

## 478. Ad. Lucas: Ueber Nitroaceton.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 18. November.)

Am Schlusse meiner Publication über Nitroacetophenon und Nitroaceton<sup>1)</sup> hatte ich die Hoffnung ausgesprochen, letzteres ebenfalls in krystallisirter Form erhalten zu können.

In der That ist mir dieses gelungen und zwar durch eine kleine Modification des früher beschriebenen Verfahrens, die im Wesentlichen darauf beruht, dass man die ersten ätherischen Auszüge des Reactionproductes von Silbernitrit auf Jodaceton entfernt und nur die letzten verarbeitet.

Nach der folgenden Vorschrift lässt sich festes Nitroaceton erhalten.

In Befolgung des von mir in oben citirter Publication angegebenen Verfahrens zur Darstellung von Nitroaceton werden Silbernitrit und die ätherische Jodacetonlösung so mit Aether verdünnt, dass ein eben noch leicht durchzurührender Brei entsteht; alsdann wird derselbe bei 0° turbiirt, bis der augenreizende Geruch des Jodacetons verschwunden ist, was nach 24-stündigem Rühren der Fall zu sein pflegt. Es wird jetzt auf dem Saugfilter abgesaugt, der Rückstand mit wenig Aether nachgespült und nun nach Wechseln der Saugflasche so lange mit Aether nachgewaschen, bis Absaugungsproben ohne Rückstand verdunsten. In diesem zweiten Theil ist das reine Nitroaceton enthalten. Die erste Absaugung enthält alle Nebenproducte, denen gegenüber allerdings das Nitroaceton einen nur geringen Theil bildet. Der Verdunstungsrückstand des ersten Filtrats bildet ein grünlich-gelbes Oel, das sich schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Verpuffung und Verkohlung zersetzt. Beim Einleiten von Ammoniak entstehen in ihm krümelige, salzartige Ausscheidungen, welche sich indess nach dem Absaugen ebenfalls stets spontan unter Verpuffung zersetzten. Da ich nach dem früheren Darstellungsverfahren das Nitroaceton von den gleichzeitig entstehenden Nebenproducten durch Einleiten von Ammoniak reinigen zu können glaubte, diese selbst aber zum Theil mit Ammoniak auch feste Verbindungen bilden, so ist es völlig erklärt, dass das aus der Ammoniakfällung durch Zerlegen mit Säure und Ausschütteln mit Aether gewonnene Nitroaceton Verunreinigungen enthielt, welche es am Auskrystallisiren hinderten und ihm die in der ersten Publication beschriebene Zersetzlichkeit verliehen. Wie ich in jener Publication bereits erwähnt habe,

<sup>1)</sup> Diese Berichte 32, 604.

ist das Einleiten von Ammoniak sofort zu unterbrechen, sobald der Niederschlag anfängt, krümelig und gelblich zu werden. Das zuerst Ausfallende ist allerdings zu Folge meiner früheren, gut stimmenden Analyse zweifellos Nitroacetonammonium; doch ist es kaum möglich, ohne bedeutenden Verlust an der ohnehin schon geringen Ausbeute, den richtigen Moment zu finden, in welchem das Einleiten des Ammoniaks zu unterbrechen ist.

Aus dem Obigen geht hervor, dass zur Gewinnung des reinen Nitroacetons die Ueberführung desselben in sein Ammoniumsalz garnicht nöthig ist. Man braucht, wie erwähnt, nur die späteren ätherischen Filtrate für sich zu verarbeiten. Nach Verdunstung des Aethers bleiben wohlausgebildete Tafeln zurück. Sie lösen sich in Benzol sehr leicht. Die aus diesem Lösungsmittel resultirenden schönen Nadeln sind reines Nitroaceton.

Es krystallisirt, wie erwähnt, aus Aether bei langsamem Verdunsten desselben in grossen Tafeln, aus Benzol in Nadeln, ist in Wasser ziemlich, leichter in Alkohol und Aether, sehr leicht in Benzol löslich und schmilzt scharf bei  $49^{\circ}$  ohne Zersetzung.

$C_3H_5NO_3$ . Ber. C 34.95, H 4.85, N 13.59.

Gef. » 34.8, » 5.0, » 13.59.

Die Molekulargewichts-Bestimmung wurde nach der Gefrierpunktmethode mittels des Beckmann'schen Apparates in Benzollösung ausgeführt und ergab:

Mol.-Gew. Ber. 103. Gef. 106.

Die wässrige Lösung des Nitroacetons ist deutlich sauer und kann mit einem Mol.-Gew. Natron scharf auf den neutralen Punkt titirt werden. Diesem Anzeichen entsprechend, ist es in wässriger Lösung eine echte Säure. Die von Herrn F. Hofmann freundlichst ausgeführte Leitfähigkeitsbestimmung ergab:

$t = 25^{\circ}$   $\mu_{\infty} = 358$ .

$v$	$\mu$	100 m	100 k	K = 100 k
32	6.42	1.794	0.001025	Mittelwerth 0.001026
64	9.08	2.5357	0.001002	
128	12.80	3.5754	0.001035	
256	18.01	5.030	0.001043	

Nitroaceton ist also reichlich halb so stark wie Essigsäure, während Nitroacetophenon an Stärke die Benzoesäure übertrifft<sup>1)</sup>. Beide Körper sind in wässrigen Lösungen sicher Isonitrokörper,  $CH_3 \cdot CO \cdot CH : NO \cdot OH$  bezw.  $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH : NO \cdot OH$ .

<sup>1)</sup> Hantzsch und Veit, diese Berichte 32, 623.

Das Ammoniumsalz,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} : \text{NO} \cdot \text{ONH}_4$ , giebt leicht Ammoniak ab, eine Eigenschaft, welche auch das Ammoniumsalz des Nitroacetophenons, obgleich in geringerem Maasse, besitzt; es lässt sich aber doch analysenrein erhalten.

$\text{C}_3\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_3$ . Ber. N 23.33. Gef. N 23.00.

Wegen der Eigenschaft, leicht Ammoniak abzugeben, wurde die Stickstoffbestimmung des Salzes im offenen Rohre vorgenommen.

Im Gegensatze zur Zersetzlichkeit des unreinen, nicht erstarrenden Productes erweist sich das reine Nitroaceton als ein recht beständiger Körper, der bei  $100^\circ$  unter gewöhnlichem Drucke sogar partiell unzersetzt sublimirt und von Natronlauge erst nach längerem Erwärmen zersetzt wird. Beim Versuche, es zu destilliren, tritt allerdings völlige Zersetzung ein.

Entsprechend den früheren Beobachtungen bildet auch das reine Nitroaceton kein Oxim und reagirt auch nicht mit  $\alpha$ -Benzylhydroxylamin. Dagegen giebt es mit Phenylhydrazin glatt ein öliges Hydrazon. Dasselbe erstarrte auch nach längerem Stehen im Exsiccator nicht, erwies sich aber durch die Analyse als reines Nitroaceton-Phenylhydrazon,  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{N}_2\text{H} \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NO}_2$ .

$\text{C}_9\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}_2$ . Ber. N 21.24. Gef. N 21.33.

Dass die Substanz  $\text{C}_3\text{H}_5\text{NO}_3$  wirklich echtes Nitroaceton  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NO}_2$  oder vielmehr Isonitroaceton,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} : \text{NO} \cdot \text{OH}$ , nicht aber das isomere Nitrit des Acetylcarbinols,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{NO}$ , ist, folgt aus ihrer Reducirbarkeit zu Amidoaceton,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2$ .

Zur Gewinnung des Amines wurde reines Nitroaceton genau so reducirt, wie Gabriel und Pinkus<sup>1)</sup> Isonitrosoaceton in Amidoaceton übergeführt haben. Gleichzeitig wurde ein Parallelversuch mit Isonitrosoaceton vorgenommen. Aus beiden Körpern wurde das von obigen Autoren nach diesem Verfahren zuerst dargestellte Amidoacetonchlorhydrat, wie auch das Platindoppelsalz mit allen von ihnen angegebenen Merkmalen, Schmelzpunkt, Krystallform, energischem Reducationsvermögen etc. gewonnen.

Nach den obigen Mittheilungen habe ich die vorliegende Substanz unzweifelhaft als Nitroaceton charakterisirt, wobei es natürlich nicht ausgeschlossen, sondern sogar wegen der sauren Reaction, directen Salzbildung, Leitfähigkeit etc. wahrscheinlich ist, dass dieselbe wenigstens in wässriger Lösung Isonitroaceton  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} : \text{NO} \cdot \text{OH}$  sein dürfte.

Wie erinnerlich sein wird, haben die HH. L. Henry und de Battice<sup>2)</sup> eine durch Oxydation von Nitroisopropylalkohol in sehr

<sup>1)</sup> Diese Berichte 26, 2200.

<sup>2)</sup> Chem. Centralblatt 1899 I, 1020.

geringen Mengen erhaltene Substanz von ganz anderen Eigenschaften (flüssig, unlöslich in Wasser, von scharfem Geruch, unzersetzt siedend etc.) als Nitroaceton beschrieben.

Ich bedauere die Vergeblichkeit meiner wiederholten Bemühungen, diesen Körper zu erhalten <sup>1)</sup>, und die sich hieraus ergebende Unmöglichkeit, denselben mit dem von mir dargestellten unzweifelhaften Nitroaceton vergleichen zu können, um so mehr, als eine neuerdings erschienene Publication obiger Autoren <sup>2)</sup> auf Grund des Analysenbefundes, der Dampfdichtebestimmung und des chemischen Verhaltens daran festhält, dass der von ihnen dargestellte und beschriebene Körper ebenfalls Nitroaceton sei. Die Isomerie dieser beiden Nitroacetone wäre aber höchst merkwürdig und ohne alle Analogie. Denn wenn man auch daran denken könnte, den Henry'schen Körper als echtes Nitroaceton, und meine Substanz als Isonitroaceton aufzufassen, so steht dieser Erklärung doch die Thatsache entgegen, dass nach den Arbeiten Hantzsch's und seiner Schüler echte Nitrokörper und Isonitrokörper ähnlich wie Ketone und Enole in den innigsten Beziehungen zu einander stehen und äusserst leicht in einander übergehen. Wäre also der Henry'sche Körper echtes Nitroaceton, so sollte dessen Natriumsalz durch Säure mein festes Isonitroaceton liefern, während umgekehrt der von mir dargestellte Körper beim Erhitzen in den unzersetzt siedenden Henry'schen übergehen sollte. Ähnliches gilt für die andere Möglichkeit, wonach die eine Substanz das echte Nitroaceton, die andere aber ein isomeres Enol, etwa von der Formel  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{OH}) : \text{CH} \cdot \text{NO}_2$ , wäre. Eine dritte genügende Erklärung dieser Isomerie erscheint kaum möglich. Es ist somit bei dem Interesse, den dieser ohne Analogie dastehende Isomeriefall darbietet, zu erwarten, dass die HHrn. L. Henry und de Battice ihr Nitroaceton noch weiter, namentlich chemisch charakterisiren, um die Auffassung ihres Körpers als Nitroaceton zu begründen <sup>3)</sup>.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 32, 606.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 32, 865.

<sup>3)</sup> Anm. von A. Hantzsch. Den Salzen der Nitroparaffine wird von Hrn. Henry noch immer die Formel  $\text{R} \cdot \text{CHNa} \cdot \text{NO}_2$  (Recueil des travaux chimiques des Pays-bas, Tom. XVIII, Serie 2, T. 3, pag. 264) ertheilt; ich bin deshalb genöthigt, darauf aufmerksam zu machen, dass nach Entdeckung der Isonitrokörper  $\text{R} \cdot \text{CH} : \text{NO} \cdot \text{OH}$  die betreffenden Salze einwandfrei als Isonitrosalze  $\text{R} \cdot \text{CH} : \text{NO} \cdot \text{ONa}$  erwiesen worden sind, sodass die Kratzung der obigen, alten, unrichtigen Formel durch die letztere wohl erwartet werden darf.