

Benzalazin und Chlor.

Benzalazin wird in Chloroform gelöst, und in die erkaltete Lösung trocknes Chlorgas bis zur Sättigung eingeleitet. Die Lösung erwärmt sich und muss abgekühlt werden. Nach dem Verdunsten des Chloroforms bleibt ein röthlich gefärbtes Oel zurück, welches bald krystallinisch wird. Die aus Alkohol umkrystallisirten Nadeln zeigten den Schmelzp. 57° . Der Körper wurde noch nicht analysirt.

Benzalazin und Jod.

Benzalazin wird mit der für 4 Atome berechneten Menge Jod zusammengesmolzen. Die erkaltete tiefblaue Schmelze wird aus Alkohol umkrystallisirt. Stahlblaue Nadeln vom Schmelzp. 150° . Auch dieser Körper wurde noch nicht weiter untersucht.

Abgeschlossen, Kiel, im Februar 1896.

Ueber die Einwirkung von salpetriger Säure auf die aliphatischen Ketone $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{R}$;

von

G. Ponzio und A. De-Gaspari.

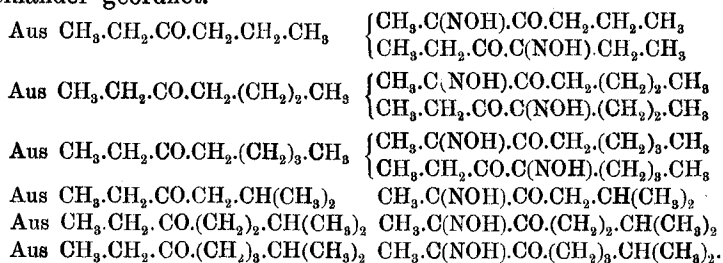
Wenn salpetrige Säure auf die aliphatischen Ketone $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{R}$ einwirkt, so bildet sich eine Isonitrosoverbindung $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}(\text{NOH}) \cdot \text{R}$, die auch als Monoxim von einem α -Diketone betrachtet werden kann; nun haben wir uns vorgenommen, zu untersuchen, welche von den zwei Methylengruppen in den Ketonen $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{R}$ von salpetriger Säure angegriffen wird.

Aus folgenden Versuchen gelangten wir zu dem Schluss, dass: bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf die Ketone $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{R}$ (wenigstens in denen,

welche bis neun Kohlenstoffatome enthalten¹⁾), wenn die Ketone eine normale Structur besitzen, immer zwei Isonitrosoketone gebildet werden, und wenn die Ketone eine tertiäre Structur haben, nur ein Isonitrosoketon gebildet wird; in diesem letzteren Falle ist es immer der Wasserstoff der Methylengruppe des normalen und niemals der des tertiären Alkoholradicals, welches durch die NOH-Gruppe ersetzt wird.

Wie man sieht, ist die Analogie zwischen der Wirkungsweise von Salpetersäure und von salpetriger Säure auf die Ketone²⁾ eine vollkommene, auch in dem Falle des Aethylpentadecylketons; die Ketone, welche mit Salpetersäure nur ein α -Diketon liefern, geben mit salpetriger Säure nur eine Isonitrosoverbindung, und die Ketone, welche mit Salpetersäure zwei α -Diketone liefern, geben mit salpetriger Säure zwei Isonitrosoketone. Solche Analogie ist eine neue und wichtige Bestätigung von der Genauigkeit der schon gemachten Hypothese über den Mechanismus der Oxydation der Ketone mit Salpetersäure³⁾, nach der sich zuerst das Isonitrosoketon bildet, welches nachher durch Hydrolyse das Diketon giebt.

Die untersuchten Ketone, das Aethylisobutylketon einbezogen, mit dem der eine von uns sich schon beschäftigt hat⁴⁾, und die daraus gebildeten Isonitrosoketone sind hier neben einander geordnet.



¹⁾ Wir haben auch mit Aethylpentadecylketon Versuche gemacht; es scheint, dass für dieses Keton, welches ein hochmolekulares Gewicht besitzt, die allgemeine Regel nicht anwendbar ist; wir behalten uns jedoch vor, darauf zurückzukommen.

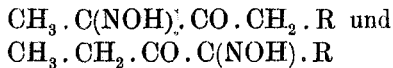
²⁾ Siehe die Abhandlung von Fileti und Ponizio „über die Umwandlung in α -Diketone“ (dies. Journ. [2] 58, 362).

³⁾ Dies. Journ. [2] 51, 498 (1895) und 55, 186 (1897).

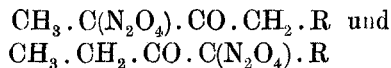
⁴⁾ Ponizio, Gazz. Chim. 27, I, 276 (1895).

Um die Structur der in den verschiedenen Fällen erhaltenen Isonitrosoketone festzustellen, liessen wir Stickstofftetroxyd einwirken unter den Bedingungen, die in einer früheren Arbeit von einem von uns beschrieben sind¹⁾; und von dem entstehenden Dinitrokohlenwasserstoff haben wir die Stellung der NOH-Gruppe abgeleitet.

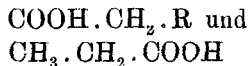
Nehmen wir z. B. an, dass aus einem Ketone $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{R}$ die Mischung der zwei isomeren Isonitrosoketone:



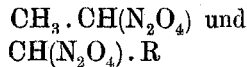
entstanden ist; diese würden durch Einwirkung des Stickstofftetroxyds, wodurch die NOH-Gruppe durch die N_2O_4 -Gruppe ersetzt wird, die zwei Acyldinitrokohlenwasserstoffe:



liefern, die bei der Hydrolyse neben den zwei fetten Säuren:



die zwei Dinitrokohlenwasserstoffe:



geben würden; diese letzteren sind leicht trennbar durch die verschiedene Löslichkeit ihrer Kaliumsalze.

Wenn man jedoch von einem einzigen Isonitrosoketone ausgeht, so erhält man nur einen Dinitrokohlenwasserstoff.

Aethylpropylketon.

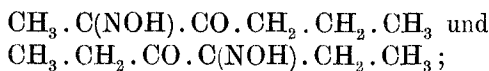
Das Keton, mit Amylnitrit und Chlorwasserstoffsäure nach dem Verfahren von Claisen und Manasse²⁾ behandelt, liefert ein nur wenig gefärbtes Oel, das nach der Analyse die Formel $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NO}_2$ hat.

	Berechnet für $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NO}_2$:	Gefunden:
N	10,85	10,50 %.

Dieses Oel ist eine Mischung von zwei isomeren Isonitrosoketonen:

¹⁾ A. a. O. S. 272.

²⁾ Ber. 22, 526 (1889).



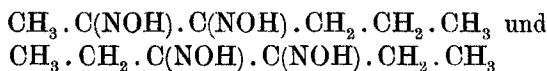
in der That, wenn man seine Lösung in absolutem Aether mit der theoretischen Menge Stickstofftetroxyd behandelt, nach beendigter Gasentwicklung den Aether wiederholt, um die gebildeten Acyldinitrokohlenwasserstoffe zu zersetzen, mit einer concentrirten Lösung Kaliumcarbonat schüttelt, und endlich die alkalische gelbe Lösung mit Chlorwasserstoffsäure versetzt und mit Aether extrahirt, so erhält man Dinitroäthan und Dinitropropan, welche durch fractionirte Krystallisation der Mischung ihrer Kaliumsalze getrennt werden. Die wenig lösliche, nicht am Lichte veränderliche Portion war Dinitropropankalium:

	Berechnet für $\text{C}_6\text{H}_5\text{KN}_2\text{O}_4$:	Gefunden:
K	22,67	22,98 %

die löslichere, am Lichte eine rothe Färbung annehmende Portion war Dinitroäthankalium:

	Berechnet für $\text{C}_2\text{H}_5\text{KN}_2\text{O}_4$:	Gefunden:
K	24,68	24,62 %

Zu demselben Schluss gelangten wir, indem wir die Mischung der Isonitrosoketone nach dem Auwers'schen Verfahren in die Mischung der Dioxime:



des Acetylbutyryls und des Dipropionyls umwandelten: durch fractionirte Krystallisation erhält man zwei bei 162° — 166° und bei 152° — 159° schmelzende Portionen, die für sich (mit 20 procent. Schwefelsäure) in Diketone und nachher (mit Phenylhydrazin) in Osazone umgewandelt, zwei Osazone geben. Das eine, bei 135° — 136° schmelzend, ward als Acetylbutyryloxazon erkannt; das andere, bei 160° — 161° schmelzend war Dipropionylsazon.

	Berechnet für	Gefunden:	
	$\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{N}_4$:	1.	2.
N	19,04	19,20	19,01 %

Aethylbutylketon.

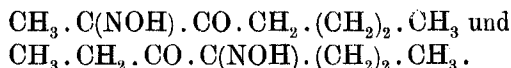
Dieses Keton war noch nicht bekannt; wir haben es nach dem Wagner'schen Verfahren¹⁾ mit einer fast theoretischen Ausbeute dargestellt, indem wir 1 Mol. Zinkäthyl²⁾ auf 2 Mol. normales Valerylchlorid einwirken liessen. Es ist eine Flüssigkeit von angenehmem Geruch, die bei 147° — 148° (Bar. = 742,9 Mm.) siedet.

	Berechnet für C ₇ H ₁₄ O:	Gefunden:
C	73,68	73,76 %
H	12,28	12,47 „

Mit Amylnitrit nach der gewöhnlichen Methode behandelt, liefert es ein kaum gefärbtes Oel, das die Zusammensetzung C₇H₁₂NO₂ ergab:

	Berechnet für C ₇ H ₁₂ NO ₂ :	Gefunden:
N	9,79	9,58 %

Es ist eine Mischung von den zwei isomeren Isonitrosoketonen,



Nach derselben Methode, die unter „Aethylpropylketon“ beschrieben ist, mit Stickstofftetroxyd behandelt, ergab es die Kaliumsalze des Dinitrobutans und des Dinitroäthans, das letztere jedoch nicht vollkommen rein.

	Berechnet für C ₄ H ₇ KN ₂ O ₄ :	Gefunden:
K	20,93	20,89 %
	Berechnet für C ₂ H ₅ KN ₂ O ₄ :	Gefunden:
K	24,68	24,12 %

Aethylamylketon.

Béhal³⁾ hatte früher dieses Keton durch Hydratation des Methyläthylacetylen erhalten. Wir haben es auf eine bequemere Weise und mit vortrefflicher Ausbeute erhalten, in-

¹⁾ Dies. Journ. [2] 44, 261 (1891).

²⁾ Das Zinkäthyl war nach der Methode von Fileti und Cantalupo (Gazz. Chim. 22, II, 387 (1892) ganz einfach dargestellt.

³⁾ Bull. 50, 359 (1888).

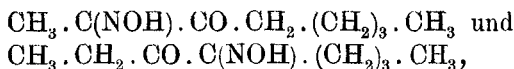
dem wir, nach der gewöhnlichen Methode, Zinkäthyl auf Caproylchlorid¹⁾ einwirken liessen.

	Berechnet für C ₈ H ₁₆ O:	Gefunden:
C	75,00	74,92 %
H	12,50	12,64 „

Durch Einwirkung des Amylnitrits liefert es ein schwach gelbbraun gefärbtes Oel, welches bei der Analyse folgende Zahlen giebt:

	Berechnet für C ₈ H ₁₅ NO ₂ :	Gefunden:
N	8,91	8,77 %

Es ist eine Mischung der zwei isomeren Isonitrosoketone:



denn wenn es mit Stickstofftetroxyd behandelt wird, so liefert es die Salze des Dinitropentans und des Dinitroäthans.

	Berechnet für C ₅ H ₉ KN ₂ O ₄ :	Gefunden:
K	19,50	19,51 %

	Berechnet für C ₂ H ₅ KN ₂ O ₄ :	Gefunden:
K	24,68	24,59 %

Aethylisoamylketon.

Das Aethylisoamylketon, CH₃ · CH₂ · CO · CH₂ · CH₂ · CH(CH₃)₂, noch nicht in der Literatur beschrieben, wurde mit vortrefflicher Ausbeute durch Einwirkung von 2 Mol. Isobutylchlorid²⁾ auf 1 Mol. Zinkäthyl dargestellt. Es ist eine Flüssigkeit, die einen sehr angenehmen Geruch besitzt und die bei 163°—163,5° (Bar. = 734,2 Mm.) siedet.

	Berechnet für C ₈ H ₁₆ O:	Gefunden:
C	75,00	74,80 %
H	12,50	12,67 „

Amylnitrit verwandelt das Keton in nur eine Isonitrosoverbindung, das noch nicht bekannte Isonitrosoäthylisoamylketon, CH₃ · C(NOH) · CO · CH₂ · CH₂ · CH(CH₃)₂, welches eine schwach gelbbraun gefärbte Flüssigkeit ist.

¹⁾ Das Caproylchlorid (Chlorid der normalen Hexylsäure), CH₃ · CH₂ · CH₂ · CH₂ · COCl, siedet bei 154°—156° (Bar. = 737,8 Mm.).

²⁾ Das Chlorid der Isobutylessigsäure (Isocaprinsäure) (CH₃)₂CH · CH₂ · CH₂ · COCl, von uns dargestellt, siedet bei 143°—145° (Bar. = 741,53 Mm.).

	Berechnet für $C_8H_{15}NO_2$:	Gefunden:
N	8,91	8,93 %.

Dass diese Verbindung die oben beschriebene Formel hat und nicht die andere, $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C(NO_2) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$, ergibt sich daraus, dass sie durch Hydroxylaminchlorhydrat und Natriumhydrat das bei 177° — 178° schmelzende Acetylisocaproyldioxim liefert¹⁾, und dass sie in das bei 115° schmelzende Acetylisocaproylosazon²⁾ übergeführt wird (s. u.).

Bei dieser Gelegenheit haben wir einige noch nicht bekannte Derivate des Acetylisocaproyls, $CH_3 \cdot CO \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$, dargestellt, das v. Pechmann weniger zutreffend als Acetylcaproyl³⁾ bezeichnet hat.

β , α -Acetylisocaproylhydrazoxim, $CH_3 \cdot C(NO_2) \cdot C(N_2HC_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. Man stellt es so dar, dass man die äquimolekulare Menge von Isonitrosoäthylisoamylketon und Phenylhydrazin einige Stunden lang an einem mässig warmen Orte stehen lässt. Aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, bildet es fast weisse Blättchen, die bei 113° — 114° schmelzen.

	Berechnet für $C_{14}H_{21}N_3O$:	Gefunden:
N	17,00	17,13 %.

Es ist löslich in allen gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln, aber wenig beständig.

β -Acetylisocaproylhydrazon, $CH_3 \cdot CO \cdot C(N_2HC_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$.⁴⁾ Man erhielt es durch halbstündiges Kochen des Hydrazoxims mit 20 Ccm. Alkohol und 5 Ccm. rauchender Chlorwasserstoffsäure in einem mit Rückflusskühler versehenen Rundkolben. Aus Alkohol umkrystallisirt, bildet es sehr feine, fast weisse Nadeln, die bei 92° — 93° schmelzen.

¹⁾ Betreffs des Schmelzpunktes des Acetylisocaproyldioxims, siehe die Abhandlung von Fileti und Ponzio über die „Umwandlung der Ketone in α -Diketone“ (dies. Journ. 58, 364).

²⁾ v. Pechmann, Ber. 22, 2124 (1889).

³⁾ Das wahre Acetylcaproyl und seine Derivate sind bei Ponzio und Prandi in einer folgenden Abhandlung beschrieben.

⁴⁾ Dieses ist zweifellos ein β -Hydrazon: wir können jedoch nicht bestimmt sagen, dass das von v. Pechmann (Ber. 22, 2123 (1889)) ohne Angabe über seine Darstellungsweise beschriebene Hydrazon, das α -Acetylisocaproylhydrazon ist, weil die Schmelzpunkte 92° — 93° und 99° — 100° zu nahe liegen.

	Berechnet für $C_{14}H_{20}N_2O$:	Gefunden:
N	12,06	11,92 %.

Es löst sich leicht in der Wärme und wenig in der Kälte in Alkohol, Ligroin, Aether und Benzol. Wenn es 3 Stunden lang auf 150° in einem Oelbad mit Phenylhydrazin erhitzt wird, verwandelt es sich in Acetylisocaproylosazon, das bei 92° — 93° schmilzt und schon von v. Pechmann (a. a. O.) beschrieben ist.

Aethylisohexylketon.

Zur Darstellung dieses Ketons verwendeten wir das Chlorid der Isoamyllessigsäure, das wir durch Erhitzen der Säure mit etwas weniger als der berechneten Menge Phosphortrichlorid und nach beendigter Reaction durch Decantiren der Flüssigkeit von der abgesetzten phosphorigen Säure erhalten haben.

Das Isoamylacetylchlorid, $(CH_3)_2CH.CH_2.CH_2.COCl$, siedet bei 168° — 169° (Bar. = 739,44 Mm.); mit Zinkäthyl behandelt, liefert es mit fast theoretischer Ausbeute das Aethylisohexylketon, $CH_3.CH_2.CO.CH_2.CH_2.CH_2.CH(CH_3)_2$. Dieses noch nicht bekannte Keton ist eine Flüssigkeit von angenehmem Fruchtgeruch, die bei 185° (Bar. = 740,32 Mm.) siedet.

	Berechnet für $C_9H_{18}O$:	Gefunden:
C	76,05	75,91 %
H	12,67	12,87 „.

Durch Einwirkung von Amylnitrit und rauchender Chlorwasserstoffsäure liefert es nur ein Isonitrosoderivat: das noch nicht dargestellte Isonitrosoäthylisohexylketon, $CH_3.C(NO_2).CO.CH_2.CH_2.CH_2.CH(CH_3)_2$, welches ein kaum gelbgefärbtes Oel ist.

	Berechnet für $C_9H_{17}NO_2$:	Gefunden:
N	8,18	8,19 %.

Seine Constitution war auch in diesem Falle aus dem Verhalten gegen Stickstofftetroxyd abgeleitet, durch welches man Dinitroäthan erhielt, das als Kaliumsalz charakterisirt wurde.

	Berechnet für $C_9H_{15}KN_2O_4$:	Gefunden:
K	24,68	24,62 %.

Vom Acetylisocaproylacetyl, $CH_3.CO.CO.CH_2.CH_2.CH_2.CH(CH_3)_2$, haben wir einige Derivate dargestellt:

Acetylisoomylacetyldioxim, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{NOH}) \cdot \text{C}(\text{NOH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)_2$. Man stellt es durch Einwirkung von Hydroxylaminchlorhydrat und Natronhydrat nach der Methode von Auwers dar. Mit Benzol gewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt, bildet es feine, weisse Nadeln, die bei 169° — 170° schmelzen unter theilweisem Sublimiren.

	Berechnet für $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2$:	Gefunden:
N	15,05	15,00 %.

Es ist wenig löslich in warmem Wasser, sowie in kaltem Ligroin und Benzol; mässig löslich in Aether und Aceton.

β , α -Acetylisoomylacetylhydrazoxim, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{NOH}) \cdot \text{C}(\text{N}_2\text{HC}_6\text{H}_5) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)_2$, bildet sich durch Stehenlassen einer mässig warmen Mischung der alkoholischen Lösungen äquimolekularer Mengen von Isonitrosoäthylisohexylketon und Phenylhydrazin. Es krystallisirt aus Alkohol in schwach gelblichen Blättchen, die bei 115° — 116° schmelzen.

	Berechnet für $\text{C}_{18}\text{H}_{28}\text{N}_3\text{O}$:	Gefunden:
N	16,09	16,32 %.

Löslich in Aether, Ligroin, Benzol und Aceton.

Acetylisoomylacetylosazon, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{N}_2\text{HC}_6\text{H}_5) \cdot \text{C}(\text{N}_2\text{HC}_6\text{H}_5) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)_2$. Man erhält es, indem man das Dioxim zuerst in Diketon verwandelt und nachher dieses 3 Stunden lang mit Phenylhydrazin auf 130° erhitzt. Aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, liefert es kleine, gelbliche, bei 133° — 134° schmelzende Prismen.

	Berechnet für $\text{C}_{21}\text{H}_{28}\text{N}_4$:	Gefunden:
N	16,66	16,69 %.

Es ist mässig löslich in Alkohol, Aether, Aceton, Benzol und Ligroin.

Turin, Universitätslaboratorium.