

## 93. Wilhelm Steinkopf: Über Nitro-acetonitril.

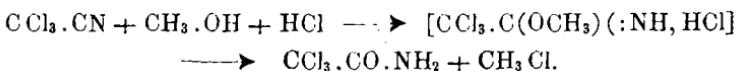
(IV. Mitteilung<sup>1)</sup>.)

[Aus dem Chemischen Institut der Technischen Hochschule Karlsruhe.]

(Eingegangen am 8. Februar 1909.)

Die Konstitution des von mir in Gemeinschaft mit L. Bohrmann<sup>2)</sup> durch Einwirkung von Thionylchlorid auf Methazonsäure dargestellten Nitroacetonitrils hatten wir durch eine Reihe von Reaktionen ziemlich einwandfrei sicher gestellt. Zum Beweise der primären Nitrogruppe diente die Konowalowsche Reaktion, die rote Farbe der Erythronitrolate und die Bildung eines alkalilöslichen Hydrazons; die Entstehung eines Amidoxins mit Hydroxylamin bewies die Anwesenheit einer Nitrilgruppe. Der sicherste Beweis, die Verseifung des Nitrils zum Nitroacetamid, einem bekannten Körper, war uns damals nicht gelungen. Die Erfahrungen, die Wislicenus und Endres<sup>3)</sup> sowohl, wie Steinkopf und Benedek<sup>4)</sup> am Phenyl-nitroacetonitril gemacht haben, sprechen übrigens dafür, daß  $\alpha$ -Nitronitrile einer direkten Verseifbarkeit nicht zugänglich sind.

Bei der Einwirkung von trocknem Chlorwasserstoff auf eine methylalkoholische Lösung von Trichloracetonitril<sup>5)</sup> erhielt ich statt des erwarteten Trichloracetimidoo-methyläther-Chlorhydrats trotz guter Kühlung mit einer Eis-Kochsalz-Kältemischung fast momentan Trichlor-acetamid<sup>6)</sup>), offenbar entstanden nach folgender Gleichung:



Ich schob die Unbeständigkeit des salzauren Trichloracet-imidmethylethers auf die Anwesenheit der stark negativen Chloratome, da bei nicht halogenierten Imidoäthern dieser Zerfall erst bei höherer Temperatur eintritt. War dieser Schluß richtig, so lag auch die Möglichkeit vor, daß Nitroacetonitril infolge der Anwesenheit der negativen Nitrogruppe bei der Einwirkung von Chlorwasserstoff und Methylalkohol durch Zerfall des primär entstehenden Nitroacetimidoo-methyl-

<sup>1)</sup> Siehe auch diese Berichte **37**, 4623 [1904]; **40**, 1633 [1907], **41**, 1044 [1908].

<sup>2)</sup> Steinkopf und Bohrmann, diese Berichte **41**, 1044 [1908].

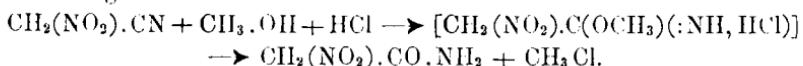
<sup>3)</sup> Wislicenus und Endres, diese Berichte **35**, 1757 [1902].

<sup>4)</sup> Steinkopf und Benedek, diese Berichte **41**, 3595 [1908].

<sup>5)</sup> Steinkopf, diese Berichte **40**, 1643 [1907].

<sup>6)</sup> Dieselbe Erscheinung, nur erst nach etwa  $1\frac{1}{2}$  Stunden, tritt nach neueren Untersuchungen auch mit Äthylalkohol ein.

ätherchlorhydrats Nitro-acetamid liefern würde, entsprechend der Gleichung:



Leitet man in eine Lösung von einem Mol.-Gew. Nitroacetonitril in einem Mol.-Gew. Methylalkohol unter Kühlung mit einer Kältemischung Chlorwasserstoff ein, so tritt nach wenigen Minuten unter Gasentwicklung und Aufsieden heftige Reaktion ein. Dabei scheidet sich ein festes Produkt aus, dessen Menge sich beim Stehenlassen über Nacht wesentlich vermehrt. Dieser feste Körper erweist sich beim Behandeln mit Aceton in der Hauptsache als unlösliches Chlorammonium; nur ein sehr kleiner Teil bleibt beim Verdunsten des Acetons zurück und gibt sich durch Analyse und Eigenschaften als Nitroacetamid zu erkennen.

Die Ausbeute daran kann man wesentlich steigern, wenn man die Reaktion in ätherischer Verdünnung vor sich gehen läßt. Sie verliert dann jeden stürmischen Charakter, und man erhält leicht in über 40-prozentiger Ausbeute reines Nitroacetamid vom Schmp. 106—107°.

Da dieser Schmelzpunkt mit dem des von mir<sup>1)</sup> aus Ammonium-*ac*-nitroessigester und des von Ratz<sup>2)</sup> aus Nitromalonsäureester dargestellten Niroacetamids nicht übereinstimmt (ich fand einen Schmelzpunkt von 101—102°, Ratz einen solchen von 98—99°), so habe ich denselben nachgeprüft und gefunden, daß auch dieses Nitroacetamid nach gehöriger Reinigung bei 106—107° schmilzt. Außerdem stimmen der Mischschmelzpunkt, sowie alle physikalischen und chemischen Eigenschaften beider überein.

Die Reaktion zwischen Nitroacetonitril, Methylalkohol und Chlorwasserstoff ist also im gewünschten Sinne verlaufen, und damit dürfte der einwandfreiste Konstitutionsbeweis erbracht worden sein.

Ich möchte diese Bildung freien Nitroacetamids direkt als Darstellungsmethode empfehlen. Nach meiner früheren Methode, sowie nach der von Ratz erhält man das Amid stets in Form seines Ammoniumsalzes, dessen Überführung in die freie Säure wegen ungünstiger Löslichkeitsverhältnisse (Nitroacetamid löst sich sehr leicht in Wasser und sehr schwer in Äther) eine zeitraubende, mit schlechten Ausbeuten verbundene Operation ist. Im Gegensatz hierzu erhält man aus Nitroacetonitril direkt freies Nitroacetamid, das man für die meisten Operationen gar nicht umzukristallisieren braucht, sondern durch Lösen in wenig Aceton von verunreinigendem Chlorammonium trennen kann.

<sup>1)</sup> Steinkopf, diese Berichte **37**, 4626 [1904].

<sup>2)</sup> Ratz, Monatsh. f. Chem. **25**, 687 [1904].

Wahrscheinlich werden auch andere stark negativ substituierte Nitrile diese Unbeständigkeit des Imidoätherchlorhydrats zeigen; man hat dann in der Einwirkung von Methylalkohol und Chlorwasserstoff ein Mittel in der Hand, um solche Nitrile bei tiefer Temperatur glatt ins Amid überzuführen. Ich hoffe, auf diese Weise das sonst bisher nicht faßbare Phenylnitroacetamid<sup>1)</sup> darstellen zu können.

Die Reinigung des Nitroacetonitrils wurde früher über das Ammoniumsalz vorgenommen. Man kann dieses umständliche Verfahren wesentlich abkürzen durch Destillation des Roh-Nitroacetonitrils mit Wasserdampf im luftverdünnten Raume<sup>2)</sup>). Nach dem Ausäthern des wäßrigen Destillates erhält man nach dem Trocknen und Verdunsten des Äthers reines Nitroacetonitril. Beide Reinigungsmethoden sind mit einem Verluste von etwa 50% verknüpft; für die meisten chemischen Umsetzungen, so auch für die Darstellung des Nitroacetamids, genügt übrigens das rohe Nitril vollständig.

Das spez. Gewicht des Nitroacetonitrils beträgt 1.36 bei 18°.

Von Derivaten wurden noch das Dichlor-nitro-acetonitril und die Cyan-methyl-nitrolsäure, deren Existenz früher nur durch die Färbung ihrer Salze nachgewiesen war, hergestellt. Dichlor-nitroacetonitril entsteht beim Einleiten von Chlor in eine wäßrige Lösung von Ammonium-*aci*-nitroacetonitril als ein Öl vom Sdp. 39° bei 21 mm Druck. Es reizt die Augen stark zu Tränen und besitzt einen unangenehmen, an Dibrom-nitroacetonitril erinnernden Geruch.

Cyan-methyl-nitrolsäure bildet sich aus Nitroacetonitril oder seinem Ammoniumsalze bei der Einwirkung von Natriumnitrit und kalter Schwefelsäure. Der Körper krystallisiert aus Äther beim Verdunsten in Form schöner Drusen; er ist so zersetzblich, daß seine Zusammensetzung lediglich aus seinen Eigenschaften und seiner Bildungsweise, nicht aber durch die Analyse ermittelt werden konnte.

### Experimentelles.

#### Nitro-acetamid aus Nitro-acetonitril.

5 g Nitroacetonitril und 2.3 g absoluter Methylalkohol werden in 10 ccm trocknem Äther gelöst. Diese Lösung wird unter guter Kühlung mit einer Eis-Kochsalz-Kältemischung im Laufe von etwa 15 Minuten mit trocknem Chlorwasserstoff gesättigt und dann in der Kältemischung stehen gelassen. Schon nach kurzer Zeit beginnt ein fester Körper sich abzuscheiden, und am nächsten Morgen ist das ganze Gefäß mit einem Brei von Krystallen durchsetzt. Nach dem Filtrieren werden

<sup>1)</sup> Steinkopf und Benedek, loc. cit.

<sup>2)</sup> Steinkopf, Chem.-Ztg. 1908, 43.

diese zur Entfernung anhaftenden Chlorwasserstoffs ins Vakuum über Kali gestellt. Das Filtrat wird eingedunstet und der entstehende Rückstand mit den abfiltrierten Krystallen vereinigt. Das Ganze wird aus Benzol umkristallisiert. Ausbeute 2.5 g = 41% der Theorie.

0.0896 g Sbst.: 21.00 ccm N (18.5°, 758 mm).

$C_2H_4O_3N_2$ . Ber. N 26.93. Gef. N 26.96.

Das so erhaltene Nitroacetamid schmilzt ohne Zersetzung bei 106—107°; es zersetzt sich bei 115°. (Ebenso verhielt sich ein gut gereinigtes Nitroacetamid, das aus Ammonium-*aci*-nitroessigester dargestellt war). Wird das Amid in wenig Alkohol gelöst und mit etwas konzentriertem wäßrigem Ammoniak versetzt, so entsteht ein Ammoniumsalz vom Zersetzungspunkt 151—152°. Dies gibt in wäßriger Lösung mit Eisenchlorid eine intensive Rotfärbung, mit Kupfersulfat ein grünes, mit Bleiacetat ein gelbes, mit Silbernitrat ein weißes, verpuffendes Salz<sup>1)</sup>; Mercuronitrat<sup>2)</sup> erzeugt eine schwarze Fällung. Brom wird lebhaft entfärbt unter Ausscheidung eines weißen Körpers, der sich als Dibromnitroacetamid<sup>3)</sup> erweist, sowohl durch den beim Kochen mit Wasser auftretenden, stechenden Geruch, als auch durch den Schmelzpunkt, der zu 115—116° gefunden wurde.

Alle diese Reaktionen beweisen, daß der Körper mit Nitroacetamid identisch ist.

#### Dichlor-nitro-acetonitril, $CCl_2(NO_2).CN$ .

In eine konzentrierte wäßrige Lösung von Ammonium-*aci*-nitroacetonitril wird unter Kühlung mit Eiswasser solange Chlor geleitet, bis es nicht mehr absorbiert wird. Man erkennt dies daran, daß das Wasser die grüne Farbe des Chlors annimmt. Das schwere Öl, das dabei ausfällt, wird in Äther aufgenommen, die rötliche ätherische Lösung mit Chlorealcium getrocknet und mit Tierkohle in der Kälte entfärbt. Nach dem Abdestillieren des Äthers wird der Rückstand im luftverdünnten Raume fraktioniert. Dabei darf nicht zu weit abdestilliert werden, weil gegen Schluß durch die Anhäufungen der Verunreinigungen wie beim Nitroacetonitril<sup>4)</sup> zuweilen plötzliche Zersetzung unter starker Gasentwicklung eintritt. Siedepunkt des reinen Dichlornitroacetonitrils = 39° (21 mm). Farbloses, schweres Öl, das die Augen stark zu Tränen reizt. Beim Erhitzen unter Atmosphärendruck zerstetzt es sich.

<sup>1)</sup> Diese Berichte **37**, 4626 [1904].

<sup>2)</sup> Steinkopf, Dissertation, Karlsruhe **1906**, S. 15.

<sup>3)</sup> Ratz, Monatsh. f. Chem. **25**, 723 [1904].

<sup>4)</sup> Diese Berichte **41**, 1046 [1908].

0.1477 g Sbst.: 0.2717 g AgCl.

$\text{C}_2\text{O}_2\text{N}_2\text{Cl}_2$ . Ber. Cl 45.81. Gef. Cl 45.51.

Cyan-methyl-nitrolsäure,  $\text{CN.C}(:\text{N.OH}).\text{NO}_2$ .

Zu einer Lösung von 2 g Ammonium-*acetyl*-nitroacetonitril in 10 ccm Wasser wird eine konzentrierte wäßrige Lösung von 1.4 g Natriumnitrit gegeben. Diese Lösung wird unter sehr guter Eiskühlung langsam mit der berechneten Menge verdünnter Schwefelsäure versetzt, wodurch die zuerst rote Färbung in hellgelb umschlägt. Nachdem man  $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$  Stunde unter Kühlung stehen gelassen hat, wird mehrfach ausgäthert, der Äther mit Chlorcalcium getrocknet und im Schwimm-Exsiccator eingedunstet. Es bildet sich ein zähes Öl, das nach längerem Stehen zu schönen Krystalldrusen erstarrt. Ausbeute 1.2 g.

Der Körper, der hygroskopisch ist, löst sich sehr leicht in Wasser, Alkohol und Äther, ziemlich leicht in Benzol, kaum in Chloroform und gar nicht in Ligroin. Er beginnt schon nach kurzer Zeit, sich unter Verschmierung zu zersetzen; dabei tritt ein stechender brenzlicher Geruch auf. In Alkalien löst er sich mit roter Farbe; die Färbung ist besonders schön beim Versetzen einer alkoholischen Lösung mit konzentriertem wäßrigem Ammoniak.

Durch Einleiten von trockenem Ammoniak in die ätherische Lösung der Säure erhält man ein rotes Ammoniumsalz, das unter ständiger, wenn auch langsamer Ammoniakentwicklung Zersetzung erleidet. Mit Silbernitratlösung gibt die wäßrige Lösung des Ammoniumsalzes ein carminrotes, unter dem Mikroskop deutlich krystallines Silbersalz, das in der Flamme schwach verpufft.

#### 94. H. Tiedtke: Über Tetrahydro-acridon.

[Aus dem Allgemeinen Chemischen Institut der Universität Göttingen.]

(Eingegangen am 10. Februar 1909.)

Die im letzten Heft der Berichte (42, Heft 2) erfolgte Ankündigung einer Arbeit von A. Kliegl<sup>1)</sup> über: »Neue Bildungsweisen von Acridon« veranlaßt mich, schon jetzt die bisherigen Resultate einer Untersuchung mitzuteilen, in deren Verlauf ich auch eine neue, einfache Synthese des Acridons aufgefunden habe.

Angeregt durch die von Borsche<sup>1)</sup> ausgeführte Synthese von Tetrahydro-acridinen aus *o*-Amidobenzaldehyd oder Isatin und Cyclo-

<sup>1)</sup> Borsche, diese Berichte 41, 2203 [1908].

<sup>2)</sup> vergl. S. 591 dieses Heftes. Redaktion.