

# Nitrosoverbindungen der zyklischen Acetonbasen

von

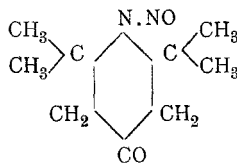
**Moritz Kohn** und **Franz Wenzel**.

Aus dem chemischen Institut der k. k. Wiener Universität.

(Mit 2 Textfiguren.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 12. Juli 1906.)

Seit Heintz<sup>1</sup> im Jahre 1876 das Nitrosotriacetonamin



durch Einwirkung von salpetriger Säure auf das Triacetonamin erhalten hat, ist die Darstellung von Nitrosoverbindungen der dem Triacetonamin ähnlich konstituierten, zyklischen Acetonbasen, die bekanntlich aus Aldehyden bei der Einwirkung von Diacetonamin unter Wasseraustritt und Ringschluß entstehen, nicht versucht worden.

Wir haben von Erwägungen ausgehend, deren Veröffentlichung einem späteren Zeitpunkt vorbehalten bleibt, die Darstellung von Nitrosoverbindungen der zyklischen Acetonbasen in Angriff genommen. Es ist uns gelungen, aus dem Vinyl-diacetonamin, dem bisher unbekanntem Isobutyrdiacetonamin sowie aus dem Benzaldiacetonamin gut kristallisierte Nitrosoprodukte zu erhalten. Der Isobutyrdiacetonamin wurde durch Einwirkung von Diacetonamin auf Isobutyraldehyd nach

<sup>1</sup> Annalen, 185, 1 ff.

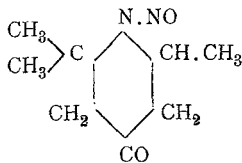
der Methode bereitet, die E. Fischer<sup>1</sup> und später Antrick<sup>2</sup> zur Darstellung der zyklischen Acetonbasen angegeben haben. Die Darstellung der Nitrosoverbindungen wurde in allen drei Fällen in der gleichen Weise vorgenommen.

Die Base wurde mit verdünnter Salzsäure genau neutralisiert und zu der so resultierenden Lösung des Chlorhydrates die doppelte der berechneten Menge Kaliumnitrit in Form einer konzentrierten wässrigen Lösung zugefügt, sodann neuerlich verdünnte Salzsäure zugetropft, bis das Gemisch gerade neutral geworden war.

Der Nitrosokörper schied sich aus der Flüssigkeit entweder beim mehrstündigen Stehen bei Zimmertemperatur oder bei kurzem Erwärmen im Wasserbade ab.

Das Rohprodukt wurde abgesaugt, mit Wasser nachgewaschen und schließlich umkristallisiert.

### Nitrosovinylldiacetonamin.



Das rohe Nitrosovinylldiacetonamin hatte sich bereits in der Kälte abgeschieden. Durch Umkristallisieren aus verdünntem Methylalkohol unter Tierkohlezusatz wurden prächtige, lichtgelb gefärbte, bei 58 bis 59° schmelzende Kristalle erhalten.

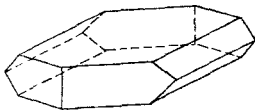


Fig. 1.

Die Analysen ergaben:

- I. 0·2105 g vakuumtrockene Substanz lieferten bei der Verbrennung 0·4349 g Kohlensäure und 0·1589 g Wasser.
- II. 0·2046 g lieferten, nach Dumas verbrannt, 29·6 cm<sup>3</sup> feuchten Stickstoff bei 20° C. und 750 mm Barometerstand.

<sup>1</sup> Berl. Ber., 17, 1793.

<sup>2</sup> Annalen, 227, 367.

III. 0·1769 g lieferten 25·2  $cm^3$  feuchten Stickstoff bei 21° C. und 751  $mm$  Barometerstand.

IV. 0·1683 g lieferten 25·4  $cm^3$  feuchten Stickstoff bei 21° C. und 745  $mm$  Barometerstand.

In 100 Teilen:

	Gefunden				Berechnet für $C_8H_{14}O_2N_2$
	I.	II.	III.	IV.	
C . . . . .	56·35	—	—	—	56·40
H . . . . .	8·39	—	—	—	8·30
N . . . . .	—	16·33	16·02	16·84	16·50

Herr Hofrat v. Lang hatte die Güte, die Kristalle des Nitrosovinylacetonamins zu messen und teilt uns darüber mit:

»Kristallsystem: rhombisch

$$a : b : c = 0·9878 : 1·0932 : 1.$$

Beobachtete Formen:

001, 110, 011.

	Berechnet	Beobachtet
110.110 =	—	* 84° 12'
{ 011.001	—	* 42° 27'
{ 011.011	95° 6'	—
110.011	63° 7'	63° 17'

Die Kristalle (Fig. 1) sind tafelförmig durch das Vorherrschen der Fläche 001. Auf derselben sieht man bei Na-Licht im Polarisationsapparate Achsenringe; doch liegen die Achsen schon außerhalb des Gesichtsfeldes. Die positive Mittellinie ist parallel der Achse  $c$ , die zweite parallel der Achse  $a$ , das Schema der optischen Orientierung daher  $bca$ .

Nimmt man die Achsenlänge  $c$  nur zu zwei Drittel an, so geht das Achsenverhältnis über in

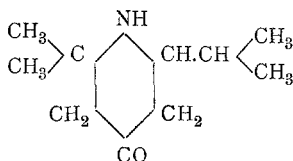
$$a : b : c = 0·6585 : 0·7288 : 1$$

und zeigt große Übereinstimmung mit dem des Nitrosobenzalacetonamins, was den Isomorphismus beider Verbindungen vermuten läßt.«

### Darstellung und Eigenschaften des Isobutyrdiacetonamins.

Gleiche Gewichtsmengen acetonfreien Isobutyraldehyds und Diacetonaminoxalat wurden mit der dreifachen Gewichtsmenge 95prozentigen Alkohols drei Tage im Wasserbade am Rückflußkühler gekocht, dann heiß filtriert und das auf dem Filter befindliche Oxalat des Isobutyrdiacetonamins mit heißem Alkohol nachgewaschen.

Nach dem Trocknen wurde das Oxalat in möglichst wenig verdünnter Salzsäure gelöst, durch Zufügen von starker Kalilauge die Base in Freiheit gesetzt, mit Äther aufgenommen und nach dem Verjagen des Äthers im Vakuum destilliert. Sie ging unter einem Drucke von 22 *mm* konstant bei 115° als kaum gelb gefärbtes Liquidum von schwachem, basischem Geruch über. Zur Charakterisierung der Base



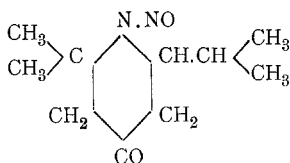
wurde das Golddoppelsalz hergestellt.

Bei Zusatz von Goldchloridlösung zu der mit Salzsäure neutralisierten wässrigen Lösung der Base wurde zuerst eine beim Umschütteln sich wieder lösende Fällung erhalten; erst weiterer Zusatz von Goldchloridlösung bewirkte eine dauernde, gelbe, kristallinische Fällung. Der Niederschlag wurde abgesaugt, mit Wasser nachgewaschen und für die Analyse im Vakuum über Schwefelsäure scharf getrocknet.

0·2943 g Aurat ließen beim Glühen 0·1132 g metallisches Gold zurück.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C <sub>10</sub> H <sub>19</sub> ONHCl + AuCl <sub>3</sub>
Au.....	38·47	38·65

**Nitrosoverbindung des Isobutyrdiacetonamins.**

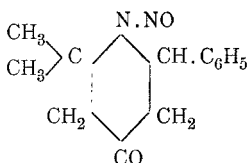
Der rohe Nitrosokörper schied sich beim Erwärmen im Wasserbade als Öl ab, das beim Erkalten kristallinisch erstarrte. Durch Umkristallisieren aus Äther wurden lichtgelbe spießige Kristalle erhalten. Der Schmelzpunkt liegt bei 51 bis 52°.

Die Analyse ergab:

0·1439 g Substanz lieferten 18·5 cm<sup>3</sup> feuchten Stickstoff bei 22° C. und 747 mm Barometerstand.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub> N <sub>2</sub>
N.....	14·30	14·18

**Nitrosobenzaldiacetonamin.**

Der Nitrosokörper schied sich beim Erwärmen im Wasserbade als Öl ab, das beim Reiben kristallinisch erstarrte.

Durch Umkristallisieren aus Alkohol wurde der Nitrosokörper in großen, weingelben, bei 66—68° schmelzenden Kristallen erhalten.

Die Analysen ergaben:

I. 0·1892 g lieferten bei der Verbrennung 0·4657 g Kohlensäure und 0·1221 g Wasser.

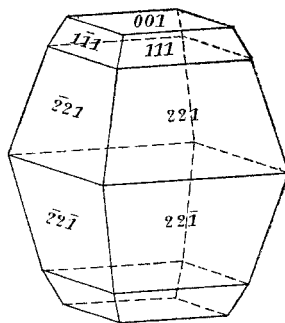


Fig. 2.

- II. 0·1813 g Substanz lieferten, nach Dumas verbrannt, 19·05 cm<sup>3</sup> feuchten Stickstoff bei 17·5 C. und 751 mm Barometerstand.
- III. 0·2429 g Substanz lieferten 25 cm<sup>3</sup> feuchten Stickstoff bei 754 mm Barometerstand und 16° C.

In 100 Teilen:	Gefunden			Berechnet für <u>C<sub>13</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub></u>
	I.	II.	III.	
C.....	67·13	—	—	67·18
H.....	7·17	—	—	6·96
N.....	—	12·01	11·91	12·09

Herr Hofrat v. Lang berichtet uns über die Kristallform der Nitrosobenzaldiacetonamins:

»Kristallsystem: rhombisch

$$a : b : c = 0·6465 : 0·7286 : 1.$$

Beobachtete Formen:

001, 111, 221.

	Berechnet	Beobachte
001.111 =	64° 12'	64° 34'
001.221	—	* 76° 24'
111.221	12° 12'	12° 12'
111.111	73° 22'	
221.221	—	* 80° 20'
111.111	84° 36'	84° 56'
221.221	93° 16'	93° 82'
111.221	102° 7'	101° 57'

Die Kristalle (Fig. 2) haben oktaedrischen Habitus; obwohl ihre Flächen gut spiegeln, geben sie doch sehr differente Winkelwerte.

Die Kristalle sind sehr gut spaltbar parallel der Fläche 001, welche auch die Ebene der optischen Achse ist. Die erste negative Mittellinie fällt mit der Achse *b* zusammen; doch liegen die Achsen schon außerhalb des Gesichtsfeldes. Das Schema der optischen Orientierung wird *bac*.«

Wir behalten uns die genaue Untersuchung der Nitrosokörper nach jeder Richtung vor.

Schließlich bitten wir Herrn Hofrat v. Lang, unseren verbindlichsten Dank für die Durchführung der Kristallmessungen entgegennehmen zu wollen.