

Derselbe wurde in der That erhalten durch Lösen des Acetylenproductes in Alkohol und Zusatz einer alkoholischen Kupferchlorür-ammoniaklösung, besitzt eine grünlichgelbe Farbe und verpufft beim Erhitzen schwach.

Die bei der Einwirkung von Brom auf Orthocumarsäure und Methylorthocumarsäure entstehenden Producte hat Perkin¹⁾ eingehend studirt; dieselben entsprechen in ihrer Zusammensetzung den Bromproducten der Parareihe, zeigen jedoch ein verschiedenes Verhalten gegen Kalilauge.

Während die Orthoderivate zunächst Cumarilsäuren und diese erst durch Destillation mit Aetzkalk Cumarone liefern, so spalten die Paraderivate sofort schon Kohlensäure ab, und es entstehen dabei keine Cumarone, sondern Phenolderivate.

Berlin, den 12. August 1887.

532. H. v. Pechmann: Zur Kenntniss der Isonitrosoverbindungen.

[Mittheilung aus dem chem. Labor. der königl. Akademie der Wissenschaften in München.]

(Eingegangen am 15. August.)

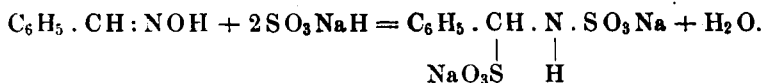
Es scheint, namentlich im Hinblick auf die Ausführungen von Raschig²⁾, eine allgemeine Reaction an Stickstoffgebundener Hydroxyle zu sein, unter dem Einfluss von schwefliger Säure in Sulfogruppen überzugehen. Diese Annahme findet auch in dem Verhalten der Isonitrosoverbindungen gegen schweflige Säure Bestätigung.

Lässt man schweflige Säure in Form eines sauren Alkalisalzes bei gewöhnlicher Temperatur auf eine Nitrosoverbindung, z. B. Benzaldoxim einwirken, so tauscht letzteres seine Hydroxylgruppe gegen den Schwefelsäurerest aus, während gleichzeitig ein zweites Molekül Bisulfit additionell gebunden wird, was eine Verwandlung der doppelten Kohlenstoff-Stickstoffbindung in die einfache zur Folge

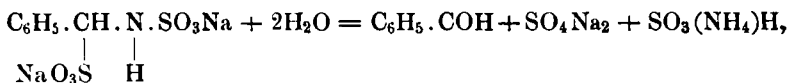
¹⁾ Journ. Chem. Soc. 1870, 368 und Transact. 39, 416.

²⁾ Diese Berichte XX, 587.

haben dürfte. Der geschilderte Vorgang wird durch folgende Gleichung verdentlicht:



Die neue Verbindung kann als ein Additionsproduct von Bisulfit und dem Natriumsalz der Benzalimidosulfonsäure $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} = \text{N} \cdot \text{SO}_3\text{H}$ angesprochen werden. Sie ist eine gut krystallisirende Substanz und hauptsächlich durch ihren beim Erwärmen mit verdünnten Säuren stattfindenden quantitativen Zerfall in Benzaldehyd, schwefelsaures Natrium, schweflige Säure und Ammoniak charakterisirt:



eine Spaltung, durch welche die Constitution der Verbindung als festgestellt betrachtet werden kann. Orientirende Versuche mit anderen Nitrosoverbindungen haben ergeben, dass dieselben sich unter den angegebenen Bedingungen mit Alkalibisulfiten zu Verbindungen vereinigen, welche dieselben Zersetzungserscheinungen wie das Benzaldoximderivat zeigen und demnach wohl eine analoge Constitution besitzen.

Ueber das Verhalten von Nitrosokörpern gegen schweflige Säure liegen zwei Beobachtungen vor. Vor längerer Zeit führte Baeyer¹⁾ die Nitrosobarbitursäure, $\text{CO} < \begin{smallmatrix} \text{NH} \cdot \text{CO} \\ \text{NH} \cdot \text{CO} \end{smallmatrix} > \text{C} = \text{NOH}$ durch Erwärmen

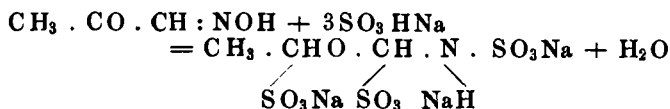
mit Ammoniumsulfid in Thionursäure $\text{CO} < \begin{smallmatrix} \text{NH} \cdot \text{CO} \\ \text{NH} \cdot \text{CO} \end{smallmatrix} > \text{CH} \cdot \text{NH} \cdot \text{SO}_3\text{H}$ über, während neuerdings, gleichzeitig mit den hier zu beschreibenden Versuchen Claisen und Manasse²⁾ das Nitrosoacetophenon $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} = \text{NOH}$ durch schweflige Säure in eine Substanz, welcher sie die Zusammensetzung $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{SO}_3\text{H}$ beilegen, verwandelten. In beiden Fällen erfolgte demnach ausser der Vertretung des Hydroxyls durch die Sulfogruppe die Anlagerung von Wasserstoff, während unter den von mir eingehaltenen Bedingungen eine solche reducirende Wirkung der schwefligen Säure ausgeschlossen ist.

Nachdem durch das Studium des Benzaldoximderivates der Mechanismus seiner Bildung und seines Zerfalles als aufgeklärt gelten durfte, waren es vor Allem die Nitrosoketone, welche bezüglich ihres Verhaltens gegen saure schweflige Alkalien zu einer näheren Untersuchung einluden. Bis jetzt konnte die Reaction nur bei dem Nitrosoaceton etwas eingehender verfolgt werden. Dabei zeigte sich,

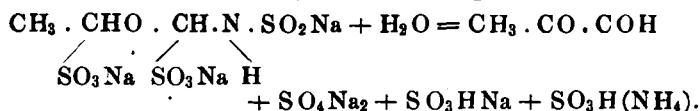
¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 127, 210.

²⁾ Diese Berichte XX, 2198.

dass der genannte Körper in demselben Sinne wie Benzaldoxim mit Bisulfit reagirt, gleichzeitig aber unter dem Einfluss der Ketongruppe ein drittes Molekül Sulfit bindet nach der Gleichung:



Dieses Sulfosalz erleidet beim Erwärmen mit Säuren die typische Spaltung, indem es in schwefelsaures und schwefligsaures Natrium, schwefligsaures Ammonium und Methylglyoxal, den Aldehyd der Brenztraubensäure, im Sinne folgender Gleichung zerfällt:



Wenn es auch noch nicht glückte, den genannten Aldehyd zu isoliren, so war es doch möglich, ihn in Form der Phenylhydrazinverbindung und des Chinoxalins zu fassen und dadurch etwaige Zweifel an seiner Entstehung zu beseitigen.

Die angeführten Beobachtungen erwecken die Hoffnung, dass weitere Versuche mit Nitrosoketonen eine brauchbare Methode zur Gewinnung der α -Ketonaldehyde und der lange vergeblich gesuchten α -Diketone der Fettreihe kennen lehren werden.

Benzaldoxim und Natriumbisulfit.

Schüttelt man reines, aldehydfreies Benzaldoxim mit der zehnfachen Menge circa 30 procentiger Natriumbisulfitlösung, so vereinigen sich beide Körper unter denselben Erscheinungen, welche bei der Bildung der Additionsproducte von Benzaldehyd und Alkalibisulfiten beobachtet werden. Die Masse erwärmt sich nicht unbedeutend und erstarrt nach einiger Zeit zu einem Brei glänzender, farbloser Krystalle. Zur Reinigung werden dieselben abgesaugt, mit Alkohol und Aether gewaschen und dann einige Male dadurch umkrystallisirt, dass man die auf 50–60° erwärmte wässrige Lösung bis zur Trübung mit Alkohol versetzt. Man erhält so eine leichte, aus weissen Nadelchen bestehende Krystallmasse, welche lufttrocken die Zusammensetzung $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}(\text{SO}_3 \text{Na}) \cdot \text{NH}(\text{SO}_3 \text{Na}) + 3 \text{H}_2\text{O}$ besitzt.

Ber. für $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{Na}_2\text{NS}_2\text{O}_9$		Gefunden		
C	23.0	22.7	—	pCt.
H	3.6	3.4	—	»
Na	12.6	12.4	12.5	12.7 »
N	3.8	3.9	—	»
S	17.5	17.1	—	»

Das Krystallwasser entweicht ziemlich leicht, wie aus einer Metallbestimmung der exsiccatorrocknen Substanz hervorgeht.

Ber. für $C_7H_7Na_2NS_2O_6$	Gefunden
Na 14.8	14.3 pCt.

Die Verbindung ist sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in kaltem Alkohol. Sie zersetzt sich beim Kochen mit Wasser. Verdünnte Säuren und kohlensaure Alkalien wirken in der Kälte nur langsam ein, beim Erwärmen erfolgt sofortige Spaltung in die Bestandtheile; Alkalien zersetzen schon in der Kälte. Die Natur dieser Zersetzung, welche bereits oben erläutert wurde, ist einer analytischen Controlle unterworfen worden, indem die gebildete schweflige Säure jodometrisch und die Gesamtsäure acidimetrisch bestimmt wurden. In der That ergab der Versuch, dass wie es die obengegebene Zersetzungsgleichung verlangt, die Hälfte des in der Substanz enthaltenen Schwefels als schweflige Säure, ein Viertel des Gesamtschwefels als freie, acidimetrisch bestimmbare Säure auftritt.

Berechnet für die wasserhaltige Substanz	Gefunden
S als SO_2 8.8	8.6 8.8 pCt.
S als freie Säure 4.4	4.2 4.1 »

Acetoxim und Natriumbisulfit.

Acetoxim löst sich in Bisulfit unter starker Wärmeentwicklung zu einer wasserklaren Flüssigkeit, aus welcher durch Zusatz von Alkohol und einigen Tropfen Essigsäure, welche letztere das Ausfallen von schwefligsaurem Natrium verhindert, ein allmählich krystallinisch erstarrendes Oel zu Boden fällt. Die neue Verbindung kann durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol gereinigt werden und wird ganz analog dem Benzaldoximbisulfit durch verdünnte Säuren in Aceton, Schwefelsäure, schweflige Säure und Ammoniak zerlegt.

Nitrosoacetone und Bisulfit.

Nitrosoacetone wird von Bisulfit unter Erwärmung zu einer gelblichen, nach längerem Stehen farblos werdenden Flüssigkeit gelöst, aus welcher durch Essigsäure und Alkohol das neue Produkt als schweres, farbloses, bei anhaltender Kälte erstarrendes Oel abgeschieden wird. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol erhält man ein lockeres, aus weissen Nadeln bestehendes Krystallpulver, welches wahrscheinlich die Zusammensetzung $CH_3 \cdot C(HO)(SO_3Na) \cdot CH(SO_3Na) \cdot NH(SO_3Na) + 3 H_2O$ besitzt. Es ist sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. In Folge der Leichtigkeit, mit welcher es verwittert, fehlen bis jetzt genaue analytische Zahlen, doch

spricht für obige Formel die Mehrzahl der Analysen, von denen vorläufig Metall- und Stickstoffbestimmung mitgetheilt seien:

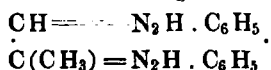
	Berechnet	Gefunden .
Na	15.8	15.4 pCt.
N	3.2	3.6 „

Dass indessen zweifellos eine Verbindung vom Typus des Benzal-imidosulfonsäurebisulfites vorliegt, folgt aus der oben bereits formulirten Spaltung in Schwefelsäure, schweflige Säure, Ammoniak und Methylglyoxal, welche sie durch verdünnte Säuren erleidet. Von diesen Spaltungsproducten wurde das Ammoniak einmal quantitativ bestimmt:

	Berechnet für die obige Formel	Gefunden
NH ₃	3.9	4.3 pCt.

Die übrigen wurden durch qualitative Reactionen nachgewiesen. Das Methylglyoxal liegt bis jetzt nur in wässriger Lösung vor. Es kann von demselben einstweilen mitgetheilt werden, dass es eine sehr leicht in Wasser lösliche, mit Wasserdämpfen flüchtige Substanz ist, welche ammoniakalische Silberlösung reducirt, fuchsinchweflige Säure sofort färbt, durch Mineralsäuren langsam, durch Alkalien schnell unter Gelbfärbung (Milchsäure?) zersetzt wird. Es verbindet sich leicht mit Phenylhydrazin und Toluylendiamin und lässt sich durch diese Substanzen in seinen Lösungen nachweisen.

Phenylhydrazinverbindung des Methylglyoxals,



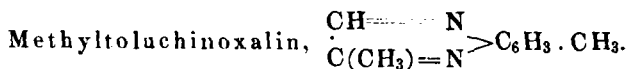
Diese Verbindung wird durch gelindes Erwärmen der wässrigen Methylglyoxallösung mit essigsaurem Phenylhydrazin als ein gelber, krystallinischer Niederschlag erhalten. Aus verdünntem Alkohol krystallisirt das Condensationsproduct in feinen, gelben Nadeln, welche bei 145° schmelzen.

	Berechnet für C ₁₅ H ₁₆ N ₄	Gefunden
N	22.2	22.3 pCt.

Derselbe Körper entsteht durch Erwärmen von Nitrosoaceton mit überschüssigem Phenylhydrazin in essigsaurer Lösung; ein auf die Weise dargestelltes Präparat enthielt 22.3 pCt. Stickstoff¹⁾. Es geht

¹⁾ Dieser Vorgang beruht natürlich auf der Verdrängung der Oximido-gruppe durch Phenylhydrazin und ist, wie schon Just (diese Berichte XIX, 1205) vermuthete, eine allgemeine Reaction der Isonitrosoverbindungen, welche zu deren Unterscheidung von den eigentlichen Nitrosokörpern benutzt werden kann. Erwärmt man Benzaldoxim mit überschüssigem Phenylhydrazin in

daraus hervor, dass die Bildung dieses Körpers nur dann eine Bedeutung für den Nachweis des Methylglyoxals besitzt, wenn man sich vorher von der Abwesenheit von Nitrosoaceton überzeugt hat.



Erwärmt man die methylglyoxalhaltige Flüssigkeit mit Toluylendiamin in neutraler oder schwach saurer Lösung, so erhält man obige Verbindung mit allen von Hinsberg¹⁾ dafür angegebenen Eigenschaften, Schmelzpunkt 54°, Siedepunkt 266—268°.

	Berechnet für C ₁₀ H ₁₀ N ₂	Gefunden
C	75.95	75.7 pCt.
H	6.3	6.5 »
N	17.7	18.05 »

Da das Condensationsproduct auch bei der Einwirkung von Toluylendiamin auf Nitrosoaceton entsteht (und es scheint diese Bildungsweise des Chinoxalins auf einer allgemeinen Reaction der α -Nitrosoketone zu beruhen), so kann sein Auftreten ebenfalls nur bei der Abwesenheit des Nitrosoketons für das Vorhandensein von Methylglyoxal beweiskräftig sein.

Die Untersuchung über das Verhalten der Nitrosoketone gegen schwefligsaure Alkalien wird fortgesetzt.

Zum Schlusse ist es mir eine angenehme Pflicht, meinem Assistenten Hrn. Dr. M. Philip für die eifrige und sachkundige Unterstützung, deren ich mich bei der Ausführung der beschriebenen Versuche zu erfreuen hatte, meinen Dank auszusprechen.

essigsaurer Lösung, so erstarrt nach einigen Augenblicken die Flüssigkeit zu einem Krystallbrei von Benzalphenylhydrazin; unter denselben Bedingungen reagiren auch Nitrosophenol und Nitrosodimethylanilin lebhaft mit Phenylhydrazin.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 237, 368.