

zwischen B und C fast ungeschwächt hindurch; die Lösung des 1.2.4-Salzes absorbiert jedoch den grössten Theil des Rothes.

Wichtig für die Identificirung mit Indigocarmin ist das Verhalten der verdünnten Farbstofflösungen gegen Baryum- und Blei-Salze, welche mit 1.2.5-Sulfosäure und ebenso mit Indigocarmin schwer lösliche Niederschläge bilden, während 1.2.4-Sulfosäure nicht gefällt wird. Basische Bleiacetatlösung erzeugt mit beiden Sulfosäuren flockige Niederschläge; der Niederschlag aus 1.2.5-Sulfosäure ist wie beim Indigocarmin im grösseren Ueberschuss der Bleilösung unlöslich; der Niederschlag aus 1.2.4-Sulfosäure löst sich im Ueberschuss des Fällungsmittels klar auf und bleibt auch nach längerem Stehen in Lösung. Dass die synthetischen Sulfosäuren die bekannten Reactionen der Indigolösungen mit Alkalien oder mit Oxydations- und Reductionsmitteln zeigen, bedarf keiner näheren Ausführung.

289. O. Piloty und B. Graf Schwerin:

Ueber das Nitril der Nitrosoisobuttersäure und seine Derivate.

Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 6. Juni 1901.)

Das Nitrosooctan, welches in einer früheren Mittheilung geschildert wurde und die demselben homologen einfachen Nitroso-Kohlenwasserstoffe, sind bisher so schwer zugänglich, und andererseits enthalten die Halogennitrosokohlenwasserstoffe, die andere Klasse der bisher bekannten Nitrosoverbindungen der Fettreihe, so reactionsfähige Gruppen neben der Nitrosogruppe, dass das Studium derjenigen Eigenschaften der Verbindungen, welche auf Rechnung der Nitrosogruppe allein zu setzen sind, unmöglich gemacht oder sehr erschwert ist.

Die Misserfolge bei den Versuchen, die Nitrosogruppe beispielsweise mit Aminen oder Ammoniak zu condensiren, sind zum Theil auf diesen Umstand zurückzuführen.

Wir haben in den Derivaten der Nitrosoisobuttersäure Substanzen gefunden, welche einerseits leicht zugänglich sind, andererseits die oben genannten Schwierigkeiten, wenigstens zum Theil zu umgehen gestatten. Wir haben die Beschreibung dieser Producte in eine präparative Studie zusammengefasst, weil wir eine nachfolgende Mittheilung über die Bildung neuer merkwürdiger Verbindungen mit der Beschreibung des präparativen Materials nicht belasten wollten. Ausserdem verdienen die im Nachfolgenden zu beschreibenden Verbindungen auch an und für sich ein gewisses Interesse, weil sie die

bisher auf relativ noch wenige Mitglieder beschränkte, merkwürdige Klasse der Nitrosoverbindungen durch neue Individuen bereichern und damit unsere Kenntniss der Letzteren vertiefen.

Es mag vorerst kurz der Inhalt der nachfolgenden experimentellen Untersuchung angegeben werden.

Es wurde durch Einwirkung oxydirender Agentien, beispielsweise von Chlor, auf das Nitril der Hydroxylaminoisobuttersäure, dasjenige der Nitrosoisobuttersäure von der Formel $(\text{CH}_3)_2\text{C} < \begin{smallmatrix} \text{NO} \\ \text{CN} \end{smallmatrix}$ gewonnen.

Es wurde ferner das entsprechende Nitroderivat erhalten und dessen Verseifung zur Nitroisobuttersäure versucht. Die Verwandlung des Nitroso- in das Nitro-Derivat ist begleitet von Nebenerscheinungen, welche auf die Selbstzersetzung des Nitrosonitrils zurückzuführen und welche so complicirt sind, dass ihr innerer Zusammenbang noch nicht völlig aufgeklärt werden konnte; die genannten Erscheinungen führten zu einem Körper von der Zusammentetzung $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}$, dessen Natur noch nicht ermittelt ist.

Endlich wurden an der Nitrilgruppe der Hydroxylaminoisobuttersäure Reactionen vorgenommen, welche zu dem entsprechenden Imidoäther, dem Amidin, dem Säureester und Amid führten; Verbindungen, welche sämmtlich leicht in Nitrosokörper verwandelt werden konnten.

Im Gegensatz zu den bisher gemachten Erfahrungen mit den Nitrosoverbindungen hat man es hier theilweise mit Körpern von so grosser Stabilität, von so ausgezeichneten Eigenschaften zu thun, dass sie sich in hervorragender Weise zum Studium dieser Körperklasse eignen.

Nitril der Nitrosoisobuttersäure.

Dieses Nitril wurde früher schon von dem Einen von uns beschrieben¹⁾. Seine Beschreibung selbst, sowie diejenige seiner Darstellung war nur unvollkommen und soll im Folgenden ergänzt werden. Das von W. v. Miller und Plöchl²⁾ entdeckte Hydroxylaminoisobuttersäurenitril wird zur Darstellung der Nitrosoverbindung in der 10-fachen Menge Wasser gelöst, in diese Lösung bei 0° unter Eiskühlung Chlor eingeleitet, bis nach heftigem Umschütteln der Flüssigkeit ein bleibender Geruch nach Chlor bemerkbar wird.

Die Flüssigkeit färbt sich dabei intensiv blau, und es scheiden sich tiefblau gefärbte Oeltropfen ab, welche indess bald krystallinisch erstarren und sich beim tüchtigen Schütteln zu himmelblauen festen Knollen zusammenballen. Dieselben wurden abfiltrirt, zerkleinert und auf dem Thonteller getrocknet.

Die Substanz ist dann völlig rein und die Ausbeute an reiner Substanz fast quantitativ.

¹⁾ Diese Berichte 31, 1878 [1898].

²⁾ Diese Berichte 25, 2070 [1892].

Die analytischen Angaben über die Substanz sind schon früher gemacht worden. (l. c.)

Sie ist ausserordentlich flüchtig und schmilzt bei ca. 53° zu einer blauen Flüssigkeit, welche sofort sich zu zersetzen beginnt. Sie ist völlig unlöslich in Wasser, ziemlich schwer löslich in Alkohol, indem die Flüssigkeit eine tiefblaue Farbe annimmt. Aber selbst aus der ziemlich concentrirten Lösung krystallisirt die Substanz nicht wieder unzersetzt heraus.

Der Körper ist nur kurze Zeit beständig, beim Stehen, zumal in feuchtem Zustande, verwandelt er sich bald in eine blaue Flüssigkeit, welche dann unter Entwicklung von Oxyden des Stickstoffs farblos wird, und aus welcher sich nach einiger Zeit Krystalle von der Form rhombischer Tafeln abscheiden.

Dieser Zufall ist nicht ohne Interesse, denn es ist eine Art Autoxydation, etwa wie diejenige des chlorsauren Kaliums bei höherer Temperatur, das in überchlorsaures Kalium, Chlorkalium und Sauerstoff zerfällt. Auch hier ist im Wesentlichen das Product der Reaction, ein Körper von höherem Sauerstoffgehalt (das Nitroisobuttersäurenitril) und ein solcher von niedrigerem Sauerstoffgehalt (der Körper von der Zusammensetzung $C_{12}H_{18}N_4O$). Dabei entwickelt sich ein Gas, welches im Wesentlichen aus Stickoxyd besteht. Der Körper $C_{12}H_{18}N_4O$ ist identisch mit dem krystallinisch erstarrenden Rückstand, welchen der Eine von uns (l. c.) bei der Destillation des Nitroisobuttersäurenitrils erhalten hatte. Die Natur dieses Körpers ist noch nicht festgestellt.

Behandelt man das Nitrosnitril in der Eiskälte mit ganz concentrirter Salzsäure, so wird dasselbe quantitativ zu dem Nitrosoisobuttersäureamid vom Schmelzpunkt 158° verseift, welches auch auf anderem Wege erhalten worden ist und später genauer beschrieben werden wird.

Von concentrirter Salpetersäure wird das Nitrosnitril zum Nitronitril oxydirt, daneben entsteht wiederum durch partielle Selbstzersetzung der Körper $C_{12}H_{18}N_4O$.

Man gewinnt die Nitroverbindung am besten dadurch, dass man sie mit Dampf übertreibt, das Dampfdestillat ausäthert und den Rückstand des ätherischen Extractes der Destillation unterwirft.

Die Eigenschaften der Nitroverbindung sind schon früher (l. c.) beschrieben worden.

Nitro-isobuttersäureamid, $(CH_3)_2C(NO_2)CO.NH_2$.

Dasselbe entsteht, wenn man das Nitronitril mit bei 0° gesättigter Salzsäure schüttelt.

Das Amid fällt dann in perlmutterglänzenden Blättchen aus, durch Eindampfen der salzsauren Mutterlauge im Vacuum wird noch

eine weitere Quantität erhalten. Die Ausbeute beträgt im Ganzen 75 pCt. der Theorie.

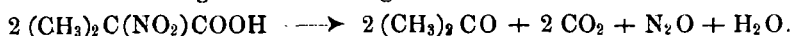
Die Substanz ist in Wasser und Alkohol ziemlich leicht, in Aether schwerer löslich und kann aus letzterem Lösungsmittel umkrystallisirt werden. Ihr Schmelzpunkt ist 117—118°.

0.2545 g Sbst.: 0.3434 g CO₂, 0.1455 g H₂O. — 0.1385 g Sbst.: 25.15 ccm N (12.5°, 765 mm).

C₄H₈N₂O₃. Ber. C 36.4, H 6.1, N 21.3.

Gef. » 36.8, » 6.3, » 21.6.

Versucht man das Amid zur Säure zu verseifen, dadurch dass man dasselbe mit verdünnter Schwefelsäure erhitzt, so wird zwar wahrscheinlich zwischenliegend Säure gebildet. Indessen ist dieselbe nicht auf diesem Wege isolirbar, die Producte der Reaction sind vielmehr Kohlensäure, Aceton und Stickoxydul, indem die Säure zerfällt im Sinne der folgenden Gleichung:



Nitroso-isobuttersäureamid, (CH₃)₂C(NO).CO.NH₂.

Als Ausgangspunkt diente das Hydroxylaminoisobuttersäureamid. Dasselbe ist schon von v. Miller und Münch¹⁾ beschrieben worden. Weit schneller und mit besserer Ausbeute als nach der Vorschrift dieser beiden Forscher erhält man dasselbe aber nach folgendem Verfahren. In die Lösung von Hydroxylaminoisobuttersäurenitril in der 10-fachen Menge Wasser, wird bei 0° Salzsäuregas bis zur Sättigung eingeleitet. Es fällt alsdann das Chlorhydrat des Amids in fast quantitativer Ausbeute sofort rein heraus und zeigt den Schmp. ca. 210° unter Zersetzung, welcher gut übereinstimmt mit dem von den HHrn. v. Miller und Münch angegebenen.

Zur Darstellung des Nitrosoamids wird in die Lösung von 10 g Hydroxylaminverbindung in 40 ccm Wasser, bei 0° Chlor eingeleitet. Die Lösung färbt sich zuerst blau, nach kurzer Zeit beginnt aber das Ausfallen der schön krystallisirten Nitrosoverbindung, während sich die Lösung entfärbt. Ausbeute quantitativ.

Schmp. ca. 158° unter Zersetzung.

0.1400 g Sbst.: 0.2103 g CO₂, 0.0930 g H₂O. — 0.1612 g Sbst.: 36.2 ccm N (21°, 717.8 mm).

C₄H₈N₂O₂. Ber. C 41.3, H 6.9, N 24.1.

Gef. » 41.0, » 7.3, » 24.1.

Die Substanz löst sich in kochendem Wasser schwer unter schwacher Zersetzung und Blaufärbung der Flüssigkeit und fällt beim Abkühlen in derben, prismatischen Krystallen fast vollkommen wieder aus. In Alkohol ist sie sehr schwer löslich, noch schwerer in Aether,

¹⁾ Diese Berichte 26, 1552 [1893].

von warmem Eisessig wird sie ziemlich leicht, aber unter partieller Zersetzung aufgenommen.

Hydroxylamino-isobuttersäure-äthylimidoäther-Dichlorhydrat, $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{NH}.\text{OH}).\text{C}(:\text{NH})\text{OC}_2\text{H}_5$, 2 HCl.

100 g Hydroxylaminoisobuttersäurenitril werden in 900 ccm absolutem Alkohol aufgelöst und die Lösung bei 0° mit durch Chlorcalcium sorgfältig getrockneter Salzsäure gesättigt.

Das Dichlorhydrat des Imidoäthers fällt dann in einer Ausbeute von ca. 95 pCt. der Theorie aus und ist völlig rein, wenn man dasselbe auf Thontellern rasch trocknet; es schmilzt unter Zersetzung bei ca. 108°.

Ohne Salzsäure- resp. Stickstoff-Verlust in Form von Salmiak lässt sich die Verbindung aus keinem Lösungsmittel umkrystallisiren.

In Wasser beispielsweise löst sich die Substanz leicht, verwandelt sich dabei aber unter Abgabe von Salmiak in den Hydroxylamino-isobuttersäureäthylester, ein in Wasser lösliches grünliches Oel, welches beim Erwärmen blau wird und sich an der Luft allmählich in den Nitrososäureester zu verwandeln scheint.

0.1512 g Sbst.: 0.1845 g CO_2 , 0.1087 g H_2O . — 0.1425 g Sbst.: 17.2 ccm N (21.5°, 717.2 mm).

$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2\text{Cl}_2$. Ber. C 32.8, H 7.4, N 12.7, Cl 32.4.

Gef. » 33.2, » 7.9, » 12.9, » 31.5.

Selbst in warmem Alkohol sehr schwer löslich, wird sie von demselben, ebenso wie von Wasser, nur unter Ausscheidung von Salmiak aufgenommen.

In Aether ist sie ganz unlöslich.

Nitroso-isobuttersäureäthylester, $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{NO}).\text{CO}.\text{OC}_2\text{H}_5$.

In die Lösung von 10 g des im vorigen Abschnitt beschriebenen Hydroxylaminoimidoäthersalzes in 30 ccm Wasser wird bei 0° Chlor eingeleitet, bis die sich anfangs prächtig blau färbende Lösung, unter Abscheidung schöner schneewisser Krystalle sich nahezu entfärbt hat.

Die Einwirkung des Chlors besteht darin, dass die Hydroxylamino-Gruppe in die Nitroso-Gruppe verwandelt wird, der zwischenliegend zu erwartende Nitrosoimidoäther ist indessen unter diesen Umständen nicht beständig; es wird sofort bei seiner vermuthlichen Bildung Ammoniak abgespalten, und das Product der Reaction ist Nitrosoisobuttersäureester.

Ausbeute quantitativ.

Der Ester schmilzt bei 89° zu einem blauen Oel; schon wenige Grade über dem Schmelzpunkt beginnt eine Zersetzung, welche sich bald bis zur gänzlichen Entfärbung und Zerstörung der Substanz steigert.

0.1581 g Sbst.: 0.2880 g CO₂, 0.1145 g H₂O — 0.1475 g Sbst.: 13.7 ccm N (17°, 719.5 mm).

C₆H₁₁NO₃. Ber. C 49.6, H 7.6, N 9.67.

Gef. » 49.6, » 8.0, » 9.90.

Der Körper ist in kaltem Wasser unlöslich und wird selbst von heissem Wasser nur in Spuren aufgenommen unter partieller Zersetzung.

In Aether ziemlich leicht löslich, kann er aus siedendem Alkohol umkrystallisirt werden.

Unter dem Namen Nitrosoisobuttersäureäthylester ist von Gomberg¹⁾ ein grün gefärbtes Oel beschrieben worden, das nach Angaben des Autors selbst bei tiefen Temperaturen nicht zum Erstarren zu bringen ist. Da der vorliegende Aethylester in dicken, rhombischen Tafeln krystallisirt und sich unter den ohnedies meist prächtig krystallisirenden Nitrosoverbindungen durch eine besondere Krystallisationsfähigkeit auszeichnet — er ist ohne Mühe in Blöcken von mehreren Cubikcentimetern Rauminhalt zu erhalten — und ausserdem die Eigenschaften des Gomberg'schen Esters nach der Beschreibung vollständig sich decken mit den Eigenschaften unseres Hydroxylaminoisobuttersäureesters, so gehen wir wohl nicht fehl in der Annahme, dass der Gomberg'sche Ester keine Nitrosoverbindung, sondern wahrscheinlich der Hydroxylaminoisobuttersäureäthylester ist.

Hydroxylamino-isobutyramidin-Chlorhydrat,
(CH₃)₂C(NH.OH).C(:NH).NH₂, H Cl.

In die Suspension von 300 g Hydroxylaminoisobuttersäureimid-ätherdichlorhydrat in 2 L absolutem Alkohol, wird unter häufigem Schütteln ein langsamer Strom von sorgfältig getrocknetem Ammoniakgas eingeleitet. Die Reaction ist beendet, wenn die Flüssigkeit auch nach längerem Schütteln nach Ammoniak riecht.

Man lässt das Reactionsgemisch noch einige Stunden stehen, am besten unter Rühren mit einer Turbine; die vom Salmiak durch Filtration befreite Flüssigkeit, wird im Vacuum eingedampft, der Rückstand mit wenig kaltem Alkohol digerirt und der Krystallbrei auf einer Nutsche filtrirt.

Das Filtrat, bis zur beginnenden Trübung mit Aether versetzt, scheidet noch eine erhebliche Quantität der krystallisirten Verbindung aus. Das Product ist das Monochlorhydrat des Hydroxylaminoisobutyramidins.

Die Gesamtausbeute beträgt ca. 50 pCt. vom Ausgangsmaterial.

Das alkoholisch-ätherische Filtrat, im Vacuum zur Trockne gebracht, stellt einen grünlich gefärbten Syrup dar, aus welchem sich

¹⁾ Ann. d. Chem. 300, 80 [1898].

langsam noch Amidinsalz-Krystalle abscheiden, welchem sich durch Aether grössere Mengen Hydroxylaminosäureester entziehen lassen, der aber im Wesentlichen aus einem Einwirkungsproduct von Ammoniak auf das Amidin besteht, welches einer neuen Körperklasse angehört und dessen eingehende Untersuchung und Besprechung später mitgetheilt werden soll.

Die Bildung dieser, die Ausbeute an Amidinsalz beeinträchtigenden Verbindung, konnten wir zwar beschränken, aber nicht vermeiden. In Parenthese sei bemerkt, dass dieselbe bei 221° unter Zersetzung schmilzt, sich leicht in Wasser löst, die Lösung aber unter Ammoniakentwicklung einen neuen Körper vom Schmp. 245° ausscheidet.

Das Chlorhydrat des Amidins schmilzt bei ca. 154° unter Zersetzung.

0.2024 g Sbst.: 0.2377 g CO₂, 0.1570 g H₂O. — 0.2174 g Sbst.: 54.3 ccm N (13°, 710 mm). — 0.1157 g Sbst.: 0.1061 g AgCl.

C₄H₁₂N₃OCl. Ber. C 31.3, H 7.8, N 27.4, Cl 23.1.

Gef. » 32.0, » 8.3, » 27.5, » 22.8.

Das Salz ist leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol und kann aus diesem mit geringen Verlusten umkrystallisirt werden.

Durch Chlor wird die Verbindung in das entsprechende Nitrosoamidin verwandelt.

Durch andere Oxydationsmittel wird sie in anderer, charakteristischer Weise verändert. Z. B. durch Kaliumpermanganat wird die Lösung des Salzes tief violett gefärbt (diese Violettfärbung rührt nicht vom Kaliumpermanganat her, dasselbe wird vielmehr reducirt zu Braunstein) und die Lösung erstarrt alsbald zu einem Magma tief violett gefärbter Nadelchen.

Durch Manganosalzlösung und Natronlauge wird die Lösung des Salzes an der Luft ebenfalls tief violett gefärbt.

Ferrosulfat und Ammoniak mit Luftsauerstoff färben tiefblau.

Bleidioxyd und Natronlauge färben ebenfalls tiefblau.

Auf diese Färbungen, welche von der Bildung von Substanzen herühren, die einer neuen merkwürdigen Körperklasse angehören, wird in einer späteren Mittheilung zurückgekommen.

Nitroso-isobutyramidin-Chlorhydrat.

Das Hydroxylaminoisobutyramidin wird genau in derselben Weise wie die bisher beschriebenen Hydroxylamino-Verbindungen in den entsprechenden Nitrosokörper verwandelt, und es sind bei dieser Reaction auch dieselben Erscheinungen wie in den vorhergehenden Fällen zu beobachten.

Das Nitrosoamidinmonochlorhydrat schmilzt bei circa 161° unter Zersetzung. Nachdem es sich bei circa 110° unter Wasserverlust schwach gelb gefärbt hat.

Die Ausbeute an Nitrosoverbindung ist auch hier nahezu quantitativ.

0.1514 g lufttrockner Sbst.: 0.1585 g CO₂, 0.0927 g H₂O. — 0.1578 g lufttrockner Sbst.: 37 ccm N (24°, 713.4 mm). — 0.2114 g lufttrockner Sbst.: 0.1752 g AgCl.

C₄H₉N₃O.HCl + H₂O. Ber. C 28.3, H 7.0, N 24.7, Cl 20.9.

Gef. » 28.5, » 6.8, » 24.6, » 20.5.

0.1723 g Sbst., im Vacuum bei 80° mit vorgelegtem Phosphor-Pentoxyd getrocknet, gab eine Abnahme von 0.0212 g. — Gef. H₂O 12.2. Ber. H₂O 10.8.

Der zu hohe Befund erklärt sich daraus, dass die Sbst. bei 80° im Vacuum etwas flüchtig ist. Es war ein kleiner Anflug am Trockenrohr bemerkbar.

Das Salz ist relativ schwer löslich unter schwacher Blaufärbung in kaltem Wasser, in heissem Wasser dagegen löst es sich leicht mit tiefblauer Farbe. Selbst sehr verdünnte Lösungen des Chlorhydrates scheiden auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure das in kaltem Wasser ausserordentlich schwer lösliche Sulfat aus. Aus Wasser krystallisirt das Chlorhydrat in schönen, kurzen und derben Prismen heraus und enthält 1 Mol. Krystallwasser. In Alkohol ist die Substanz schwer löslich, in Aether ganz unlöslich.

Die alkalische Lösung der Nitrosoverbindung wird von Mangano-salz beim Schütteln mit Luft tiefviolet, von Ferrosalz tiefblau gefärbt; Reactionen, welche in dasselbe Kapitel gehören, wie die beim Hydroxyl-aminoamidin genannten..

Das Nitrosoamidin ist deshalb von besonderem Interesse, weil seine Umsetzung mit Cyankalium der Ausgangspunkt ist für die Bildung eigenartiger Substanzen, deren Schilderung der Gegenstand der folgenden Mittheilung sein soll.

290. O. Piloty und B. Graf Schwerin: Ueber die Existenz von Derivaten des vierwerthigen Stickstoffs. (I. Mittheilung.)

[Mittheilung aus dem chemischen

Laboratorium der Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 6. Juni 1901.)

Vielfach variirte und immer wieder von Neuem in Angriff genommene Versuche, die Nitrosogruppe der aliphatischen Nitrosoverbindungen mit substituirt und nicht substituirt Stickstoffbasen zu condensiren, sodass sich den so festen und leicht erhältlichen aromatischen Azoverbindungen analoge Körper bilden sollten, sind stets ohne das gewünschte Resultat geblieben.

Es besteht bei den Nitrosokörpern der aliphatischen Reihe ein ausgesprochener Widerstand gegen solche Umsetzungen, und dieser