

61. L. Claisen: Notiz über die Einwirkung von salpetriger Säure auf Ketone.

[Mittheilung aus dem Chem. Labor. der Königl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 1. Februar.)

Während Nitrosoketone bisher nur auf indirectem Wege, durch Nitrosirung von Acetessigäthern und nachherige Abspaltung von Kohlensäure, erhalten wurden, gelingt es, wie ich neuerdings gefunden habe, ziemlich leicht, solche Körper direct aus den Ketonen durch Einwirkung von freier oder nascirender salpetriger Säure darzustellen. Fügt man z. B. zu einem Gemisch von Aceton und Amylnitrit etwas Salzsäure und erwärmt auf dem Wasserbade, so tritt unter stürmischem Aufkochen eine Umsetzung ein, in welcher neben anderen Körpern auch erhebliche Mengen Nitrosoaceton $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{OH}$ gebildet werden, das sich leicht durch Ausschütteln mit Natronlauge, Ansäuern der alkalischen Lösung und Extrahiren mit Aether isoliren lässt. Ebenso lebhaft reagirt Amylnitrit mit Acetophenon; nach Sättigen des (wegen der heftigen Reaction stark abzukühlenden) Gemisches mit Salzsäure erstarrt das Ganze zu einer weissen krystallinischen Masse, die bei $133 - 134^\circ$ schmilzt, leicht Salzsäure abspaltet und also ein Salzsäureadditionsproduct des Nitrosoacetophenons zu sein scheint. Auch auf Aldehyde wirkt Amylnitrit leicht ein unter Bildung von Producten, mit deren Untersuchung ich augenblicklich beschäftigt bin. Ich hoffe bald in der Lage zu sein, diese vorläufige Mittheilung, durch die ich mir die weitere Bearbeitung dieser Reaction sichern möchte, durch nähere Angaben über ihren Verlauf und die dabei gebildeten Producte ergänzen zu können.

62. H. B. Hill und Louis L. Jackson: Ueber Chlorbrenzschleimsäuren.

(Eingegangen am 2. Februar.)

Vor etwa drei Jahren wurden Versuche über die Einwirkung von trockenem Chlor auf die Brenzschleimsäure in diesem Laboratorium angestellt, die auch bald zur Darstellung einer bei 168 bis 169° schmelzenden Dichlorbrenzschleimsäure führten. Aus verschiedenen Gründen konnte diese Säure damals nicht weiter studirt werden, und erst vor einem Jahre war es uns möglich, das Studium der Chlor-

brenzschleimsäuren wieder aufzunehmen. Da der eine von uns mehrere Mittheilungen¹⁾ über die substituirtten Brenzschleimsäuren schon veröffentlicht hatte, glaubten wir unsere Arbeit ruhig zu Ende führen zu dürfen. — Im 6. Hefte der *Gazetta Chimica* für 1886, welches leider etwas verspätet uns erst vor einigen Tagen in die Hände kam, beschreibt nun Hr. Denaro²⁾ die Darstellung einer bei 167 bis 168° schmelzenden Dichlorbrenzschleimsäure. Wir sehen uns dadurch veranlasst, wenigstens einen Theil der gewonnenen Resultate schon jetzt mitzutheilen.

Wird das in der Kälte bereitete Brenzschleimsäureäthyläthertetrachlorid mit concentrirter alkoholischer Natronlauge behandelt, so entsteht wesentlich nur das in Alkohol schwer lösliche Natronsalz der β - γ -Dichlorbrenzschleimsäure. Lässt man dagegen bei der Darstellung des Tetrachlorids die Temperatur zu hoch steigen, so tritt weitere Substitution ein und das erhaltene Natronsalz enthält alsdann trichlorbrenzschleimsaures Natron in nicht unbedeutender Menge; beim längeren Chloriren des Aethers in der Wärme kann letzteres sogar als Hauptproduct gewonnen werden. Die aus der wässerigen Lösung des Natronsalzes gefällte, aus siedendem Benzol umkrystallisirte Dichlorbrenzschleimsäure zeigte die folgende Zusammensetzung:

	Ber. für $C_5H_2Cl_2O_3$		Gefunden	
C	33.15	33.07	—	pCt.
H	1.10	1.19	—	,
Cl	39.22	39.16	39.31	,

Die β - γ -Dichlorbrenzschleimsäure löst sich leicht in Alkohol oder Aether, ziemlich leicht in kochendem Benzol oder Chloroform auf. In kaltem Benzol oder Chloroform dagegen ist sie schwer löslich. In heissem Wasser löst sie sich leicht auf und scheidet sich beim Erkalten zum grössten Theil in fein verfilzten Nadeln wieder aus. Die aus Benzol umkrystallisirte Säure schmolz constant bei 168 bis 169 pCt.

Das Barytsalz³⁾, $Ba(C_5HCl_2O_3)_2 \cdot 3H_2O$, ist in kaltem Wasser schwer, in heissem Wasser leichter löslich und scheidet sich beim Erkalten der heissgesättigten Lösung in feinen Nadeln aus. Nach den folgenden Bestimmungen enthält das lufttrockne Salz 3 Moleküle Wasser. Wir möchten jedoch bemerken, dass wir bei der Analyse eines früher dargestellten Salzes Zahlen erhalten haben, die besser auf einen Gehalt von $2\frac{1}{2}$ Molekülen Wasser stimmten. Wir wollen aber diese Bestimmungen nochmals wiederholen¹⁾.

¹⁾ Diese Berichte XVI, 1130; XVII, 1759; XVIII, 2095. — *Ann. Chem. Pharm.* 232, 42. — *Gazz. Chim.* XV, 111.

²⁾ *Gazz. Chim.* XVI, 333.

³⁾ Die von Denaro veröffentlichten Analysen des Barytsalzes (eine Wasser- und eine Barytbestimmung) lassen sich keineswegs citiren. Die analytischen

Ber. für $\text{Ba}(\text{C}_5\text{HCl}_2\text{O}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$		Gefunden	
H_2O	9.80	9.71	— pCt.
Ba	24.86	24.76	24.71 •

In dem bei 100° getrockneten Salze:

Ber. für $\text{Ba}(\text{C}_5\text{HCl}_2\text{O}_3)_2$		Gefunden	
Ba	27.56	27.40	pCt.

Das Calciumsalz, $\text{Ca}(\text{C}_5\text{HCl}_2\text{O}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, ist in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich und scheidet sich beim Erkalten der heissen, wässerigen Lösung in unregelmässigen Krystallaggregaten, beim freiwilligen Verdunsten der kalten Lösung in langen Nadeln aus. Das an der Luft getrocknete Salz verliert bei 110° vier Moleküle Wasser.

Ber. für $\text{Ca}(\text{C}_5\text{HCl}_2\text{O}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$		Gefunden	
H_2O	15.25	15.05	15.05 pCt.

Im trockenen Salze:

Ber. für $\text{Ca}(\text{C}_5\text{HCl}_2\text{O}_3)_2$		Gefunden	
Ca	10.00	9.92	9.94 pCt.

Auf Zusatz von salpetersaurem Silber zu einer kalten, wässrigen Lösung der Säure fällt das Silbersalz in feinen Nadeln nieder, die sich ohne Zersetzung aus heissem Wasser umkrystallisiren lassen.

Ber. für $\text{AgC}_5\text{HCl}_2\text{O}_3$		Gefunden	
Ag	37.50	37.57	37.41 pCt.

Das in Wasser ziemlich schwer lösliche Kaliumsalz bildet kleine, wasserfreie Prismen.

Berechnet für $\text{KC}_5\text{HCl}_2\text{O}_3$		Gefunden	
K	17.84	17.83	17.87 pCt.

Der Aethyläther wurde durch Erhitzen einer alkoholischen Lösung der Säure mit Schwefelsäure bereitet. Aus heissem Alkohol umkrystallisirt, bildet er feine Nadeln, die bei 63 bis 64° schmelzen.

Ber. für $\text{C}_5\text{HCl}_2\text{O}_3 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$		Gefunden	
Cl	33.98	34.02	34.18 pCt.

Daten der Wasserbestimmung stimmen auch nicht entfernt mit dem angegebenen Procentgehalt überein, und zur Erklärung der Abweichung wird man mehrere Druckfehler annehmen müssen. Der Barytgehalt (23.32) wird zwar richtig aus den angewandten und erhaltenen Gewichten berechnet, stimmt auch gut mit dem von Denaro berechneten Werth überein; dieser theoretische Werth ist jedoch zufällig vier Procent zu niedrig (23.54 statt 27.56), der Barytgehalt des Salzes also 4.24 Procent zu niedrig gefunden. Bei der Analyse des Calciumsalzes ist die Calciumbestimmung besser gelungen (gef. 10.43, ber. 10.00), die Wasserbestimmung jedoch wieder ganz unverständlich, da die analytischen Daten wiederum mit dem aus denselben abgeleiteten Wassergehalt gar nicht übereinstimmen. Es sei uns noch erlaubt zu bemerken, dass die zwei übrigbleibenden von Denaro veröffentlichten Analysen (zwei Chlorbestimmungen) richtig berechnet sind und mit den theoretischen Zahlen gut übereinstimmen.

Durch die Einwirkung von concentrirtem wässrigem Ammoniak konnte der Aethyläther leicht in das entsprechende Amid übergeführt werden, welches aus heissem Wasser umkrystallisirt, fein verfilzte bei 176° schmelzende Nadeln bildete.

Ber. für $C_3HCl_2O_2N H_2$	Gefunden
N 7.78	8.03 pCt.

Den Dämpfen von trockenem Brom ausgesetzt, bildet die β - γ -Dichlorbrenzschleimsäure kein beständiges Additionsproduct. Es wurde vielmehr Bromwasserstoff entwickelt und eine hochschmelzende, noch nicht genauer untersuchte Säure gebildet (Dichlorbrombrenzschleimsäure). Von wässrigem Brom wird die Säure schon in der Kälte leicht angegriffen, und, mit überschüssigem Bromwasser gelinde erwärmt, wird sie unter Kohlensäureentwicklung in die Mucochlorsäure übergeführt. Diese schmolz bei $124 - 125^{\circ}$ und zeigte den richtigen Chlorgehalt.

Berechnet für $C_4H_2Cl_2O_3$	Gefunden
Cl 42.02	41.81 41.79 pCt.

Von kochender Salpetersäure wird diese Dichlorbrenzschleimsäure etwas schwieriger angegriffen, und erst nach mehrstündigem Kochen mit mässig verdünnter Säure (1 Theil concentrirter Säure mit 2 Theilen Wasser) wird sie vollständig oxydirt. Aether entzieht der sauren Lösung Mucochlorsäure (Schmelzpunkt 124 bis 125°) und Dichlormaleinsäure. Diese konnte durch Sublimation leicht in ihr Anhydrid übergeführt werden, welches den von Ciamician und Silber¹⁾ angegebenen Schmelzpunkt 119 bis 120° zeigte. Die aus Wasser umkrystallisirte Säure ergab:

Berechnet für $C_4H_2Cl_2O_4$	Gefunden
Cl. 38.37	38.01 pCt.

Diese Untersuchung wird fortgesetzt und eine genauere Beschreibung unserer sämmtlichen Resultate an anderem Orte erscheinen.

¹⁾ Diese Berichte XVI, 2396.

Harvard College Cambridge, U. S. A., den 15. Januar 1887.