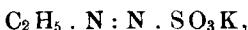


326. Angelo Angelis: Ueber die Einwirkung von salpetriger Säure auf Ketoamine.

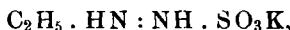
[I. Mittheilung.]

(Eingegangen am 29. Juni.)

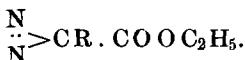
Die durch Einwirkung von salpetriger Säure auf primäre Amine bis jetzt erhaltenen Diazoderivate gehören zum grössten Theile der aromatischen Reihe an; in der Fettreihe sind dagegen nur wenige Repräsentanten dieser Körperklasse bekannt geworden. Als einfachste hierher gehörige Verbindung ist zunächst die Diazoäthansulfosäure zu nennen



welche durch Oxydation des entsprechenden Hydrazins,



erhalten wurde¹⁾. In neuerer Zeit hat bekanntlich Curtius²⁾ eine Anzahl ausserordentlich interessanter fetter Diazokörper entdeckt, welche durch Einwirkung von salpetriger Säure auf die Ester von Amidosäuren entstehen und beide Stickstoffatome an einem Kohlenstoffatom gebunden enthalten



Schliesslich hat vor Kurzem Thiele Diazokörper aus Amidoguanidin³⁾ dargestellt.

Trotz dieser glänzenden experimentellen Arbeiten wird im Allgemeinen nur den aromatischen Aminbasen die Fähigkeit, Diazoverbindungen zu liefern, zuerkannt und fehlt es bisher in der Chemie der Fettkörper an bestimmten Regeln, welche das Verhalten der Amine gegen salpetrige Säure voraussehen liessen.

Um diese Frage einer Lösung entgegen zu bringen, ohne das Arbeitsfeld der genannten Forscher betreten zu wollen, habe ich einige Versuche angestellt, welche ich in dieser Abhandlung kurz beschreibe.

Ich bin dabei von dem Gedanken ausgegangen, dass die Beständigkeit der Diazokörper namentlich von der negativen Natur des mit der ursprünglichen Amingruppe verbundenen Radicals abhängt.

Man könnte annehmen, dass die Reaction

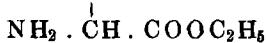


allgemein gelte, dass aber die entstehende Diazoverbindung nur dann existenzfähig sei, wenn R gewisse negative Radicale vorstellt. Als solche wären die einfache oder substituirte Phenylgruppe, der Guanidinrest im Amidoguanidin und die Carboxyäthylgruppe der Amido-

¹⁾ E. Fischer, Ann. d. Chem. 199, 300.

²⁾ Diese Berichte 16, 2230 u. f. ³⁾ Ann. d. Chem. 270, 1.

säuren zu betrachten. Die freie Carboxylgruppe bedingt ein anderes Verhalten. Unter den fetten Diazoverbindungen verdienen die aus den Amidosäuren erhaltenen besondere Beachtung; in diesen Fällen ist die ursprüngliche Aminogruppe direct mit einer wasserstoffhaltigen Atomgruppe verbunden:



und man könnte daher mit Curtius¹⁾ annehmen, dass auch hier zunächst eine offene Diazokette entstehe, welche sich durch freiwillige Wasserabspaltung schliesst.

Um den Einfluss anderer negativen Radicale auf die Fähigkeit der Aminogruppe, beständige Diazokörper zu bilden, festzustellen, habe ich die Einwirkung der salpetrigen Säure auf einige Ketoamine,



untersucht, unter der Voraussetzung, dass die Carbonylgruppe ebenfalls die Entstehung stabiler Diazokörper ermöglichen würde.

Dieses findet nun in der That in den von mir bisher studirten Fällen statt. Ketoamine obiger Constitution kennt man bis jetzt nur wenige, und wären hier das Esoamidoacetophenon, das Desylamin und der Amidocampher von Claisen und Manasse²⁾, welcher wahrscheinlich mit der von R. Schiff beschriebenen Base identisch ist, anzuführen.

Zur Darstellung dieser Körper aus den Isonitrosoketonen, die nach Claisen's und Manasse's schöner Methode leicht erhalten werden können, habe ich die Reduction mit Zinkstaub und der berechneten Menge Eisessig sehr vortheilhaft gefunden. Die Reaction lässt sich dadurch sehr rasch zu Ende führen, da man z. B. bei der Reduction des Nitrosoacetophenons die lästige Ausfällung des Zinns vermeidet, die bei Anwendung von Zinnchlorür, nach E. Braun und V. Meyer³⁾, längere Zeit beansprucht.

In die wässrig-alkoholische, mit etwas mehr als der berechneten Menge Eisessig versetzte Lösung des Nitrosoacetophenons trägt man in der Kälte nach und nach einen Ueberschuss von Zinkstaub ein, so aber, dass die Flüssigkeit bis zu Ende sauer bleibt. Nach erfolgter Reduction wird die Lösung mit Wasser verdünnt und das Zink mit Schwefelwasserstoff ausgefällt; das mit Salzsäure versetzte Filtrat, auf dem Wasserbade und schliesslich im Vacuum über Aetzkalk eingedampft, liefert sofort ein sehr reines Chlorhydrat. Auf diese Weise wurde das salzaure Esoamidoacetophenon und der salzaure Amido-campher erhalten und beide mit den entsprechenden, von E. Braun und V. Meyer und von Claisen und Manasse beschriebenen Verbindungen vollkommen übereinstimmend gefunden.

¹⁾ Diese Berichte 17, 953.

²⁾ Ann. d. Chem. 274, 88.

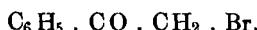
³⁾ Diese Berichte 21, 1269.

Auch bei der Reduction anderer Nitrosoketone mit Zinkstaub und der berechneten Menge Eisessig habe ich gleich gute Resultate erhalten.

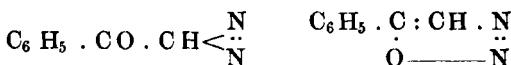
Zur Diazotirung habe ich das salzsaure Amidoacetophenon in nicht zu concentrirter wässriger Lösung mit Natriumnitritlösung versetzt und bei guter Kühlung tropfenweise Essigsäure hinzugefügt. Die Flüssigkeit trübt sich fast augenblicklich und scheidet unter schwacher Gasentwicklung an der Oberfläche eine feste Substanz ab. Letztere wird erst mit kohlensaurem Natron behandelt und nach dem Trocknen aus Petroläther umkristallisiert. Auf diese Weise erhält man glänzende, gelbe, abgeflachte Nadeln, die bei 50° schmelzen und beim weiteren Erhitzen sich unter Stickstoffentwicklung zersetzen. Die Analyse führt zur Formel:



Die neue Verbindung besitzt einen eigenthümlichen, nicht unangenehmen Geruch, in Chloroform gelöst entfärbt sie Brom- und Jodlösung unter lebhafter Stickstoffentwicklung. Auch mit Säuren entwickelt sie äusserst lebhaft Stickgas; mit Bromwasserstoff entsteht dabei Phenacylbromid,

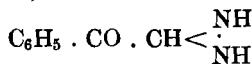


Ihre Constitution kann in Folge dessen durch die folgenden Formeln:



ausgedrückt werden; das Verhalten der neuen Verbindung, welches dem der Curtius'schen Diazofettsäuren durchaus entspricht, lässt jedoch die letztere wenig wahrscheinlich erscheinen.

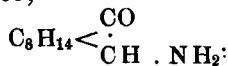
Der aus Esoamidoacetophenon erhaltene Körper ist daher als Monoketazophenylglyoxal oder Diazoacetophenon anzusprechen und wird wahrscheinlich auch aus dem noch unbekannten Monohydrazophenylglyoxal,



nach der Curtius'schen Methode¹⁾ durch Oxydation mit Quecksilberoxyd entstehen.

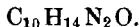
Die weitere Untersuchung dieser interessanten Substanz habe ich aus Materialmangel vorläufig unterbrechen müssen.

In ganz analoger Weise reagirt salpetrige Säure auf den salzsauren Amidocampher,



¹⁾ Diese Berichte 22, 2161.

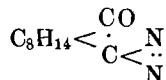
Claisen und Manasse¹⁾ haben durch Einwirkung von salpetriger Säure auf die ätherische Lösung der freien Base das Nitrit dargestellt, aus welchem sie keine weiteren, wohlcharakterisierten Körper erhalten konnten. Ich habe daher die freie Base vermieden und die salpetrige Säure auf die wässrige Lösung des salzauren Salzes einwirken lassen. Letztere wurde zu diesem Zwecke mit salpetrigsaurem Natrium versetzt und bei Eiskühlung mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Auch in diesem Falle trübt sich sofort die Flüssigkeit und scheidet eine gelbe feste Substanz ab. Aus Petroleum-äther erscheint dieselbe in hochgelben Krystallen, welche bei 74° schmelzen. Die Analyse führt zur Formel:



Wahrscheinlich hat schon vor vielen Jahren R. Schiff diesen Körper, den er Diazocampher nennt, in Händen gehabt, er hat ihn jedoch aus dem sogenannten Camphimid durch Einwirkung von salpetriger Säure erhalten; außerdem geben Schiff und Meissen an, dass Diazocampher sich nicht aus dem reinen salzauren Amidocampher durch salpetrige Säure gewinnen lasse²⁾.

Obwohl ich nicht entscheiden will, ob die Schiff'sche Campherbase mit jener von Claisen und Manasse identisch ist oder nicht, muss ich doch hervorheben, dass die von mir erhaltene Verbindung aus reinem, zwei Mal aus Alkohol umkrystallisiertem Amidocampher mit Leichtigkeit und reichlich entsteht.

Ihre Constitution wird sehr wahrscheinlich durch die Formel:



auszudrücken sein, und könnte man sie nach Curtius Monoketazocampherchinon nennen.

Durch Einwirkung von Säuren und Halogenen entwickelt es Stickstoff und liefert Verbindungen, die ich noch nicht näher untersucht habe. Mit Benzaldehyd in Toluollösung erwärmt giebt es einen Körper, der bei 170° schmilzt und wahrscheinlich Benzoylcampher ist³⁾.

Wie man sieht, verhalten sich die bisher untersuchten Ketoamine tatsächlich den Amidosäureestern vollkommen entsprechend und ist daher vorauszusehen, dass in vielen anderen Fällen ähnliche Diazokörper entstehen werden⁴⁾.

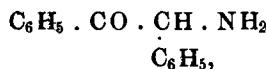
¹⁾ Ann. d. Chem. 274, 92.

²⁾ Diese Berichte 14, 1375; Gazz. chim. 11, 171.

³⁾ Buchner und Curtius, diese Berichte 18, 2371.

⁴⁾ Vorläufige Versuche, die ich weiter auszuführen beabsichtige, haben mich gelehrt, dass die Reaction auch bei anderen Ketobasen einen analoger Verlauf nimmt.

Bemerkenswerth ist, dass Benzylamin nach Curtius¹⁾ keinen Diazokörper liefert, während ein solcher aus Desylamin,

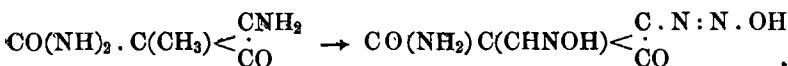


zu erwarten ist.

Aus den Ketebasen der Formel:



werden hingegen nur Diazokörper mit offener Stickstoffkette entstehen, wie dies in der That die schönen Versuche Behrend's²⁾ über das Amidomethyluracil andeuten. Er hat nämlich daraus ein Diazouracil erhalten:



dessen Bildung wahrscheinlich durch die Gegenwart der Atomgruppe $\cdot \text{CO} \cdot \text{C}(\text{NH}_2) \cdot$ bedingt wird.

Ich hoffe durch Fortsetzung der hier angedeuteten Versuche den Einfluss der verschiedenen negativen Radicale (SO_2 , CN , etc.) auf das Verhalten der Amine gegen salpetrige Säure ermitteln zu können.

Bologna, den 22. Juni 1893.

327. R. v. Rothenburg: Pyrazolon aus Acetylendicarbon-säureester.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Kiel.]

(Eingegangen am 29. Juni.)

E. Buchner fand³⁾, dass durch Einwirkung von Phenylhydrazin auf Oxaligestern und Acetylendicarbonsäureester dasselbe Phenylhydrazon des Oxaligesters entsteht. Es war daher höchst wahrscheinlich, dass Hydrazinhydrat mit Acetylendicarbonsäureester, wie mit Oxaligestern Pyrazolon-(3)-carbonsäureester⁴⁾ liefern würde. Der Reactionsverlauf entspricht nun in der That dem erwarteten; die Condensation verläuft noch viel energischer als beim Oxaligestern, was sehr leicht erklärlich ist, wenn man sich die Reaction in folgende Phasen zerlegt denkt:

¹⁾ Diese Berichte 17, 958.

²⁾ Ann. d. Chem. 245, 213.

³⁾ Diese Berichte 22, 2929.

⁴⁾ Diese Berichte 25, 3441.