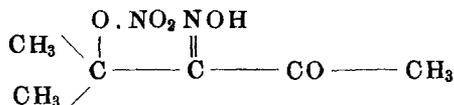


Eine solche Condensation würde lebhaft an die von Sandmeyer beobachtete Bildung des Isonitrosodiäcetonitrats<sup>1)</sup> durch Einwirkung von Salpetersäureanhydrid auf Aceton



und an die Synthesen des Diphenylglyoximhyperoxyds<sup>1)</sup> und Diphenyldinitrosacyls<sup>2)</sup> aus Benzaloxim und Nitrosoacetophenon erinnern.

Bologna, den 18. April 1891.

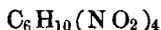
Laboratorium des Prof. G. Ciamician.

## 212. Angelo Angeli: Ueber die Einwirkung von Salpetersäure auf Acetonylaceton.

(Eingegangen am 20. April.)

Im Anschlusse an die in der vorigen Abhandlung mitgetheilten Versuche habe ich mir vorgenommen, das Verhalten einige Fettkörper mit sechsatomiger, normaler Kohlenstoffkette gegen Salpetersäure zu untersuchen, um dabei Erfahrungen zu sammeln, welche zur Beurtheilung der Constitution des Eulyts verwendet werden könnten.

Ich habe zunächst das Acetonylaceton in dieser Hinsicht studirt, behalte mir jedoch vor, auch das Diallyl der Einwirkung von Salpetersäure und salpetriger Säure zu unterwerfen. Henry<sup>3)</sup> hat im Jahre 1869 durch Behandlung des Diallyls mit Stickstoffdioxid eine Verbindung erhalten, welcher er die Formel



zuschreibt, ich glaube jedoch, dass ihr wahrscheinlich eine dem Amylennitrosat<sup>4)</sup> entsprechende Constitution zukommen dürfte.

Wird Acetonylaceton (1 g) mit der fünffachen Menge concentrirter Salpetersäure (d = 1.45 bei 15<sup>0</sup>) übergossen, so findet nach schwachem Erwärmen eine äusserst lebhaft Reaction statt; nach dem Abkühlen scheiden sich aus der gelben Flüssigkeit grosse, farblose Krystalle ab.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXII, 1588.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XXI, 2837.

<sup>3)</sup> Diese Berichte II, 279.

<sup>4)</sup> Ann. Chem. Pharm. 241, 288; 248, 161; 262, 324.

Dieselben lassen sich leicht durch Krystallisation aus kochendem Benzol reinigen und schmelzen bei 128 — 129°.

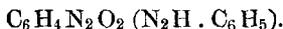
Die Analyse führt zur Formel:  $C_6H_4N_2O_3$ .

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_4N_2O_3$
C	47.56	47.37 pCt.
H	2.94	2.63 »
N	18.28	18.42 »

Die neue Verbindung löst sich leicht in Benzol, Aceton und Essigester, weniger leicht in gewöhnlichem Aether und ist fast unlöslich in Wasser und Ligroin. Sie wird von den kohlen sauren Alkalien nicht angegriffen; in den Aetzalkalien löst sie sich mit gelber Farbe. Die Liebermann'sche Nitrosoreaction wurde nicht erhalten. Beim Erhitzen auf dem Platinblech verbrennt die Substanz unter lebhafter Verpuffung.

Mit Phenylhydrazin bildet der eben beschriebene Körper ein schwerlösliches Hydrazon, welches leicht durch Behandlung seiner warmen, essigsaurer Lösung mit Phenylhydrazin und nachheriges Verdünnen mit etwas Wasser als gelber Niederschlag herausfällt. Zur Reinigung wurde dasselbe einige Male in siedendem Aceton gelöst und mit Ligroin gefällt. Man erhält so kleine, gelbe Nadelchen, welche bei 161° unter Zersetzung schmelzen.

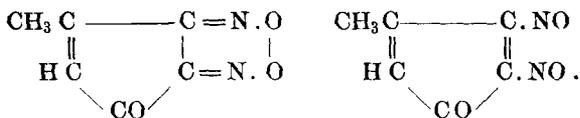
Ihre Zusammensetzung entspricht jener eines Hydrazons:



	Gefunden	Berechnet für $C_{12}H_{10}N_4O_2$
N	23.25	23.14 pCt.

der früher beschriebenen Verbindung.

Was die Constitution dieser letzteren anbetrifft, so wären dafür zunächst die folgenden Formeln der näheren Prüfung zu unterziehen:



Danach wäre der Körper als ein Derivat des Methylketopentens zu betrachten, und ich hoffe alsbald in der Lage zu sein, diese Frage einer Lösung entgegenzubringen.

Ich will zum Schlusse noch erwähnen, dass die aus Acetonylaceton erhaltene Substanz allem Anscheine nach auch aus dessen Dioxim durch Behandlung mit Salpetersäure entsteht.