Ueber die Einwirkung des Chlors auf die Isonitrosoketone;

von *L. Claisen* und *O. Manasse*.

(Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der königl. Akademie
der Wissenschaften zu München.)

Wie in früheren Abhandlungen¹⁾ gezeigt wurde, kann die Umwandlung der Ketone in Isonitrosoketone auf zweierlei Weise bewirkt werden: entweder durch Behandlung mit Amylnitrit und Natriumäthylat, wobei die Natriumsalze der Isonitrosoketone gebildet werden, oder durch Einwirkung von Amylnitrit bei Gegenwart von etwas Salzsäure. Von der Natur des Ketons hängt es ab, welches Verfahren vorzuziehen ist; für das *Acetophenon*, das *Mesityloxyd* und den *Campher* hat sich die erstere Art der Nitrosirung als die vortheilhaftere erwiesen; die Isonitrosoderivate des *Acetons*, des *Diäthylketons* und des *Benzalacetons* dagegen konnten in befriedigender Ausbeute nur nach dem zweiten Verfahren gewonnen werden. Bei letzterem genügt, wie dies schon früher²⁾ mitgetheilt wurde, eine kleine Menge Salzsäure, um die Reaction einzuleiten und bis zum Ende durchzuführen; die Umsetzung verläuft offenbar so, dass zunächst Amylalkohol und Nitrosylchlorid gebildet wird, welches letzteres dann unter Regenerirung von Salzsäure die Nitrosirung des Ketons bewirkt:

Durch die zurückgebildete Salzsäure wird eine neue Menge von Amylnitrit in Nitrosylchlorid verwandelt und so fort, bis alles Nitrit verbraucht ist.

Ueberschüssige Salzsäure anzuwenden ist nicht nur zwecklos, sondern sogar schädlich, indem dieselbe durch die salpetrige

¹⁾ L. Claisen, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **20**, 252 u. 656;
L. Claisen u. O. Manasse, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **20**,
2194; **22**, 526 u. 530.

²⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **22**, 527.

Säure zu Chlor oxydirt wird und so die Bildung von *gechlorten Isonitrosoketonen* veranlasst. Einen solchen abweichenden Verlauf der Reaction haben wir beim *Acetophenon* beobachtet, als wir eine Mischung desselben mit Amylnitrit (in äquimolekularem Verhältniss) mit der gleichen Gewichtsmenge von rauchender Salzsäure einige Zeit unter Eiskühlung stehen liessen. Die Mischung färbte sich braunroth und es fand ein langsames Aufsteigen von Gasbläschen statt. Nach halbstündiger Einwirkung wurde die Flüssigkeit mit niedrigsiedendem Ligroin versetzt, gut damit durchgeschüttelt und noch weitere 12 Stunden in Eiswasser stehen gelassen. Alsdann hatte sich (in allerdings nur mässiger Menge) eine krystallinische Verbindung abgeschieden, welche abgesaugt und aus wenig heissem Benzol umkrystallisirt wurde. Die Analyse der so gereinigten und dann bei $131-132^{\circ}$ schmelzenden Substanz ergab Zahlen, welche der Zusammensetzung eines *Monochlor-Isonitrosoacetophenons* $C_8H_6ClO_2N$ entsprechen:

- I. 0,2251 g gaben 0,4278 CO_2 und 0,0744 H_2O .
 II. 0,117 g „ 0,0915 AgCl.
 III. 0,1314 g „ 0,1027 AgCl.

	Berechnet für $C_8H_6ClO_2N$	Gefunden	
		I.	II.
C	52,32	51,84	—
H	3,27	3,67	—
Cl	19,34	19,34	19,33
N	7,63	—	—

Die Verbindung ist schwer löslich in Ligroin, ziemlich leicht löslich dagegen in heissem Benzol, aus welchem sie sich beim Erkalten in perlmutterglänzenden Blättchen abscheidet. Im Gegensatz zum Isonitrosoacetophenon wird sie von Natronlauge erst in der Wärme gelöst und zwar unter Zersetzung und Bildung von Natriumbenzoat. Bei andauerndem Schütteln mit wässrigem kohlensaurem Natron zergeht sie zu öligen Tropfen, die auch durch längeres Erwärmen nur schwierig in Lösung zu bringen sind. Amylnitrit, welches Isonitroso-

acetophenon so leicht zersetzt, wirkt selbst in der Wärme kaum auf dieses Chlorderivat ein; durch Zufügen von Ligröin kann man es aus der Mischung wieder unverändert ausfällen.

Viel bequemer und reichlicher als nach dem angegebenen Verfahren kann die Substanz durch Chloriren von fertig gebildetem Isonitrosoacetophenon erhalten werden, was insofern wichtig ist, als daraus mit Sicherheit hervorgeht, dass der Körper in der That ein Monochlorsubstitutionsproduct des Isonitrosoacetophenons und nicht etwa ein Salzsäureadditionsproduct $C_8H_8ClO_2N$ darstellt, das sich ja unter den geschilderten Verhältnissen leicht hätte bilden können. Beide Körper weichen nämlich in der Zusammensetzung so wenig von einander ab, dass die Analysen allein keine sichere Entscheidung bezüglich der Formel gestatten.

	Berechnet für $C_8H_8O_2NCl$	Berechnet für $C_8H_9O_2NCl$
C	52,32	51,75
H	3,27	4,31
Cl	19,34	19,14
N	7,63	7,55

Zur Darstellung des Chlorproductes auf diesem letzteren Wege wird in eine Chloroformlösung des Isonitrosoacetophenons so lange Chlorgas eingeleitet, bis die Abscheidung von Krystallen beginnt, welche man durch Zufügen von Ligröin vervollständigt. Durch Umkrystallisiren aus heissem Benzol wurde auch hier die Verbindung in perlmutterglänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 132° erhalten. Die Ausbeute betrug circa 70 pC. vom Gewicht des angewandten Isonitrosoketons.

Bezüglich der Constitution des Körpers hatte man die Wahl zwischen den Formeln:

- 1) $C_6H_4Cl-CO-CH=NOH$
- 2) $C_6H_5-CO-CCl=NOH$
- 3) $C_6H_5-CO-CH=N-O-Cl.$

Die erste derselben kommt in Wegfall, weil die Verbindung bei der Zersetzung mit Alkalien nicht Chlorbenzoë-

säure, sondern Benzoësäure liefert. Zwischen den beiden anderen Formeln konnte leicht durch die folgende Beobachtung entschieden werden. Es zeigte sich, dass *Isonitrosoacetone* sich gegen Chlor ganz ebenso verhält wie das Acetophenonderivat. Als wir in eine Lösung von *Isonitrosoacetone* in der fünffachen Gewichtsmenge Chloroform solange Chlorgas einleiteten, bis die Gewichtszunahme der Bildung eines Monochlorderivats entsprach, schied sich nach einigem Stehen eine krystallinisch-körnige Masse ab, welche abgesaugt, mit Ligroin gewaschen und aus Benzol umkrystallisirt wurde. So gereinigt, schmolz die Substanz bei 109° und erwies sich als völlig identisch mit einer Verbindung, welche zuerst von Glutz³⁾ und Barbaglia⁴⁾ durch Einwirkung von Salpetersäure auf Chloracetone dargestellt worden ist; später wurde sie von Sandmeyer⁵⁾ durch successive Behandlung des Acetons mit salpetriger Säure und Salzsäure erhalten. Nach der ersteren Bildungsweise (aus Chloracetone) kann der Körper wohl nur als ein gechlortes *Isonitrosoacetone* von folgender Formel $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CO-CCl=NOH}$ betrachtet werden, womit auch die von Sandmeyer bewirkte Ueberführung in Brenztraubensäure in gutem Einklange steht. Da nun, wie gezeigt wurde, das Chlornitrosoacetophenon unter genau denselben Bedingungen erhalten werden kann wie das Chlornitrosoacetone, wird man seine Constitution auch durch die entsprechende Formel

ausdrücken müssen.

³⁾ Zeitschrift für Chemie 1870, 529.

⁴⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **6**, 321.

⁵⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **20**, 639.