

**316. O. Piloty: Ueber aliphatische Nitrosoverbindungen
(Nitroso- und Nitro-Isobuttersäurenitril).**

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 14. Juli.)

Vor kurzer Zeit¹⁾ theilte ich als ein Ergebniss der bisher vorliegenden Erfahrungen über die wahren Nitrosoverbindungen mit, dass es für tertiäre Kohlenstoffatome charakteristisch sei, wenn man die daran befestigte Amidoxyl- oder Nitro-Gruppe in eine wahre Nitroso-Gruppe überführen kann; es stellte sich sogar heraus, dass bei den Ketoximen die Isonitrosogruppe sich in dem Moment zur Nitroso-Gruppe aufrichtet, in welchem das betheiligte Kohlenstoffatom erst während der Reaction, z. B. bei Einwirkung von Brom, tertiär wird. Ich knüpfte daran die Erwartung, dass alle jene Hydroxylamine oder Nitrokörper in Nitrosoverbindungen verwandelt werden können. Harries²⁾ hat in jüngster Zeit diese Erfahrungen auf die Anlagerungsproducte von Hydroxylamin an ungesättigte Ketone angewandt und in der That jene Regel auch dort bestätigt gefunden. Ich möchte im Folgenden vorläufig kurz Mittheilung machen über die Bildung einer neuen Klasse von Nitrosokörpern, welche ebenfalls auf's Neue die oben citirte Behauptung bestätigt.

W. v. Miller und Plöchl³⁾ haben die Anlagerung von Blausäure an den Complex $= C:N -$ studirt und unter Anderem auch ein Anlagerungsproduct von Blausäure an Acetoxim beschrieben. Die Autoren folgerten aus der Bildung und seinen Eigenschaften, dass der Körper das Nitril der Amidoxylisobuttersäure sei. Demnach muss die Amidoxylgruppe an ein tertiäres Kohlenstoffatom angeheftet sein. Ich fand, dass dieses Nitril unter dem Einfluss oxydirender Agentien sofort in eine Nitrosoverbindung, das Nitrosoisobuttersäurenitril, verwandelt wird, und somit ist seine Constitution durch einen neuen Beweis gestützt, und auch das tertiäre Kohlenstoffatom dieser Verbindung zeigt das oben genannte Characteristicum.

Das Nitrosonitril kann leicht zum Nitronitril oxydirt werden, und letztere Verbindung wird durch concentrirte Salzsäure glatt verseift.

Es scheint diese geschilderte Reactionsfolge, welche zu Nitroso- und Nitro-Nitrilen und den entsprechenden Säuren auch in analogen Fällen führen muss, einer ziemlich weiten Anwendung fähig zu sein; insbesondere scheint es mir von Interesse, ob man vom Formaldoxim zum Nitroacetoneitril, dem Isomeren der Knallsäure, und ob man auf

¹⁾ Diese Berichte 31, 218.

²⁾ Harries und Jablonski, diese Berichte 31, 549 und 1371; Harries und Röder, ebenda 31, 1809.

³⁾ Diese Berichte 25, 2070, und 26, 1552.

diesem Wege von ungesättigten aliphatischen und cyclischen Ketonen zu ungesättigten Nitro-, Nitroso- und Amido-Säuren gelangen kann.

Durch die vorliegende, noch in Einzelheiten der Ergänzung bedürftende Mittheilung möchte ich mir die ungestörte Fortführung dieser begonnenen Untersuchung sichern.

Nitrosoisobuttersäurenitril.

Wenn man das Amidoxylisobuttersäurenitril von W. v. Miller und Plöchl in wässriger Lösung und in der Kälte mit geeigneten Oxydationsmitteln behandelt, so erhält man die Nitrosoverbindung in nahezu quantitativer Ausbeute als eine himmelblaue Masse, die auf Thon gestrichen bald schneeweiss wird. Dieselbe ist sofort rein. Sie schmilzt unter beginnender Zersetzung bei 53° zu einer tiefblauen Flüssigkeit. Bei ca. 80° wird die Schmelze unter heftiger Gasentwicklung farblos, und es scheiden sich Krystalle ab. Gegen Temperaturerhöhung im trocknen wie gelösten Zustande ist die Verbindung ausserordentlich empfindlich. Beim Stehen namentlich im feuchten Zustand zersetzt sie sich bald, fast ohne Gasentwicklung, zu einem farblosen Syrup, aus welchem dicke tafelförmige Krystalle anschliessen. Die Nitrosoverbindung ist leicht flüchtig mit Aether- und Wasser-Dämpfen. Sie ist in Ligroin, Benzol schwer löslich, leicht löslich in Alkohol. Aus dieser Lösung wird sie durch Wasser, obwohl sie darin so gut wie unlöslich ist, nur unvollkommen wieder abgeschieden.

0.3469 g Sbst.: 0.6198 g CO_2 , 0.1933 g H_2O .

0.1368 g Sbst.: 32.8 ccm N (12.5° , 758 mm).

$\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2\text{O}$. Ber. C 48.98, H 6.12, N 28.57.

Gef. » 48.78, » 6.19, » 28.32.

Nitroisobuttersäurenitril.

Lässt man auf das Amidoxylisobuttersäurenitril das Oxydationsmittel so lange einwirken, bis die blaue Nitrosoverbindung entfärbt ist, so lässt sich dem Reactionsgemisch durch Aether ein Oel entziehen, welches neben anderen Producten hauptsächlich Nitroisobuttersäurenitril enthält. Durch fractionirte Destillation im Vacuum erhält man eine Flüssigkeit als Vorlauf — eine unzersetzt flüchtige Verbindung, welche in der Vorlage erstarrt — und einen nicht unzersetzt flüchtigen Rückstand, der aber ebenfalls bald krystallinisch erstarrt. Die feste flüchtige Verbindung ist bisher näher untersucht und stellt das Nitronitril dar. Dasselbe ist eine prächtig in langen Spiessen krystallisirende weisse Verbindung, welche bei 35° schmilzt und unter ca. 45 mm bei 97° unzersetzt destillirt. Sie löst sich ziemlich schwer in heissem Ligroin und kann daraus umkrystallisirt werden, wenig löst sie sich in Wasser, leicht dagegen in Alkohol.

Durch Verseifung des Nitronitrils mit concentrirter Salzsäure erhält man eine prächtig krystallisirende Substanz, welche der Flüssigkeit mit Aether entzogen werden kann und bei 110—112° unter Gasentwicklung schmilzt, aber wegen Mangels an Material noch nicht näher untersucht ist.

0.1929 g Nitronitril: 0.2949 g CO₂, 0.094 g H₂O.

0.11 g Nitronitril: 24.1 ccm N (19°, 754 mm).

C₄H₈N₂O₂. Ber. C 42.1, H 5.26, N 24.57.

Gef. » 41.74, » 5.39, » 24.9.

Es ist bemerkenswerth, dass man bei diesen Verbindungen ohne Schwierigkeit die Stufenleiter von der Amidoxyl- bis zur Nitro-Verbindung durchlaufen kann. Die secundären und primären Hydroxylamine neigen bekanntlich bei der Oxydation zur Bildung von Oximen; da bei den tertiären Verbindungen eine solche Wendung ausgeschlossen ist, so war es möglich, den Uebergang der Amidoxylgruppe in die Nitrogruppe zu bewerkstelligen. Es ist möglich, dass auch dieser Uebergang für tertiäre Kohlenstoffatome charakteristisch ist. Es ist dies um so wahrscheinlicher, als auch Harries und Röder (l. c.) aus 8-Nitrosomenthon einen Nitrokörper gewinnen konnten.

Ich behalte mir vor, diese vorläufige Mittheilung später durch ausführlichere Beschreibung der erwähnten Vorgänge und der erhaltenen Producte zu ergänzen.

317. W. Muthmann: Bildung von Methandisulfonsäure durch Einwirkung von Acetylen auf rauchende Schwefelsäure.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der kgl. Academie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 12. Juli.)

Leitet man Acetylen in rauchende Schwefelsäure ein, so wird das Gas unter starker Wärmeentwicklung vollständig absorbirt, und zwar verläuft die Reaction um so energischer, je grösser der Gehalt an Schwefelsäureanhydrid ist. Um das so entstehende Product zu isoliren, wurde in 100 ccm der sogen. 80-procentigen rauchenden Schwefelsäure des Handels unter Eiskühlung 1½ Stunden lang ein gleichmässiger trockner Acetylenstrom geleitet. Die Wärmeentwicklung wird allmählich schwächer und man erhält schliesslich eine dicke, syrupöse Flüssigkeit von solcher Consistenz, dass das Gas nicht mehr durchpassirt. Diese wurde in ½ L Eiswasser gegossen, die wässrige Lösung mit Baryumcarbonat und etwas Aetzbaryt übersättigt, unter Erwärmen eine halbe Stunde Kohlensäure eingeleitet, abfiltrirt und der Niederschlag dreimal mit siedendem Wasser extrahirt.