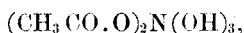


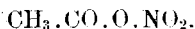
163. Amé Pictet und Eug. Khotinsky: Über Acetylnitrat.

(Eingegangen am 4. März 1907; mitgeteilt in der Sitzung von Hrn. F. Ullmann.)

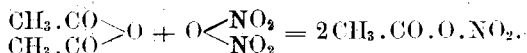
Nachdem der eine von uns in Gemeinschaft mit P. Genequand¹⁾ erkannt hatte, daß Essigsäure und Salpetersäure sich beim Vermischen zu einer wohl definierten Verbindung, der Acetyl-ortho-salpetersäure,



vereinigen, wurde versucht, aus derselben durch Wasser- resp. Essigsäureabspaltung das einfachste, gemischte Anhydrid der beiden Säuren, das Acetylnitrat,



zu gewinnen²⁾. Da aber keines der angewandten, wasserentziehenden Mittel zum erwarteten Ziele führte, so wurden später mit E. Gyr einige Versuche angestellt, um die betreffende Verbindung auf einem anderen Wege darzustellen, welcher bereits zu den gemischten Anhydriden der Essigsäure mit der Borsäure³⁾ und der arsenigen Säure⁴⁾ geführt hatte, nämlich durch Vereinigung von Salpetersäureanhydrid und Essigsäureanhydrid:



In der Tat wurde auf diese Weise ein Produkt erhalten, welches den gewünschten Körper zu enthalten schien. Es gelang damals aber nicht, denselben in reinem Zustande zu isolieren, und die betreffenden Versuche wurden unterbrochen.

Die vor kurzem in diesen Berichten über das analog konstituierte Benzoylnitrat von F. Francis⁵⁾ publizierte Mitteilung veranlaßte uns, den Gegenstand wieder aufzunehmen, was uns möglich erschien ohne in das Arbeitsgebiet von Hrn. Francis einzudringen, da unsere Darstellungsmethode sich von der seinigen ganz wesentlich unterscheidet. Während nämlich Francis das Benzoylnitrat durch doppelte Umsetzung zwischen Benzoylchlorid und Silbernitrat erhält:



beruht unsere Darstellung des Acetylnitrats auf der direkten Vereinigung zweier Anhydridmoleküle.

¹⁾ Diese Berichte **35**, 2526 [1902].

²⁾ Vergl. A. Pictet und P. Genequand, Archives des Sc. phys. et nat. **15**, 604 [1903].

³⁾ A. Pictet und A. Geleznoff, diese Berichte **36**, 2219 [1903].

⁴⁾ A. Pictet und A. Bon, Bull. Soc. Chim. **33**, 1139 [1905].

⁵⁾ Diese Berichte **39**, 3798 [1906].

Auf folgende Weise gelang es uns diesmal, den Körper in reinem Zustande darzustellen: Salpetersäureanhydrid (durch Destillation von konzentrierter Salpetersäure mit Phosphorpentoxyd bereitet) wird in die gleiche Gewichtsmenge Essigsäureanhydrid eingetragen. Es erfolgt sofortige Auflösung ohne merkliche Temperaturerhöhung. Aus diesem Produkte, welches einen kleinen Überschuß an Essigsäureanhydrid enthält, läßt sich das gebildete Acetylnitrat durch Destillation unter gewöhnlichem Drucke nicht isolieren. Wird nämlich das Gemisch unter diesen Umständen erhitzt, so erfolgt bei etwa 60° eine heftige Reaktion unter Ausstoßen roter Dämpfe und Bildung beträchtlicher Mengen von Tetranitromethan¹⁾.

Durch fraktionierte Destillation unter vermindertem Druck kann aber das Acetylnitrat von dem überschüssigen Essigsäureanhydrid getrennt werden. Unter 70 mm Druck geht es bei 22° über und stellt eine farblose, leicht bewegliche, an der Luft rauchende Flüssigkeit dar. Sein spez. Gewicht beträgt 1.24 bei 15°. Es zieht begierig Feuchtigkeit an und wird von Wasser augenblicklich und unter starker Erwärmung in seine beiden Komponenten zerlegt.

Beim raschen Erhitzen explodiert Acetylnitrat, wenn es ganz rein ist, mit lautem Knall. Dieser Umstand verhinderte uns, seine Zusammensetzung durch eine Verbrennung festzustellen. Wir mußten die Analyse auf folgendem indirekten Wege ausführen: Eine gewogene Menge des frisch destillierten Körpers wurde in Wasser eingetragen, und in der auf ein bestimmtes Volumen verdünnten Lösung der gesamte Säuregehalt durch Titration, und das Verhältnis der Essigsäure zur Salpetersäure durch Bestimmung der letzteren nach der Kjeldahl'schen Methode festgestellt.

1.345 g Subst., in 500 ccm Wasser gelöst. 50 ccm dieser Lösung brauchten zur Neutralisation 0.1018 g NaOH und enthielten 0.0799 g HNO₃.

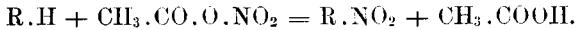
HNO₃ + C₂H₄O₂. Ber. NaOH 0.1025 g. HNO₃ 0.0807 g.

Aus diesen Zahlen folgt, daß unser Körper sich mit einem Molekül Wasser in der Weise umsetzt, daß äquimolekulare Mengen Salpetersäure und Essigsäure gebildet werden. Er stellt also das gemischte Anhydrid beider Säuren, CH₃.COO.NO₂, dar.

In seinem chemischen Verhalten entspricht das Acetylnitrat dem von Francis entdeckten Benzoylnitrat vollständig. Es reagiert heftig mit den Alkoholen unter Bildung der entsprechenden Salpetersäureester und freier Essigsäure. Auf Amine wirkt es acetylierend. Anilin (2 Mol.) in Tetrachlorkohlenstoff gelöst und mit Eis und Kochsalz gekühlt, liefert in theoretischer Ausbeute ein äquimolekulares Gemenge von Acetanilid und Anilinnitrat.

¹⁾ Vergl. A. Pictet und P. Genequand, diese Berichte **36**, 2225 [1903].

Gegen aromatische Verbindungen erwies sich Acetylnitrat, ebenso wie Benzoylnitrat, als ein sehr energisches Nitrierungsmittel, welches meistens schon bei tiefen Temperaturen und in stark verdünnten Lösungen (in Tetrachlorkohlenstoff oder Essigsäureanhydrid) einwirkt, was offenbar darauf zurückzuführen ist, daß die Nitrierung bei Abwesenheit starker Mineralsäuren und ohne gleichzeitige Abspaltung von Wasser stattfindet:



In dieser Beziehung kann das Acetylnitrat dieselben Dienste wie das Benzoylnitrat leisten, wird aber wohl vor demselben gewisse Vorteile bieten, die namentlich darauf beruhen, daß seine Bereitung eine bequemere ist, und daß man als Nebenprodukt bei der Nitrierung, anstatt Benzoesäure, die leichter entfernbar Essigsäure bekommt.

Unter den von uns bis jetzt auf ihr Verhalten gegen Acetylnitrat untersuchten aromatischen Körpern lieferten Benzol, Toluol, Benzylchlorid, Benzoesäure, Phenol, Anisol, Acetanilid, *m*-Nitroacetanilid, Naphthalin, Chinolin leicht und in theoretischer oder fast theoretischer Ausbeute ihre Mononitroderivate. Nitrobenzol und Chinon wurden dagegen bei keiner Temperatur angegriffen.

Bei den substituierten Benzolen bemerkten wir dieselbe Neigung zur Bildung von *o*-Nitroderivaten, welche Francis bei der Nitrierung mittels Benzoylnitrat beobachtete. So enthielt das rohe Nitrierungsprodukt aus

Toluol	88 %	<i>o</i> -Nitro-	und 12 %	<i>p</i> -Nitroverbindung,
Phenol	52 »	»	» 48 »	»
Benzylchlorid	60 »	»	» 40 »	»
Acetanilid	100 »	»	» 0 »	»

m-Nitro-acetanilid liefert hauptsächlich die Verbindung $C_6H_3(NH.CO.CH_3)(1)(NO_2)(3)(NO_2)(4)$.

Thiophen, mit Eis und Kochsalz gekühlt, wird von unverdünntem Acetylnitrat lebhaft angegriffen und in das Nitrothiophen vom Schmp. 44° übergeführt.

Pyridin scheint ein Additionsprodukt zu bilden, wird aber nicht nitriert.

Anthracen liefert ein Nitroprodukt, das noch näher untersucht werden soll.

Auch Körper der Fettreihe werden, allerdings bei höherer Temperatur, nitriert. Chloroform, mit Acetylnitrat gekocht, gibt Chlorpikrin. Essigsäure und Essigsäureanhydrid liefern Tetranitromethan. Aus Essigsäureäthylester erhielten wir, neben dem von de Forcrand, Bouveault und anderen beschriebenen Dinitroessigester, eine in kalten Alkalien unlösliche Flüssigkeit, die durch Kochen

mit alkoholischem Kali unter Bildung des Kaliumsalzes des Nitroforms verseift wird und wohl den noch nicht beschriebenen Trinitro-essigester darstellt.

Die hier angeführten Körper, sowie das allgemeine Verhalten des Acetylnitrats werden wir eingehender untersuchen.

Genf, Universitätslaboratorium.

164. Amé Pictet und Aug. Rilliet: Über die Einwirkung von Formaldehyd und von Methylenchlorid auf Pyrrol.

(Eingeg. am 4. März 1907; mitgeteilt in der Sitzung von Hrn. F. Ullmann.)

Die bekannte Leichtigkeit, mit welcher die Homologen des Pyrrols unter dem Einfluß von Wärme oder Säuren, sowie das Pyrrol selbst bei der Einwirkung von Chloroform, Benzalchlorid usw., in Pyridinderivate übergehen, veranlaßte den einen von uns, diese Reaktion als eine der möglichen Ursachen der Entstehung gewisser Alkaloide in der Pflanze zu betrachten. Nach einer von ihm an anderem Orte¹⁾ entwickelten Hypothese würde der in den Blättern als erstes Assimilationsprodukt entstehende Formaldehyd methylierend auf die in den Geweben durch Zerfall der Proteinstoffe primär auftretenden Phenole und secundären Basen wirken. So würden die so häufig in den Pflanzen vorkommenden Methoxy-, Methylendioxy- und *N*-Methylverbindungen entstehen. Die Möglichkeit einer solchen Methylierung durch Formaldehyd ist durch die Arbeiten von Tollens²⁾, Prud'homme³⁾ und Eschweiler⁴⁾ gegeben.

Auf die, ebenfalls durch Zerfall der Proteinstoffe entstehenden Pyrrolkörper würde der Formaldehyd auch zuerst methylierend einwirken können, und die so gebildeten Methylpyrrole würden dann durch Umlagerung den Pyridinkern gewisser Pflanzenbasen liefern. Oder, einfacher es könnte das Kohlenstoffatom des Formaldehyds direkt in den Pyrrolkern eintreten, wie dasjenige des Chloroforms oder des Methylenjodids bei den bekannten Synthesen von Ciamician und seinen Schülern es auch tut, und diesen Pyrrolkern zu einem Pyridinkern erweitern.

Der Wunsch, einen experimentellen Beweis für die Möglichkeit letzterer Reaktionen zu bringen, veranlaßte uns, die Einwirkung von

¹⁾ Vortrag vor der Société chimique de Paris am 2. Juni 1906, und Arch. d. Pharm. **244**, 389 [1906].

²⁾ Diese Berichte **16**, 919 [1883]. ³⁾ Bull. Soc. Chim. [3] **23**, 69 [1900].

⁴⁾ Diese Berichte **38**, 880 [1905].