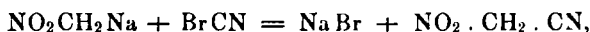


454. Roland Scholl: Versuche zur Synthese des Nitroacetonitrils.

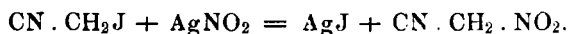
(Eingegangen am 15. October.)

Diese Versuche wurden zu einer Zeit begonnen, als die Nitroacetonitrilformel für die Knallsäure noch nicht allgemein bei Seite gelegt war, als sie noch ein Inventarstück jeden Lehrbuches der organischen Chemie bildete. Heute ist dieser Standpunkt überwunden, und die Meinungen schwanken wohl nur noch zwischen zwei Formeln für Knallsäure, nämlich der zuerst von Steiner¹⁾ vorgeschlagenen und experimentell begründeten Formel des Dioximidoäthylens $\text{HON} : \text{C} : \text{C} : \text{NOH}$ und der zuerst von mir empfohlenen²⁾, sodann von Nef³⁾ aufgenommenen Formel des Carbyloxims $\text{C} : \text{NOH}$. Wenn daher auch das besondere Interesse, welches man früher einer Synthese des wahren Nitroacetonitrils entgegenbringen musste, heute geschwunden ist, so glaube ich doch meine Versuche, welche erst neuerdings zu einem gewissen Abschlusse gebracht worden sind, mittheilen zu dürfen.

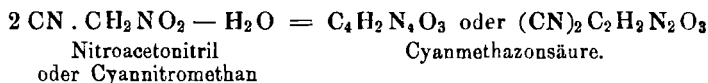
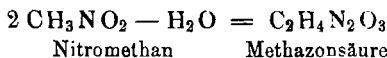
Zur Synthese des Nitroacetonitrils $\text{CH}_2\text{NO}_2 \cdot \text{CN}$ wurden zwei Wege ins Auge gefasst, einmal die Einwirkung von Bromcyan auf Natriumnitromethan:



sodann jene von Silbernitrit auf Jodacetonitril:



Beide Versuche haben nicht zum gewünschten Ziele, dem Nitroacetonitril selbst, geführt. Doch wurde, während bei der ersten Reaction entgegen der Erwartung Monobromnitromethan entstand, bei der zweiten unter anderem ein Körper $\text{C}_4\text{H}_2\text{N}_4\text{O}_3$ erhalten, welcher sich von 2 Mol. intermediär gebildeten Nitroacetonitrils unter Abspaltung einer Molekel Wasser vermuthlich in derselben Weise ableitet, wie die sogen. Methazonsäure⁴⁾ Lecco's vom Nitromethan:



Im Hinblick auf diese genetische Analogie mit der Methazonsäure habe ich der neuen Substanz den Namen Cyanmethazonsäure gegeben. Ihre Constitution ist ebenso dunkel, wie die der Methazonsäure selbst.

¹⁾ Diese Berichte 16, 1484 u. 2420.

²⁾ Diese Berichte 24, 573 u. 580.

³⁾ Ann. d. Chem. 280, 303.

⁴⁾ Diese Berichte 9, 705.

1. Einwirkung von Bromcyan auf Natriumnitromethan.

Wird das aus 10 g Nitromethan und 3.5 g Natrium erhaltene Natriumnitromethan in eine ätherische Lösung von 18 g Bromcyan eingetragen, so gesteht die Masse schon nach einigen Stunden zu einem chokoladenbraunen Brei. Nach 1 bis 2 Tagen wurde filtrirt, das Filtrat von Aether und überschüssigem Bromcyan auf dem Wasserbade befreit, und der Rückstand, ein in Wasser unlösliches Oel, zur Reinigung mit Wasserdämpfen übergetrieben. Das getrocknete Destillat siedet nach einmaligem Fractioniren bei $146-147^{\circ}$, dem Siedepunkte¹⁾ des Monobromnitromethans, zeigt auch denselben charakteristischen Geruch und liefert bei der nach Carius ausgeführten Brombestimmung:

Analyse: Ber. für $\text{CH}_2\text{NO}_2\text{Br}$.

Procente: Br 57.2.

Gef. » » 57.6.

Die Reaction verläuft somit theilweise im Sinne der Gleichung:



Der erwähnte feste braune, in Wasser mit dunkelrother Farbe lösliche Rückstand besteht wahrscheinlich aus azulmsaurem Salz und ähnlichen Producten, entstanden durch Einwirkung von Bromcyan auf das gebildete Cyannatrium. Andere Substanzen konnten nicht nachgewiesen werden.

Versuche, vom Dibromnitromethankalium mittels Bromcyans und vom Brompikrin mittels Cyankaliums zum wahren Dibromnitroacetonitril zu gelangen, waren gleichfalls von negativem Erfolge. In letzterem Falle entstand neben einem flüchtigen krystallisirenden Körper (wahrscheinlich Bromcyan) und einer gelben schmierigen Substanz, die wegen ihrer Zersetzlichkeit nicht weiter untersucht werden konnte, ein gelbes, explosives, in Wasser schwer lösliches Kaliumsalz, worüber später berichtet werden soll²⁾.

2. Einwirkung von Silbernitrit auf Jodacetonitril.

Jodacetonitril ist im Gegensatz zu einer Angabe Bauer's³⁾, dem seine Darstellung aus Chloracetonitril und Jodkalium nicht gelang, von Henry⁴⁾ durch Kochen dieser zwei Substanzen in alkoholischer Lösung erhalten worden. Zur Ergänzung der kurzen Angaben Henry's theile ich das von mir ausgearbeitete Verfahren mit. 112 g Chlor-

¹⁾ Scholl, diese Berichte 29, 1824.

²⁾ Dieses Salz hat sich unterdessen nach Versuchen, welche ich in Gemeinschaft mit Herrn Brenneisen ausgeführt habe, als Dinitromethankalium erwiesen.

³⁾ Ann. d. Chem. 225, 167.

⁴⁾ Bull. Soc. Chim. 47, 400.

acetonitril ¹⁾ werden mit 300 g feingepulvertem Jodkalium und 300 g Methylalkohol drei Stunden auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erhitzt. Nachdem dann der Alkohol auf dem Wasserbad zum grössten Theil übergetrieben, wird das durch Jod dunkelbraun gefärbte Rohöl von dem Kaliumsalz und noch vorhandenem Methylalkohol durch Wasserzusatz getrennt und nach dem Trocknen mit Chlorcalcium durch fractionirte Destillation im Vacuum gereinigt. Hierbei geht es unter Zurücklassung eines nur geringen Rückstandes bei 76—77° (uncorr., Bar. 12 mm, Temp. des Bades 102—105°) völlig unzersetzt über. Geringe Mengen Jod können ihm durch Schütteln mit ganz verdünntem Natron entzogen werden. Eine Jodbestimmung nach Carius ergab die Reinheit des so erhaltenen Productes:

Analyse: Ber. für $\text{CH}_2\text{J} \cdot \text{CN}$.

Procente: J 76.05.

Gef. » » 76.50.

Das Jodacetonitril ist ein farbloses, schweres, mit Wasserdämpfen flüchtiges Oel, welches die Augen heftig zu Thränen reizt und auf der Haut scharfes Brennen verursacht. Bei einem Drucke von 720 mm siedet es unter theilweiser Zersetzung bei 182—184° (uncorr.; Henry nennt als Siedepunkt 186—187° ohne Angabe des Druckes).

Jodacetonitril und Silbernitrit wirken, sich selbst überlassen, alsbald unter plötzlicher Temperatursteigerung explosionsartig auf einander ein. Wird für Kühlung gesorgt, so vollzieht sich die Reaction äusserst langsam und ist oft nach 24 Stunden noch nicht vollendet. Dabei bildet sich neben viel Jodsilber ein gelbes Doppelsalz desselben mit einer organischen Substanz, welches sich zwar aus heissem Wasser umkrystallisiren lässt, hierbei aber theilweise in Jodsilber und ein mit Wasserdämpfen flüchtiges Oel zerfällt, weshalb seine Reinigung mit Schwierigkeiten verbunden ist. Die Analysenergebnisse gestatten keinen Einblick in seine Constitution. Da ausserdem die Menge desselben nur gering, wurde von einer weiteren Untersuchung abgesehen.

Weil bei der Einwirkung von Silbernitrit auf Jodacetonitril unter den beschriebenen Bedingungen ausser dem gelben Doppelsalze keine

¹⁾ Zur Darstellung des Chloracetonitrils geht man vom Chloressigäther aus. Bei dessen Ueberführung in Chloracetamid braucht man sich indessen nicht an die ängstliche Vorschrift von Menschutkin (Z. Chem. 1871, 5) und Bauer (Ann. d. Chem. 229, 165) zu halten, sondern schüttelt einfach 1 Vol. Chloressigäther mit 2 Vol. conc. wässrigen Ammoniaks im Scheidetrichter unter Wasserkühlung 15 Minuten kräftig durch, filtrirt und wäscht mit kaltem Wasser. Die Umwandlung des so erhaltenen Chloracetamids in Chloracetonitril durch Erhitzen mit der äquimolekularen Menge Phosphor-pentoxyd (Bauer, Ann. d. Chem. 229, 167) führt man, wie ich fand, beim Arbeiten mit grösseren Mengen zweckmässiger in Kupferretorten im Vacuum aus, wobei sich die Ausbeute um 30 bis 40 pCt. erhöht.

wesentlichen Producte zu fassen sind, wurde die Reaction nach mehreren Vorversuchen in folgender Weise durchgeführt. Je 50 g Jodacetonitril werden, mit 50 g Benzol gemischt, im »Erlenmeyer« mit weitem Halse bis zu beginnendem Sieden erwärmt, sodann die Flamme entfernt, und nun ein fein zerriebenes Gemenge von 46 g Silbernitrit mit 46 g getrocknetem Quarzsande in kleinen Portionen eingetragen. Nach jedesmaligem Zusatz geräth die Lösung unter Entweichen von Stickoxyd in kräftiges Sieden und wird jeweils bis zum Nachlassen desselben an den Rückflusskühler gestellt. Nach beendeter Reaction wird von dem braunen silberhaltigen Rückstande, der in diesem Falle keine fassbaren organischen Producte enthält, abfiltrirt, mit heissem Benzol nachgewaschen, und letzteres auf dem Wasserbade abgetrieben. Das zurückbleibende, von etwas nachträglich ausgeschiedenem Jodsilber getrennte braune Oel enthält neben dem flüssigen Hauptproducte und einem später zu besprechenden krystallinischen Körper vom Schmp. 72° beträchtliche Mengen unveränderten Jodacetonitrils, welches weder durch Destillation unter gewöhnlichem Drucke für sich, noch mit Wasserdämpfen entfernt werden darf. In ersterem Falle tritt nämlich unter Jodabgabe und Sublimation von Jodecyan vollständige Zersetzung ein; im zweiten Falle bleiben die erstgenannten Körper zwar zurück, gleichzeitig findet aber ein allmählicher Uebergang des flüssigen in den festen vom Schmp. 72° statt. Zur Trennung der drei Substanzen dient daher einzig die fractionirte Destillation im Vacuum, wobei indessen nicht mehr als 20 g des Rohöls auf einmal verarbeitet werden dürfen, da bei Anwendung grösserer Mengen bei einer bestimmten Temperatur eine explosionsartige, allerdings ungefährliehe Zersetzung erfolgt.

Das am tiefsten siedende Jodacetonitril wird auf die angegebene Weise leicht vollständig entfernt und kann sodann von Neuem verarbeitet werden. Nicht so leicht gelingt die Trennung des flüssigen Hauptproductes von dem krystallinischen Körper, obwohl dieser, von verhältnissmässig höchstem Siedepunkte, schon nach einmaliger Fractionirung zum grössten Theile in den Schmieren des Rückstandes bleibt. Erst nach 6maligem Fractioniren ist das Hauptproduct der Reaction völlig rein, bildet dann ein gelbliches dickes Oel von schwachem indifferenten Geruche und siedet unzersetzt bei $160\text{--}162^{\circ}$ (uncorr., Bar. 12 mm, Temp. des Bades $179\text{--}181^{\circ}$). Die Ausbeute ist gering; aus 700 g Jodacetonitril mögen bei normalem Verlaufe etwa 50 g reines Oel erhalten werden können.

Es ist löslich in Alkalien und explodirt bei plötzlichem Erhitzen unter gewöhnlichem Drucke. Trotzdem liegt nicht das erwartete Nitroacetonitril, $\text{C}_2\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2$, vor; der Körper hat vielmehr nach den Ergebnissen der Analyse:

Analyse: Ber. für $C_4H_2N_4O_3$.

Procente: C 31.16, H 1.29, N 33.36

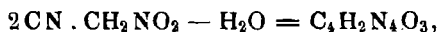
Gef. » • 30.63, 30.52, » 1.57, 1.63, » 36.60, 36.67

die Formel $C_4H_2N_4O_3$, was auch durch Molekulargewichtsbestimmungen nach der Gefriermethode in Eisessig bestätigt werden konnte.

Molekulargewicht: Ber. für $C_4H_2N_4O_3$ 154.

Gef. 148, 150.

Wie die Methazonsäure $C_3H_4N_2O_3$ aus Nitromethan, so erscheint also die neue Substanz aus 2 Molekeln Cyannitromethan, d. i. Nitroacetonitril, durch Wasserabspaltung entstanden nach der Gleichung:



wodurch der ihr beigelegte Name

Cyanmethazonsäure

gerechtfertigt erscheint.

Einwirkung von Säuren.

Wird die Cyanmethazonsäure mit conc. Salzsäure im Rohr erhitzt, so tritt bei etwa 60° eine von lebhafter Gasentwicklung begleitete Reaction ein, wobei keine braunen Dämpfe zu beobachten sind, was nebst dem hohen Siedepunkte gegen das Vorliegen eines Nitrites spricht. Beim Erkalten krystallisirt viel Salmiak aus, während sich im Filtrate wenig Hydroxylamin und viel Oxalsäure finden. Demnach ist die Cyanmethazonsäure wohl noch als Nitril aufzufassen, während sie andererseits entweder die Oximido- oder die Nitro-Gruppe, oder beide zugleich erhält. Eine ähnliche Zersetzung erleidet sie auch bei mehrstündigem Stehen mit conc. Salzsäure in der Kälte.

In kalter conc. Schwefelsäure löst sie sich leicht auf und fällt bei Wasserzusatz scheinbar unverändert wieder aus. Erwärmt man die Lösung, so entbindet sie anfangs ein Gas, welches, selbst nicht brennbar, die Verbrennung in glänzender Weise, aber schwächer als Sauerstoff unterhält und als Stickoxydul erkannt wurde. Bei weiterem Erwärmen tritt an dessen Stelle ein Gemisch von Kohlensäure (Trübung von Barytwasser) mit Kohlenoxyd (brennbar mit bläulicher Flamme), herrührend offenbar von der Zersetzung gebildeter Oxalsäure. Anscheinend dieselbe Zersetzung der Cyanmethazonsäure erfolgt auch bei mehrtägigem Stehen mit conc. Schwefelsäure in der Kälte.

Von rauchender Salpetersäure wird die Cyanmethazonsäure leicht aufgenommen und selbst aus der zum Sieden erhitzten Lösung durch Wasser scheinbar unverändert wieder gefällt.

Einwirkung von Basen.

In Alkalien löst sich die Cyanmethazonsäure leicht auf, wird aber durch Säuren aus dieser Lösung nicht wieder ausgeschieden. Die

alkalische Lösung schäumt vielmehr bei Zusatz von verdünnter Schwefelsäure mächtig auf und riecht stark nach Blausäure. Aether entzieht dieser sauren Flüssigkeit ein Oel, aus dem sich nach tagelangem Stehen sehr kleine Mengen von Krystallen ausscheiden (Schmp. 105° bis 107°).

Dass der Stickstoff in der Cyanmethazonsäure zum Theil in der Form von (NO_2) vorhanden ist, ergibt sich aus folgenden Beobachtungen. Setzt man zu ihrer concentrirten absolut alkoholischen Lösung eine concentrirte Lösung von Natrium in Alkohol bis zu eintretender Rothfärbung, so fällt ein durch Waschen mit Alkohol farblos zu erhaltender Niederschlag (0.28 g auf 1 g Oel), der mit verdünnten Säuren braune Stickstoffoxyde entwickelt und nichts anderes ist als durch Spuren organischer Substanz verunreinigtes Natriumnitrit.

Analyse: Ber. für NaNO_2 .

Procente: Na 33.33.

Gef. » » 32.94, 33.21.

In analoger Weise entsteht bei Zusatz von Benzylamin zu einer kalten benzolischen Lösung der Cyanmethazonsäure das von Curtius¹⁾ beschriebene Benzylaminnitrit (0.64 g auf 1 g Oel), welches durch seine Reactionen und folgende Analysendaten identificirt wurde:

Analyse: Ber. für $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2\text{NH}_2 \cdot \text{HNO}_2$.

Procente: C 54.54, H 6.49, N 18.18.

Gef. » » 54.16, » 6.73, » 18.14.

Wird in die nach Zusatz von Natriumäthylat erhaltene, vom Natriumnitrit getrennte Lösung Kohlensäure eingeleitet, bis kein Natriumcarbonat mehr ausfällt, das Filtrat sodann auf dem Wasserbade vom Alkohol befreit, so erhält man, neben wenig fester schmieriger Substanz (vermuthlich einem Natriumsalz), ein wasserunlösliches Oel, welches, durch Aether von dem festen wasserlöslichen Körper getrennt, sich unter gewöhnlichem Drucke nicht unzersetzt destilliren lässt. Seine Menge war für eine weitere Untersuchung zu gering.

Einwirkung siedenden Wassers: Entstehung eines Körpers $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_4\text{O}_2$.

Wird die Cyanmethazonsäure mehrere Stunden mit viel Wasser am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt, so geht sie allmählich in Lösung und verwandelt sich dabei langsam in eine Substanz, welche beim Erkalten in weissen sägeartigen salmiakähnlichen Formen auskrySTALLISIRT. Diese Substanz vom Schmp. 72° ist, wie schon erwähnt, identisch mit dem dritten, am höchsten siedenden Bestandtheile des Rohöls, welcher in den Rückständen der Destillationen bleibt und daraus durch Behandeln mit Alkohol rein gewonnen werden kann. Diese Substanz hat die empirische Zusammensetzung $\text{C}_3\text{H}_2\text{N}_2\text{O}$.

¹⁾ Diese Berichte 17, 958.

Analyse: Ber. für $C_3H_2N_2O$.

Procente: C 43.90, H 2.44, N 34.15.

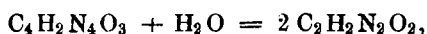
Gef. • » 43.78, 43.62, » 2.86, 2.66, » 34.17, 34.4.

Nach Molekulargewichtsbestimmungen in Eisessig kommt ihr aber die doppelte Molekulargröße zu:

Molekulargewicht: Ber. für $(C_3H_2N_2O)_2 = C_6H_4N_4O_2$: 164.

Gef. 153, 158.

Sie hat also die Formel $C_6H_4N_4O_2$. Unter der Annahme, dass die Cyanmethazonsäure $C_4H_2N_4O_3$, aus welcher der neue Körper entstanden ist, durch die hydrolytische Wirkung des siedenden Wassers zunächst in Nitroacetonitril zurückverwandelt werde:



lässt sich seine Entstehung in einfachster Weise so deuten, dass 3 Molekeln Nitroacetonitril unter Verlust von 2 Mol. salpetriger Säure zusammentreten:



wodurch die genetischen Beziehungen der drei Körper einen durchsichtigen und einfachen Ausdruck finden.

Der Körper $C_6H_4N_4O_2$ ist in der Kälte unlöslich in Schwefelkohlenstoff und Ligroin, schwer in Wasser, Alkohol, Aether und Chloroform, sehr leicht in Aceton, in der Hitze unlöslich in Ligroin, schwer in Schwefelkohlenstoff und Aether. Am besten krystallisiert man ihn unter Anwendung von Thierkohle aus Wasser, wovon er bei Siedehitze etwa 20 Theile zur Lösung bedarf.

In Natronlauge löst er sich beim Erwärmen leicht auf, wird aber aus dieser Lösung durch verdünnte Schwefelsäure nicht wieder gefällt; es tritt vielmehr unter Bildung von Blausäure eine von Gasentwicklung begleitete Zersetzung ein.

Mit kalter concentrirter Salzsäure übergossen, geht er nach wenigen Minuten unter bemerkbarer Wärmeentwicklung in Lösung. Diese Lösung enthält nach 5 Stunden Oxalsäure (in Essigsäure unlösliches Calciumsalz). Durch Aether können ihr ausserdem nur syrupartige Substanzen entzogen werden.

Die Aufklärung der Constitution der beschriebenen Körper muss späteren Versuchen vorbehalten bleiben.

Wenn nun auch die Einwirkung von Silbernitrit auf Jodacetonitril nicht zum gewünschten Ziele, dem Nitroacetonitril selbst geführt hat, so wird ihr Erfolg in seiner Bedeutung für die Theorie der Knallsäure dadurch nicht vermindert, insofern er doch zeigt, dass das Nitroacetonitril andere Umwandlungs- bzw. Zersetzungs-Producte liefert als die Knallsäure, mit letzterer also nicht identisch sein kann.

Chem. Laboratorium der Techn. Hochschule in Karlsruhe.