

186. T. Sandmeyer: Ueber die Einwirkung von salpetriger Säure auf Aceton.

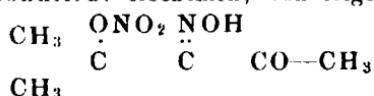
(Eingegangen am 2. März 1886.)

Eine im zweiten Hefte dieser Berichte erschienene, das gleiche Thema betreffende Notiz von L. Claisen, nötigt mich, meine in ähnlicher Richtung angestellten Versuche zu veröffentlichen.

Leitet man in gekühltes Aceton (vom Siedepunkt 56—58°) Salpetrigsäureanhydrid, so färbt sich dasselbe in kurzer Zeit blau, was also blos eine Lösung des Anhydrids anzeigt; wird jedoch nicht gekühlt, so verschwindet nach einiger Zeit die Blaufärbung, das Aceton erwärmt sich und auf Zusatz von Wasser fällt ein Oel aus. Weil das directe Einleiten den Uebelstand hatte, dass durch die niedern Stickoxyde viel Aceton fortgerissen wurde, es deshalb schwer hielt, bestimmte Gewichtsverhältnisse einzuhalten, so änderte ich das Verfahren in folgender Weise ab. Die durch Eintropfen einer concentrirten Zuckerslösung in heisse Salpetersäure entstehenden Stickstoffoxyde wurden, nachdem sie eine leere Waschflasche passirt hatten, in einer durch eine Kältemischung abgekühlten Uförmigen Röhre condensirt und die erhaltene, dunkelblaue Flüssigkeit in einem Kolben mit dem gleichen Gewicht Aceton gemischt. In das Gemisch wurde ein Thermometer gestellt und nun dafür gesorgt, dass die, beim Herausnehmen des Kolbens aus dem Eiswasser von selbst eintretende Erwärmung 30° C. nicht überschritt und diese Temperatur möglichst auf diesem Punkte erhalten blieb, was durch öfteres Eintauchen des Kolbens in Eiswasser erreicht wurde. Nach Verlauf von etwa einer Stunde war die Farbe der anfänglich dunkelblauen, undurchsichtigen Mischung in ein helles Gelbroth umgeschlagen und zugleich hörte die Selbsterwärmung auf. Nun wurde der Kolbeninhalt in einem Scheidetrichter mit etwa seinem halben Volumen Wasser gut durchgeschüttelt, das ausfallende Oel abgezogen und noch drei bis viermal mit stets erneuerten, kleinen Mengen Wasser gewaschen und schliesslich, zum Zweck der Analyse, mit entwässertem Kupfervitriol getrocknet. Es musste zwar zur Entfernung des in Menge gelösten Wassers von dem Sulfat so viel zugesetzt werden, dass ein Brei entstand, der filtrirt wurde, doch war Chlorcalcium nicht zu verwenden, da es zersetzend auf das Oel einwirkte. Für die folgenden Reactionen wurde es ungetrocknet verwandt. Der in guter Ausbeute erhaltene Körper stellt ein schweres, gelbes, in Wasser untersinkendes und im Ueberschuss desselben ziemlich leicht lösliches, stark sauer reagirendes Oel dar, von eigenthümlichem, an Nitroverbindungen erinnernden Geruch und ungemein leichter Zersetzung, in Folge derer es mir bis jetzt noch nicht gelungen ist, übereinstimmende, analytische Resultate zu erhalten. Bei gewöhn-

licher Temperatur schon färbt es sich nach einigen Stunden dunkler und tritt eine schwache Gasentwicklung ein, besonders aber beim gelindnen Erwärmen, wobei braune Dämpfe von Stickoxyden auftreten. In verdünnten Alkalien löst es sich mit rother Farbe, die beim Erhitzen in Gelb umschlägt.

Interessant sind die Spaltungen, welche dieses Oel durch Wasser und Salzsäure erleidet und lassen dieselben es wahrscheinlich als ein Isonitrosodiacetonnitrat erscheinen, von folgender Constitution:

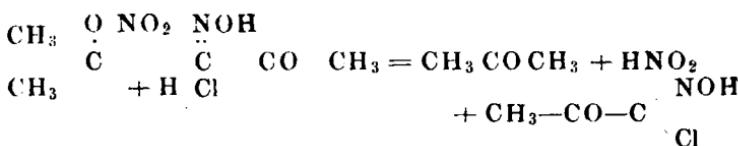


Wird es mit mässig verdünnter Salzsäure erwärmt, so tritt ein lebhaftes Perlen der Flüssigkeit ein, zugleich destillirt neben etwas Blausäure Aceton über, das durch Geruch und Siedepunkt erkannt wurde, und zurück bleibt eine Lösung von Isonitrosochloraceton, welches derselben leicht durch Aether entzogen wird. Nimmt man statt verdünnter concentrirte Salzsäure, so erstarrt der Rückstand vollständig zu einem Krystallbrei, aber die Reaction verläuft so stürmisch, dass leicht Ueberschäumen eintritt.

Die Analyse des aus Wasser umkristallisierten Produktes ergab:

Ber. für $\text{CH}_2\text{COC} \begin{smallmatrix} \text{NOH} \\ \text{Cl} \end{smallmatrix}$	Gefunden
Cl 29.18	29.00 p.Ct.
N 11.56	12.08 *

Seine Bildung liesse sich bei Annahme obiger Formel durch folgendes Schema erklären:



Die in geringer Menge auftretende Blausäure röhrt jedenfalls von der Oxydation eines Theils des Nitrosoketons durch die frei werdende salpetrige Säure her.

Isonitrosochloraceton ist von Glutz¹⁾, sowie von Barbaglia²⁾ durch Einwirkung von Salpetersäure auf Chloraceton erhalten worden, doch scheint die Ausbeute, wie ich mich durch einen kleinen Versuch überzeugte, eine geringe zu sein. In der angegebenen Weise lässt es sich dagegen in beliebigen Mengen leicht darstellen. Um es als Keton zu charakterisiren, führte ich es in Monochlormethylglyoxim über durch Erwärmen seiner wässerigen Lösung mit einem Molekül

¹⁾ Zeitschrift für Chemie 1870, 529.

²⁾ Diese Berichte VI, 321.

salzaurem Hydroxylamin. Schon während des Erhitzen und fast vollständig beim Erkalten schied sich dasselbe in kleinen, weissen Nadelchen ab, die bei 171° unter Aufschäumen und Bräunung schmolzen.

Ber. für $\text{CH}_3\text{CNOHC} \begin{array}{c} \text{NOH} \\ \swarrow \\ \text{Cl} \end{array}$	Gefunden
N 20.57	20.92 pCt.

Durch Einwirkung von Sodalösung spaltet Isonitrosochloracetone Salzsäure ab und geht in ein, in Wasser unlösliches, den Gaumen ähnlich wie Blausäure reizendes Öl über, das im Exsiccator zu einem dicken Syrup eintrocknet.

Wird eine verdünnte wässrige Lösung von Isonitrosodiaceetonnitrat zum Sieden erhitzt, so trübt sie sich in Folge Abscheidung geringer Mengen eines weissen, in Wasser unlöslichen, schwach explosiven Körpers, es destilliert unter Gasentwicklung wie im vorigen Fall Aceton und wenig Blausäure über, zurück bleibt aber eine Salpetersäure und ammoniakhaltige Lösung von Brenztraubensäure. Letztere wurde durch ihr Phenylhydrazinderivat nachgewiesen, das in reichlicher Menge auf Zusatz einer Lösung von salzaurem Phenylhydrazin ausfiel und nach einmaligem Auflösen in verdünntem Ammoniak und Ausfällen mit Salzsäure den richtigen Schmelzpunkt von 169° zeigte. Diese Spaltung des Isonitrosodiaceetonitrats in Brenztraubensäure, Aceton, Ammoniak und salpetrige Säure, respective Salpetersäure und Stickoxyd, ist der vorhergehenden ganz analog, nur weitergehend. Wie durch Salzsäure Chlor, so würde hier sich Hydroxyl neben die Isonitrosogruppe lagern, diese dann als Hydroxylamin abgespalten, das durch weitere Zersetzung Ammoniak lieferte. In der Bildung der Brenztraubensäure liegt nun auch der indirekte Beweis für die Stellung des Chlors neben der Isonitrosogruppe im Isonitrosochloracetons und lässt die Thatsache, dass aus Letzterem auch beim Kochen mit concentrirter Salzsäure kein Hydroxylamin sich abspalten lässt, sich vielleicht durch die Verwandtschaft des Chlors zum Stickstoff erklären.

Zürich, chem.-analyt. Laboratorium des Polytechnikums.