

Reaktion zwischen Acetylnitrat und Acetylchlorid.

22 g Acetylchlorid und 30 g Acetylnitrat (dargestellt nach der Vorschrift von Pictet und Khotinsky¹⁾) werden in einem mit Kühler versehenen Kolben zunächst unter Eiskühlung zusammengebracht. Allmählich läßt man die Temperatur steigen, worauf die Reaktion lebhafter wird und sich auch in diesem Falle unter Entwicklung eines braungrün gefärbten Gases abspielt. Das letztere besteht wieder aus Chlor und Stickoxyden, wie sich deutlich nachweisen läßt.

Wenn die Gasentwicklung nachläßt, wird das Reaktionsgemisch auf dem Wasserbade erwärmt, worauf sie wieder lebhafter wird. Am Ende der Reaktion wird die Flüssigkeit völlig farblos und besteht aus nahezu reinem Essigsäureanhydrid, dessen Menge 27 g beträgt. Die Theorie verlangt 28.9 g, so daß die Ausbeute 93 % beträgt.

Die Berechnung läßt sich folgendermaßen durchführen. Nach der im theoretischen Teile aufgestellten Gleichung: $2 \text{CH}_3\text{CO.O.NO}_2 + 6 \text{CH}_3\text{CO.Cl} = 4 (\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O} + 2 \text{NOCl} + 2 \text{Cl}_2$ entstehen aus 22 g Acetylchlorid 19.06 g Essigsäureanhydrid, hierbei werden 9.8 g Acetylnitrat verbraucht, so daß — da ursprünglich 30 g angewendet worden sind — noch 20.2 g vorhanden sind. Diese liefern beim Erhitzen Stickstoffpentoxyd resp. dessen Zerfallsprodukte, sowie weitere 9.8 g Essigsäureanhydrid, dessen Gesamtausbeute sich demnach zu $19.06 + 9.8 = 28.86 \text{ g}$ berechnet.

461. Johannes Thiele:

Notiz über die Konstitution der aliphatischen Diazoverbindungen und der Stickstoffwasserstoffsäure.

(Eingegangen am 3. November 1911.)

Zu meiner Mitteilung über diesen Gegenstand²⁾ macht Hr. Angelo Angeli mich darauf aufmerksam, daß er schon 1907³⁾ für eine Diazoverbindung des Indols neben der Ringformel der aliphatischen Diazoverbindungen eine Formel vorgeschlagen hat, welche die Gruppe C:N:N enthält. Ebenso hat er im Mai dieses Jahres⁴⁾ in einer Fußnote ausgesprochen, daß dem Diazomethan und der Stickstoffwasserstoffsäure die Formeln N:N:CH_3 und N:N:NH zugesprochen werden könnten. Diese Fußnote ist im Referate im Chem. Zentralbl. (1911, II, 260) nicht wiedergegeben worden.

¹⁾ loc. cit. ²⁾ B. 44, 2522 [1911].

³⁾ R. A. L. 16, II, 790.

⁴⁾ R. A. L. 20, I, 626.