

alkoholischem Ammoniak bei 120—130° unter Druck erhalten. Seine Salze lösen sich leicht in Wasser und in Alkohol. Die Lösungen, besonders die alkoholischen, fluoresciren schön feurigroth. Setzt man zu diesen Lösungen concentrirte Salzsäure, so verschwindet die Fluorescenz und die Lösung wird röthlichgelb.

Das salzaure Salz wurde aus verdünntem Alkohol in grünlich schimmernden Prismen gewonnen.

$C_{22}H_{18}N_3Cl$. Ber. Cl 9.8. Gef. Cl 9.5 (bei 130° getrocknet).

Das Nitrat ist schwerer löslich, als das salzaure Salz; es fällt aus der Lösung des letzteren in verdünntem Alkohol auf Zusatz von Salpeterlösung zunächst amorph, geht nach und nach in den kry stallinischen Zustand über und bildet aus Alkohol concentrisch gruppirte, zarte, rothe Nadeln.

$C_{22}H_{18}N_4O_3$. Ber. C 68.4, H 4.6, N 14.5.

Gef. » 68.1, » 4.7, » 14.9.

In concentrirter Schwefelsäure löst sich die Farbbase rothstichig blau, beim Verdünnen mit Wasser zunächst gelbgrün, dann roth werdend.

Wir gedenken auf diese Reaction zurückzukommen.

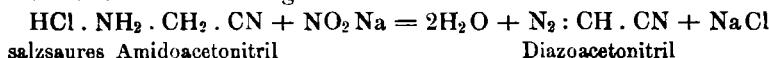
Erlangen und Höchst a. M.

425. Th. Curtius: Diazoacetonitril, $N_2:CH \cdot CN$.

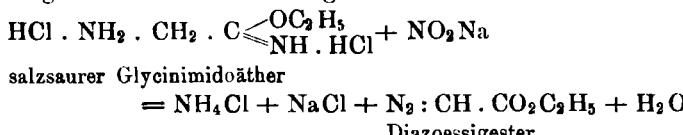
[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg.]
(Eingeg. am 1. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hr. R. Stelzner.)

Durch Einwirkung alkoholischer Salzsäure auf Methylenamidoacetonitril¹⁾ entstehen je nach den Versuchsbedingungen salzaures Amidoacetonitril, $HCl \cdot NH_2 \cdot CH_2 \cdot CN$, oder salzsaurer Glycinimidoäther, $HCl \cdot NH_2 \cdot CH_2 \cdot C \begin{cases} \diagdown \\ \diagup \end{cases} OC_2H_5 \begin{cases} \diagup \\ \diagdown \end{cases} NH \cdot HCl$

Salzaures Amidoacetonitril gibt beim Versetzen mit Natriumnitrit nach der Gleichung



Diazoacetonitril; salzsaurer Glycinimidoäther geht bei derselben Behandlung im Sinne der Gleichung



in Diazoessigester über.

¹⁾ Diese Berichte 27, 59.

Das Nitril der Diazoessigsäure ist wie deren Ester oder Amid existenzfähig und verdient deshalb als erster Repräsentant der Diazo-nitrile der Fettreihe einiges Interesse.

Diazoacetonitril bildet ein unter verminderterem Druck unzersetzt siedendes, orangegelbes Oel, welches alle charakteristischen Reactionen eines Diazomethanderivates zeigt. Mehr als Diazoessigester ist Diazo-acetonitril gegen Oxydationsmittel empfindlich.

Experimentelles.

Salzsaurer Amidoacetonitril, $\text{HCl} \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CN}$.

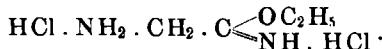
30 g fein gepulvertes Methylenamidoacetonitril (1 Mol.) werden mit etwas mehr als der einem Molekül Chlorwasserstoff entsprechenden Menge alkoholischer Normal-Salzsäure übergossen. Die Substanz wird durch heftiges Umschütteln möglichst schnell in Lösung gebracht, damit die Ausscheidung des salzsauren Amidoacetonitrils nicht eher beginnt, als alles Methylenamidoacetonitril gelöst ist. Man filtrirt nach 3 Stunden das auskristallisierte salzsaurer Amidoacetonitril ab, wäscht mit Alkohol und Aether und trocknet auf Thon im Vacuum-exsiccator. Durch Zusatz von Aether kann man aus dem Filtrat noch beträchtliche Mengen des Salzes ausfällen. Man gewinnt 85—88 pCt. analysenreines Salz.

$\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_2\text{Cl}$. Ber. Cl 38.29, N 30.33.

Gef. » 37.98, » 30.24.

Das Salz beginnt sich bei etwa 135° allmählich röthlich zu färben, wird bei 155° rothbraun und schmilzt bei 165° unter Schwärzung und Zersetzung.

Glycinimidoäther bichlorhydrat,



Behandelt man Methylenamidoacetonitril mit gesättigter alkoholischer Salzsäure, so löst sich die Substanz ebenfalls auf; es scheidet sich ebenfalls ein krystallinischer, feiner Niederschlag ab, der wie oben angegeben, behandelt wird. Dieser Körper ist aber zum grossen Theil das Bichlorhydrat des Glycinimidoäthers, vermischt mit salzsaurer Amidoacetonitril und salzsaurer Glycinester. Da aus diesem Gemisch das Chorhydrat des Imidoäthers nur schwierig rein erhalten werden kann, verfährt man zur Darstellung dieses Körpers besser in der Art, dass man vom salzsauren Amidoacetonitril ausgeht. 2 g salzsaurer Amidoacetonitril werden mit wenig absolutem Alkohol fein verrieben und mit 50 ccm einer bei Zimmertemperatur gesättigten alkoholischen Salzsäure (etwa 10-fach normal) unter Kühlung versetzt. Sobald die Ausscheidung des Imidoäthers beginnt, filtrirt man schnell von der ziemlich erheblichen Menge unveränderten salzsauren Amidoacetonitrils ab.

Das Filtrat scheidet im Verlaufe einiger Stunden schneeweisse, flimmernde Blättchen aus, welche filtrirt, mit Aether gewaschen und im Vacuumexsiccator über Kali getrocknet werden. Ausbeute: 1.7 g = 45 pCt. der Theorie.

$\text{HCl} \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CN}$. Ber. C 25.93, H 5.44, N 30.33, Cl 38.29.
 $\text{HCl} \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{NH} \cdot \text{HCl}) \text{OC}_2\text{H}_5$. » » 27.42, » 6.90, • 16.04, » 40.50.
 Gef. » 26.38, » 7.03, » 16.43, » 40.72, 40.65.

Dieses Salz hat die angegebene Constitution. Wäre dasselbe als salzaures Amidoacetonitril + Alkohol = $\text{HCl} \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CN} + \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{OH}$ aufzufassen, so würde nur ein Molekül Salzsäure mit der Base verbunden sein können. Das Salz enthält aber zwei Moleküle Salzsäure und liefert beim Diazotiren kein Diazonitril.

Glycinimidoätherbichlorhydrat ist zerfliesslich, aber in geringerem Maasse, als salzaures Amidoacetonitril; es löst sich in kaltem Wasser unter Erwärmung, ist ziemlich leicht löslich in kaltem Alkohol und fällt auf Aetherzusatz wieder aus. Glycinimidoätherbichlorhydrat wird bei etwa 165° gelbgrau und schmilzt, je nach der Erwärmungsgeschwindigkeit, zwischen 170° und 188° unter Gasentwicklung.

Diazoacetonitril, $\text{N}_2 : \text{CH} \cdot \text{CN}$.

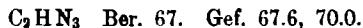
Diazoacetonitril kann aus salzaurem Amidoacetonitril nach demselben Verfahren dargestellt werden, wie Diazoessigester aus salzaurem Glycinester¹⁾. Zur Vermeidung von Gasentwickelung muss die Temperatur der Flüssigkeit möglichst tief gehalten werden. Die wässrige Lösung färbt sich nach mehreren Stunden dunkelbraun, bleibt aber vollkommen klar. Die Reaction verläuft äusserst langsam, meist dauert sie mehrere Tage. Zusatz geringer Mengen verdünnter Schwefelsäure, wie bei der Darstellung des Diazoessigesters, beschleunigt zwar sehr den Verlauf der Reaction, das so dargestellte Diazoacetonitril enthält aber 10—16 pCt. zu wenig Diazostickstoff. Die ätherische Lösung wird mit Soda und Wasser gereinigt, über Chlorcalcium getrocknet und bei vermindertem Druck destillirt. Im Destillationsgefäß hinterbleibt wenig zäher, dunkelbrauner, schwach nach Blausäure riechender Rückstand. Die Ausbeute ist schlecht, da Diazoacetonitril sehr unbeständig, in Wasser ziemlich löslich und mit Aetherdämpfen viel flüchtiger ist, als Diazoessigester. Da Diazoacetonitril in Berührung mit Kupferoxyd bei Zimmertemperatur ausserordentlich heftig explodirt, konnte nur der Diazostickstoff auf nassem Wege bestimmt werden²⁾.

$\text{C}_3\text{H}\text{N}_3$. Ber. N₂ 41.8. Gef. N₂ 38.5; 38.5.

¹⁾ Journ. für prakt. Chem. [2] 38, 401.

²⁾ Journ. für prakt. Chem. [2] 38, 417.

Das Molekulargewicht wurde durch Erniedrigung des Gefrierpunktes einer Benzollösung ermittelt.



Diazoacetonitril ist eine orangegelbe, leicht bewegliche Flüssigkeit, die sich in Wasser leichter löst als Diazoessigester; frisch bereitet, besitzt es einen angenehmen, an Acetonitril erinnernden Geruch, der jedoch nach einigen Augenblicken Nasen- und Augen-Schleimhäute unangenehm reizt. Siedepunkt 46.5° bei $14-15$ mm (Badtemperatur 61°); erstarrt nicht bei -18° .

Diazoacetonitril ist viel unbeständiger als Diazoessigester; in Berührung mit Luft beginnt es schon nach 3-4 Stunden sich zu bräunen, zeigt jedoch noch nach mehreren Tagen fast genau denselben Diazostickstoffgehalt, wie unmittelbar nach der Darstellung; schliesslich verharzt es unter schwacher Blausäureentwicklung; die hierbei sich entwickelnden Dämpfe greifen Kork an. Mässig concentrirte, wasserfreie, ätherische Lösungen sind wochenlang haltbar. Tropft man die Substanz auf fein gepulvertes Kupferoxyd, so tritt nach einigen Minuten eine beispiellos heftige Explosion ein. Als die Verbindung zufällig mit Seide in Berührung kam, entzündete sich die letztere. Angezündet verbrennt Diazoacetonitril momentan mit grosser leuchtender Flamme und hinterlässt einen geringen braunen Rückstand. Aehnlich wie Diazoessigester bildet es ein explosives Quecksilbersalz und wird durch verdünnte Säuren, gasförmigen Chlorwasserstoff und Jod unter lebhafter Stickstoffentwicklung zersetzt. Beim Erwärmen mit concentrirter Natronlauge entsteht eine tiefbraune Lösung.

Diazoessigester aus salzsaurer Glycinimidooäther.

Das salzsaurer Salz wird vorsichtig ohne Schwefelsäurezusatz wie salzsaurer Glycinester mit Natriumnitrit behandelt. Es entsteht keine Spur des Diazonitrils, sondern reiner Diazoessigester mit allen charakteristischen Eigenschaften. Die Ausbeute ist befriedigend. Der erhaltene Diazoessigester wurde in das charakteristische Dijodacetamid¹⁾ übergeführt.

Für die Ausführung der beschriebenen Versuche spreche ich Hrn. Dr. Mohr auch an dieser Stelle meinen Dank aus.

¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. [2] 38, 434.