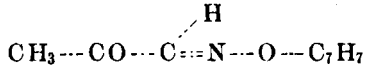


## 163. M. Ceresole: Ueber Aether der Isonitrosoacetone.

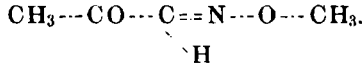
(Eingegangen am 29. März.)

Nachdem vor kurzer Zeit<sup>1)</sup> Hr. Prof. Victor Meyer und ich durch Einwirkung von Benzylchlorid auf die Natriumverbindung des Isonitrosoacetons die Verbindung



dargestellt, erschien es von Interesse, einige Repräsentanten dieser Klasse von Aethern kennen zu lernen. In Folgendem soll das Resultat der diesbezüglichen Versuche mitgetheilt werden.

Methyläther des Isonitrosoacetons,



Zur Darstellung dieses Körpers wird 1 Molekül Isonitrosoaceton in eine Auflösung von 1 Atom Natrium im 10fachen Gewicht absoluten Alkohols gebracht und mit überschüssigem Jodmethyl am Rückflusskühler gekocht. Sobald die Reaktion neutral geworden, was nach 4—5 Minuten der Fall ist (längeres Erhitzen ist schädlich), destillirt man aus dem dunkelbraun gefärbten Reaktionsprodukt etwas mehr als die Hälfte des Alkohols ab, treibt sodann den entstandenen Aether des Isonitrosoacetons sammt dem noch nicht abdestillirten Alkohol mittels Wasserdampf über, schüttelt das wässerige Destillat mit Aether aus, trocknet den Auszug mit geglühtem Natriumsulfat und fraktionirt.

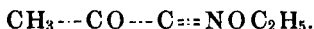
Man erhält auf diese Weise eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von äusserst süßem Geschmack und eigenthümlich süßlichem Geruch, welche beim Abkühlen auf  $-15^{\circ}$  nicht erstarrt und unter minimaler Zersetzung bei  $115-116^{\circ}$  (uncorr.) siedet. Das specifische Gewicht des neuen Körpers nähert sich so sehr demjenigen des Wassers, dass derselbe je nach der herrschenden Zimmertemperatur bald auf dem Wasser schwimmt, bald darin untersinkt. Er mischt sich mit Alkohol in allen Verhältnissen, auch in concentrirter Schwefelsäure löst er sich farblos. In anderen Säuren sowie in Alkalien unlöslich, löst er sich in Wasser in geringer Menge und wird auf Zusatz eines Alkalis aus dieser Lösung als Emulsion ausgeschieden.

In wässriger Lösung mit sehr wenig Eisenchlorid versetzt, giebt er in der Kälte keine Reaktion, beim Aufkochen aber erscheint eine intensiv braunrothe Färbung, die auf Zusatz von Reduktionsmitteln verschwindet, durch Salpetersäure aber wieder hervorgerufen werden

<sup>1)</sup> Diese Berichte XV, 3071.

kann. Rauchende Jodwasserstoffsäure reagirt sehr lebhaft und unter Jodabscheidung auf den Methyläther des Isonitrosoacetons. Mit Silbernitrat und wenig Ammoniak giebt derselbe weder in wässriger noch in alkoholischer Lösung einen Niederschlag.

Aethyläther des Isonitrosoacetons,



H

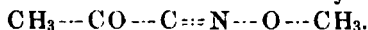
Dieser Körper wird auf ganz entsprechende Weise wie der Methyläther erhalten. Ausser seinem bei 130° liegenden Siedepunkte und dem Umstand, dass er leichter ist als Wasser, zeigt er in seinen Eigenschaften völlige Uebereinstimmung mit dem Methyläther des Isonitrosoacetons.

Die Analyse lieferte folgende Zahlen:

	Berechnet	Gefunden
C	52.17	51.72 pCt.
H	7.82	7.81 >
N	12.17	12.61 >

Beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 160—180° wurden unter anderen Produkten reichliche Mengen von Chloräthyl und Chlorammonium gebildet.

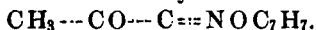
Methyläther des Isonitrosomethylacetons,



CH<sub>3</sub>

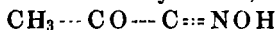
Wird auf gleiche Weise erhalten wie die beiden eben beschriebenen Verbindungen, denen er übrigens in allen Stücken gleicht. Ist leichter als Wasser und siedet bei 125° (uncorr.)

Benzyläther des Benzylisonitrosoacetons,



C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>

Diese Verbindung wird erhalten durch Erhitzen am Rückflusskühler von 1 Molekül Isonitrosobenzylacetone,



C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>

mit 1 Molekül Natriumalkoholat und etwas weniger als 1 Molekül Benzylchlorid in alkoholischer Lösung. Die Reaktion ist beendet, sobald Wasser aus einer Probe ein chlorfreies Oel ausscheidet. Ist dieser Punkt erreicht, so wird der Alkohol verjagt, der entstandene Benzyläther mit Wasserdampf übergetrieben, das wässrige Destillat mit Aether ausgeschüttelt und der ätherische Auszug entwässert. Nach

dem Abdunsten des Aethers hinterbleibt der Benzyläther des Benzylisonitrosoacetons,  $\text{CH}_3\text{---CO---C}::\text{NO C}_7\text{H}_7$ .



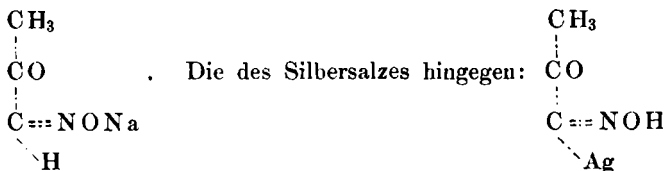
Diese Verbindung bildet ein hellgelb gefärbtes, dickes Oel von schwachem, angenehmem Geruch, welches bei  $-15^\circ$  sehr zähflüssig wird ohne jedoch zu erstarren und nur unter völliger Zersetzung siedet <sup>1)</sup>.

Obwohl die Verbindung sonach nicht gereinigt werden kann, erwies sich doch das über Schwefelsäure getrocknete Produkt bei der Analyse sogleich als genügend rein:

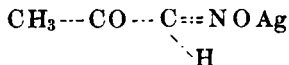
	Berechnet für	Gefunden
$\text{CH}_3\text{---CO---C}(\text{C}_7\text{H}_7)\text{---N---O---C}_7\text{H}_7$		
N	5.24	5.20 pCt.

Bei diesem Anlasse seien mir noch einige Bemerkungen über die Salzbildung der Isonitrosoketone gestattet:

Isonitrosoacetone lösen sich bekanntlich in Alkalien, indem das Alkalimetall die Stelle des Hydroxylwasserstoffs in der  $\text{---N---OH}$ -Gruppe einnimmt. Hingegen hat C. Schramm vor kurzem betreffs des von Treadwell und Steiger dargestellten und analysirten Nitrosoacetonsilbers,  $\text{CH}_3\text{---CO---CNOHAg}$ , die Ansicht ausgesprochen, dass in demselben das Silberatom, gleich wie in den Silbersalzen, welche von den Malonylharnstoffen abstammen, an Kohlenstoff gebunden sei. Nach dieser Anschauung wäre die Constitution eines Alkalisalzes des Isonitrosoacetons folgende:



Diese Ansicht stützt sich darauf, dass es bis jetzt nicht gelungen war, Silbersalze der homologen Isonitrosoacetone zu erhalten. Es ist nämlich klar, dass wenn Isonitrosoacetonsilber die Formel

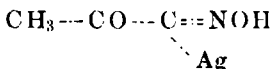


besitzen würde, kein Grund vorhanden wäre, warum die homologen Isonitrosoacetone ihrerseits nicht analoge Silbersalze liefern sollten,

<sup>1)</sup> Der Benzyläther des Isonitrosoacetons siedet, wie ich nachträglich mittheilen möchte, bei  $244^\circ$  (uncorr.).

welchen dann die Constitution  $\text{CH}_3\text{---CO---C}::\text{NO Ag}$  zukäme

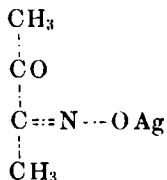
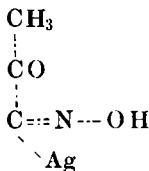
Nimmt man hingegen für Isonitrosoacetonsilber die Formel



an, so erscheint die Nichtexistenz von analogen Silbersalzen der homologen Isonitrosoacetone nicht nur erklärlich, sondern nothwendig. — Ich habe nun gefunden, dass sich Silbersalze der homologen Ketone, die allerdings einen verschiedenen Charakter gegenüber dem ersten Gliede zeigen, folgendermassen erhalten lassen:

Man löst unter schwachem Erwärmen einen Ueberschuss des betreffenden Isonitrosoacetons in nicht zu concentrirter Kalilauge, lässt erkalten und filtrirt dann von wieder ausgeschiedenem, überschüssig zugesetztem Isonitrosoaceton. Im Filtrat befindet sich nunmehr der Rest derselben theils frei, theils als Kaliumsalz, und auf Zusatz von Silbernitrat wird das Silbersalz als gelber, flockiger Niederschlag gefällt, der sich in Alkohol ziemlich reichlich löst, wobei nach wenigen Augenblicken eine Zersetzung stattfindet. Ebenso ist der Niederschlag in Ammoniak löslich, auch in reinem Wasser löst er sich, wenn auch schwieriger, auf. Diese Silbersalze, von denen ich diejenigen des Methyl-, Isopropyl- und des Benzylisonitrosoacetons dargestellt habe, sind unbeständiger Natur und konnten nicht analysirt werden. Sie kennzeichnen sich aber als Silbersalze der Isonitrosoacetone dadurch, dass sie beim Verreiben mit Jodmethyl den charakteristischen Geruch der Methyläther der Isonitrosoacetone lieferten.

Der Umstand, dass das erste Nitrosoketon ein so beständiges, äusserst leicht rein zu erhaltendes Silbersalz giebt, die Homologen aber nur schwierig Silbersalze liefern, die unbeständig und nicht analysirbar sind, stimmt wohl mit der Annahme einer verschiedenen Constitution derselben überein, welche in folgenden Formeln ihren Ausdruck findet.



Dass beide Kategorien von Salzen mit Jodmethyl die gleichen Aether liefern, ist freilich zu erwarten, und findet sein Analogon in der Peligot'schen Bildungsweise der Metabrombenzoesäure aus Brom und benzoësaurem Silber.

Zürich, Laboratorium des Prof. V. Meyer.