

124. Robert Behrend und Jacob Schmitz: Ueber die Einwirkung von Salpetersäure auf Aceton.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 16. März.)

Wenn man Aceton mit dem gleichen Volum gewöhnlicher Salpetersäure (spec. Gew. 1.37), der man etwas rothe rauchende Salpetersäure zugesetzt hat, unter Kühlung sich allmählich mischen lässt, so erhält man unter lebhafter Gasentwicklung (Kohlensäure, Kohlenoxyd, Stickoxydul und Stickstoff) eine gelbe Lösung.

Beim Behandeln mit Wasser und Aether nimmt letzterer ein gelbes, in Wasser lösliches, äusserst zersetzliches Oel auf, während in der wässrigen Lösung Ammoniak, Essigsäure und Oxalsäure nachweisbar sind.

Das ätherlösliche Oel scheint im wesentlichen aus dem Salpetrigester eines Oxyisonitrosoacetons, $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{C} : \text{NOH} \cdot \text{ONO}$, zu bestehen, wie sich aus folgenden Reactionen ergibt.

1. Concentrirte Salzsäure führt das Oel unter Gasentwicklung in Chlorisonitrosoacetone, $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{C} : \text{NOH} \cdot \text{Cl}$, über, welches der Lösung durch Aether entzogen werden kann. Aus Benzol umkrystallisirt, schmilzt der Körper bei $104.5\text{--}105.5^\circ$.

Analyse: Ber. Procente: C 29.66, H 3.30, N 11.54, Cl 29.14.

Gef. » » 29.40, » 3.23, » 11.94, » 29.03.

Moleculargewicht Gef.: 126, 130, 127; Ber. 121.5.

Beim Erwärmen der wässrigen Lösung des Chlorisonitrosoacetons mit salzsaurem Hydroxylamin geht dasselbe in Monochlormethylglyoxim über, dessen Zersetzungspunkt wir bei ca 175° fanden. Sandmeyer (diese Berichte 20, 641) giebt 171° an.

Analyse: Ber. Procente: C 26.37, H 3.66, N 20.51, Cl 25.74.

Gef. » » 26.20, » 3.87, » 20.77, » 25.97.

Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure zerfällt das Chlorisonitrosoacetone fast ganz glatt in Essigsäure, Ameisensäure, Salzsäure und Hydroxylamin. Diese Thatsache lässt keinen Zweifel daran aufkommen, dass dem Körper die oben angeführte Constitutionsformel zukommt.

Sandmeyer hat (a. a. O. 639) durch Einwirkung von Stickstoffoxyden auf Aceton ein Oel von ähnlichen Eigenschaften, wie das von uns gewonnene erhalten, welches er unter Vorbehalt als Isonitrosodiacetonnitrat anspricht, da es mit Salzsäure Aceton und Chlorisonitrosoacetone liefert. Möglicherweise liegt in dem Oel ein Gemisch von Aceton und dem Salpetrigester des Oxyisonitrosoacetons vor.

Dass wenigstens unser Reactionsproduct zum grössten Theile aus der letzteren Verbindung besteht, glauben wir aus folgenden Reactionen folgern zu dürfen.

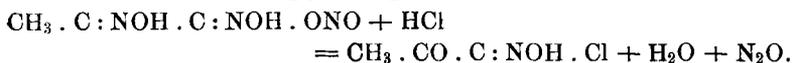
2. Behandelt man die wässrige Lösung des Oeles mit salzsaurem Hydroxylamin und zieht mit Aether aus, so hinterlässt der letztere bei sehr vorsichtigem Verdunsten eine krystallinische Masse, welche durch Trocknen auf dem Thonteller von beträchtlichen Mengen öligler Producte befreit wird. Aus den Oelen lassen sich durch erneute Behandlung mit salzsaurem Hydroxylamin weitere Mengen der Krystalle gewinnen. Löst man die Krystalle in Aether und versetzt mit Petroläther, so scheiden sich geringe Mengen eines Oxims ab, welches sich bei etwa 148° zersetzt, während die Lösung beim Verdunsten grosse wasserhelle Krystalle absetzt, die an der Luft unter Verlust von Krystalläther sofort verwittern. Die ätherfreie Substanz zersetzt sich lebhaft bei $97-98^{\circ}$, sintert aber schon bei 80° .

Analyse: Ber. für $C_3H_5N_3O_4$.

Procente: C 24.49, H 3.40, N 28.57.

Gef. » » 24.76, 24.66, » 3.71, 3.46, » 28.32, 28.28.

Der Körper ist höchst zersetzlich, beim Erwärmen mit Benzol oder Chloroform zerfällt er unter Entwicklung rother Dämpfe; ja selbst beim Stehen der ganz reinen Substanz im geschlossenen Gefässe giebt sie sehr bald rothe Dämpfe aus. Mit Phenol und Schwefelsäure zeigt sie die Liebermann'sche Reaction. Beim Uebergiessen mit concentrirter Salzsäure geht sie unter Entwicklung von Gasen, die hauptsächlich aus Stickoxydul bestehen, in Lösung, aus der man nun durch Ausäthern Chlorisonitrosoacetone in sehr guter Ausbeute neben etwas Chlormethylglyoxim gewinnen kann.



Fügt man zu der wässrigen Lösung des Körpers Soda oder Natriumcarbonat, so tritt unter lebhafter Kohlensäureentwicklung Gelbfärbung und Abscheidung eines schwerlöslichen Krystallpulvers ein. Die Lösung enthält reichliche Mengen von Natriumnitrit. Der krystallinische Niederschlag ist in allen Lösungsmitteln schwer löslich, aus heissem Alkohol fällt er in lockeren Aggregaten von Nadelchen, die sich bei etwa 191° zersetzen. Alkalien nehmen die Verbindung ohne Färbung auf, Säuren, selbst Essigsäure fällen sie unverändert aus. Die Analyse ergiebt die Zusammensetzung $C_3H_4N_2O_2$:

Analyse: Ber. Procente: C 36.00, H 4.00, N 28.00.

Gef. » » 35.98, » 4.29, » 28.20.

Danach könnte man die Entstehung des Körpers folgendermaassen formuliren:



Wahrscheinlich ist aber das Moleculargewicht grösser. Die Ausbeute beträgt nur 37 pCt. der berechneten, so dass noch andere bisher nicht isolirte Producte entstehen müssen. Jedenfalls deutet die

so leicht eintretende Abspaltung von salpetriger Säure unter der Einwirkung des Alkalis auf das Vorliegen eines Salpétrigesters hin. Die Bildung von Chlorisonitrosoaceton aus der Verbindung, sowie aus dem Einwirkungsproduct von Salpetersäure auf Aceton durch Salzsäure, erklärt sich dann ohne weiteres.

3. Durch Einwirkung von salzsaurem Phenylhydrazin auf das Oel entsteht das dem eben beschriebenen Oxim entsprechende Hydrazon, $\text{CH}_3 \cdot \text{C} : \text{N} \cdot \text{NHC}_6\text{H}_5 \cdot \text{C} : \text{NOH} \cdot \text{ONO}$, neben geringen Mengen eines bei etwa 177° sich zersetzenden Hydrazons.

Das erstere wird aus der ätherischen Lösung durch Petroläther in mehrere Centimeter langen, durchsichtigen bernsteingelben Prismen und Tafeln abgeschieden. Dieselben enthalten Krystalläther; sie verwittern an der Luft sofort zu undurchsichtigen schwefelgelben Pseudomorphosen.

Der Zersetzungspunkt liegt bei 125° .

Analyse: Ber. für $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_3$.

Procente: C 48.65, H 4.50, N 25.23.

Gef » » 48.25, » 4.80, » 25.42.

Mit dieser kurzen Mittheilung möchten wir die Bitte an die Herren Fachgenossen verbinden, uns das Studium der Einwirkung von Salpetersäure auf Aceton noch für einige Zeit zu überlassen. Wir beabsichtigen ferner die Einwirkung der Salpetersäure unter den von uns eingehaltenen Versuchsbedingungen auch auf einige andere gesättigte Ketone, Aldehyde und Säuren der Fettreihe auszudehnen, um dadurch womöglich einen tieferen Einblick in den Mechanismus der durch Salpetersäure bewirkten Oxydationen zu gewinnen.

Leipzig, I. Chemisches Laboratorium der Universität, am 14. März 1893.

125. Fritz Blau: Zur Constitution des Nicotins.

[Aus dem I. chem. Universitäts-Laboratorium zu Wien.]

(Eingegangen am 16. März.)

In seiner 4. Abhandlung »Ueber Nicotin« (diese Berichte 25, 2819) schreibt Pinner:

»Eines aber ist im Gegensatz zu der bisherigen Auffassung der Nicotinconstitution recht wahrscheinlich geworden, dass nämlich zwar das Nicotin aus einem Pyridinkern und einem zweiten wasserstoffreicheren Kern besteht, dass aber dieser zweite kein hydrirter Pyridinring ist, sondern dass am Stickstoff eine Methylgruppe sich befindet . . . etc.«

Und an anderer Stelle (diese Berichte 26, 293—294):