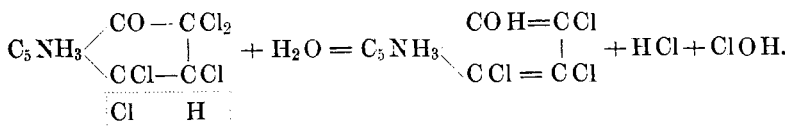


Die Analyse des getrockneten (I) wie des umkrystallisirten Salzes (II) ergab:

Gefunden		Berechnet
I.	II.	für $(C_6NH_3 \begin{matrix} \swarrow CO - CCl_2 \\ \searrow CCl = CCl \end{matrix} \cdot HCl)_2 PtCl_4$
Pt	20.3	19.9 pCt.

Die Zersetzung des Pentachlorketochinolins mit Wasser zu Trichloroxychinolin lässt sich leicht erklären. Chlorwasserstoff wird abgespalten, die Gruppe $-CO-CCl_2-$ geht durch Aufnahme von Wasser und Abspaltung von unterchloriger Säure in die Chloroxygruppe über, und es resultirt Trichloroxychinolin:



**551. H. v. Pechmann und K. Wehsarg:
Ueber Dinitrosoaceton.¹⁾**

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

(Eingegangen am 13. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. Sell.)

Die folgenden Zeilen enthalten einige weitere Beiträge zur Kenntniss des Dinitrosoacetons, welche an den kurzen Bericht über Darstellung und Eigenschaften dieses Körpers²⁾ anknüpfen.

¹⁾ Die Versuche, welche dieser und der folgenden Abhandlung zu Grunde liegen, sind in den Jahren 1886/87 von Karl Wehsarg ausgeführt, ihre Publication durch den Tod des letzteren verzögert worden. Karl Wehsarg aus Wörrstadt ist am 26. März 1887 zu Offenbach a/M. in Folge eines Herzschlages verschieden. Der Verstorbene, welcher einige Zeit in Gemeinschaft mit mir gearbeitet hat, war nach seinem kurz vorher erfolgten Eintritt in die Technik eben damit beschäftigt, die letzte Hand an seine Doctordissertation zu legen, als ihm ein plötzlicher Tod ein vorzeitiges Ende bereitere.

Bei der Sichtung des vorliegenden Versuchsmateriales und der Ergänzung unvollendeter Details habe ich mich der Unterstützung der Herren Dr. M. Philip und Dr. A. Nieme, welchen ich hiermit bestens danke, zu erfreuen gehabt.

H. v. Pechmann.

²⁾ Diese Berichte XIX, 2465.

Spaltung des Dinitrosoacetons.

In der citirten Mittheilung findet sich die Angabe, dass Dinitrosoaceton beim Kochen mit Wasser in Kohlendioxyd, Blausäure und Wasser zerfällt, und dass eine ähnliche, geradezu stürmisch verlaufende Zersetzung durch Säuren hervorgerufen wird. Die erwähnten Spaltungsproducte sind aber keineswegs die einzigen, welche sich bilden. Dampf man nämlich eine wässrige Lösung von Dinitrosoaceton wiederholt und bis zum Verschwinden des Blausäuregeruches ein, so hinterbleibt eine braungefärbte, sauer reagirende Krystallmasse, welche grösstentheils aus primärem Ammoniumoxalat besteht und nach der Gleichung: $\text{CH}(\text{NOH}) \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{NOH}) = \text{COONH}_4 \cdot \text{COOH} + \text{CNH} + \text{H}_2\text{O}$ entstanden sein dürfte. Diese unter den angegebenen Bedingungen nebenher verlaufende Spaltung des Nitrosokörpers wird zur Hauptreaction, wenn man statt Wasser Eisessig darauf einwirken lässt, nur mit dem Unterschiede, dass man dann Oxaminsäure statt saures Ammoniumoxalat erhält.

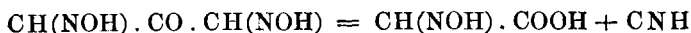
Oxaminsäure. Erhitzt man Dinitrosoaceton mit einer zur Auflösung eben hinreichenden Menge Eisessig, so entweicht unter stürmischem Aufschäumen Blausäure, während sich gleichzeitig ein schweres, sandiges Krystallpulver abscheidet. Die Flüssigkeit wird so lange im Sieden erhalten, als sich der Niederschlag vermehrt, dann lässt man erkalten und saugt ab. Das in reichlicher Menge entstandene Product wird unter Zusatz von Thierkohle vorsichtig aus 70—80° heissem Wasser umkrystallisirt und bildet dann ein weisses Krystallpulver, welches analysirt wurde.

	Ber. für $\text{C}_2\text{H}_3\text{NO}_3$	Gefunden
C	27.0	26.7 pCt.
H	3.4	3.4 »
N	15.7	15.9 »

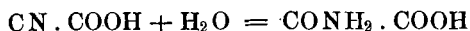
Die Verbindung treibt Kohlendioxyd aus Carbonaten aus. Gemäss einer Titration, bei welcher 0.2222 g der Substanz 24.1 ccm $\frac{1}{10}$ Normalkali bis zur Bläuung von Lakmus statt 24.8 ccm verbrauchten, ist sie eine einbasische Säure. Sie ist mässig löslich in Wasser, fast unlöslich in Alkohol und Eisessig. Ihre wässrige Lösung giebt nach dem Kochen die Reactionen der Oxalsäure. Beim Erwärmen mit Alkalien entweicht Ammoniak, während in der Flüssigkeit Oxalsäure entsteht. Der Schmelzpunkt liegt bei 210°, wobei Zersetzung eintritt; ein auf anderem Wege gewonnenes Präparat von Oxaminsäure verhielt sich ebenso, und es dürfte demnach der aus der Abhandlung von Toussaint¹⁾ in die Literatur übergegangene Schmelzpunkt (173°) zu corrigiren sein.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 120, 137.

Analyse und Eigenschaften der Verbindung lassen keinen Zweifel über die Natur des Zersetzungsproductes des Dinitrosoacetons durch Eisessig. Die Bildung der Oxaminsäure findet vermuthlich in zwei Phasen statt, indem die zuerst entstehende Nitrosoessigsäure:



eine den von Beckmann beobachteten Umlagerungen der Oxime in isomere Säureamide analoge Veränderung erleidet, welche sich hier am einfachsten als das Resultat successiver Abspaltung und Anlagerung von Wasser interpretiren lässt:



Trinitrosopropan, $\text{CH}(\text{NOH}) \cdot \text{C}(\text{NOH}) \cdot \text{CH}(\text{NOH})$.

Dieser Körper entsteht durch die Einführung von Hydroxylamin in die Carbonylgruppe des Dinitrosoacetons.

Zu seiner Darstellung wird reines Dinitrosoaceton mit der 7 bis 8fachen Menge Wasser und den äquimolecularen Quantitäten von salzsaurem Hydroxylamin und Natriumacetat 1—2 Stunden auf 50—60° erwärmt. Nach mehrstündigem Stehen scheidet sich dann das Trioxim in Form bräunlicher, harter Krystalldrusen ab. Zur Reinigung werden dieselben zerrieben und mehrmals aus heissem Wasser, eventuell unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt. Bei langsamem Abkühlen erhält man Krystallkrusten, bei raschem Abkühlen ein farbloses Krystallpulver, dessen Abscheidung durch Kratzen mit dem Glasstabe befördert wird.

Ber. für $\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_3$		Gefunden	
C	27.5	27.3	— pCt.
H	3.8	4.2	— »
N	32.1	32.1	32.3 »

Die Substanz schmilzt bei raschem Erhitzen bei 171° unter plötzlichem Aufschäumen. Beim Erhitzen auf dem Platinblech verpufft sie schwach. Sie ist wenig löslich in Aether, leicht in Alkohol und krystallisirt daraus in Nadeln. In heissem Wasser löst sie sich langsam aber reichlich. Diese Lösung kann kurze Zeit ohne Zersetzung gekocht werden; beim Erhitzen mit verdünnten Säuren verhält sie sich dagegen wie Dinitrosoaceton. Die alkalische Lösung ist farblos.

Eisenchlorid färbt die verdünnte, wässrige Lösung braunroth, Eisenvitriol weinroth; in letzterer ruft Sodalösung einen violetten Niederschlag hervor. Kobaltnitratlösung erzeugt eine braungelbe Färbung.

Dinitrosoacetonhydrazon,
 $\text{CH}(\text{NOH}) \cdot \text{C}(\text{N}_2\text{HC}_6\text{H}_5) \cdot \text{CH}(\text{NOH})$.

Noch leichter als mit Hydroxylamin reagirt Dinitrosoaceton mit Phenylhydrazin. Zur Darstellung des Hydrazons löst man das Keton in der sechsfachen Menge heissen Spritts, giebt eine äquimoleculare Quantität Phenylhydrazin zu und versetzt nach kurzer Zeit mit etwas Essigsäure und Wasser bis zur Trübung. In Bälde erstarrt die Flüssigkeit zu einem Brei gelber Nadeln, welche sich durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol leicht rein gewinnen lassen.

Ber. für $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_2$	Gefunden
C 52.4	52.4 pCt.
H 4.9	5.1 »
N 27.2	27.0 »

Das Hydrazon schmilzt bei 145° unter Zersetzung. Leicht löslich in Alkohol und Aether, schwieriger in Benzol und Ligroin, unlöslich in Wasser. Von Alkalien wird es mit gelber Farbe aufgenommen. Eisenchlorid und Eisenvitriol geben in der alkoholischen Lösung keine Reaction. Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure ist orangegelb und wird durch Eisenchlorid ebenfalls nicht verändert.

Ein Monacetat der Verbindung entsteht, wenn man sie einige Zeit mit Essigsäureanhydrid in der Kälte zusammenstellt. Durch Wasser erhält man einen hellgelben, krystallinischen Niederschlag, welcher nach dem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol bei 133° schmilzt.

Ber. für $\text{C}_9\text{H}_9(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})\text{N}_4\text{O}_2$	Gefunden
C 53.2	53.4 — pCt.
H 4.8	5.1 — »
N 22.6	22.7 22.5 »

Alkalien lösen das Acetat mit gelblicher Farbe. Kocht man diese Lösung längere Zeit, so wird sie farblos und Säuren scheiden dann weisse, glänzende Nadelchen ab, welche auch beim Kochen des Acetats mit Wasser entstehen. Dieselben entstehen aus letzterem durch Austritt eines Moleküles Essigsäure.

Ber. für $\text{C}_9\text{H}_8\text{N}_4\text{O}$	Gefunden
C 57.4	57.1 57.3 pCt.
H 4.3	4.5 4.6 »
N 29.8	29.4 — »

Die Verbindung enthält noch eine Nitrosogruppe. Sichere Anhaltspunkte über ihre Constitution fehlen.

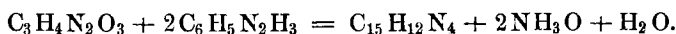
Kochendes Essigsäureanhydrid verwandelt das Dinitrosoacetonydrazon in gut krystallisirende Producte, welche nicht weiter untersucht worden sind.

Dinitrosoaceton und überschüssiges Phenylhydrazin.

Nachdem bekannt war, dass Oxime durch Phenylhydrazin unter Verdrängung der Nitrosogruppe in Hydrazone verwandelt werden können, liessen wir drei Moleküle Hydrazin auf Dinitrosoaceton einwirken, um dadurch möglicherweise zu einem Trihydrazon zu gelangen. Versetzt man Dinitrosoaceton in wässriger Lösung mit etwas mehr als der darnach berechneten Menge von essigsauerm Phenylhydrazin, so scheidet sich zuerst das eben beschriebene Hydrazon aus; erwärmt man hierauf etwa eine Stunde lang auf dem Wasserbade, so wird es in einen dicken, gelben Brei verwandelt. Derselbe wurde nach dem Absaugen und Auswaschen in der Wärme getrocknet und für die Analyse je zweimal aus heissem Benzol und kochendem Alkohol umkrystallisirt:

Ber. für $C_{15}H_{12}N_4$		Gefunden	
C	72.6	72.6	— pCt.
H	4.8	4.9	— »
N	22.6	22.8	23.0 »

Die Substanz ist demnach nicht das erwartete Trihydrazin, welches die Zusammensetzung $C_{21}H_{20}N_6$ besitzt, sondern ihre Bildung erfolgt offenbar nach der Gleichung:



Sie bildet gelbe, glänzende Blättchen, die bei 122° schmelzen. Durch Kochen mit Eisenchlorid wird sie nicht angegriffen; die Lösung in concentrirter Schwefelsäure wird durch Eisenchlorid nicht verändert. Der Körper scheint demnach kein Osazon zu sein, einen weiteren Schluss auf seine Constitution gestattet das vorliegende Material nicht.