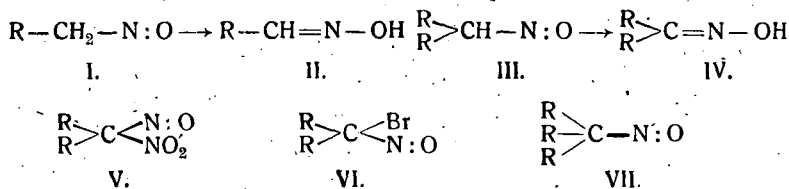


Über die Existenzfähigkeit aliphatischer Nitrosoverbindungen.

Von J. Kovács

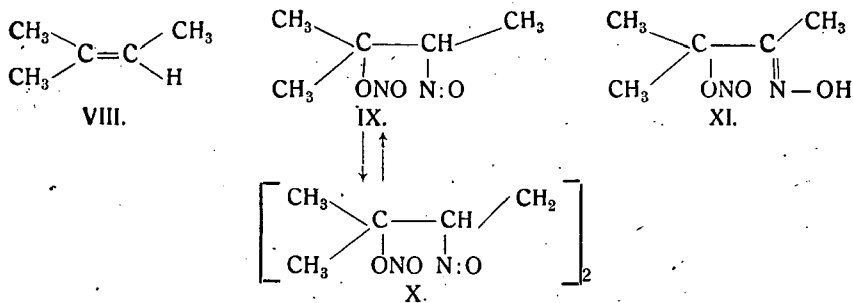
(Eingegangen am 19. II. 1944.)

Es wurde eine Zeit lang angenommen, dass primäre (I) und sekundäre (III) aliphatische Nitrosoverbindungen nicht existenzfähig sind, da sie äusserst leicht in die desmotropen Aldoxime (II), bzw. Ketoxime (IV) übergehen. Nach dieser alten Ansicht sei eine Existenzfähigkeit bei aliphatischen Nitrosoverbindungen nur dann zu erwarten, wenn das zur tautomeren Umlagerung nötige Wasserstoffatom fehlt; dies ist z. B. bei den Pseudonitrolen (V) und bei Brom-nitrosokörpern vom Typ. VI der Fall. Den letztgenannten Fällen schliessen sich selbstredend auch die tertiären Nitrosoverbindungen (VII) an, denen — im weiteren Sinne — auch die aromatischen Nitrosoverbindungen angehören.



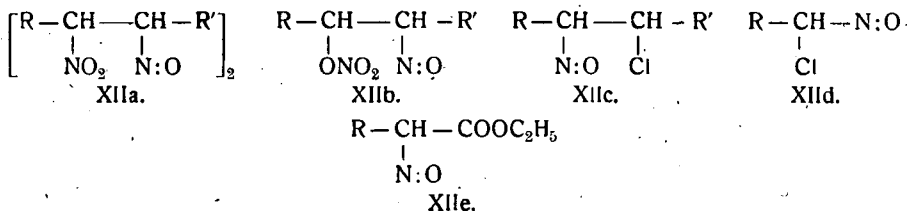
Das Durchdringen dieser früheren Ansicht war auf Untersuchungen von *V. Meyer* (1) zurückzuführen. Da seine jahrelangen Bemühungen, aliphatische Nitrosokörper vom Typ I und III darzustellen, erfolglos blieben, zog er den Schluss (2), dass in der Natur eine „unüberwindliche Abneigung“ gegen die Bildung von wahren Nitrosokörpern herrsche.

Diese alte Auffassung kann — besonders seit den Untersuchungen von *J. Schmidt* (3) — nichtmehr aufrechterhalten bleiben. *Schmidt* konnte nämlich zeigen, dass durch Einwirkung von N_2O_3 auf Trimethyl-äthylen (VIII) eine Additionsverbindung („Nitrosit“) entsteht (IX), die nachweisbar eine aliphatisch gebundene, „wahre“ Nitrosogruppe enthält. Das als tiefblaue Flüssigkeit erhältliche Umwandlungsprodukt (IX) geht allmählich von selbst in die farblose, bimolekulare, krystalline Modifikation (X) über, die in Lösung oder im Schmelzfluss eine ebensolche Dissociation erfährt, wie dies zuerst von *O. Piloty* (4) bei wahren Nitrosoverbindungen beobachtet worden ist. Dass nun in der monomolekularen und bimolekularen Form des Nitrosits eine wahre Nitrosogruppe vorliegt, wurde von *Schmidt* nicht nur dadurch bewiesen, dass diese Verbindungen keine einzige charakteristische Reaktion der Oxime zeigten, sondern auch durch die Überführung der monomolekularen Modifikation in das desmotrope Oxim (XI). Durch Einwirkung von verdünnter Kalilauge ging nämlich das monomolekulare Produkt in Lösung; aus der rötlichgelben Lösung schied sich beim vorsichtigen Ansäuern eine farblose Verbindung ab, die alle Eigenschaften der Oxime aufwies.

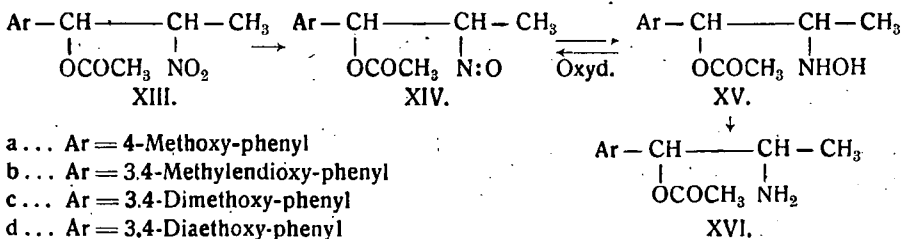


Der Befund von *Schmidt* blieb kein vereinzelter Fall. Es stellte sich heraus, dass z. B. sämtliche krystalline Pseudonitrosite bimolekulare Modifikationen vom Typ XIIa darstellen, also eigentlich eine wahre, sekundäre Nitrosogruppe enthalten. Da spätere Untersuchungen von *H. Wieland* (5) den Beweis erbracht haben, dass sämtliche N_2O_3 -Additionsprodukte der Olefine und Olefin-derivate nicht Nitrosnitrite (d. h. „Nitrosite“; z. B. IX), sondern Nitrosnitro-Körper (d. h. „Pseudonitrosite“; z. B. XIIa) darstellen, so gewinnt man den Eindruck, als ob die Beständigkeit einer wahren, sekundären Nitrosogruppe mit einer Nitrogruppe am benachbarten Kohlenstoffatom im Zusammenhange stünde. Es wurde aber auch gefunden, dass Nitrosate (XIIb; 11) und Nitrosochloride (XIIc; 11) ebenfalls wahre Nitrosogruppen enthalten. Man könnte also den früheren Satz so verallgemeinern, dass bei all diesen Verbindungen die Existenzfähigkeit der sekundären Nitrosogruppe durch eine negative Gruppe am benachbarten Kohlenstoffatom bedingt zu sein scheint.

Ausser den oben angeführten Verbindungen mit einer wahren Nitrosogruppe waren bisher nur noch zwei andere Typen bekannt, die ebenfalls diese Gruppe enthalten. Der eine Typ entspricht den 1-Halogen-1-nitroso-Verbindungen (XII d; 12), während den anderen Typ die interessanten α -Nitroso-ester der Fettsäuren (XII e; 13) darstellen. Die Existenzfähigkeit dieser Nitrosoverbindungen steht zweifellos mit der Anwesenheit derjenigen Gruppen im Zusammenhang, die in Gemeinschaft mit der Nitrosogruppe an das selbe Kohlenstoffatom gebunden sind



Ich machte nun die merkwürdige Beobachtung, dass wahre Nitrosokörper auch von Typ XIV in stabiler, krystalliner, bimolekularer Form fassbar sind. Zu dieser Erkenntnis gelangte ich durch einen Zufall bei der elektrolytischen Reduktion der Nitroverbindung XIIIb.



Bei einem Reduktionsversuch, der mit Hilfe einer Quecksilberkathode nach a. a. O. (6) beschriebener Weise durchgeführt worden war, wurde die sonst fast farblose Reaktionsflüssigkeit bald nach Beginn des Versuches schmutziggelb und es begann sich nach Durchströmung der Hälfte der bis zum Erreichen der Aminostufe (XVI) nötigen Strommenge eine farblose, feinkristalline Substanz auszuschcheiden. Sie wurde näher untersucht und überraschenderweise gefunden, dass sie die bimolekulare Form der Nitrosoverbindung XIVb darstellt. Bei der Kontrolle der Versuchsbedingungen konnte ich nun feststellen, dass der einzigartige Verlauf dieses Versuches auf eine starke Verunreinigung der zum Ansäuern des Katholyts angewandten Salzsäure durch Salpetersäure zurückzuführen ist. Um die Richtigkeit dieser Feststellung zu überprüfen, habe ich einen Reduktionsversuch absichtlich so durchgeführt, dass ich die Kathodenflüssigkeit anstatt der sonst üblichen Salzsäure oder Schwefelsäure mit reiner Salpetersäure angesäuert habe; ich konnte nun wiederum die Entstehung der Nitrosoverbindung beobachten, während ohne Anwesenheit von Salpetersäure dies niemals der Fall war. Bei der Bildung der Nitrosoverbindung handelt es sich also um einen sekundären Prozes, d. h. um eine Rückoxydation des einen Reduktionsproduktes, und dies umso mehr, da die elektrolytische Reduktion einer Nitrosoverbindung bekanntlich ein sehr viel geringeres kathodisches Potential beansprucht als die einer Nitroverbindung und somit bei Anwendung eines hohen Kathodenpotentials (Quecksilberkathode!) die letztgenannte Verbindung im Elektrolyt nur in verschwindend kleinen Mengen auftreten kann, also praktisch sofort weiter reduziert wird.

Zur Beantwortung der Frage, welches der beiden Reduktionsprodukte (XV, XVI) durch Rückoxydation in die Nitrosoverbindung (XIV) verwandelt worden ist, habe ich das Hydrochlorid der Hydroxylaminverbindung XVb (7) einer milden Oxydation unterworfen und gefunden, dass in wässriger Lösung dieses Produkt durch Salpetersäure oder Bromwasser schon bei Raumtemperatur sofort zur Nitrosoverbindung XIVb oxydiert wird, die sich dann in bimolekularer Form kristallin ausscheidet.

Die obigen Versuchsbefunde wurden bisher bei jeder untersuchten Verbindung vom Typ XIII, bzw. XV (a, b, c und d) angetroffen, also bei der in Anwesenheit von Salpetersäure durchgeführten elektrolytischen Reduktion des Typs XIII die Entstehung derjenigen Nitrosoverbindung (XIV), beobachtet, die auch durch Oxydation des entsprechenden Hydroxylaminoderivates (XV) erhältlich ist.

Ich habe auch die Frage geprüft, ob eine anodische Rückoxydation der Hydroxylaminverbindung zur Nitrosoverbindung möglich wäre. Ich hielt dies nicht für ausgeschlossen, da einerseits das bimolekulare Nitrosoprodukt in der Kathodenflüssigkeit (Eisessig-Alkohol) eine sehr geringe Löslichkeit besitzt, andererseits eine derartige Darstellung des Nitrosobenzols aus Nitrobenzol schon bekannt ist (8). Diesbezügliche Versuche schlugen jedoch fehl: weder durch Anwendung einer Bleianode, noch einer Goldanode konnte die Nitrosoverbindung gefasst werden und es war bloß eine starke Verharzung der angesetzten Nitroverbindung zu beobachten.

Als Darstellungsmethode der Nitrosoverbindungen vom Typ XIV ist die Oxydation der Hydrochloride der Hydroxylaminverbindungen vom Typ XV hervorzuheben. Diese Verbindungen lassen sich in wässriger Lösung mittels Bromwasser bei Raumtemperatur mit fast theoretischer Ausbeute in die entsprechenden Nitrosoverbindungen überführen.

Zum Schlusse sei noch auf die konstitutionsbeweisenden Eigenschaften der Nitrosoverbindungen XIV a, b, c und d hingewiesen. Die farblosen Verbindungen zeigen in höher siedenden Lösungsmitteln (Toluol, Xylol) bei Siedehitze eine thermische Dissociation (blaue Lösung!), die beim Abkühlen der Lösung rückgängig wird (farblose Lösung, dann Krystallausscheidung). Die Substanzen sind auch bei Siedehitze weder in verdünnten Alkalien, noch in verdünnten Mineralsäuren löslich (Unterschied von den desmotropen Oximen).

Zur Aufklärung der durch meine Befunde nun aufgetauchten Frage, welche strukturelle Verhältnisse die Existenzfähigkeit einer wahren, sekundären Nitrosogruppe eigentlich bedingen, habe ich weitere Untersuchungen in Gang gesetzt.

Beschreibung der Versuche.

α-(4-Methoxy-phenyl)-*β* nitroso-propanolacetat (XIVa)

a.) Elektrolytische Darstellung: Eine aus 19 g Anetholpseudonitrosit nach V. Bruckner und A. Krámlí (9) bereitete Lösung der Nitroverbindung XIIIa, die als Lösungsmittel 100 ccm Alkohol und 50 ccm Eisessig enthielt, wurde nach Zusatz von 15 ccm konz. Salpetersäure ($D = 1.42$) auf der a. a. O. (6) beschriebenen Weise der elektrolytischen Reduktion unterworfen. Man liess bei einer kathodischen Stromdichte von 0.07 Amp/qcm die zum Erreichen der Hydroxylaminostufe berechnete Strommenge durchstreichen. Die im Katholyt sich indessen ausgeschiedene farblose Substanz wurde abfiltriert, mit Alkohol gewaschen, danach zur Reinigung in 10 ccm lauwarmen Chloroform gelöst und die Lösung mit 40 ccm Aether versetzt, worauf die Krystallisation rasch einsetzte. Man erhielt farblose Prismen vom Schmp. $145-147^{\circ}$ u. Zers. Ausbeute 2 g. Die Substanz ist in heissem Xylol mit blaugrüner Farbe mässig löslich; die Lösung entfärbt sich beim Erkalten und setzt nach einigem Stehen farblose Krystalle ab, die aus der unveränderten Substanz bestehen. Sie ist in verdünnten Alkalien und Mineralsäuren auch bei Siedehitze praktisch unlöslich.

b.) Aus der Hydroxylaminoverbindung XVa: 1 g des Hydrochlorids der Hydroxylaminoverbindung XVa (9) wurde in 50 ccm Wasser gelöst und bis zur Entfärbung des Bromwassers mit diesem versetzt. Die Nitrosoverbindung schied sich sofort in Form eines weissen Niederschlages ab. Ausbeute fast theoretisch. Schmp. nach einmaligen Umlösen aus Chloroform-Aether (s. oben) $145-147^{\circ}$. Ein Gemisch mit der Substanz nach a.) zeigte keine Schmelzpunktniedrigung.

4.630 mg Sbst.: 10.205 mg CO_2 , 2.680 mg H_2O

$\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{O}_4$ Ber. C 60.75, H 637. Cef. C 60.11, H 6.48

α-(3,4-Methylenedioxy-phenyl)-*β*-nitroso-propanolacetat (XIVb)

a.) Elektrolytische Darstellung: Eine Lösung von 14 g der Nitroverbindung XIIIb (7) in einem Gemisch von 100 ccm Alkohol und 50 ccm Eisessig wurde nach Hinzufügen von 20 ccm konz. Salpetersäure ($D = 1.42$) der elektrolytischen Reduktion unterworfen, und zwar derart, wie dies bei der Verbindung XIVa angegeben wurde. Die gewonnene, farblose Nitrosoverbindung wog 5 g. Aus Xylol farblose Prismen vom Schmp. $169-171^{\circ}$ u. Zers. Ihre Eigenschaften (Löslichkeit, thermische Dissociation) entsprechen denen der analogen Verbindung XIVa.

b.) Aus der Hydroxylaminoverbindung XVb: Darstellung wie bei XIVa unter b.), aus dem Hydrochlorid der Hydroxylaminoverbindung XV b (7). Identisch mit der nach a.) gewonnenen Substanz.

5.780 mg Subst.: 12.090 mg CO₂, 2.740 mg H₂O
 C₁₂H₁₃O₅N Ber. C 57.37, H 5.22, Gef. C 57.15, H 5.31.

α-(3,4-Dimethoxy-phenyl)-*β*-nitroso-propanolacetat (XIVc)

Aus dem Hydrochlorid der Hydroxylaminoverbindung XVc (7) in üblicher Weise (s. oben), Ausbeute fast theoretisch. Aus Toluol farblose Nadeln vom Schmp. 151—152° u. Zers. — Die Substanz zeigt den analogen Verbindungen XV a und b entsprechende Eigenschaften.

α-(3,4-Diaethoxy-phenyl)-*β*-nitroso-propanolacetat (XIVd)

10 g eines unreinen Produktes der Nitroverbindung XIII d (10) wurde in 100 ccm Alkohol + 50 ccm Eisessig gelöst und nach Zusatz von 10 ccm konz. Salpetersäure (D = 1.42) üblicher Weise (s. bei XIV a) der elektrolytischen Reduktion unterworfen. Aus der dunkelbraun gefärbten Reaktionslösung erfolgte eine Krystallausscheidung nur nach Hinzufügen von 100 ccm Wasser und Abkühlung mittels Eis. Ausbeute 2 g. Die Substanz wurde aus Chloroform-Aether (1:2) zweimal umgelöst. Farblose Krystalle vom Schmp. 140—142° u. Zers. — Die Substanz zeigt den analogen Verbindungen XV a, b und c entsprechende Eigenschaften.

5.245 mg Subst.: 11.705 mg CO₂, 3.545 mg H₂O
 C₁₅H₂₁O₅N Ber. C 61.00, H 7.17, Gef. C 60.86, H 7.56.

Schrifttum.

1. V. Meyer: Ber. Deutsch. Chem. Ges. **15** (1882) 3067; **16** (1883) 610.
2. V. Meyer: Ber. Deutsch. Chem. Ges. **21** (1888) 1293.
3. J. Schmidt: Ber. Deutsch. Chem. Ges. **35** (1902) 2323.
4. O. Piloty: Ber. Deutsch. Chem. Ges. **31** (1898) 220, 456.
5. H. Wieland: Liebigs Ann. Chem. **329** (1903) 225; **424** (1921) 71. Vgl. auch V. Bruckner: Magyar Chem. Folyóirat **40** (1934) 47.
6. V. Bruckner, J. Kovács u. K. Kovács: Acta chem. physica Univ. Szeged **2** (1948) 18.
7. V. Bruckner: Liebigs Ann. Chem. **518** (1935) 226.
8. O. Dieffenbach: D. R. P. 192519 (1908).
9. V. Bruckner u. A. Krámlí: J. prakt. Chem. (2) **145** (1936) 291.
10. J. Kovács: Acta chem. physica univ. Szeged **1** (1943) 109.
11. F. W. Klingstedt: Ber. Deutsch. Chem. Ges. **58** (1925) 2363.
12. H. Rheinboldt u. M. Dewald: Liebigs Ann. Chem. **460** (1928) 305.
13. J. Schmidt u. K. Th. Widmann: Ber. Deutsch. Chem. Ges. **42** (1909) 497, 1886; J. Schmidt u. A. Haid: Liebigs Ann. Chem. **377** (1910) 23; J. Schmidt u. H. Dieterle: Liebigs Ann. Chem. **377** (1910) 30; J. Schmidt u. E. Aeckerle: Liebigs Ann. Chem. **398** (1913) 251.