandiol wird genau in der früher angegebenen Weise in das Acetat verwandelt. Das Reactionsproduct wird im Vacuum fractionirt destillirt. Der bei 168° und 22 mm destillirende Antheil ist das reine Diacetylderivat. Dasselbe ist eine farblose und geruchlose, dicke Flüssigkeit, welche bei -10° noch nicht erstarrte.

Sie mischt sich mit Alkohol und Aether in jedem Verhältniss und ist fast unlöslich in Wasser. Ausbeute quantitativ.

$\text{C}_9\text{H}_{15}\text{NO}_6$ . Ber. C 46.35, H 6.44.  
 Gef. » 46.21, » 6.47.

Diacetyl-Nitrosopentandiol,  
 $(\text{CH}_2\text{O} \cdot \text{COCH}_3)_2(\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2)\text{C} \cdot \text{NO}$ .

Die Verwandlung des Nitrokörpers in die Nitrosoverbindung geschieht genau in derselben Weise, wie es bei der analogen Verbindung geschildert wurde. Die tiefblau gefärbte, ätherische Lösung wird 3-mal mit Wasser gewaschen und eingedampft. Es hinterbleibt ein blaues Oel, das bald völlig erstarrt. Die Krystallmasse wird aus Ligroïn umkrystallisirt. Ausbeute ca. 65 pCt. der Theorie.

Diese Nitrosoverbindung bildet farblose, zarte, schillernde, prismatische Blättchen, die bei 71—72° (corr.) zu einer blauen Flüssigkeit schmelzen und in Benzol, Essigester ziemlich leicht, schwieriger in Ligroïn und verdünntem Methylalkohol und kaum in kaltem Wasser löslich sind. Ihre Lösungen sind schön blau gefärbt; an und für sich geruchlos, ist sie mit Alkohol- und Aether-Dämpfen etwas flüchtig, desgleichen auch beim Erhitzen für sich, und besitzt dann einen eigenthümlich-stechenden Geruch, der dem des Nitrosobenzols sehr ähnlich ist.

$\text{C}_9\text{H}_{15}\text{NO}_5$ . Ber. N 6.46. Gef. N 6.64.

Diacetyl-Nitrobutandiol (Diacetyl-Nitroisobutylglycol),  
 $(\text{CH}_3\text{CO} \cdot \text{OCH}_2)_2 \begin{array}{l} \diagup \\ \text{C} \cdot \text{NO}_2 \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array}$ .

Das von L. Henry beschriebene Nitroisobutylglykol wird mit der doppelten Menge Essigsäureanhydrid acetylirt, wie dies bei den vorhergehenden Verbindungen beschrieben wurde.

Das Reactionsproduct wird im Vacuum fractionirt destillirt. Bei 158° und 20 mm Druck geht die reine Verbindung über und erstarrt in der Vorlage schnell zu einer harten, aus derben langen Nadeln bestehenden Krystallmasse, die bei 27—28° schmelzen.

<sup>1)</sup> Bull. Acad. Belg. 34, 645.

Dieselben sind in Aether, Alkohol ziemlich leicht löslich, weniger in Ligroin, kaum in Wasser.

$C_8H_{13}NO_6$ . Ber. C 43.83, H 5.94.

Gef. » 43.76, » 5.98.

Durch Reduction in der oben beschriebenen Weise mit Aluminiumamalgam und durch darauf folgende Oxydation mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure (auf 10 g Acetylverbindung, 5 g Kaliumdichromat und 6 ccm Schwefelsäure und 300 ccm Wasser) erhält man daraus in befriedigender Ausbeute das

Diacetyl-Nitrosoisobutylglykol,  $(CH_3CO \cdot OCH_2)_2 \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array} C \cdot NO,$   
 $CH_3$

zunächst als blaues Oel, das aber in der Kälte bald vollständig krystallisirt. Durch Umkrystallisiren aus Ligroin erhält man es in farblosen derben Nadeln, die bei  $53^{\circ}$  (corr.) schmelzen und sich mit blauer Farbe in Alkohol und Aether leicht, in Ligroin schwieriger, in kaltem Wasser sehr wenig lösen.

Dieselben entwickeln beim Erhitzen einen intensiv stechenden Geruch, zersetzen sich aber über  $140^{\circ}$  unter Gasentwicklung, wobei die blaue Farbe verschwindet.

$C_8H_{13}NO_5$ . Ber. N 6.90. Gef. N 7.00.

Anilin, Methylamin und ähnliche Basen lassen sich mit den beschriebenen Nitrosokörpern condensiren, ebenso Hydroxylamin, Hydrazin und Phenylhydrazin; jedoch sind diese Versuche noch nicht so weit abgeschlossen, dass sie zusammenhängend mitgetheilt werden könnten.

#### Berichtigungen.

Jahrgang 30, Heft 19, S. 2954, Z. 14 v. u. lies: »van Geuns« statt »van Gams«.

Jahrgang 31, Heft 1, S. 15, Z. 8 v. u. lies: »54 mg« statt »5 mg«.

Jahrgang 31, Heft 1, S. 21, Z. 4 v. o. lies: »etwa« statt »etwas«.

Jahrgang 31, Heft 1, S. 21, Z. 18 v. u. lies: »dazu« statt »dann«.