

523. A. F. Holleman: Ueber die Einwirkungsproducte von Salpetersäure 1.4 spec. Gewicht auf Acetophenon.

[Zweite Mittheilung<sup>1)</sup>.]

(Eingegangen am 1. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. Sell.)

In der vorigen Mittheilung wurde erwähnt, dass das Hauptproduct der Einwirkung von Salpetersäure 1.4 spec. Gewicht auf Acetophenon eine Verbindung von der Formel  $C_{16}H_{10}N_2O_4$  ist. Da die empirische Formel dieser Substanz  $C_8H_5NO_2$  ist, sich also vom »Phenacyl«  $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 -$ , oder  $C_8H_7O$  dadurch unterscheidet, dass 2 Wasserstoffatome desselben durch Stickoxyd ersetzt sind, so möchte ich, um das lästige Umschreiben meiner Substanz zu vermeiden, für dieselbe, anschliessend an diesen Namen, denjenigen von Diphenyldinitrosacyl vorschlagen. Das angebliche  $\beta$ -Nitrocymol heisst dann in Uebereinstimmung hiermit Di-*p*-tolyldinitrosacyl.

Die Moleculargrösse  $C_{16}H_{10}N_2O_4$  wurde inzwischen noch bestätigt durch eine Raoult'sche Moleculargewichtsbestimmung<sup>2)</sup> und auch wurde gefunden, dass sich aus 1 Molekül  $C_{16}H_{10}N_2O_4$  2 Moleküle Benzoësäure bilden können, wie die damals angenommene Structurformel  $C_6H_5 \cdot CO(C_2N_2O_2)CO \cdot C_6H_5$  wahrscheinlich machte. Es wurden nämlich 0.500 g der Verbindung ein paar Stunden mit reiner Natronlauge gekocht, die erhaltene Lösung angesäuert und mit Aether die Benzoësäure extrahirt. Gewicht derselben 0.398 g gefunden; berechnet 0.401 g.

Es kam also jetzt auf die Erforschung der Structur der mittleren Gruppe  $C_2N_2O_2$  an; und in erster Linie schienen dazu weitere Reductionsversuche geeignet, da ja Zinkstaub und Essigsäure schon zu *s*-Dibenzoyläthan geführt hatte. Es mochte aber nicht gelingen ein anderes Reductionsmittel zu finden, welches keine Spaltung des Moleküls bewirkte; so gab z. B. Zinuchlorür in alkoholischer Lösung Benzoësäure, ihren Ester und Blausäure; ebenso wurde durch Ferrohydroxyd momentan Berliner Blau gebildet. Schwefelwasserstoff griff die Verbindung fast nicht an.

Die Zersetzungen von Diphenyldinitrosacyl mit Säuren und Alkalien lieferten weitere Anhaltspunkte. Wie das Ditolyldinitrosacyl, so wird auch sein niedrigeres Homologe durch concentrirte Salzsäure gespalten, wenn man es circa zwei Tage am Rückflusskühler damit kocht. Nach dem Erkalten war die Flüssigkeit stark durchsetzt mit Benzoë-

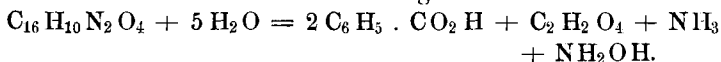
<sup>1)</sup> Erste Mittheilung: Diese Berichte XX, 3359. Leider habe ich versäumt dort den Schmelzpunkt vom  $\alpha$ - $\alpha'$ -Diphenylpyrrol anzugeben. Er wurde gefunden bei  $138.5^\circ$ .

<sup>2)</sup> Diese Berichte XXI, 860.

säurekrystallen, wovon abfiltrirt wurde. Das Filtrat wurde mit Ammoniak neutralisirt; mit Chlorcalcium entstand nun ein weisser Niederschlag, unlöslich in Essigsäure, löslich in Salzsäure, also oxalsaures Calcium. Dies wurde noch bestätigt durch Erhitzen mit Schwefelsäure, wodurch Kohlenoxyd und Kohlensäure sich bildeten; eine Kalkbestimmung endlich in dem auf  $210^{\circ}$  getrockneten Niederschlag gab 43.4 pCt. Calciumoxyd, berechnet für oxalsauren Kalk 43.75 pCt. Calciumoxyd.

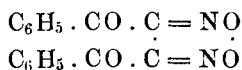
Sehr wahrscheinlich enthält das Filtrat von der Benzoësäure auch Hydroxylamin; auf ihre Anwesenheit wurde geschlossen, da die Flüssigkeit nach dem Neutralisiren momentan und intensiv Fehling'sche Lösung reducirte. Die reducirende Substanz war aus der sauren Lösung nicht durch Aether zu extrahiren oder durch Destillation daraus zu entfernen. Wird die Flüssigkeit alkalisch gemacht und dann gekocht, so verliert sie, ohne dass Harzbildung auftritt, ihr Reductionsvermögen und riecht nach Ammoniak. Aber auch vor dem Kochen roch die alkalisch gemachte Flüssigkeit danach; sie enthielt daher ursprünglich Salmiak.

Man würde also die besprochene Zersetzung von Diphenyldinitrosacyl vorstellen können durch die Gleichung:



Es scheint aber, dass sie in zwei Stufen vor sich geht. Denn wenn man Diphenyldinitrosacyl in concentrirter Schwefelsäure löst und diese Lösung in Wasser giesst, dann reducirt diese Flüssigkeit Fehling'sche Lösung nicht, wohl aber, wenn sie kurze Zeit gekocht wird. Dasselbe lässt sich auch beobachten bei der Zersetzung mit Natriumalkoholat. Es wurden auf 1  $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_4$  2 Natrium genommen. Die Substanz löst sich in einer alkoholischen Lösung vom Alkoholat leicht mit rother Farbe auf. Die Reaction ist jetzt schwach alkalisch; und bald beginnt sich etwas Natriumbenzoat abzuscheiden. Hiervon wurde filtrirt und das Filtrat eingedampft, wonach eine rothe Masse zurückbleibt. Durch Ausziehen mit Aether gewinnt man hieraus etwas Aethylbenzoat. Der Rest wird in Wasser gelöst, angesäuert und nun wieder mit Aether extrahirt. Es geht darin eine rothe Substanz über, die nach Verjagung des Aethers als brauner stickstoffhaltiger Syrup zurückbleibt. Sie reducirt Fehling'sche Lösung nicht. Kocht man sie aber einige Zeit am Rückflusskühler mit concentrirter Salzsäure, dann ist die kalt gewordene Flüssigkeit durch Benzoësäurekrystalle getrübt und das Filtrat davon reducirt nun schon in der Kälte sehr stark Fehling'sche Lösung und giebt, ammoniakalisch gemacht, mit Calciumchlorid einen Niederschlag von oxalsaurem Kalk. Es ist mir trotz vieler Bemühungen nicht gelungen, das offenbar hier auftretende Zwischenproduct in reinem Zustande zu erhalten.

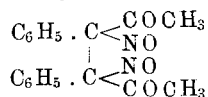
Durch die angeführten Zersetzungen des Diphenyldinitrosacyls sind nun zwei Anhaltspunkte gewonnen für die Beurtheilung der Structur der mittleren Gruppe  $C_2N_2O_2$ . Einmal deutet die Bildung von Blausäure bei der Reduction darauf hin, dass der Stickstoff direct an Kohlenstoff gebunden sein muss; ferner ist das Auftreten von Oxalsäure, welche wohl kaum anders als aus der Gruppe  $C_2N_2O_2$  herkommen kann, ein Beweis dafür, dass die Kohlenstoffatome darin direct an einander gebunden sind, was auch schon wahrscheinlich gemacht war durch die Bildung von *s*-Dibenzoyläthan bei der Reduction mit Zinkstaub und Essigsäure. Die Structurformel



scheint am meisten geeignet, die bis jetzt bekannten chemischen Eigenschaften des Diphenyldinitrosacyls zu erklären <sup>1)</sup>.

Durch eine Synthese gelang es, diese Formel noch näher zu begründen. Hierbei wurde ausgegangen von Nitrosoacetophenon <sup>2)</sup>; Hr. Dr. Claisen erlaubte mir bereitwilligst diese Verbindung auf ihr Verhalten zu oxydirenden Mitteln zu prüfen, wofür ihm hier mein bester Dank gebracht sei. Wenn man nämlich reines Nitrosoacetophenon in wenig Natronlauge löst und diese Flüssigkeit langsam in die zwanzigfache Menge Salpetersäure 1.4 spec. Gewicht bringt, so bildet sich anfänglich ein Oel, welches aber nach und nach zäher wird und nach ungefähr 24 Stunden nahezu fest geworden ist. Nach Waschen mit Wasser und Umkrystallisiren aus Alkohol und Aether wurde hieraus Diphenyldinitrosacyl erhalten. Es schmolz bei  $87^{\circ}$ , gab mit concentrirter Schwefelsäure schwach erwärmt eine rothbraune Lösung, woraus Wasser Benzoësäure fällte, kurz es zeigte ganz das-

<sup>1)</sup> Die leichte Abspaltung der Benzoylgruppen, die hier doch gewiss direct an Kohlenstoff gebunden sind, ist sehr auffallend; sie findet schon durch kaltes alkoholisches Kali statt. In Anbetracht dieser Reaction wäre es vielleicht doch noch möglich, dass die Diacetylverbindung von einem der beiden Benzildioxime von Auwers und V. Meyer (diese Berichte XXI, 784) die Structur



hätte. Es wäre dann ein Diketon, worin zwei Acetylgruppen an eine Gruppe  $C_2N_2O_2$  gebunden sind, und die leichte Abspaltung von Acetyl wäre dann analog der von Benzoyl aus Diphenyldinitrosacyl. Man würde die Richtigkeit dieser Structurformel z. B. prüfen können durch einen Reductionsversuch, wodurch dann die Stickoxydgruppen durch Wasserstoff ersetzt werden könnten.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XX, 656, 2194.

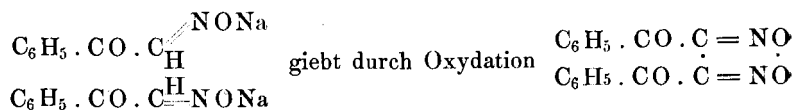
selbe Verhalten wie Diphenyldinitrosacyl, welches direct aus Acetophenon und Salpetersäure von 1.4 spec. Gewicht bereitet worden war.

Eine Stickstoffbestimmung gab folgendes Resultat:

0.2363 g Substanz gaben 18.9 ccm Stickstoff bei 18° und 767 mm Barometerstand.

	Gefunden	Berechnet für $C_{16}H_{10}N_2O_4$
N	9.32	9.52 pCt.

Man braucht übrigens zu dieser Synthese nicht von einem Nitrosoacetophenon auszugehen. Das directe Einwirkungsproduct von Acetophenon, Amylnitrit und Natriumäthylat, das rothbraune Natriumnitrosoacetophenon, hat man nur mit wenig Wasser anzurühren und diese Masse in Salpetersäure von der angegebenen Concentration zu bringen. Man kann diese Synthese also formuliren:



#### Diphenyldinitrosacyl und Anilin.

Es wurde früher erwähnt<sup>1)</sup>, dass bei der Einwirkung von Ammoniak auf Ditolyldinitrosacyl neben *p*-Toluylsäureamid Nadelchen gebildet werden vom Schmelzpunkte 162°, welche aber nicht näher untersucht werden konnten wegen der geringen Ausbeute. Darum wurde jetzt an seinem Homologen die Einwirkung von Anilin studirt, in der Hoffnung hierdurch leichter zu isolirbaren Spaltungsproducten zu kommen. In der That ist dies der Fall, doch muss genau nach folgender Vorschrift gearbeitet werden, weil man sonst die Gefahr hat, nur schmierige Massen zu bekommen. 5 g Diphenyldinitrosacyl werden mit einer zur Lösung ungenügenden Menge Aether übergossen und hierzu 5 g Anilin in kleinen Mengen gefügt. Hierdurch geht alles mit hellrothgelber Farbe in Lösung; wonach man die Flüssigkeit noch ein paar Stunden am Rückflusskühler gelinde kocht. Bald sieht man prachtvolle Krystalle sich an der Kolbenwand festsetzen. Nach dem Erkalten der ätherischen Lösung wird sie von den Krystallen abgossen und mit sehr verdünnter Schwefelsäure geschüttelt, um überschüssiges Anilin zu entfernen. Der Aether wird danach gerade bis zur Trockne abdestillirt; es bleibt dann eine dunkelbraune Masse zurück, die in 25 ccm Eisessig durch Aufkochen schnell gelöst und durch Stellen des Kölbchens in Wasser schnell wieder abgekühlt wird. Man erhält so eine Krystallisation von schön glänzenden, braunen Nadelchen.

Die erst erwähnten Krystalle, die sich aus der ätherischen Lösung abgesetzt hatten, sind Benzanilid. Nach einmaligem Umkrystalli-

<sup>1)</sup> Rec. trav. chim. d. Pays-Bas 6, 78.

siren aus Alkohol schmolzen sie bei  $160^{\circ}$ , wie die genannte Verbindung.

Stickstoffbestimmung:

	Gefunden	Berechnet
N	7.2	7.1 pCt.

Die braunen Nadelchen zeigen ein sehr eigenthümliches Verhalten. Wenn man sie nämlich ganz gelinde erhitzt bis  $100^{\circ}$  und sie auf dieser Temperatur einige Zeit hält, werden sie gelbweiss, unter Verbreitung eines Geruches, der einigermassen an den der Carbylamine erinnert. Wenn die Substanz jetzt aus wenig verdünntem Alkohol umkrystallisirt wird, ist sie nahezu weiss geworden und schmilzt bei  $205^{\circ}$ . Dieselbe Verwandlung findet auch sehr langsam bei gewöhnlicher Temperatur statt.

Die Reaction zwischen Diphenyldinitrosacyl und Anilin vollzieht sich im Verhältniss von 1 Molekül  $C_{16}H_{10}N_2O_4$  auf 2 Moleküle Anilin, und hierbei wird 1 Molekül Benzanilid gebildet. Denn aus 1.47 g Diphenyldinitrosacyl und 1.86 g Anilin war aus ihrer ätherischen Lösung 0.82 g Benzanilid ausgeschieden; berechnet 0.96 g. Zurückgewonnen wurde 1.00 g Anilin, gebraucht 0.86 g, berechnet 0.93 g.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

#### Diphenyldinitrosacyl und Essigsäureanhydrid.

Seinerzeit wurde das Ditolyldinitrosacyl mit Essigsäureanhydrid erhitzt, um zu prüfen, ob es etwa Hydroxylgruppen enthielte <sup>1)</sup>. Es stellte sich heraus, dass beide Körper auf einander einwirken, aber dass die neu gebildete Substanz, dem Resultate der Analysen nach, die empirische Zusammensetzung hat von einem Additionsproduct von gleichen Molekülen des einen und des anderen Körpers. Die gleiche Beobachtung wurde auch hier beim Diphenyldinitrosacyl gemacht. Wenn man nämlich 1 Theil dieser Verbindung mit 6 Theilen Anhydrid ungefähr 6 Stunden auf  $110-120^{\circ}$  erhitzt, ist Einwirkung eingetreten. Nach dem Erkalten wird in Wasser ausgegossen, und nachdem das noch vorhandene Anhydrid zersetzt ist, kocht man die gewonnene feste Substanz mit Aether aus, um etwas unangegriffenes Diphenyldinitrosacyl zu entfernen, wonach aus Alkohol umkrystallisirt wird. Man gewinnt so schöne sternförmig gruppirte Nadeln vom Schmelzpunkte  $149^{\circ}$ . Die Ausbeute ist sehr gut, wenn ganz reines Material genommen wird.

Analyse:

- I. 0.2288 g Substanz gaben 0.0847 g Wasser und 0.5083 g Kohlensäure.
- II. 0.2395 g Substanz gaben 0.0890 g Wasser und 0.5366 g Kohlensäure.
- III. 0.2274 g Substanz gaben 13.8 cem Stickstoff bei  $5^{\circ}$  und 766 mm Barometerstand.

<sup>1)</sup> Rec. trav. chim. d. Pays-Bas I. 6, 82.

	I.	II.	III.	Ber. für $C_{16}H_{10}N_2O_4 + (C_2H_3O)_2O$
C	—	60.59	61.10	60.60 pCt.
H	—	4.16	4.14	4.04 »
N	7.49	—	—	7.07 »

Eine Addition von Essigsäureanhydrid gehört wohl unter die selten vorkommenden Erscheinungen. Indessen soll auch diese neue Substanz eingehender untersucht werden; bis dahin sei auf Speculationen über seine Structur verzichtet.

Nebenproduct bei der Einwirkung von Salpetersäure, spezifisches Gewicht 1.4 auf Acetophenon.

In der ersten Mittheilung wurde ein solches erwähnt. Durch Umkrystallisation aus Eisessig und Auskochen mit Alkohol gewinnt man es leicht glänzend weiss, und mit dem Schmelzpunkte 179°. Die Analysen ergaben, dass es dieselbe empirische Zusammensetzung hat wie Diphenyldinitrosacyl:

I.	0.2218 g Substanz gab 17.4 ccm Stickstoff bei 6° und 762 g mm Barometerstand.			
II.	0.2502 g Substanz gaben 0.0797 g Wasser und 0.5963 g Kohlensäure.			
III.	0.2169 g Substanz gaben 0.0685 g Wasser und 0.5170 g Kohlensäure.			
	I.	II.	III.	Ber. für $C_8H_5NO_2$
C	—	65.00	65.00	65.31 pCt.
H	—	3.54	3.51	3.40 »
N	9.59	—	—	9.52 »

Da einerseits die Substanz sich beim Erhitzen zersetzt, andererseits in Essigsäure schwer löslich ist, konnte weder die Dampfdichte, noch das Moleculargewicht nach der Raoult'schen Methode bestimmt werden.

Im Allgemeinen ist diese Verbindung viel schwerer angreifbar als Diphenyldinitrosacyl. Wie dieses wird auch jene durch Kochen mit Kali oder durch Erwärmen mit Schwefelsäure zersetzt unter Bildung von Benzoësäure. Analyse des Silbersalzes: 47.1 Silber, berechnet 47.2. Bei der Behandlung mit Kali entwich Ammoniak. Die Reduction mit Zinkstaub und Essigsäure dagegen gab hier kein *s*-Dibenzoyläthan. Das einzige greifbare Product war Ammoniak. Nach zweitägigem Kochen mit concentrirter Salzsäure wurde fast die ganze Menge unverändert zurückgewonnen; nur wenig Benzoësäure war gebildet. Ebenso wird sie durch Anilin nur sehr langsam angegriffen. Auch hier muss die weitere Untersuchung Klarheit bringen.

Die Prüfung, ob andere Ketone auch im Stande sind, ähnliche Verbindungen, wie die hier beschriebenen, zu bilden, möchte ich mir noch einige Zeit vorbehalten.

Amsterdam. Universitätslaboratorium.