

und nicht die Structurisomerie, die bisher noch in keinem einzigen Falle sicher hat nachgewiesen werden können¹⁾.

Die experimentellen Belege dieser Entwickelungen bilden den Gegenstand einer Reihe theils unmittelbar, theils später zu publicirender Abhandlungen. Irgend welche Reservatrechte werden in keiner Weise beansprucht, nur dürfte bei Bearbeitung von Tautomerien nach diesen Methoden und Gesichtspunkten von anderer Seite vorherige Verständigung im gegenseitigen Interesse liegen.

81. A. Lucas: Ueber Nitroacetophenon und Nitroaceton.

[Mittheilung aus dem chem. Institut der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 8. Februar; mitgeheilt in der Sitzung von
Hrn. P. Jacobson.)

Die Veranlassung, das Verhalten dieser Ketone näher zu erforschen, gaben die im hiesigen Laboratorium ausgeführten Arbeiten über die Isomerie der Nitrokörper. Es war von Interesse, zu constatiren, wie sich bei Nitroketonen von der Formel R.CO.CH₂.NO₂ die Stabilitätsverhältnisse zwischen den echten indifferenten Nitrokörpern und den sauren Isonitrokörpern gestalten würden. Einfache offene Nitroketone waren bisher überhaupt noch unbekannt. Der einzige Repräsentant der Nitroketone war bisher ein ringförmiger, die Nitrobarbitursäure. Ich habe nun nach der üblichen Methode aus den α -Halogenketonen durch Einwirkung von Silbernitrit, jedoch nur unter besonders subtilen Vorsichtsmaassregeln und in recht geringer Ausbeute, Nitroaceton und α -Nitroacetophenon erhalten.

Die Eigenschaften dieser Nitroketone sind bemerkenswerth. In directem Gegensatze zu den Nitroparaffinen, bei denen die echten Nitrokörper ausschliesslich stabil, die Isonitrokörper aber im freien Zustande höchst labil sind, ist das α -Nitroacetophenon in wässriger Lösung sicher und das sehr unbeständige Nitroaceton so gut wie sicher ein Isonitrokörper, während diese Nitroketone in fester Form bzw. wasserfreier Lösung wahrscheinlich doch echte Nitrokörper sind. Die beiden isomeren Formen gehen danach schon durch Vermittelung von Wasser oder dessen Entfernung in einander über. Die Gründe für diese Auffassung brauchen hier nur angedeutet zu werden, da sie ausführlich in der vorhergehenden Abhandlung enthalten sind.

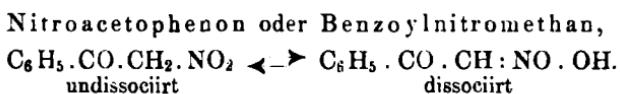
Nitroaceton und Nitroacetophenon sind, was wenigstens für das Acetophenonderivat mit aller Schärfe nachgewiesen werden konnte,

¹⁾ Vergl. hierzu meine soeben erschienene »Bemerkung über Structurisomerie bei anorganischen Verbindungen«; Zeitschr. f. anorg. Chem. 19, 107.

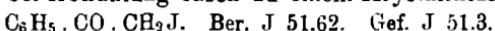
in wässriger Lösung wohldefinirte Säuren, die sich in dieser Lösung in keine indifferenten Form umstellen lassen, mit Alkalien augenblicklich ohne messbare Zeit nach Art aller echten Säuren Salze bilden und aus diesen Salzen in derselben Form wieder frei gemacht werden. Auch zeigen sie intensive Eisenchloridreaction.

Wenn im Gegensatze hierzu die freien Nitroketone trotzdem als echte Nitrokörper angesehen werden, so stützt sich diese Ansicht auf ihre Indifferenz gegen Phosphorpentachlorid, ferner auf Verhältnisse, wie sie in der nachfolgenden Arbeit von Hantzsch und Rinkevberger beim Nitroform vorliegen.

Da die Versuche mit dem Nitroacetophenon wegen seiner grösseren Stabilität weit schärfere Resultate ergaben, als die mit dem sehr empfindlichen Nitroaceton, so sei mit dem ersterwähnten begonnen.



Da ein Versuch zur Darstellung des Nitrokörpers aus α -Acetophenonbromid durch Behandeln mit Silbernitrit fehlschlug, wurde zunächst das α -Acetophenonjodid, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2J$, hergestellt. Die Darstellung gelingt leicht durch Mischen molekularer Mengen von Jodkalium und α -Acetophenonbromid in warmer, alkoholischer Lösung. Unter Zunahme der Temperatur geht die Umsetzung glatt und fast augenblicklich vor sich, wobei das gebildete Bromkalium fast vollständig ausfällt. Beim Eingießen der alkoholischen Lösung in das zehnfache Volumen kalten Wassers fällt das Acetophenonjodid aus und sammelt sich am Boden des Gefäßes zuerst als gelbes, schweres Öl, welches bei Abkühlung rasch zu einem Krystallklumpen erstarrt.



Das α -Jodacetophenon schmilzt bei 28° und hat einen dem Bromderivat ähnlichen, die Augen intensiv reizenden Geruch. Die ätherische Lösung, welche frisch bereitet kaum gefärbt ist, färbt sich alsbald dunkler unter Jodabspaltung. Seine Ueberführung in Nitroacetophenon durch Silbernitrit gelingt nicht analog der Darstellung der anderen Nitrokörper durch Erwärmen, da das [Iso-]Nitroacetophenon hierbei zerstört wird, sondern nur unter folgenden Bedingungen.

Eine gut getrocknete ätherische Lösung des Jodderivates, welche wenn nötig vorher mit molekularem Silber bis zur Entfärbung geschüttelt worden ist, wird mit der berechneten Menge ebenfalls gut getrockneten, mit feinem Seesande gemischten Silbernitrites auf dem Schüttelapparate so lange geschüttelt, bis der augenreizende Geruch des Acetophenonjodides nicht mehr wahrgenommen wird, was nach etwa 24 Stunden der Fall zu sein pflegt.

Nach Verdunsten des Aethers hinterbleibt eine ölige, gelbe Flüssigkeit, welche selbst nicht krystallisiert, aus welcher sich aber

allmählich gut ausgebildete Krystalle ausscheiden. Diese wurden abgesogen, auf dem Thonteller von den Oelresten befreit und aus Aether bis zum constanten Schmelzpunkt von 108° umkristallisiert. Sie sind zu Folge der Analyse reines α -Nitroacetophenon.

C₈H₇NO₃. Ber. C 58.18, H 4.24, N 8.49.
Gef. » 57.98, » 4.40, » 8.50.

Da sich nach dem eben angegebenen Verfahren der feste Nitrokörper aus der ölichen Mutterlauge nur langsam und unvollständig ausscheidet und misslich zu isoliren ist, wurde das Verfahren bei wiederholten Darstellungen in der Weise variiert, dass in die vom Jodsilber abgesogene ätherische Lösung des Reactionsproductes unter Kühlung trocknes Ammoniakgas eingeleitet wurde. Nach kurzer Zeit fällt das Ammoniumsalz als weisses, krystallinisches Pulver aus. Das Einleiten von Ammoniak muss jedoch sofort unterbrochen werden, sobald die weisse Farbe des Krystallpulvers eben gelblich zu werden beginnt, denn bei längerem Einleiten wird die Füllung orange, zerfliesst und giebt beim Ansäuern nicht mehr den reinen Nitrokörper. Der abgesogene, mit Aether gewaschene, fast weisse Krystallbrei wird in Wasser gelöst und nach Abfiltriren einer darin unlöslichen geringen Menge Substanz angesäuert, worauf bei gut geleiteter Operation sofort der bei 108° schmelzende Nitrokörper rein ausfällt. Das soeben erwähnte, in Wasser unlösliche Nebenproduct ist auch in allen übrigen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Eisessig unlöslich und lässt sich durch Verdünnen der Eisessiglösung mit Wasser in schönen Krystallen vom Schmp. 205° erhalten. Es wurde indess nicht weiter untersucht, zumal es nie aus dem reinen Nitroacetophenon, sondern nur aus dem primären, ölichen Reactionsproducte von Jodacetophenon und Silbernitrit entsteht.

Benzoylnitromethan ist in Aether, Alkohol und Benzol leicht, in kaltem Wasser sehr schwer (1:1500) löslich, kann aber aus 30° warmem Wasser beim Erkalten in schönen Nadelchen erhalten werden.

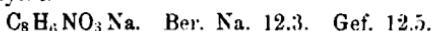
Dagegen zersetzt sich die wässrige Lösung mit zunehmender Schnelligkeit, sobald man sie erheblich über 30° erwärmt, ja sogar auch nach wochenlangem Stehen schon bei gewöhnlicher Temperatur.

Die kalte, wässrige Lösung des Nitrokörpers röhrt Lakmuspapier wohl in Folge der grossen Verdünnung kaum, wohl aber geschieht das sehr intensiv, wenn ein Krystalsplitter auf Lakmuspapier mit Wasser befeuchtet und ein Tropfen Alkohol hinzugebracht wird. Die frisch bereitete, kalte, verdünnte, alkoholische Lösung wirkt nicht auf Jodkaliumstärkelösung ein, sondern bläut sie erst nach mehrstündigem Stehen allmählich, rasch aber beim Erwärmen in Folge von Selbstzersetzung. Diese Zersetzung erfolgt anscheinend in alkoholischer Lösung noch rascher, als in wässriger. Schon bei gelindem Erwärmen

ist Geruch nach Benzoësäureester und salpetriger Säure wahrnehmbar. Aus diesem Grunde könnte Alkohol auch nicht zum Umkristallisiren des Körpers verwendet werden. Im festen Zustande lässt sich das Benzoylnitromethan an trockner Luft und verschlossen beliebig lange aufbewahren.

Mit Eisenchlorid färbt sich die wässrige Lösung anfangs nur schwach, die Färbung steigert sich aber beim Stehen rasch bis zum intensiven Rothbraun. Die gleiche Farbenreaction tritt sofort ein, wenn der Körper in ätherischer Lösung auf ätherische Eisenchloridlösung wirkt. In Natronlauge, aber auch in Sodalösung, wird die Substanz als Isonitrokörper schon in der Kälte gelöst und in unverändertem Zustande durch Säuren wieder ausgefällt. Auch von trocknem Ammoniakgas wird das Nitroacetophenon aus absoluter ätherischer oder Benzol-Lösung sofort in Form eines Ammoniumsalzes gefällt. Dagegen reagirt es in festem Zustande oder wasserfreier Lösung nicht auf Phosphorpentachlorid oder Acetylchlorid.

Das Natriumsalz, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH \cdot NO \cdot ONa$, wird gewonnen durch längeres Schütteln einer concentrirten Natriumcarbonatlösung mit einem Ueberschusse des Nitrokörpers oder bequemer durch vorsichtiges Fällen der ätherischen Lösung mit einer genügenden Menge von Natriumäthylat.



Die wässrige Lösung des Natriumsalzes ist wie die des Ammoniumsalzes deutlich gelb und von völlig neutraler Reaction. Beide Salze geben mit Eisenchlorid sofort intensiv rothbraune Färbung, die jedoch rascher, als beim freien Nitrokörper wieder verschwindet. Im festen Zustande ist das Salz, gleich dem freien Nitrokörper, sehr beständig und kann an trockner Luft beliebig lange aufbewahrt werden. Die wässrige Lösung zersetzt sich aber schon bei gewöhnlicher Temperatur und zwar noch leichter, als die des freien Nitrokörpers, was sich durch den Rückgang der Intensität der Eisenchloridreaction quantitativ gut verfolgen lässt. In allen Fällen bestehen die Zersetzungspoducte aus Benzoësäure bzw. benzoësanrem Natrium und salpetriger Säure. Die gleiche Zersetzung bzw. Spaltung tritt sofort ein, wenn der freie Nitrokörper oder dessen Salze mit concentrirter Schwefelsäure behandelt werden, wobei Kühlhaltung zur Verminderung der Verkohlung nothwendig ist. Nach dem Verdünnen mit Wasser fällt die Benzoësäure aus.

Die Ausbeute an Nitroacetophenon aus Jodacetophenon ist sehr gering. Es wurden in keinem Falle mehr als ca. 5 pCt. der sich berechnenden Menge erhalten.

Die ätherische Mutterlauge hinterlässt, wie schon erwähnt, eine ölige honiggelbe Flüssigkeit, in welcher vielleicht primär das isomere Nitrit des Benzoylcarbinols, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot O \cdot NO$, enthalten ist.

Indess wurde durch Schütteln mit kalter Natronlauge nicht Benzoylcarbinol, sondern benzoësaures Natrium erhalten. Wenn die ursprüngliche Reactionsflüssigkeit zur Abscheidung des Nitroacetophenons mit Ammoniakgas behandelt worden war, so lässt sich in der Mutterlauge auch Benzamid in erheblicher Menge nachweisen. Außerdem fanden sich noch mindestens zwei, vom Beuzamid durch ihre Löslichkeit in Benzol trennbare, feste Körper, von denen der eine stickstofffrei und der andere stickstoffhaltig war, die aber nicht weiter untersucht wurden.

Nitroaceton (Acetyl nitromethan), $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NO}_2$.

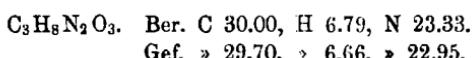
Nach L. Henry¹⁾ gelingt es nicht, Nitroaceton durch Erwärmen von Silbernitrit mit Monojodaceton nach dem üblichen V. Meyer'schen Verfahren darzustellen. Trotzdem kann Nitroaceton gerade auch nach diesem Verfahren erhalten werden, wenn man nur, genau wie bei der Darstellung des Nitroacetophenons, unter Vermeidung jeder Temperaturerhöhung Monojodaceton in absolut ätherischer Verdünnung mit einem Gemisch von trocknem Silbernitrit und Seesand bei 0° zusammenschüttelt.

Da Monojodaceton sich leicht unter Jodabscheidung zersetzt, so ist es zweckmässig jedes Mal frisch aus Chloraceton und Jodkalium zu bereiten, oder in ätherischer Lösung über molekularem Silber aufzubewahren.

Nitroaceton ist noch ungleich labiler, als Nitroacetophenon; da es ausserdem noch nicht fest erhalten wurde, konnte es überhaupt nicht in freiem Zustande, sondern nur in Form seines Ammoniumsalzes analysirt werden.

Isonitroaceton-Ammonium, $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}:\text{NO} \cdot \text{ONH}_4$, wird auf die bei der Darstellung des Nitroacetophenons beschriebene Weise direct aus dem Reactionsproduct von Jodaceton und Silbernitrit durch Einleiten von getrocknetem Ammoniakgas bei 0° gefällt und bildet ebenfalls ein weisses Krystallpulver, aber von grosser Hygroskopicität und Zersetzungslöslichkeit. Es muss bei möglichst niederer Temperatur rasch mit sehr kaltem Aether gewaschen und auf Thon im kalt gehaltenen Exsiccator getrocknet werden.

Das so erhaltene, fast weiße Salz zersetzt sich aber auch im Exsiccator, indem es allmählich eine orangerothe Farbe und einen intensiven Geruch nach Mäuseharn annimmt; es muss daher sofort nach eingetreterner Gewichtsconstanz analysirt werden.



¹⁾ Bull. acad. roy. Belg. Ser. 3, t. 26, S. 149 und Rec. trav. chim. tom. XVII, S. 399.

Die Stickstoffbestimmung muss im offenen Rohre im Kohlensäurestrom vorgenommen werden, da sich schon bei gelindem Erwärmen Stickstoff entwickelt.

Die orangegelbe, wässrige Lösung des Ammoniumsalzes gibt mit Eisenchlorid intensiv dunkel rothbraune Farbenreaction, die im Gegensatz zu der der Nitroacetophenonsalze nicht verschwindet, vielleicht in Folge Uebergangs in das gleichfalls rothe Eisenacetat. Die wässrige Lösung zeigt, wenn auch kalt gehalten, bald die Nitritreaction mit Jodkaliumstärkelösung.

Zur Gewinnung des freien Nitroacetons wurde das frisch bereitete Ammoniumsalz in Eiswasser gelöst, die Lösung angesäuert und mit Aether extrahirt. Der Aether wurde mittels eines kalten, gut getrockneten Luftstromes grösstenteils verjagt, konnte aber nicht vollständig entfernt werden, ohne dass sich das Nitroaceton hierbei nicht nur in erheblicher Menge verflüchtigt, sondern auch sich bereits etwas zersetzt hätte. Der Verdampfungsrückstand bildete ein gelbes, sehr schwach nach Essigsäure riechendes Oel, das nicht zum Erstarren gebracht werden konnte. Seine wässrige Lösung reagirt deutlich sauer, giebt mit Eisenchlorid sofort braunrothe Färbung, aber mit Jodkaliumstärke anfangs keine Bläbung; letztere tritt erst nach einiger Zeit mit zunehmender Intensität auf. Hatte aber das zur Darstellung des freien Nitroacetons verwendete Ammoniumsalz schon eine röthliche Farbe angenommen, so zeigte die wässrige Lösung des freien Nitrokörpers sofort Nitritreaction. Das ölige Nitroaceton war nur in der Kälte längere Zeit ohne wesentliche Veränderung haltbar. Bei mittlerer Temperatur zersetzte es sich zuweilen spontan unter Aufbrausen und Verharzung.

Absolut alkoholische Kaliummethylat- und Natriummethylat-Lösungen bewirken anfangs gelblich-weiss erscheinende Niederschläge, die sich in kurzer Zeit unter Bräunung klumpig zusammenballen und wegen ihrer grossen Zersetzungswilligkeit sich nicht zur Analyse eigneten. Die Analysen des freien Nitroacetons ergaben stets wechselnde Resultate, da es, wie bereits erwähnt, stets etwas Aether zurückhielt, zum Theil vielleicht auch schon sich zu zersetzen begonnen hatte. In Folge dieser leichten Zersetzungswilligkeit wäre auch eine Bestimmung seiner Leitfähigkeit zwecklos gewesen. Deshalb kann auch nicht so streng wie für das Nitroacetophenon bewiesen werden, dass das Nitroaceton in wässriger Lösung als Isonitrokörper vorhanden ist. Doch ist dies wegen des analogen Verhaltens beider Nitroketone höchst wahrscheinlich¹⁾.

Versuche, aus Nitroacetophenon und Nitroaceton Oxime darzustellen, ergaben negative Resultate. Beide Körper bilden mit freiem

¹⁾ Diese Berichte 28, 2100.

Hydroxylamin Salze, aus welchen auf Zusatz von Säure die unveränderten Nitrokörper wieder ausgeschieden werden.

Das aus der Hydroxylaminverbindung regenerirte Nitroaceton zeichnete sich sogar durch besondere Haltbarkeit aus und ergab bei der Analyse 12.3 pCt. Stickstoff, während sich 13.6 pCt. berechnen, war also durch die Behandlung mit Hydroxylamin reiner geworden.

Die Indifferenz dieser Nitroketone gegenüber Hydroxylamin ist um so auffallender, als ein Körper von der Zusammensetzung des Nitroacetoxims, wenn auch auf anderem Wege, von Jovitschitsch¹⁾ erhalten worden ist, dessen Constitution allerdings noch nicht feststeht.

Vielleicht hängt das Unvermögen dieser zwei Nitroketone, Oxime zu bilden, damit zusammen, dass sie in Wirklichkeit keine Ketone, sondern Enole sind.

Nach L. Henry und de Battiee²⁾ entsteht Nitroaceton durch Oxydation des Nitroisopropylalkohols mit Chromsäuregemisch. Das vermittelst der Bisulfitverbindung gereinigte, freie Nitroaceton wird als leicht bewegliche, farblose, bei 760 mm und 152° unzersetzt siedende Flüssigkeit beschrieben, die also demnach weit beständiger, als mein Nitroaceton wäre. Von Analysen liegt nur eine einzige Wasserstoff-Bestimmung vor.

Bei der grossen Verschiedenheit dieses beständigen, sogar unzersetzt siedenden Productes von meinem sehr zersetzbaren Nitroaceton, dessen Existenz durch die gut stimmenden Analysen seines Ammoniumsalzes unzweifelhaft feststeht, habe ich die Versuche der genannten Chemiker, soweit dies bei dem Fehlen genauerer Vorschriften möglich war, wiederholt und hierbei Folgendes gefunden:

Aus Nitroisopropylalkohol, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NO}_2$, entsteht durch Oxydation mit Chromsäuregemisch nach Erlenbach³⁾ in nicht unerheblicher Menge ein durch Aether zu sammelndes Product, in welchem sich die Anwesenheit meines Nitroacetons durch die Eisenchlorid-reaction und Bildung eines Ammoniumsalzes beim Einleiten von Ammoniak deutlich zu erkennen giebt, wozu nebenbei bemerkt sei, dass der Nitroisopropylalkohol gegen Ammoniak und Eisenchlorid indifferent ist, also als echter Nitrokörper sich verhält. Die aus der Bisulfit-Verbindung des Oxydationsproductes durch Ansäuern und Ausäthern wieder gesammelte Flüssigkeit, die also durch directe Destillation das bei 152° siedende Henry'sche Nitroaceton hätte liefern sollen, zersetzte sich indess schon weit unter dieser Temperatur unter Bildung von Essigsäure und Hinterlassung eines beträchtlichen Rückstandes,

¹⁾ Diese Berichte 28, 2100.

²⁾ Bull. de l'Académie roy. Belg. Ser. III, tome XXXVI, pag. 149.

³⁾ Ann. d. Chem. 269, 40.

ohne ein höher siedendes Destillat von constantem Siedepunkt zu liefern.

Sicher wird also aus Nitroisopropylalkohol das mit dem aus Silbernitrit und Jodaceton erhaltenen identische Nitroaceton gebildet, aber nach den obigen Angaben für seine Reinigung und Isolirung völlig zerstört. Dass die Henry'sche Substanz das echte Nitroaceton, meine Substanz dagegen Isonitroaceton sein könnte, ist deshalb so gut wie ausgeschlossen, weil in allen anderen, zahlreichen Fällen Nitro- und Isonitro-Körper, wenn sie überhaupt in gesonderten Isomeren zu isoliren sind, sehr leicht in einander übergehen. Die von L. Henry und Battice als Nitroaceton beschriebene, unzersetzt bei 152° siedende Flüssigkeit dürfte also bei dem Mangel jeder genaueren Charakteristik höchst wahrscheinlich etwas ganz anderes gewesen sein. Der directe Beweis konnte nur deshalb nicht von mir erbracht werden, weil ich die fragliche Flüssigkeit weder bei meinen Versuchen, noch durch Hrn. Henry auf meine Bitte wegen Materialmangel zum Vergleich erhalten konnte.

Nachschrift. Inzwischen ist mir die Darstellung des reinen, festen Nitroacetons doch höchst wahrscheinlich gegückt; ich werde hierüber demnächst berichten.

82. A. Hantzsch und A. Veit: Zur Kenntniss der Isonitrokörper.

(Eingegangen am 8. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. P. Jacobson.)

Die Untersuchungen über Isonitrokörper und ihre Beziehungen zu den echten Nitrokörpern erstreckten sich bisher nur auf das Phenyl-nitromethan¹⁾ und dessen Brom-²⁾ und Nitro-Derivate³⁾, sowie auf die einen extremen Fall darstellende Nitrobarbitur-Säure⁴⁾. Das wesentliche Ergebniss dieser bisherigen Arbeiten ist folgendes: Die neutralen, indifferenten, echten Nitrokörper, R. CH₂. NO₂, gehen durch Alkalien in die Salze der Isonitrokörper, R. CH : NO . O Me, über, welche das Metall am Sauerstoff gebunden enthalten; durch Mineralsäuren werden aus ihnen die freien Isonitrokörper erhalten. Die letzteren sind echte, wohlcharakterisierte Säuren, werden aber meist leicht und spontan in die echten Nitrokörper zurückisomerisiert.

¹⁾ Hantzsch und Schultze, diese Berichte 29, 699.

²⁾ Hantzsch und Schultze, diese Berichte 29, 2251.

³⁾ Holleman, Rec. d. trav. chim. 15, 365.

⁴⁾ Holleman, Rec. d. trav. chim. 16, 162.