

## 1. Heinrich Rheinboldt und Otto Schmitz-Dumont: Nitrosylchlorid und Ketone.

„Aus d. Chem. Inst. d. Universität Bonn.  
Eingegangen am 29. November 19.

Unter obigem Titel veröffentlichten vor kurzem E. V. Lynn und Frank Andrew Lee<sup>1)</sup> eine Mitteilung, in der sie sich eingehend mit unserer Untersuchung<sup>2)</sup> über die „Nitrosochlorierung“ von Methylketonen durch Nitrosylchlorid befassen. Da sie aus Aceton mit unverdünnten Reagenzien im Gegensatz zu unseren Beobachtungen kein Chlor-isonitroso-aceton erhielten, glauben die Verfasser schließen zu dürfen, daß die Reaktion bei Abwesenheit von Verdünnungsmitteln (Äther, Tetrachlorkohlenstoff) einen anderen Verlauf nimmt (Isonitroso-aceton und Phoron, sowie dessen Nitroschloride)<sup>3)</sup>. Diese Annahme ist irrig und kann nicht unwidersprochen bleiben.

In unserer Mitteilung<sup>4)</sup> haben wir bereits erwähnt, daß beim Eintragen von Aceton in flüssiges Nitrosylchlorid ebenfalls Chlor-isonitroso-aceton entsteht. Wir können diese Beobachtung durch einen weiteren Versuch mit Pinakolin bestätigen.

Werden zu 20 g flüssigen Nitrosylchlorids bei 10° 6 g Pinakolin zugegeben, so ist zunächst keine Reaktion bemerkbar. Entfernt man die Kühlung, so setzt alsbald unter Entwicklung von Chlorwasserstoff und Stickoxyd eine lebhafte Reaktion ein. Nach Verdampfen des Nitrosylchlorids hinterblieb ein gelbliches Öl, das sich infolge der Reaktionswärme stark erhitzt hatte. Beim Abkühlen auf Raum-Temperatur erstarrte das Reaktionsprodukt vollkommen und lieferte nach dem Auswaschen mit gekühltem Tetrachlorkohlenstoff 21 g reinen Chlor-isonitroso-pinakolins vom Schmp. 13,3° bis 13,4°.

Nach diesen Versuchen ist die Annahme der amerikanischen Forscher, daß der Reaktionsverlauf durch Verdünnungsmittel beeinflusst wird, nicht zutreffend. Die abweichenden Ergebnisse der Verfasser sind vielmehr, wie aus ihren Versuchsangaben klar hervorgeht, darauf zurückzuführen, daß sie etwa molare Mengen Keton und Nitrosylchlorid zur Reaktion brachten, während der von uns ermittelte Reaktionsverlauf einen erheblichen Überschuß an Nitrosylchlorid erfordert (theoretisch 3 Mol. Nitrosylchlorid auf 1 Mol. Keton). Es ist einleuchtend, daß unter den von den Verfassern gewählten Versuchsbedingungen die Reaktion bei der ersten Stufe der Umsetzung, der Isonitrosoverbindung stehen bleibt, die, wie wir mitgeteilt haben<sup>5)</sup>, mit zwei weiteren Molekülen Nitrosylchlorid die Chlor-isonitrosoverbindung liefert.

Die Verfasser untersuchten ferner die Reaktion von Nitrosylchlorid mit Methyl-äthylketon und Di-*n*-propylketon, wobei sie ebenfalls keine „Nitrosochlorierung“ beobachten konnten. Daß Ketone mit der Carbonylgruppe benachbarten, reaktionsfähigen Methylengruppen keine Chlor-isonitrosoverbindungen liefern, war uns wohl bekannt<sup>6)</sup>; bei ihnen überwiegt die Reaktionsfähigkeit der Methylengruppe die der Methylgruppe so sehr,

<sup>1)</sup> Journ. Amer. pharmac. Assoc. **16**, 309 (1927); C. **1927**, II 680.

<sup>2)</sup> A. **444**, 113 (1925); C. **1925**, II 1870.

<sup>3)</sup> Isonitroso-aceton ist die erste Reaktionsstufe der „Nitrosochlorierung“, vergl. a. a. O., S. 114, 133, 134, 135. Phoron entsteht auch bei unserer Versuchsanordnung als Nebenprodukt durch den bei der ersten Reaktionsphase freigewordenen Chlorwasserstoff. <sup>4)</sup> a. a. O., S. 117. <sup>5)</sup> a. a. O., S. 135.

<sup>6)</sup> a. a. O. S. 120, Anm. 1. (Methyl-äthylketon), sowie unser Versuch mit Phenyl-aceton, der  $\alpha$ -Isonitroso-phenylacetone lieferte, a. a. O., S. 129.

daß  $\alpha$ -Isonitroso-ketone entstehen. Deshalb hielten wir auch die Angabe der Verfasser, aus Methyl-äthyl-keton und Nitrosylchlorid ein Isonitroso-methyl-äthyl keton der Formel  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{OH}$  erhalten zu haben, für unzutreffend; es war vielmehr die Bildung von Diacetyl-monoxim zu erwarten, was wir durch einen Versuch bestätigt haben.

In frisch destilliertes Methyl-äthyl-keton wurde, entsprechend den Angaben der Verfasser, bei  $-15^\circ$  langsam so lange gasförmiges Nitrosylchlorid eingeleitet, bis eine gelbe Färbung bestehen blieb. Nach Abdestillieren überschüssigen Ketons im Vakuum hinterblieb ein von einem gelben, stechend riechenden Öle durchsetzter Krystallbrei, der sorgfältig auf Ton abgepreßt und getrocknet wurde. Nach 2-maligem Umkrystallisieren aus Tetrachlorkohlenstoff schmolz das Reaktionsprodukt bei  $74-75^\circ$ . Durch Wasserdampf-Destillation gereinigt<sup>7)</sup>, zeigte das aus Äther krystallisierte, rein weiße Produkt den scharfen Schmp.  $76^\circ$  und gab mit einem ebenso gereinigten Vergleichspräparat von Diacetyl-monoxim nicht die geringste Schmelzpunkts-Erniedrigung.

Umsetzungen von Nitrosylchlorid mit derartigen Ketonen bieten aber nichts Neues; für uns kam es vielmehr umgekehrt darauf an, solche Ketone aufzufinden, die der eigentlichen „Nitrosochlorierung“ unterliegen<sup>8)</sup>.

## 2. Josef Pirsch: Über Allen-tetracarbonsäure (II. Mitteil.).

[Aus d. Pharmazeut.-chem. Universitäts-Laborat. in Wien.]

(Eingegangen am 14. Oktober 1927.)

In der vor kurzer Zeit unter gleichem Titel erschienenen Abhandlung<sup>1)</sup> war auch von dem eigenartigen Reaktionsverlauf bei der Einwirkung von 1 Mol. Kaliumäthylat auf den  $\gamma$ -Brom- $\alpha, \gamma$ -dicarboxy-glutaconsäure-ester berichtet worden. Das Eigenartige dieser Umsetzung, die sich als gleichzeitiger Reduktions- und Oxydations-Vorgang erwies, sowie die Hoffnung, hierbei einen besseren Weg zur Gewinnung von Allen-tetracarbonsäure-ester zu finden, veranlaßte mich, den Brom-ester auch mit anderen Halogenwasserstoff abspaltenden Agenzien zu behandeln.

Für die Bereitung und Isolierung der  $\gamma$ -Brom- $\alpha, \gamma$ -dicarboxy-glutaconsäure-ester dienten die Angaben von Guthzeit und Hartmann<sup>2)</sup>. Von den einzelnen Umsetzungen dieser Art verdienen jene mit Kaliumacetat wie mit Pyridin besonderes Interesse. Doch sollen zuerst die Reaktionen Erwähnung finden, welche zum Reaktionsverlauf mit Kaliumäthylat weitgehendste Analogie zeigen.

In dieser Hinsicht steht die Einwirkung von Natriumhydrocarbonat auf den Brom-ester bei gewöhnlicher Temperatur dem Kaliumäthylat-Versuch am nächsten. Auch hier konnte nämlich als einziges Reaktionsprodukt das Natriumsalz des Dicarboxy-glutaconsäure-esters gewonnen werden. Nur ist der Reaktionsverlauf ein so träger, daß nach 26 Monaten erst 15% an Bromnatrium gebildet waren. Da das molare Mengenverhältnis Bromnatrium : Na-Dicarboxy-glutaconsäure-ester wie beim Kaliumäthylat-Versuch 1 : 1 betrug, so scheint die Reaktion ganz analog wie dort zu verlaufen (Reaktionsschema B, l. c., S. 1622).

Ebenso führt die Einwirkung von Natriumcarbonat auf den Brom-ester beim Kochen in absolut-alkoholischer Lösung zur Bildung von Na-Dicarboxy-glutaconsäure-ester. Der Reaktionsverlauf bei dieser, bei höherer

7) O. Diels und Milan Farkas, B. **43**, 1959 [1910].

8) Mit den theoretischen Anschauungen der Verfasser werden wir uns an anderer Stelle befassen.

1) Faltis und Pirsch, B. **60**, 1621 [1927].

2) Journ. prakt. Chem. [2] **81**, 350 [1910].