Versuche zur Synthese des Nitroacetonitrils

Steinkopf, Wilhelm

1906

urn:nbn:de:bsz:31-276069

Versuche zur Synthese des Nitroacetonitrils.

Ueber die

Küpenprodukte des Indanthrens.

Der technischen Hochschule
„Fridericiana“ zu Karlsruhe
vorgelegte

DISSERTATION

zur

Erlangung der Würde eines
Doktor-Ingenieurs.

Ausgeführt von
Dipl.-Ing. Wilhelm Steinkopf
aus Stassfurt.

Referent: Geheimerat Prof. Dr. C. Engler.
Korreferent: Geheimer Hofrat Prof. Dr. H. Bunte.

Buchdruckerei Ludw. Kaiser
Karlsruhe in Baden : 1906.

Herrn

Prof. Dr. Roland Scholl,

auf dessen Veranlassung vorliegende Arbeiten im chemischen Institut der technischen Hochschule zu Karlsruhe ausgeführt wurden, gestatte ich mir für stets gern gewährten Rat und Hilfe verbindlichsten Dank auszusprechen.

Dipl.-Ing. Steinkopf.

Versuche zur Synthese des Nitroacetonitrils.

Versuche zur Synthese des Nitroacetonitrils.

Die Ansicht Kekulé's,[1]) Knallsäure sei identisch mit Nitroacetronitril, stützte sich hauptsächlich auf die Zersetzung von Knallquecksilber durch Chlor in Chlorcyan, Chlorpikrin und Sublimat und durch Schwefelwasserstoff in Schwefelcyanammonium und Kohlendioxyd. Durch die Arbeiten von Steiner,[2]) Scholl[3]) und Nef[4]) ist diese Kekulé'sche Ansicht, der besonders die quantitative Zersetzung der Knallsäure durch Salzsäure in Ameisensäure und Hydroxylamin widersprach, widerlegt worden. Nachdem längere Zeit hindurch die von Steiner[2]) vorgeschlagene dikarbone Formel

$$\begin{array}{c} C = N\,O\,H \\ \| \\ C = N\,O\,H \end{array}$$

Giltigkeit gehabt hatte, ist wohl heute die zuerst von Scholl[3]) vorgeschlagene monokarbone Formel

$$C = N\,O\,H,$$

die die Knallsäure als das Oxim des Kohlenoxyds auffasst, allgemein angenommen worden, besonders nachdem sie durch die Nef'sche Synthese[5]) des Knallquecksilbers aus Natriumnitromethan, die Scholl'sche Synthese aromatischer Aldoxime aus Benzolhomologen, Knallquecksilber und Aluminium-

---

[1]) Kekulé, Lieb. Ann. 101, 206 (1857) und 105, 281 (1858).

[2]) Steiner, Ber. deutsch chem. Gesell. 16, 1, 484 und 2420 (1883).

[3]) Scholl, Ber. deutsch. chem. Gesell. 23, 3505 (1890) und 24, 573 (1891).

[4]) Nef, Lieb. Ann. 280, 303 (1894).

[5]) Nef, loc. cit.

chlorid,[1]) von Phenolaldoximen aus m-Dioxybenzolen, Knallquecksilber und Chlorwasserstoff,[2]) sowie neuerdings durch die von L. Wöhler[3]) ausgeführte Molekulargewichtsbestimmung der Knallsäure eine wesentliche Stütze erfahren hat. Insofern hat die Darstellung des wahren Nitroacetronitrils gewissermassen nur noch historisches Interesse. Sie wurde schon vor einigen Jahren von Scholl[4]) versucht, allerdings mit negativem Erfolge, und zwar durch Einwirkung von Bromcyan auf Natriumnitromethan, wobei er statt des erwarteten Nitroacetonitrils Bromnitromethan und Cyannatrium erhielt; sodann aus Silbernitrit und Jodacetonitril, wobei er ausser einem Additionsprodukte, über das später berichtet werden wird, einen Körper von der empirischen Formel $C_4H_2N_4O_3$ erhielt, der wahrscheinlich durch Abspaltung von einer Molekel Wasser aus zwei Molekeln Nitroacetronitril entstanden ist

$$2CNCH_2NO_2 - H_2O = C_4H_2N_4O_3$$

und von Scholl als Cyanmethazonsäure bezeichnet wurde.

Ich habe diese synthetischen Versuche auf verschiedenen Wegen wieder aufgenommen, doch ist es auch mir bisher nicht gelungen, Nitroacetonitril zu synthetisieren.

Der Versuch, vom Nitroessigester zum Nitroacetamid und von diesem durch Destillation mit Phosphorpentoxyd zum Nitroacetonitril zu gelangen, lag ja sehr nahe. Wenn ich diesen Weg zunächst nicht einschlug, so geschah dies, weil zu Beginn meiner Arbeit nur zwei Methoden[5]) zur Darstellung

---

[1]) Scholl, Ber. deutsch. chem. Gesell. 32, 3492 (1899).
[2]) Scholl und Bertsch, Ber. deusch. chem. Gesell. 34, 1441 (1901).
[3]) Wöhler, Ber. deutsch. chem, Gesell. 38, 1351 (1905).
[4]) Scholl, Ber. deutsch. chem. Gesell. 29, 2415 (1896).
[5]) Bouveault und Wahl, Compt. rend. 131; 748 (1900) und Wahl, Compt. rend. 132, 1050 (1901).

des Nitroessigesters bekannt und beide umständlich und mit schlechten Ausbeuten verbunden waren. Ich versuchte daher, eine neue Darstellungsmethode für Nitroessigester auszuarbeiten. Ich ging aus vom Monochlormalonsäureester, den ich durch partielle Verseifung in das Kaliumsalz der Monochlormalonestersäure überführen wollte, eine Reaktion, analog der von Conrad und Guthzeit[1]) ausgeführten Umwandlung des Malonsäureesters in die Malonestersäure. Aus der Chlormalonestersäure wollte ich auf demselben Wege, der vom chloressigsauren Kali zum Nitromethan führt,[2]) durch Destillation mit Kaliumnitrit Nitroessigester erhalten, entsprechend folgenden Formulierungen:

$$\begin{array}{l} COO\ C_2\ H_5 \\ | \\ CHCl \\ | \\ COO\ C_2\ H_5 \end{array} \xrightarrow[KOH]{} \begin{array}{l} COO\ C_2\ H_5 \\ | \\ CHCl \\ | \\ COOK \end{array} \xrightarrow[KNO_2]{} \begin{array}{l} COO\ C_2\ H_5 \\ | \\ CH_2\ NO_2 \end{array}$$

Auch dachte ich an die Möglichkeit, aus dem Kaliumsalz der Monochlorcyanessigsäure in analoger Weise durch Destillation mit Kaliumnitrit direkt zum Nitroacetonitril zu gelangen:

$$\begin{array}{l} CN \\ | \\ CHCl \\ | \\ COOH \end{array} + KNO_2 = \begin{array}{l} CN \\ | \\ CH_2\ NO_2 \end{array} + KCl + CO_2$$

Monochlormalonestersaures Kalium.

$C_2H_5O.CO.CHCl.COOK.$

Conrad und Bischoff,[3]) die die Herstellung des Monochlormalonsäureesters beschreiben, haben

[1]) Conrad und Guthzeit, Ber. deutsch. chem. Gesell. 15, 605 (1882).

[2]) Preibisch, Journ. für prakt. Chem. (2) 8, 310 (1873).

[3]) Conrad und Bischoff, Lieb. Ann. 209, 221 (1881) und Ber. deutsch. chem. Gesell. 13, 600 (1880).

in ihrem Produkte statt der von der Theorie geforderten 18.26 % stets zwischen 18.8 und 20.1 % Chlor gefunden, also keinen reinen Ester in Händen gehabt. Arbeitet man nicht peinlich genau nach der Vorschrift von Conrad und Bischoff, steigt z. B. die Temperatur etwas höher, als angegeben, so erhält man leicht einen Ester mit 24 % Chlor, der beim Verseifen mit einer Molekel Kali Produkte liefert, die statt 18.83 % Chlor 37.2 % besitzen. Es ist mir beim Chlorieren des Malonsäureesters trotz peinlichsten Arbeitens und trotz dreimaligen Fraktionierens, wobei zuletzt nur der zwischen 120.5° und 121.5° übergehende Anteil aufgefangen wurde, nicht gelungen, einen Ester zu erhalten, der weniger als 28.28 % Chlor besessen hätte. Aus diesem Produkte habe ich monochlormalonestersaures Kalium in folgender Weise dargestellt:

170 g Chlormalonsäureester, in 250 ccm absolutem Alkohol gelöst, wurden unter Turbinieren und Kühlung mit Wasser mit 47 g Kali, in 350 ccm absolutem Alkohol gelöst, langsam zusammengebracht. Als Neutralisation eingetreten, was nach wenigen Stunden der Fall war, wurde vom entstandenen Niederschlage abfiltriert, das Filtrat mit viel Aether versetzt, das hierbei Ausgeschiedene abfiltriert, mit Aether gewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Ausbeute 53 g.

0.2030 g Sbst.: 0.1693 g AgCl. — 0.2555 g Sbst.: 0.2143 g AgCl. — 0.2302 g Sbst.: 0.1080 g K_2SO_4. — 0.1853 g Sbst.: 0.0878 g K_2SO_4.

$C_5H_6O_4Cl.K$. Ber. Cl. 18.83; K 20.69
Gef. „ 20.63; 20.75 „ 21.03, 21.24.

Das so erhaltene chlormalonestersaure Kalium stellt eine weisse, amorphe Masse dar, leicht löslich in Wasser, ziemlich leicht in Alkohol, unlöslich in Aether. Es durch Umkrystallisieren oder Umfällen

zu reinigen, gelingt nicht, da es sich schon in kaltem Alkohol langsam unter schwacher Gasentwicklung zersetzt. Eine Probe, in Alkohol kalt gelöst und mit Aether gefällt, ergab bei der Analyse folgende Werte:

0.1128 g Sbst.: 0.1067 g AgCl. — 0.1349 g. Sbst.: 0.0642 g K_2SO_4.

Gef. Cl. 23.41; K 21.33.

Versuche, bei denen ich durch die Herren J. Mansfeld und A. Foss unterstützt wurde, durch Chlorieren oder Bromieren von malonestersaurem Kalium reines chlor- resp. brommalonestersaures Kalium zu erhalten, sind misslungen. Es resultierten Gemische von Mono- und Dichlor- bezw. Mono- und Dibrommalonestersäure, die beim Fraktionieren selbst im Vakuum sich zersetzten unter Bildung der entsprechenden Chlor- und Bromessigester.

So wurde z. B. in folgender Weise verfahren: 20 g malonestersaures Kalium, hergestellt durch partielle Verseifung von Aethylmalonat mit alkoholischem Kali nach der Vorschrift von Freund,[1]) wurden in 100 ccm Chloroform, in dem es sich teilweise löst, gegeben und dazu unter Kühlung mit Wasser und starkem Turbinieren eine Lösung von 20 g Brom in 25 ccm Chloroform langsam zutropfen gelassen. Im Anfang geht die Reaktion langsam vor sich, hat sie aber einmal begonnen, so wird das Brom momentan absorbiert. Dabei scheidet sich Bromkalium aus. Davon wurde abfiltriert und das Chloroform im Vakuum bei gewöhnlicher Temperatur abgedunstet; um die letzten Spuren Chloroform zu entfernen, wurde noch $^1/_2$ Stunde bei 35—40° ein trockener Luftstrom hindurchgeleitet. Es hinterblieben etwa 30 g eines gelblichen Oels, das sich in Wasser mit stark saurer Reaktion löste und mit Pottaschelösung Kohlendioxyd entwickelte.

[1]) Freund, Ber. deutsch. chem. Gesell. 17, 780 (1884).

0.2590 g Sbst.: 0.2304 g CO_2; 0.0659 g H_2O.
0.2364 g Sbst.: 0.2534 g Ag Br.
$C_5H_7O_4$ Br. Ber. C 28.43; H 3.32; Br. 37.91.
$C_5H_6O_4$ Br_2 Ber. „ 20.69; „ 2.07; „ 55.11.
Gef. „ 24.25; „ 2.82; „ 45.61.

Das Produkt wurde der Rektifikation im Vakuum unterworfen. Dabei stieg bei der ersten Destillation die Temperatur gleichmässig von 40° bis 160° und der Druck von 33 bis 150 mm. Bei der zweiten Destillation wurde bei 11 mm Druck von 10 zu 10 Grad aufgefangen, wobei die Hauptmenge zwischen 75 und 80° überging. Diese Fraktion wurde nochmals destilliert und das zwischen 76 und 78° (11 mm) Uebergehende aufgefangen. Es bestand aus einem schweren, wasserunlöslichen, die Augen heftig zu Thränen reizenden Oele.

0.6101 g Sbst.: 0.4874 g CO_2; 0.1532 g H_2O.—
0.3330 g Sbst.: 0.2633 g CO_2; 0.0839 g H_2O.—
0.1899 g Sbst.: 0.2682 g AgBr.— 0.2508 g Sbst.:
0.3560 g AgBr.

$C_4H_7O_2Br$. Ber. C 28.72; H 4.19; Br. 47.90
$C_4H_6O_2Br_2$ Ber. „ 19.51; „ 2.44; „ 65.04
Gef. „ 21.79; 21.57 „ 2.80; 2.80 „ 60.08; 60.39

Es scheint also bei der Einwirkung von Brom auf malonestersaures Kalium ein Gemisch von Mono- und Dibrommalonestersäure entstanden zu sein, das sich beim Fraktionieren unter Kohlensäure-Abgabe in Mono- und Dibromessigester zersetzt. Die Analysendaten des Rohproduktes würden auf ein Gemisch von 55.44 % Mono- und 44.56 % Dibrommalonestersäure stimmen.

Ber. C. 24.64; H 2.76; Br. 45.61
Gef. „ 24.25; „ 2.82; „ 45.61.

Das fraktionierte Produkt wäre ein Gemisch von 27 % Mono- und 73 % Dibromessigester.

Ber. C. 22.0; H 2.91; Br. 60.3
Gef. „ 21.79; 21.57 „ 2.80; 2.80; „ 60.08; 60.39

Da also ein reineres chlormalonestersaures Kalium nicht zu gewinnen war, wurde versucht, aus dem durch partielle Verseifung von Chlormalonsäureester erhaltenen durch Destillation mit Kaliumnitrit Nitroessigester darzustellen:

45 g chlormalonestersaures Kalium wurden in 3 Portionen zu je 15 g mit je 45 g Kaliumnitrit, in 100 g Wasser gelöst, versetzt und destilliert. Beim Erhitzen entwickelte sich in ziemlicher Menge Kohlendioxyd, und mit den Wasserdämpfen ging ein schweres Oel über, das sich zu Boden setzte. Die vereinigten Destillate wurden mit Aether ausgeschüttelt, dieser im Scheidetrichter vom Wasser getrennt und auf dem Wasserbade abdestilliert. Es hinterblieben 5 g eines angenehm riechenden Oeles, das durch ein trockenes Faltenfilter filtriert und dann durch Rektifikation gereinigt wurde, wobei es fast quantitativ zwischen 48 und 52° bei 25 mm Druck überging. Es erwies sich als Chlor-haltig und als Stickstoff-frei.

Nach der Analyse und nach dem Schmelzpunkt des aus dem Oele mit Ammoniak erhaltenen Amids, der zu 116—117° gefunden wurde (Schmp. von Chloracetamid = 116°), war das Produkt Chloressigester.

0.1155 g Sbst.: 0.1330 g Ag Cl.

$C_4H_7O_2Cl$. Ber. Cl. 28.98

Gef. „ 28.49

Das Kaliumnitrit scheint also gar nicht in Reaktion getreten zu sein. Und in der Tat wurde beim Erhitzen des chlormalonestersauren Kaliums mit Wasser allein ebenfalls Chloressigester erhalten.

Nach diesen Versuchen war ich genötigt, mich an die damals vorhandenen, wenn auch etwas umständlichen Methoden der Darstellung des Nitroessigesters zu halten. Die erste Mitteilung über Nitro-

essigester haben Forcrand[1]) und Steiner[2]) gemacht, die ihn aus Bromessigester und Silbernitrit erhalten haben wollen. Scholl[3]) hat jedoch nachgewiesen, dass unter den bei dieser Reaktion entstehenden Produkten kein Nitroessigester enthalten ist. Die nächste Mitteilung stammt von Bouveault und Wahl,[4]) die ihn aus Nitrodimethylacrylsäureester, jedoch mit recht mässigen Ausbeuten, gewannen. Eine mit besseren Ausbeuten verbundene Methode ist sodann von Wahl[5]) angegeben worden. Danach geht man vom Kaliumsalz des Nitromalonsäureesters aus, das man durch partielle Verseifung und Kohlendioxyd-Abspaltung in Nitroessigester überführt, den man durch Rektifizieren im luftverdünnten Raume reinigt. Nach einer erst kürzlich erschienenen Arbeit von Bouveault und Wahl[6]) kann man in verhältnismässig bequemer Weise Nitroessigester aus Acetessigester, Essigsäureanhydrid und „reeller" Salpetersäure erhalten. Ich habe den Ester nach den beiden letzten Methoden dargestellt, ihn aber nicht durch Vakuumdestillation gereinigt, sondern durch Einleiten von trockenem Ammoniak in die ätherische Lösung des Rohesters das Ammoniumsalz hergestellt, das durch Umkrystallisieren aus Methylalkohol gereinigt wurde. Dabei darf man jedoch das Ammonsalz nicht lange mit dem Methylalkohol erwärmen, da sonst unter Ammoniak-Entwicklung Zersetzung eintritt, wodurch die Ausbeute an Ammonsalz sehr stark beeinträchtigt wird.

---

[1]) Forcrand, Bull. soc. chim. 31. 536 (1879).
[2]) Steiner, Ber. deutsch chem. Gesell. 15, 1605 (1882).
[3]) Scholl und Schöfer, Ber. deutsch. chem. Gesell. 34, 870 (1901).
[4]) Bouveault und Wahl, Compt. rend. 131, 748 (1900).
[5]) Wahl, Compt. rend. 132, 1050 (1901).
[6]) Bouveault und Wahl, Bull. soc. chim. (3), 31, 847 (1904).

Nitroacetamid, $CH_2NO_2CONH_2$, aus dem Ammonsalz des Nitroessigesters.

Zur Darstellung des Nitroacetamids wurde ein Teil Ammoniumnitroessigester mit 10—15 Teilen konzentriertem, alkoholischem Ammoniak im Rohre zwei Stunden auf 100° erhitzt. Nach dem Erkalten finden sich prachtvolle, lange, gelbliche Nadeln. Sie lösen sich leicht in Wasser, sehr schwer in Alkohol und sind unlöslich in Aether. Sie schmelzen unter Zersetzung bei 152°, sowohl direkt gewonnen, als auch nach dem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol, woraus der Körper in bräunlich gelben, prachtvoll glänzenden Nadeln anschiesst. Ausbeute 1.8 g aus 2.5 g Ammoniumnitroessigester.

0.0809 g Sbst. : 24.9 ccm N (25°, 760 mm).
$C_2H_7N_3O_3$. Ber. N 34.70
Gef. „ 34.35

Der neue Körper ist das Ammonsalz einer Säure, die man erhält, wenn man seine wässerige Lösung mit verdünnter Schwefelsäure ansäuert und nach dem Sättigen mit Kochsalz mit Aether extrahiert. Nach dem Verdunsten des Aethers resultieren weisse Nadeln, die nach dem Umkrystallisieren aus Benzol bei 101—102° unter Zersetzung schmelzen.

0.1247 g Sbst. : 0.1049 g CO_2; 0.0462 g H_2O.
— 0.1043 g Sbst. : 25.1 ccm N (25°, 757 mm).
$C_2H_4N_2O_3$. Ber. C 23.07; H 3.85; N 26.93
Gef. „ 22.94; „ 4.07; „ 26.72.

Diese Verbindung löst sich leicht in Wasser, ziemlich leicht in Alkohol und Aether, schwierig in Benzol und ist unlöslich in Ligroïn. Sie stellt das freie Nitroacetamid, der Körper $C_2H_7O_3N_3$ vom Schmelzpunkt 152° dessen Ammonsalz dar.

Das Nitroacetamid und sein Ammonsalz ist kürzlich von Ratz[1]) beschrieben worden, der es aus Nitromalonamid und alkoholischem Ammoniak erhielt[2]). Ratz giebt als Zersetzungspunkte für die beiden Körper 98° und 148° an. Ich habe die Versuche von Ratz wiederholt und auch hier stets die von mir oben angegebenen Zersetzungspunkte 101—102° für das Nitroacetamid und 152° für dessen Ammonsalz beobachtet.

Nitroacetamid ist unbeständig; nach längerer Zeit färbt es sich selbst unter Lichtabschluss dunkel. Ausser dem schon beschriebenen Ammonsalze wurden folgende Salze dargestellt:

Das Silbersalz fällt aus der wässrigen Lösung des Ammonsalzes mit Silbernitrat in Form weisser, mikroskopisch kleiner Krystallnädelchen. Es verpufft bei Erhitzen.

Das Kupfersalz schiesst aus der wässrigen Lösung des Ammonsalzes mit Kupfersulfat in Form hellgrüner Krystallnädelchen an. Beim Erhitzen verpufft es nur schwach.

Das Bleisalz erhält man in gleicher Weise mit Bleiacetat. Es stellt einen gelblichen, amorphen Körper dar, der ziemlich heftig verpufft.

Das Eisenoxydsalz fällt mit Eisenchlorid als braungelber, amorpher Körper, der sich in

---

[1]) Ratz, Monatsh. für Chem. 25,743 (1904).

[2]) Ratz schreibt: „Meine Versuche, auf synthetischem Wege zum Nitroacetamid zu gelangen, waren bisher erfolglos. Ich habe . . . auf den nach Forcrand und Steiner dargestellten Nitroessigester wässriges und alkoholisches Ammoniak einwirken lassen . . . . . ohne aber dabei die Bildung des aus Nitromalonamid erhaltenen Körpers (Nitroacetamid) zu beobachten“. Daraus geht hervor, dass Ratz weder mit der Arbeit von Scholl (Ber. Deutsch. chem. Gesell. 34,870 (1901)) über den Forcrand'-Steiner'schen vermeintlichen Nitroessigester, noch mit den Arbeiten von Bouveault und Wahl (Compt. rend. 131,748, (1900)) und von Wahl (Compt. rend. 132,1050, (1901)) über den wahren Nitroessigester bekannt gewesen ist.

überschüssigem Eisenchlorid mit tief roter Farbe löst und beim Erhitzen nicht verpufft.

Ebensowenig verpufft das aus dem Ammonsalz mit Zinnchlorür erhaltene Zinnsalz, das ein weisses, armorphes Produkt darstellt.

Mercuronitrat und Goldchlorid geben mit der wässrigen Lösung des Ammonsalzes schwarze Niederschläge.

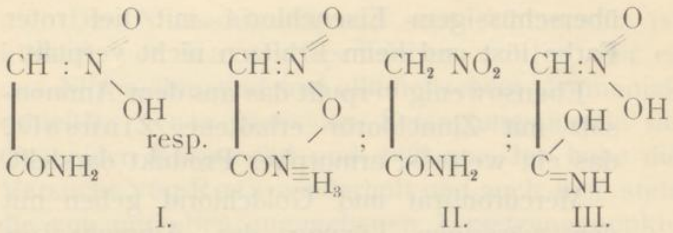
Bei einem Versuche, das freie Amid aus dem Ammonsalze durch absolut-alkoholische Schwefelsäure zu gewinnen, wurde ein Körper erhalten, der völlig die Eigenschaften des Nitroacetamids besass, auch bei 102°, aber merkwürdiger Weise ohne Zersetzung schmolz, sich vielmehr erst bei 126—128° zersetzte. Der Körper konnte bisher nicht wieder erhalten werden. Es könnte hier ein Isomeriefall vorliegen. In Form seiner Salze wird dem Nitroacetamid die Formel eines Isonitrokörpers,[1]) nach der neuen, sehr zweckmässigen Nomenklatur von Hantzsch[2]) als aci-Nitrokörper bezeichnet, zukommen. Es wäre nun möglich, dass bei Abwesenheit von Wasser, also einem dissociierenden Lösungsmittel, auch dem freien Amid die aci-Nitroformel zukäme, bei der dann allerdings vielleicht eine Betaïn-artige Bindung anzunehmen wäre (Formel I). Bei Gegenwart von Wasser wird sich der aci-Nitrokörper zum Nitrokörper umlagern (Formel II). Formel III würde nach dem von Ratz[3]) gefundenen Silberwerte des Silbersalzes (ber. für $C_2H_3O_3N_2Ag$ 51.14; gef. 51.10) nicht in Betracht kommen.

---

[1]) Vergl. Hantzsch, Ber. deutsch. chem. Gesell. 32,575 (1889) und Hantzsch u. Veit, Ber. deutsch. chem. Gesell. 32,607 (1899).

[2]) Hantzsch, Ber. deutsch. chem. Gesell. 38,998 (1905).

[3]) Ratz, Monatsh. für Chem. 25,704 und 709 (1904).



I. II. III.

Die Ueberführung des Nitroacetamids durch Phosphorpentoxyd in Nitroacetonitril ist wegen der leichten Zersetzlichkeit des Amids nicht gelungen. Da schon im Reagensglas beobachtet worden war, dass eine Mischung von Nitroacetamid und Phosphorpentoxyd selbst bei schwachem Erwärmen sich mit grosser Heftigkeit zersetzt, wurde in folgender, äusserst vorsichtiger Weise verfahren:

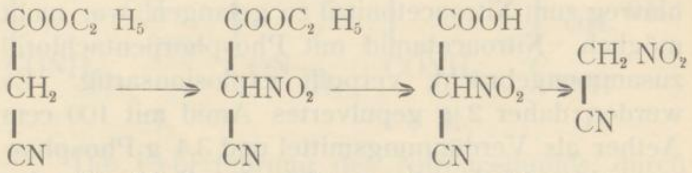
5 g fein gepulvertes Nitroacetamid wurden mit 10 g Phosphorsäureanhydrid im Mörser unter einer Gummikappe innig verrieben, möglichst schnell in einen Fraktionierkolben gegeben und darin 19 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur unter Ausschluss von Feuchtigkeit sich selbst überlassen. Darauf wurde die Mischung in einem mittels einer Kahlbaum'schen Quecksilberluftpumpe hergestellten Vakuum von etwa 0.02 mm eine Stunde auf 40° im Wasserbade erwärmt. Es war in der ganzen Zeit keinerlei Veränderung wahrzunehmen. Die Temperatur des Bades wurde dann bis auf 50° gesteigert. Dabei stieg auch der Druck langsam bis auf 0.5—1 mm. Als die Mischung ¾ Stunden auf 50° gehalten war, trat plötzliche Zersetzung ein unter heftiger Entwicklung eines farblosen Gases, indem sich zugleich eine rotbraune, klebrige Flüssigkeit im Kühler festsetzte. Die Zersetzung war von einer heftigen Blausäure-Entwicklung begleitet, die durch Geruch und Berlinerblau-Reaktion nachweisbar war.

Auch durch Phosphorpentachlorid aus Nitroacetamid über das Amidchlorid und Imidchlorid hinweg zum Nitroacetonitril zu gelangen, war nicht möglich. Nitroacetamid mit Phosphorpentachlorid zusammengebracht, verpufft explosionsartig. Es wurden daher 2 g gepulvertes Amid mit 100 ccm Aether als Verdünnungsmittel und 3,4 g Phosphorpentachlorid 7 Stunden geschüttelt. Dabei ging das Phosphorpentachlorid völlig in Lösung, doch war der Geruch danach noch deutlich zu bemerken. Der Aether wurde von einer kleinen Menge eines weissen Körpers durch Filtrieren befreit und dann mit der 1½—2fachen Menge Ligroïn versetzt. Es schied sich ein weisser Körper aus, der nach dem Abfiltrieren als Phosphor- und Chlor-haltig erkannt wurde. Er schmolz unscharf bei 120—125°: bei 130° trat Zersetzung unter Gasentwicklung ein. Offenbar lag ein ähnlicher komplizierter Körper vor, wie sie O. Wallach[1]) bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Di- und Trichloracetamid erhalten hat und denen er die Formeln $CCl_2HCONClPCl_2$ resp. $CCl_2HCCl = NPOCl_2$ und $CCl_3CONClPCl_2$ resp. $CCl_3CCl = NPOCl_2$ zuschreibt. Auf eine weitere Untersuchung dieses Körpers verzichtete ich, da ich im Hinblick auf die Wallach'schen Untersuchungen nicht hoffen konnte, Nitroacetonitril daraus zu erhalten.

Nach ebenfalls vergeblichen Bemühungen, Nitroacetonitril aus Bromnitromethan und Cyankalium zu gewinnen, versuchte ich, durch Nitrierung von Cyanessigester zum Cyannitroessigester zu gelangen; diesen wollte ich durch Verseifung in Nitrocyanessigsäure überführen, von der ich annehmen konnte, dass sie, ebenso unbeständig wie Nitroessigsäure oder Nitromalonestersäure, sofort

[1]) O. Wallach, Lieb. Ann. 184, 30 und 26 (1877).

unter Kohlendioxydabspaltung Nitroacetonitril liefern würde:



Die Nitrierung sollte nach dem Vorgange von Wislicenus[1]) mit Aethylnitrat und Natrium vorgenommen werden, der auf diese Weise Phenylessigester und Bencylcyanid, also beides Körper, die ebenso wie Cyanessigester die Methylengruppe zwischen zwei stark negativen Radikalen enthalten, in die entsprechenden Nitrokörper, resp. aci-Nitrokörper übergeführt hat. Aber schon die Bemerkung Wislicenus', er habe Nitroessigester auf diese Weise nicht herstellen können, liess vermuten, dass auch die Darstellung von Cyannitroessigester Schwierigkeiten begegnen würde. Und in der Tat wirkt Aethylnitrat weder bei Gegenwart von absolutem Aether und Natrium, noch bei Gegenwart von Natriumaethylat auf Cyanessigester ein. Im ersten Falle löst sich das Natrium langsam auf, und es fällt dafür ein weisses, sehr hygroskopisches Natriumsalz aus, das nach Umwandlung mit Silbernitrat in das bisher in der Litteratur nirgends beschriebene Silbersalz, als dasjenige des Cyanessigesters erkannt wurde.

0.1330 g Sbst.: 8.0 ccm N (25°,753 mm). —
0.1350 g Sbst.: 8.2 ccm N (26°,753 mm).

$C_5H_6O_2NAg$. Ber. N 6.36
Gef. „ 6.64; 6.68.

Auch bei Gegenwart von Natriumaethylat fällt sofort das Natriumsalz des Cyanessigesters aus, das

[1]) Wislicenus u. Endres, Ber. deutsch. chem. Gesell. 35, 1755 (1902).

ebenfalls durch die Analyse des daraus hergestellten Silbersalzes identificiert wurde.

0.1505 g Sbst.: 9.0 ccm N (19°,754 mm).

$C_5H_6O_2NAg$. Ber. N 6.36. Gef. 6.81.

Auch Versuche, Cyanessigester und Cyanessigsäure direkt mit Salpetersäure zu nitrieren, die im Hinblick auf die leichte Nitrierbarkeit des Malonsäureesters wohl Aussicht auf Erfolg hatten, gelangen nicht.

Waren so die Nitrierungsversuche gescheitert, so war doch eine Beobachtung gemacht worden, die, obwohl noch nicht eingehend untersucht, doch hier erwähnt werden soll. Eine Mischung von Cyanessigester, Aether, Natrium und Aethylnitrat wurde längere Zeit stehen gelassen, um zu sehen, ob nicht bei längerer Einwirkung Nitrierung eintreten würde. Es fiel jedoch nur das Natriumsalz des Cyanessigesters aus, das sich aber im Laufe von mehreren Wochen erst schwach, schliesslich intensiv rot färbte. Die wässerige Lösung färbte Wolle und Seide völlig echt rot an; durch verdünnte Schwefelsäure wurde die Farbe nicht verändert, durch Ammoniak etwas geschwächt.

Bei näherer Untersuchung der Erscheinung stellte es sich heraus, dass das Aethylnitrat mit der Färbung nichts zu tun habe, sondern dass diese lediglich durch eine Kondensation des Cyanessigesters gebildet würde. Cyanessigester, längere Zeit im Reagensrohr gekocht, färbt sich gelblich und beginnt zu fluorescieren. Beim Erhitzen mit Aluminiumchlorid, Chlorzink oder Chinolin entstehen gelbe bis braunrote Färbungen mit gelbgrüner Fluoescenz.

Pyridin färbt sich bei längerem Kochen mit Cyanessigester intensiv weinrot; durch Schütteln mit Wasser kann man der Lösung den Farbstoff,

der nur in sehr geringen Mengen vorhanden ist, entziehen; er färbt Wolle dann rot. Am leichtesten tritt aber Kondensation ein, wenn man Cyanessigester mit gepulvertem Cyankalium und Methylalkohol behandelt. Schon beim Stehen im Sonnenlicht färbt sich die Lösung nach wenigen Stunden tief braunrot, indem ein dunkler, fester Körper ausfällt. Erhitzt man die Mischung im Rohre 2 Stunden auf 100°, so erhält man eine ziemliche Menge eines dunkelbraunen Produktes, das aber zum grössten Teile aus Schmieren besteht. Man kann es von diesen auf folgende Weise befreien: Man löst in möglichst wenig Wasser und säuert mit verdünnter Schwefelsäure an. Es fällt dann ein brauner Niederschlag, den man durch Filtrieren von der Lösung trennt und dann durch Umkrystallisieren aus Wasser reinigt. Die unlöslichen Schmieren bleiben auf dem Filter, während sich im Filtrat der Farbstoff als braunes, amorphes Produkt ausscheidet. Der Körper ist noch nicht einheitlich, doch ist eine Reinigung durch Krystallisation bisher nicht gelungen, so dass auch noch keine Analysen gemacht wurden. Der Körper löst sich in Wasser mit prachtvoller, grüner Fluorescenz auf, die an eine Fluoresceïn-Lösung erinnert. Beim Erwärmen mit Zinkstaub geht die Farbe der Lösung in grüngelb mit ebensolcher Fluorescenz, beim Behandeln mit Zinkstaub und verdünnter Schwefelsäure in hellgelb mit blauer, deutlich an Petroleum erinnernder Fluorescenz über. Wolle wird durch die wässerige Lösung gelbbraun gefärbt; beim Erhitzen mit verdünnter Salpetersäure verschwindet die grüne Fluorescenz und die Lösung färbt nun leuchtend orange.

Gehört der neue Körper der aliphatischen Reihe an, so ist er, als seltener Vertreter aliphatischer Farbstoffe von Interesse. Gehört er aber der Benzol-

reihe oder, was mir am wahrscheinlichsten ist, der Pyridinreihe an, so ist die grosse Leichtigkeit, mit der schon bei gewöhnlicher Temperatur Ringbildung erfolgt, entschieden auffallend. Die Untersuchungen darüber sollen fortgesetzt werden.[1])

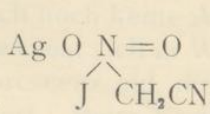
[1]) In der Litteratur habe ich über diese leichte Kondensation von Cyanessigester zu Farbstoffen nur eine kurze Mitteilung von Bertini (Gaz. chim. ital. 31, 265 (1901), Chem. Centr. Bl. 1901, I. 1271) gefunden, der aus Acetaldehyd und Cyanessigester bei Gegenwart von Natriumaethylat α-Cyancrotonsäureester, bei Gegenwart von Piperidin aber einen viskosen Sirup erhalten hat, der rotgrüne Fluorescenz, wie eine verdünnte Fluoresceïnlösung, zeigt, und den er für den α-Cyanisocrotonsäureester hält, was nach obigen Untersuchungen kaum der Fall sein wird.

Ueber Verbindungen von Silbernitrat mit Halogenalkylen.

Anlagerungsprodukt von Silbernitrat an Jodacetonitril.

$CH_2JCN.AgNO_3$.

In seiner Arbeit „Versuche zur Synthese des Nitroacetonitrils“ beschreibt Scholl einen Körper,[1]) den er bei der Einwirkung von Silbernitrit auf Jodacetonitril erhielt. Scholl sagt: „Dabei bildet sich neben viel Jodsilber ein gelbes Doppelsalz desselben (des Silbernitrits) mit einer organischen Substanz, welches sich zwar aus heissem Wasser umkrystallisieren lässt, hierbei aber teilweise in Jodsilber und ein mit Wasserdämpfen flüchtiges Oel zerfällt, weshalb seine Reinigung mit Schwierigkeiten verbunden ist“. Ich habe die Untersuchung dieses Körpers aufgegriffen, weil ich ihn für ein Anlagerungsprodukt von Silbernitrit an Jodacetonitril hielt, vielleicht von der Formel



und weil ich glaubte, daraus durch Abspaltung von Jodsilber Nitroacetonitril zu bekommen. Dadurch wäre dann zugleich ein Lichtschein auf den Reaktionsmechanismus der V. Meyer'schen Synthese aliphatischer Nitrokörper aus Silbernitrit und Jodalkyl geworfen worden, da man sehr wohl den Analogieschluss hätte ziehen können, das in jedem solchen Falle sich zunächst derartige Zwischenprodukte bilden würden, die dann unter Abspaltung von Jodsilber den Nitrokörper lieferten.

---

[1]) Scholl, Ber. deutsch. chem. Gesell. 29, 2417 (1896).

Die Darstellung des Körpers wurde nach einer noch von Prof. Dr. Scholl ausgearbeiteten Methode in folgender Weise vorgenommen:

In 20 g Jodacetonitril wurden unter Eiskühlung 5 g gepulvertes Silbernitrit im Laufe einer Stunde unter Umschütteln und Zerreiben der Brocken mit einem Glasstabe eingetragen. Man liess dann 12 Stunden in Eiswasser stehen, worauf wieder 5 g Silbernitrit in gleicher Weise eingetragen wurden. Es entsteht ein dicker Brei, aus dem sich stundenlang unter Aufblähen Stickoxyde entwickeln. Nach weiteren 12 Stunden sind auch die kleinen Brocken Silbernitrit, die sich beim Eintragen gebildet haben, verschwunden, und es ist ein citronengelber Brei entstanden, der das gewünschte Produkt enthält. Man muss mit dem Eintragen des Silbernitrits sehr vorsichtig sein, da sehr leicht bei zu raschem Eintragen kleine Verpuffungen eintreten, die dann die ganze Ausbeute vernichten. Das Reaktionsgemisch wird mit Aether digeriert, dekantiert, dies etwa 5mal wiederholt, dann abgesaugt und mit Aether so lange ausgewaschen, bis die ablaufende Aethermutterlauge fast farblos erscheint. Der getrocknete Filterrückstand wird mit etwa dem doppelten Volumen Wasser und etwas Tierkohle 5 Minuten bei 50° digeriert und dann rasch abgesaugt. Bei dieser Temperatur tritt fast keine Zersetzung ein. Das Filtrat scheidet beim Abkühlen beträchtliche Mengen fast weisser Krystalle aus. Von diesen wird abfiltriert und das Filtrat von neuem zum Extrahieren des Silbersalzrückstandes in gleicher Weise benutzt, so lange die Flüssigkeit noch Krystalle beim Erkalten absetzt. Das so gewonnene Produkt wurde in gleicher Weise nochmals umkrystallisiert, mit Alkohol und Aether ausgewaschen und über Schwefelsäure getrocknet. Ausbeute 2.5 g.

0.1333 g Sbst.: 0.0341 g CO_2; 0.0151 g H_2O.
0.1391 g Sbst.: 0.0371 g CO_2; 0.0168 g H_2O.
0.2954 g Sbst.: 21.1 ccm N (12.5°, 748 mm).
0.1113 g Sbst.: 8.1 ccm N (16°, 751 mm). — 0.1203 g Sbst.; 0.0840 g Ag J. — 0.2022 g Sbst.: 0.1396 g Ag J.
$C_2H_2O_2N_2JAg.H_2O$.

Ber.	C 7.0;	H 1.18;	N 8.26;	J 37.46; Ag. 31.85
Gef. „	6.97; 7.27. „	1.26; 1.34. „	8.32; 8.38. „	37.74; Ag. 31.74

Der Körper wurde nach diesen Analysendaten aufgefasst als ein Anlagerungsprodukt von Silbernitrit an Jodacetonitril, verbunden mit einer Molekel Krystallwasser. Er besteht aus weissen Krystallblättchen, die bei 121° schmelzen und bei raschem Erhitzen auf dem Platinspatel schwach verpuffen.

In der Folge wurde die Beobachtung gemacht, dass Silbernitrit sich in Acetonitril leicht auflöst (es lösen sich in 100 Teilen Acetonitril in der Kälte 23 Teile, beim Sieden 40 Teile Silbernitrit); dadurch wurde die Ausarbeitung einer neuen, bequemeren und mit besseren Ausbeuten verbundenen Darstellungsmethode des Körpers möglich, nach der in Zukunft grössere Mengen hergestellt wurden.

10 gr Silbernitrit wurden in möglichst wenig Acetonitril kalt gelöst und zu einer Lösung von 10.5 g Jodacetonitril in etwa dem gleichen Volumen Acetonitril langsam unter Turbinieren und Kühlen mit Eis tropfen gelassen. Die Flüssigkeit färbt sich violett und scheidet so lange Jodsilber aus, bis sie gelb geworden ist. Vom entstandenen Jodsilber wurde abfiltriert und das Acetonitril im Vakuum bei gewöhnlicher Temperatur abgedunstet. Der Rückstand wird in einer grossen Krystallisierschale an der Luft stehen gelassen, bis er fast völlig trocken ist. Die entstandenen Krystalle werden mit Aether

gewaschen, getrocknet und, wie früher angegeben, aus Wasser von 50° umkrystallisiert.

0.3778 g Sbst.: 27.3 ccm N (24°, 750 mm).

$C_2H_2O_2N_2AgJ.H_2O$. Ber. N 8.26; Gef. N 7.99.

Auf die verschiedensten Arten wurde nun versucht, Anlagerungsprodukte anderer halogenhaltiger Körper an Silbernitrit zu erhalten, so von Methyljodid, Aethyljodid, Propyljodid, Isopropyljodid, Chloressigester, Jodessigester, o- und p-Nitrobenzylbromid, p-Nitrobenzyljodid, Methylenjodid. Aber in keinem Falle gelang es mit Sicherheit, ein solches Produkt nachzuweisen.

Zur Ueberführung des vermeintlichen Jodacetonitril-Silbernitrit-Additionsproduktes in Nitroacetonitril schlug ich zwei Wege ein: Ich erhitzte es mit Wasser, wobei mit den Wasserdämpfen das Nitroacetonitril übergehen sollte, und ich destillierte es trocken im Vakuum.

1. Auf 14 g des Salzes, das sich in einem Rundkolben mit vorgelegtem Kühler befand, wurde Wasserdampf geleitet. Mit den Wasserdämpfen ging ein schweres, stechend riechendes, die Augen heftig angreifendes Oel über, das mit Aether aufgenommen wurde. Der Aether wurde, nach der Trennung von der wässerigen Schicht, ¼ Stunde mit gekörntem Chlorcalcium geschüttelt, durch ein trockenes Filterchen in eine Schale filtriert und im Vakuum bei gewöhnlicher Temperatur abgedunstet. Es hinterblieb ein Oel, das wegen zu geringer Menge (etwa 1 g) durch Rektifikation nicht gereinigt werden konnte.

0.0934 g Sbst.: 0.0498 g CO_2; 0.0160 g H_2O. 0.0901 g Sbst.: 0.0490 g CO_2; 0.0127 g H_2O. — 0.0982 g Sbst.: 7.0 ccm N (18°, 760 mm). — 0.1066 g Sbst.: 0.1416 g Ag J.

C_2H_2NJ. Ber. C 14.37; H 1.19; N 8.44; J 76.0

Gef. „ 14.54; 14.83; „ 1.90; 1.56; „ 8.23; „ 71.78

Der Körper ist demnach Jodacetonitril; die zu hohen C- und H- Werte, sowie der zu niedere J-Wert erklären sich leicht, da der Körper nicht gereinigt werden konnte.

Im Kolben war ein fester Rückstand geblieben, der aus Jodsilber bestand. Nitroacetonitril, das in Wasser unlöslich hätte sein müssen, war nicht gebildet worden; es war demnach nur noch möglich, dass sich Cyanmethylnitrit $\begin{array}{c} CH_2.O.NO \\ | \\ CN \end{array}$ gebildet hätte, das in dem übergegangenen Wasser gelöst blieb. Das Wasser wurde daraufhin untersucht; doch wurde keine Spur von salpeteriger Säure, wohl aber merkwürdigerweise Salpetersäure in beträchtlicher Menge gefunden.

2. Die trockene Destillation wurde in folgender Weise ausgeführt: 10 g des vermeintlichen Jodacetonitril-Silbernitrits wurden in einem Fraktionierkölbchen im Vakuum im Oelbade erhitzt. Bei einer Badtemperatur von 100° begann ein Oel überzudestillieren, das konstant bei 77—80° und 19 mm Druck überging. Ausbeute 2.5 g.

0.1329 g Sbst.: 0.1020 g CO_2; 0.0259 g H_2O.
0.1785 g Sbst.: 0.1382 g CO_2; 0.0317 g H_2O.
0.1721 g Sbst.: 31.5 ccm N (22°, 755 mm).
0.1253 g Sbst.: 23.3 ccm N (22°, 755 mm).
0.1942 g Sbst.: 0.0785 g Ag J. — 0.3000 g Sbst.: 0.1249 g Ag J.

Gef. C 20.93; 21.11. H 2.16; 1.97. N 20.70; 21.03. J 21.84; 22.50.

Es schien ein Gemisch von Jodacetonitril und Nitroacetonitril (oder aus dem isomeren Cyanmethylnitrit) vorzuliegen. Bei einem mittleren Jod-Gehalt von 22.2%, der nur auf das Jodacetonitril zurückgeführt werden kann, lassen sich die Werte für den

in dem Gemische enthaltenen Anteil an Jodacetonitril folgendermassen berechnen:

C 4.91; H 0.35; N 2.44; J 22.2.

Subtrahiert man diese Zahlen von den gefundenen Analysenzahlen des Gemisches, so erhält man Differenzen, die fast genau den theoretischen Werten für Nitroacetonitril entsprechen:

Ber. für $C_2H_2O_2N_2$: C 16.91: H 1.41; N 19.7
gefundene Differenzen: „ 16.91; „ 1.55; „ 18.36.

Merkwürdigerweise fand sich in dem Destillationsrückstand wieder keine Spur Silbernitrit, dagegen beträchtliche Mengen Silbernitrat. Diese Beobachtungen im Verein mit der Erscheinung, dass das Doppelprodukt mit verdünnter Schwefelsäure keine salpetrige Säure entwickelte, wie es ein Körper der vermuteten Form hätte tun sollen, drängten den Gedanken auf, der Körper sei vielleicht gar kein Anlagerungsprodukt von Jodacetonitril und Silbernitrit, sondern Silbernitrat, besonders da die berechneten Werte beider nur sehr wenig verschieden sind, nämlich:

für $CH_2JCN.AgNO_2H_2O$ = C 7.0; H 1.18; N 8.26;
Ag 31, 85; J 37, 46

für $CH_2JCNAgNO_3$ = C 7, 12; H 0, 59; N 8, 31;
Ag 32.0; J 37, 69.

Es wurde zunächst geprüft, ob Silbernitrat mit Jodacetonitril eine Verbindung bildet:

60 g Silbernitrat wurden in 40 g Acetonitril[1]) in der Kälte gelöst und diese Lösung zu einer durch

[1]) Silbernitrat löst sich in Acetonitril unter starker Wärmeentwicklung, und zwar in 100 Teilen Acetonitril etwa 150 Teile Silbernitrat. Es ist sehr wohl möglich, dass sich dabei ein allerdings sehr labiles Anlagerungsprodukt bildet, wie ja Acetonitril auch mit Kupferchlorür ein Produkt der Formel $(CH_3CN)_2Cu\,Cl_2$ (Rabaut, Bull. soc. chim (3) 19, 785 (1873)) mit Aluminiumchlorid ein Produkt der Formel $CH_3CN.2Al.Cl_3$ (Genvresse, Bull. soc. chim. 49, 341 (1888)) und mit Quecksilbercyanid ein solches der Formel $CH_3CN.\,2Hg\,(CN)_2$ (Hesse, Lieb. Ann. 110 207 (1859) bildet).

Eis gekühlten Lösung von 50 g Jodacetonitril im doppelten Volumen Acetonitril langsam unter Turbinieren tropfen gelassen. Nach einiger Zeit begannen, sich Krystalle abzuscheiden. Jodsilber entstand nur sehr wenig. Nach dem Abdunsten des Acetonitrils bei gewöhnlicher Temperatur im Vakuum erstarrte die zurückbleibende Masse zum grössten Teile zu Krystallen, die durch Dekantieren von anhaftender Flüssigkeit getrennt wurden. Nach dem Auswaschen mit Aether wurden sie getrocknet und aus Wasser von 50° umkrystallisiert. Die von den Rohkrystallen abgegossene Flüssigkeit schied bei weiterem Eindunsten ebenfalls Krystalle aus, die in gleicher Weise gereinigt wurden. Es resultierten 39 g weisser Krystallnadeln, die bei 121° schmolzen.

0.1263 g Sbst.: 0.0315 g CO_2; 0.0095 g H_2O.
0.1224 g Sbst.: 8.9 ccm N (25°, 747 mm)
0.1125 g Sbst.: 0.0797 g Ag J.
$C_2H_2O_3N_2$ J Ag. Ber. C 7.12; H 0.59; N 8.31; J 37.69
Gef. „ 6.81; „ 0.83; „ 7.96; „ 38.28

Der Körper ist nach Analysen und Schmelzpunkt mit dem aus Silbernitrit erhaltenen identisch. Mit Wasser gekocht entwickelt er ebenfalls ein die Augen stark angreifendes Oel (Jodacetonitril) und bei der trockenen Destillation liefert er in gleicher Weise ein Jod-haltiges Destillat vom Siedepunkt 78—83° (19 mm). Ein Unterschied liegt darin, dass der aus Silbernitrit erhaltene Körper stets in Blättchen, der aus Silbernitrat erhaltene stets in Nadeln aus Wasser anschiesst. Doch ist das durchaus kein Beweis für die Nichtidentität der beiden Körper. Nach einer freundlichen Untersuchung von Herrn Buri, Assistenten am hiesigen mineralogischen Institut, sind beide Körper doppelbrechend und scheinen dem monoklinen Systeme anzugehören.

Es wäre nun möglich gewesen, dass das früher

verwendete Silbernitrit Nitrat-haltig gewesen wäre, und dass nur diese Verunreinigung auf das Jodacetonitril eingewirkt hätte. Es wurde daher Silbernitrit durch Umkrystallisieren aus Wasser gereinigt und die Reinheit durch die Analyse festgestellt.

0.7131 g Sbst.: 0.6618 g AgCl.

$AgNO_2$ Ber. Ag 70.13; Gef. Ag 69.85.

In solcher Weise gereinigtes Silbernitrit, mit Jodacetonitril zur Reaktion gebracht, lieferte genau das gleiche Produkt, so dass der Körper nur entstanden sein kann durch Oxydation eines Teiles Silbernitrit zu Silbernitrat durch die bei der Einwirkung entstehenden Stickoxyde.

Als die beschriebenen Versuche schon ausgeführt waren, wurde eine Darstellungsweise des Doppelproduktes gefunden, die an Einfachheit die anderen bei weitem übertrifft. An und für sich schien es kaum aussichtsreich, Jodacetonitril auf wässerige Silbernitratlösung einwirken zu lassen. Trotzdem wurde der Versuch einmal gemacht, und es schied sich zu meiner grossen Ueberraschung sofort beim Eintropfen von Jodacetonitril in konzentrierte wässerige Silbernitratlösung das Anlagerungsprodukt in vorzüglicher Ausbeute und fast völliger Weisse aus, das nach dem Umkrystallisieren den Schmelzpunkt 121° zeigte.

Cyanmethylnitrat, $CN.CH_2.O.NO_2$.

Nachdem erkannt worden war, dass das Anlagerungsprodukt ein solches von Jodacetonitril und Silbernitrat war, war es selbstverständlich, dass in dem bei der trockenen Destillation übergehenden Oele ausser Jodacetonitril kein Nitroacetonitril, sondern nur Cyanmethylnitrat enthalten sein konnte. Vergeblich wurde versucht, durch Fraktionieren das Gemisch zu trennen; stets ging es konstant

bei 78—83° (19 mm Druck) über. Auch eine Trennung in der Weise, dass das in der Mischung vorhandene Jodacetonitril durch Behandeln mit Chlorsilber in Chloracetonitril mit viel tieferem Siedepunkte übergeführt wurde, liess sich nicht ausführen. Zur Darstellung des Cyanmethylnitrats wurde deshalb in folgender Weise verfahren:

35 g der Doppelverbindung wurden in zwei Portionen im Vakuum troken destilliert. Das Destillat, 13 g, wurde mit 10 g gepulvertem Silbernitrat wieder im luftverdünnten Raume destilliert. Bei einer Badtemperatur von 110—130° gingen bei 66—70° (11 mm) 10.5 g eines farblosen Oeles über, das Jod-haltig war. Es wurde nochmals mit 10 g Silbernitrat destilliert, wobei bei 100° Badtemperatur 5 g eines durch Stickoxyde schwach gelblich gefärbten Oeles bei 76—78° (22 mm) überging. Um es von noch vorhandenen Spuren Jod zu befreien, wurde es noch einer letzten Destillation mit 5 g Silbernitrat unterworfen, wobei es unter ganz schwacher Stickoxydentwicklung bei 69—70° und 13 mm Druck überging. Es war farblos und jodfrei. Ausbeute 3 g.

Das Oel löst sich im Wasser ziemlich leicht. Bei raschem Erhitzen im Reagensrohr explodiert es mit scharfem Knall. Es riecht scwach stechend nach Stickoxyden. In geschlossenen Gläschen zersetzt es sich schon nach wenigen Tagen unter Grünfärbung; offen aufbewahrt ist es etwas länger haltbar.

0.1916 g Sbst.: 0.1571 g CO_2; 0.0423 g H_2O.
0.1867 g Sbst.: 0.1535 g CO_2; 0.0423 g H_2O.
0.1170 g Sbst.: 0.0961 g CO_2; 0.0271 g H_2O.
0.1762 g Sbst.: 40.0 ccm N (18°, 754 mm).
0.1090 g Sbst.: 24.8 ccm N (20°, 754 mm).

$C_2H_2O_3N_2$ Ber. C 23.53 H 1.96 N 27.46
Gef. C 22.37; 22.43; 22.40. H 2.45; 2.52; 2.57.
N 26.02; 25.83.

Der Körper ist demnach Cyanmethylnitrat; die Ungenauigkeit in den Analysenwerten ist offenbar durch die Anwesenheit geringer Spuren Jod bedingt.

Darstellung von Monobrom- und Dibromacetonitril.

Es sollten Versuche angestellt werden, aus gebromten und gechlorten Acetonitrilen analoge Anlagerungsprodukte, wie das aus Jodacetonitril und Silbernitrat erhaltene, herzustellen. Dazu war es aber nötig, Darstellungsmethoden für Monobrom- und Dibromacetonitril auszuarbeiten, da Monobromacetonitril nur schwer zugänglich und Dibromacetonitril gänzlich unbekannt war.

Monobromacetonitril, CH_2BrCN.

Monobromacetonitril ist bisher nur von Henry[1]) beschrieben worden, der es aus Jodacetonitril und Bromwasser hergestellt hat. Ich versuchte, es auf einem näheren Wege zu gewinnen, und zwar zuerst aus Chloracetonitril mit Hilfe von Bromkalium. Aber selbst bei 4maligem stundenlangen Kochen mit einem grossen Ueberschuss von Bromkalium in Methylalkohol erhielt ich ein Produkt, das statt 66.67% Brom nur 65.4% besass, also noch nicht rein war.

Ich versuchte daher, vom Bromacetamid durch Destillation mit Phosphorsäureanhydrid zum reinen Nitril zu gelangen. Von den bekannten Methoden[2]) zur Darstellung des Bromacetamids ist die ausbeutereichste (ich erhielt 51% der Theorie) die Einwirkung von trockenem Ammoniak bei —10° auf in Benzol gelöstes Bromacetylbromid. Trotzdem ist vielleicht die Methode von Papendieck,[3]) das Amid aus dem Ester darzustellen, vorzuziehen, weil der Ester

---

[1]) Henry, Bull. soc. chim. 47, 400 (1887).

[2]) Kessel, Ber. deutsch chem. Gesell. 11, 2116 (1878). Papendieck, Ber. deutsch. chem. Gesell. 25, 1160 (1892). Bischoff, Ber. deutsch. chem. Gesell. 30, 2311 (1897).

[3]) Papendieck, loc. cit.

käuflich zu haben ist, obwohl ich dabei nur bis zu 32% Ausbeute erhielt. Es ist gut, nicht wie Papendieck angibt, mit 10-prozentigem, sondern mit 20-prozentigem Ammoniak in Eis-Kochsalz-Kältemischung zu arbeiten.

Zur Darstellung des Nitrils wurden 10 g trockenes Amid mit 8 g Phosphorsäureanhydrid innig vermischt und im luftverdünnten Raume trocken destilliert. Das übergehende, gelbe Oel wurde über wenig Phosphorsäureanhydrid rektifiziert und lieferte ein schwach gelbliches, stechend riechendes, die Augen zu Thränen reizendes Destillat vom Sdp. 60—62° bei 24 mm Druck.

0.1740 g Sbst.: 0.1275 g CO_2; 0.0310 g H_2O.
0.1065 g Sbst.: 11.2 ccm N (30°, 758 mm).
0.1025 g Sbst.: 0.1599 g Ag Br.

C_2H_2N Br. Ber. C. 20.00; H 1.67; N 11.66; Br. 66.67.
Gef. „ 19.98; „ 1.97; „ 11.38; „ 66.39.

Das Produkt ist also reines Monobromacetonitril.

Dibromacetonitril, $CHBr_2CN$.

Nach der Vorschrift J van't Hoff's [1]) soll dieser Körper bei der Einwirkung von Brom auf Cyanessigsäure entstehen. Er beschreibt ihn als eine bei 142° schmelzende Verbindung. Ich habe Brom auf Cyanessigsäure bei tieferer und höherer Temperatur, in wässeriger und in ätherischer Lösung einwirken lassen, dabei aber niemals den von van't Hoff beobachteten Geruch nach Bromoform wahrgenommen, auch nicht einen Körper vom Schmelzpunkt 142°, sondern ein Produkt erhalten, das, in Aether gelöst und mit Ligroïn fraktioniert gefällt, sich in zwei Körper trennen liess, von denen der eine, seiner Menge nach gering, und daher nicht

[1]) J. van't Hoff, Ber. deutsch. chem. Gesell. 7, 1382 und 1571 (1874).

weiter untersucht, bei 86°, der andere bei 151—153° schmolz und der Analyse nach das längst bekannte Dibromacetamid war.

0.1228 g Sbst.: 0.0496 g CO_2, 0.0176 g H_2O.
0.9868 g Sbst.: 55.7 ccm N (25°, 761 mm).
0.1470 g Sbst.: 0.2540 g Ag Br.

$C_2H_3ON\,Br_2$. Ber. C 11.06; H 1.38; N 6.45; Br. 73.73.
Gef. „ 11.02; „ 1.59; „ 6.31; „ 73.53.

Zur Darstellung dieses Amids, aus dem ich das Nitril gewinnen wollte, wählte ich später die Methode von Demole[1]), welcher vom Dibromacetylbromid ausgeht, das man sehr leicht durch Einwirkung von Sauerstoff auf Tribromäthylen erhalten kann. Dibromacetylbromid wird zweckmässig in Wasser suspendiert und dann unter guter Kühlung soviel 25-prozentiges Ammoniak zugefügt, dass das ganze Oel zu einer festen Masse wird. Es wird dann so oft mit Aether extrahiert, bis dieser keinen festen Körper mehr aufnimmt. Nach dem Verdunsten des Aethers hinterbleibt das Amid in einer Ausbeute bis zu 63%. Einmal umkrystallisiert, zeigt es den Schmelzpunkt 155—156°.

0.1124 g Sbst.: 0.1938 g Ag Br.

$C_2H_3ON\,Br_2$. Ber. Br. 73.73; Gef. Br. 73.38.

20 g des Rohproduktes wurden in zwei Portionen mit je 10 g Phosphorsäureanhydrid im luftverdünnten Raume trocken destilliert. Es wurden 11.5 g eines gelben Oeles erhalten, das unter Zusatz von etwas Phosphorsäureanhydrid der Rektifikation im Vakuum unterworfen wurde. Zwischen 67° und 69° stellte sich die Temperatur konstant ein, das Destillat, das bei dieser Temperatur überging, stellte ein gelbliches, stechend riechendes, die Augen zu Tränen reizendes Oel dar. Ausbeute 4.55 g.

---

[1]) Demole, Ber. Deutsch. chem. Gesell. 11,318 (1878).

0.2412 g Sbst.: 0.1037 g CO_2; 0.0163 g H_2O. —
0.2504 g Sbst.: 15.6 ccm N (27°, 760 mm). —
0.2408 g Sbst.: 0.4565 g Ag. Br.

C_2HNBr_2 Ber. C 12.06; H 0.63; N 7.03; Br. 80.39
Gef. „ 11.72; „ 0.75; „ 6.88; „ 80.69.

Das Oel ist hiernach zweifellos Dibromacetonitril, und der von J. van't Hoff hierfür gehaltene Körper dürfte wohl nichts anderes als unreines Dibromacetamid (Schmp. 155—156°) sein. Ein Schmelzpunkt von 142° für Dibromacetonitril ist schon aus Analogiegründen so gut wie ausgeschlossen.

Anlagerungsprodukt von Silbernitrat an Bromacetonitril, $CH_2BrCN.AgNO_3$.

Lässt man in gleicher Weise wie beim Jodacetonitril Silbernitrat auf Bromacetonitril wirken, sei es, dass man die Acetonitril-Lösungen beider zusammengibt und verdunsten lässt, oder sei es, dass man in koncentrierte, wässrige Silbernitratlösung Bromacetonitril tropfen lässt, so erhält man ein Produkt, das, aus Wasser von 50° unkrystallisiert, bei langsamem Abkühlen in langen, dicken Nadeln, bei raschem Abkühlen in Form von Täfelchen anschiesst, die schwach grau gefärbt sind. Man tut gut, möglichst rasch auskrystallisieren zu lassen, da der Körper sonst leicht zum Teil in Bromsilber und Bromacetonitril, am stechenden Geruche kenntlich, zerfällt. Der Körper neigt dazu, übersättigte Lösungen zu bilden, und fällt dann erst beim Reiben der Gefässwand mit einem Glasstabe aus. Aus 10 g Bromacetonitril wurden 3 g erhalten.

Bei etwa 110° beginnt der Körper, sich unter Gelbfärbung und Sinterung zu zersetzen. Bei langsamem Erhitzen auf dem Platinspatel tritt Zer-

setzung unter Bildung eines die Augen stark angreifenden Dampfes, bei raschem Erhitzen ganz schwache Verpuffung ein. Beim Kochen mit Wasser Entwicklung eines stechenden Geruches.

Beim Trocknen ist konstantes Gewicht nicht zu erzielen, da der Körper sich auch bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich rasch zersetzt. Daher stimmen auch die Analysen nur annähernd auf die Formel $CH_2BrCN.AgNO_3$, obgleich zweifellos ein Anlagerungsprodukt von Silbernitrat an Bromacetonitril vorliegt.

0.2309 g Sbst.: 0.0649 g CO_2: 0.0165 g H_2O. — 0.4553 g Sbst.: 38.2 ccm N (28°, 761 mm). — 0.1553 g Sbst.: 0.0945 g AgBr. — 0.1698 Sbst.: 0.1029 g AgBr.

$C_2H_2O_3N_2BrAg$. Ber. C 8.28; H 0.69; N 9.67; Br 27.58;
Gef. „ 7.67; „ 0.79; „ 9.22; „ 25.89;
„ 25.77.

Ein Anlagerungsprodukt von Silbernitrat an Dibromacetonitril darzustellen, ist nicht gelungen, ebensowenig ein solches an Chloracetonitril.

Ferner wurde die Einwirkung von Silbernitrat auf folgende Körper untersucht, jedoch ohne dabei analoge Additionsprodukte zu erhalten: Methylenbromid, Bromjodmethan, Bromnitromethan, Tetrachlorkohlenstoff, Jodoform, Aethylenjodid, Hexyljodid, Jodessigsäure[1]), Jodessigester, Brombenzol, Jodbenzol, p-Nitrobenzyljodid und Brommethyl.

---

[1]) Die einfachste Methode zur Darstellung der Jodessigsäure habe ich in der Litteratur nirgends gefunden. 50 g Monochloressigsäure werden mit 100 g Jodkalium und 100 g Wasser 3 Stunden am Rückflusskühler auf dem Wasserbade erhitzt. Nach dem Erkalten werden die gebildeten

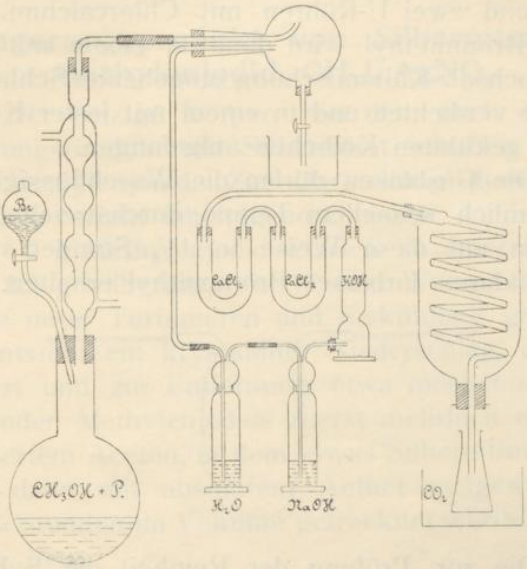
Darstellung von Brommethyl.

Zur Darstellung des für den letztgenannten Versuch benötigten Brommethyls haben ausser Bunsen[1]), der es als Nebenprodukt beim Erhitzen von basischem Kakodylsuperbromid erhielt, Pierre[2]) und Merril[3]) Verfahren ausgearbeitet, die indessen langwierig und umständlich sind und keine guten Ausbeuten liefern. Ich habe in Gemeinschaft mit W. Frommel nebenstehenden Apparat zusammengestellt, der es ermöglicht, innerhalb weniger Stunden beliebige Mengen eines chemisch reinen Produktes darzustellen.

In einen Rundkolben, der mittels eines doppelt durchbohrten Stopfens mit einem Tropftrichter und einem gut wirkenden Rückflusskühler versehen ist, werden 200 g Methylalkohol und 40 g roter Phosphor gegeben. Aus dem Tropftrichter lässt man, zunächst unter kräftigem Schütteln, langsam 200 g Brom zu der Alkohol-Phosphor-Mischung fliessen. Um das Schütteln bewerkstelligen zu können, ist der Kühler mit den entfernteren Teilen des Apparates mit Hilfe eines dickwandigen Schlauchstückes verbunden, das zum Schutze gegen Brom- und Bromwasserstoff-Dämpfe innen mit etwas Vaselin

Krystalle durch möglichst wenig Wasser in Lösung gebracht die Lösung, die von freiem Jod rot gefärbt ist, wird mit schwefliger Säure eben entfärbt, mit Aether so oft ausgeschüttelt, als dieser beim Verdunsten noch einen festen Rückstand hinterlässt, der Aether mit entwässertem Glaubersalz getrocknet und nach dem Filtrieren im Vakuum bei gewöhnlicher Temperatur abdestilliert. Die zurückbleibende Krystallmasse wird aus Benzol-Ligroïn unkrystallisiert, woraus sie als grosse, weisse Krystallblätter anschiesst, die chlorfrei sind und bei 82° schmelzen. (Schmp. der Jodessigsäure = 84 °.)

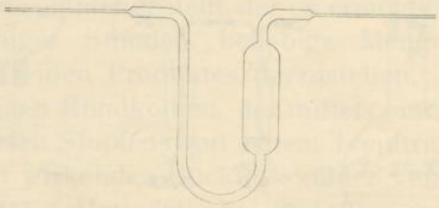
[1]) Bunsen, Lieb.Ann. 46,44 (1843).
[2]) Pierre, Ann.chim.phys. (3) 15,273 (1845).
[3]) Merril, Journ. für prakt. Chem. (2) 18,293 (1878).



eingefettet wird. Sobald sich die Mischung durch die Bromzugabe auf etwa 70° erwärmt hat, tritt eine zu Anfang meist plötzlich und stossweise erfolgende Reaktion ein, sodass Alkohol durch den Kühler mitgerissen wird. Um diesen zurückzuhalten, dient die mit Tubus und Hahn versehene Vorlage, die andererseits auch den Zweck hat, ein Zurücksteigen der Waschflüssigkeiten in den Reaktionskolben zu verhindern. Ist die Reaktion einmal im Gange, so verläuft sie ohne Schütteln völlig gleichmässig. Der verdampfende Alkohol wird durch den Rückflusskühler zum Kolben zurückgeführt. Das entweichende Gemisch von Brommethyl, Bromwasserstoff und mitgerissenem Brom passiert zunächst Waschflaschen mit Wasser und verdünnter Natronlauge, wo Bromwasserstoff und Brom fast völlig abgegeben werden, sodann zum Zwecke vollständiger Reinigung und Entfernung der Feuchtigkeit einen Trockenturm mit festem

Kali und zwei U-Röhren mit Chlorcalcium. Das reine Brommethyl wird dann in einem mit einer Eis-Kochsalz-Kältemischung umgebenen Schlangenkühler verdichtet und in einem mit fester Kohlensäure gekühlten Kölbchen aufgefangen.

Die Gasblasen dürfen die Waschflüssigkeiten in ziemlich schnellem Tempo durchstreichen. Es wurden auf diese Weise in $1^3/_4$ Stunden 106 g völlig klares, farbloses Brommethyl erhalten.



Die zur Prüfung der Reinheit der Substanz ausgeführte Elementaranalyse wurde in der Weise ausgeführt, dass das in vorstehender Figur abgebildete Gefässchen nach seiner Tarierung mit Brommethyl beschickt, an beiden Seiten zugeschmolzen und wieder gewogen wurde. Durch Patentschlauch wurde die eine Capillare mit dem Verbrennungsrohr, die andere mit dem Trockenapparate für die Luftzuleitung verbunden. Das Gefässchen wurde durch Eiswasser gekühlt, dann die erste Capillare im Schlauch abgebrochen und durch allmähliches Erwärmen des Wasses das Brommethyl langsam vergast. Zum Schluss wurde auch die andere Capillare abgebrochen und durch einen Luftstrom der Rest des Brommethyls in das Verbrennungsrohr gebracht.

0.6727 g Sbst.: 0.3098 g CO_2; 0.1949 g H_2O.
0.1562 g Sbst.: 0.3098 g AgBr.

CH_3Br.	Ber.	C 12.63;	H 3.16; Br. 84.22.
	Gef.	„ 12.56;	„ 3.22; „ 84.39.

Anlagerungsprodukt von Silbernitrat an Methylenjodid, $CH_2J_2.AgNO_3$.

Der einzige Körper, von dem noch ein Anlagerungsprodukt mit Silbernitrat erhalten wurde, war Methylenjodid. Zur Darstellung dieser Verbindung verfuhr ich folgendermassen:

6.7 g Methylenjodid wurden zu einer Lösung von 8.5 g Silbernitrat in 17 ccm Wasser tropfenweise unter Turbinieren und Eiskühlung gegeben. Es entsteht ein krystalliner Niederschlag, der abfiltriert und zur Entfernung etwa mechanisch anhaftenden Methylenjodids zuerst mehrfach mit entwässertem Aceton, in dem etwas Silbernitrat gelöst war, dann mit absolutem Aether ausgewaschen und 6 Stunden im Vakuum getrocknet wurde. Ausbeute 10 g.

Der Körper schmilzt bei 80—81° unter Zersetzung; er riecht nach Methylenjodid und zersetzt sich innerhalb weniger Stunden unter Gelbfärbung. Wasser färbt ihn momentan gelb unter Bildung von Jodsilber, desgleichen Alkohol, nur nicht so plötzlich.

0.4334 g Sbst.: 0.0444 g CO_2; 0.0189 g H_2O. —
0.2147 g Sbst.: 0.2254 g AgJ. —
0.2528 g Sbst.: 0.1317 g AgJ.

$CH_2J_2AgNO_3$ Ber. C 2.74; H 0.46; J 57.99; Ag 24.66
Gef. „ 2.79; „ 0.49; „ 56.74; „ 23.94.

Additionsprodukt von Silbernitrat und Jodsilber.

Bei der Einwirkung von Silbernitrat auf verschiedene Jod-haltige Körper erhielt ich zwar kein weiteres analoges Additionsprodukt, wohl aber in vielen Fällen krystalline, weisse Körper, die Kohlenstoff-frei waren und bei der Analyse fast übereinstimmende Werte zeigten.

Gibt man Jodessigester zu einer konzentrierten, wässrigen Silbernitratlösung, so scheidet sich unter ziemlicher Erwärmung ein krystalliner Niederschlag in grossen Mengen aus. Nach dem Filtrieren wird er aus einer konzentrierten, wässrigen Silbernitratlösung unkrystallisiert, mit Silbernitrat-haltigem Alkohol ausgewaschen und über Schwefelsäure im Vakuum getrocknet. Es resultieren weisse Krystalle vom Schmelzpunkt 117—118°, die sich mit Wasser oder Alkohol momentan gelb färben.

0.1051 g Sbst.: 0,0436 g AgJ. —

0.2985 g Sbst.: 0.3512 g AgJ.

Gef. J 22.42; Ag 54.06.

Einen Körper gleicher Zusammensetzung und gleichen Schmelzpunktes (118°) erhält man, wenn man Jodmethyl in konzentrierte Silbernitratlösung tropfen lässt.

0.2975 g Sbst.: 0.1254 g AgJ. —

0.3791 g Sbst.: 0.4435 g AgJ.

Gef. J 22.78; Ag 54.46.

Das Gleiche gibt Jodaethyl bei der Einwirkung von Silbernitrat.

0.3918 g Sbst.: geben beim Kochen mit Wasser 0.1623 g AgJ. Im Filtrat davon werden durch Salzsäure 0.1832 g AgCl gefällt.

Gef. J 22.38; Ag 54.23.

Jodoform löst sich in koncentrierter, wässriger Silbernitratlösung zunächst auf. Bei weiterem Jodoform-Zusatz fällt eine weisse, krystalline Masse vom Schmelzpunkt 117—119° aus.

0.4387 g Sbst.: 0.1833 g AgJ. —

0.5329 g Sbst.: 0.6301 g AgJ.

Gef. J 22.58; Ag 54.34.

Einige andere Körper gaben unreine Produkte, die auch beim Umkrystallisieren stets grau ausfielen, offenbar durch teilweise Reduktion, hervor-

gerufen durch die Anwesenheit kleiner Mengen organischer Substanz.

Infolgedessen wichen auch die Analysendaten etwas von den bisher gefundenen ab. So lieferte

Hexyljodid ein Produkt von Fp. 117°, J 20.14; Ag 53.51
p-Nitrobenzyljodid „ „ „ 116—118°, J. 19.42; Ag 51.59
Aethylenjodid „ „ „ 118° J 21.05; Ag. 53.57.

In der Litteratur habe ich nur zwei Doppelverbindungen von Silbernitrat und Jodsilber finden können, deren Eigenschaften mit dem von mir gefundenen Körper aber nicht übereinstimmen. $AgNO_3$ Ag J soll nach Henry[1]) aus C_2H_4 J Cl und Silbernitrat entstehen. Nach Kremer[2]) soll es den Schmelzpunkt 94° besitzen und gegen Licht fast unempfindlich sein, während es sich nach Schnauss[3]) am Lichte rasch schwärzt. $2AgNO_3AgJ$ soll nach Risse[4]) bei 105° schmelzen und sich am Licht rasch schwärzen. Weltzien[5]) will es durch Auskrystallisieren aus einer mit Jodsilber heiss gesättigten Lösung von Silbernitrat erhalten haben, doch gibt Kremer[6]) an, er habe es auf diese Weise nicht herstellen können. Es scheint mir auf diesem Gebiete noch eine grosse Unsicherheit zu herrschen.

Die von mir gefundenen Analysenwerte stimmen genau auf kein einziges Jodsilber-Silbernitrat-Additionsprodukt; am grössten ist die Uebereinstimmung mit dem Produkte von der Formel $2\ AgNO_3.AgJ$, wenngleich es sich von dem bisher

---

[1]) Henry, Compt. rend. 96,1149 (1879).
[2]) Kremer, Journ. für prakt. Chem. 71,54 (1857),
[3]) Schnauss, Archiv der Pharm. (2) 82,260.
[4]) Risse, Lieb. Ann. 111,39 (1859).
[5]) Weltzien, Lieb. Ann. 95,227 (1851).
[6]) Kremer, loc. cit.

beschriebenen Produkte gleicher Zusammensetzung wesentlich durch den weit höher liegenden Schmelzpunkt und dadurch unterscheidet, dass es gegen Licht fast unempfindlich ist.

$2AgNO_3.AgJ$ Ber. J 22.09; Ag 56.33.
Gef. im Mittel „ 22.54; „ 54.27.

Die beschriebenen Anlagerungsprodukte von Silbernitrat und halogenhaltigen organischen Körpern, wie Jodacetonitril, Bromacetonitril, Methylenjodid, gehören einem bisher nicht bekannten Typus von Verbindungen an, die ein gewisses Interesse verdienen. Es scheint bei ihnen eine Gesetzmässigkeit der Art zu herrschen, dass entweder die Anwesenheit zweier Halogenatome, oder, wie in Jod- und Bromacetonitril, ausser der Anwesenheit eines Halogenatomes noch die eines zweiten negativen Elements oder Radikals (— CN) nötig ist, das ebenfalls eine beträchtliche Verwandtschaft zum Silber besitzt und dadurch, dass es einen Teil der Affinität des Silbers auf sich ablenkt, die Beständigkeit der Verbindung ermöglicht. Befindet sich das negative Element oder Radikal an einem anderen Kohlenstoffatom wie das Halogen, wie z. B. beim Aethylenjodid, so ist in Folge der räumlichen Entfernung die Affinitätswirkung zu gering und das gewünschte Anlagerungsprodukt bildet sich nicht.

Will man betreffs der Konstitution der Körper sich nicht damit abfinden, dass es Molekularverbindungen sind, ähnlich wie diejenigen von Doppelsalzen oder von Krystallwasser-haltigen Verbindungen, so kann man wohl annehmen, dass Derivate von 4-wertigem Sauerstoff vorliegen, denen etwa folgende Formulierungen zukämen:

$$\begin{array}{ccc} Ag.\ O.\ NO_2 & Ag.\ O.\ NO_2 & Ag.\ O.\ NO_2 \\ \diagup\diagdown & \diagup\diagdown & \diagup\diagdown \\ J\quad CH_2CN; & Br\quad CH_2CN; & J\quad CH_2J. \end{array}$$

Ihre Konstitution würde in gewisser Weise an die Konstitution der Verbindungen Grignardscher Körper mit Aether erinnern:

$$C_2H_5 . O . C_2H_5$$
$$\wedge$$
$$J \quad MgAlk.$$

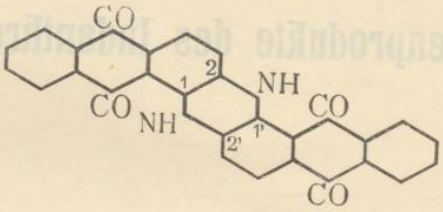
Verbindungen halogenhaltiger Körper mit Silber nitrit herzustellen, ist mir trotz mehrfacher Versuche nicht gelungen. Aber man kann bei der überraschenden Leichtigkeit, mit der Silbernitrat derartige Verbindungen liefert, wohl annehmen, dass auch bei der Einwirkung von Silbernitrit auf Halogenalkyle sich intermediär derartige Anlagerungsprodukte bilden, wodurch dann die sonst noch völlig unaufgeklärten Zwischenreaktionen bei der Bildung aliphatischer Nitrokörper aus Jodalkylen und Silbernitrit eine Aufklärung finden würden.

Ueber die

Küpenprodukte des Indanthrens.

Ueber die Küpenprodukte des Indanthrens.

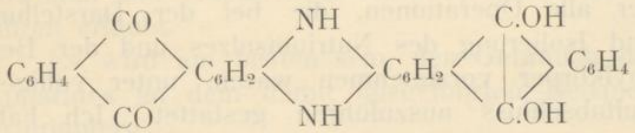
Wird Indanthren, der durch Schmelzen von ß-Amidoanthrachinon mit Kalihydrat entstehende blaue Farbstoff, mit alkalischer Hydrosulfitlösung behandelt, so entsteht beim mässigen Erwärmen eine blaue, bei höherer Temperatur oder unter Zuhilfenahme von Zinkstaub eine braune Küpe; beide Küpen werden durch Luftsauerstoff sehr leicht wieder in Indanthren zurückverwandelt. Indanthren selbst ist nach den Untersuchungen von Scholl aufzufassen als N-Dihydro—1,2,2',1'—anthrachinonazin,



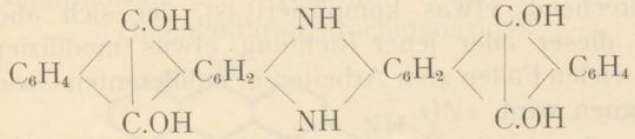
und schon bevor betreffs der Küpenprodukte analytische Beweise vorhanden waren, zog dieser aus dem sprunghaften Farbenwechsel von blau in braun den Schluss[1]), das blaulösliche Produkt sei durch einseitige und das braunlösliche Produkt durch beiderseitige Reduktion des Indanthrens entstanden, wobei auch der zweite Chinonchromophor verschwunden sein müsste. Es wäre dann der erste Körper als N-Dihydro—1,2,2',1'—anthrachinonanthrahydrochinonazin oder Dihydroindanthren (I) und

[1]) Ber. D. chem. Gesell. 36, 3417 (1903).

der zweite Körper als N-Dihydro — 1, 2, 2', 1' — anthrahydrochinonazin oder Tetrahydroindanthren (II) anzusprechen.



I. Blaues Küpen-Produkt.



II. Braunes Küpen-Produkt.

Die Bilduug der Körper wäre analog der Bildung von Anthrahydrochinon, dem sie auch in ihrem Verhalten gleichen, indem auch Anthrahydrochinon durch Luftsauerstoff leicht wieder in Anthrachinon zurückverwandelt wird[1]). Durch die im Folgenden mitgeteilten analytischen Untersuchungen sind die Vermutungen von Scholl bestätigt worden. Ich bin in der Weise vorgegangen, dass ich von der blauen Küpe das Natriumsalz und die Benzoylverbindung hergestellt und untersucht habe, von der braunen Küpe konnte das Natriumsalz wegen experimenteller Schwierigkeiten nicht hergestellt werden, hier wurde nur durch die Benzoylverbindung der Beweis für die Richtigkeit der gemachten Annahme erbracht.

Experimenteller Teil.

Der Untersuchung stellten sich insofern erhebliche Schwierigkeiten in den Weg, als die Körper

---

[1]) Graebe und Liebermann, Ann. d. Chem. 160; 126 (1871) Liebermann, Ann. d. Chem. 212; 65 (1882).

durch die geringste Berührung mit Luftsauerstoff wieder zu Indanthren oxydiert wurden. Es war daher zunächst nötig, einen Apparat zu konstruieren, der alle Operationen, die bei der Darstellung und Isolierung des Natriumsalzes und der Benzoylkörper vorzunehmen waren, unter völligem Luftabschluss auszuführen gestattet. Ich habe dazu nebenstehenden Apparat konstruiert, der natürlich, den komplizierten Anforderungen entsprechend, etwas kompliziert ist, der sich aber, in dieser oder jener Richtung etwas modifiziert, in vielen Fällen zum Arbeiten in indifferenten Gasen eignen wird.

In der Litteratur habe ich nur einen, von Beckmann[1]) hergestellten Apparat gefunden, der eine gewisse Aehnlichkeit mit dem meinen hat, jedoch nur zum Filtrieren bei Abwesenheit von Luft dient. Sodann ist ein Filtrier- und Fällungsapparat von Fassbender und Engels[2]) beschrieben, der leicht oxydable Niederschläge, Schwefelzink etc. vor Oxydation schützen soll. Ein von Paul[3]) konstruierter Trockenschrank hat den Zweck, Tiegel und dergleichen im Kohlensäurestrom zu erhitzen, und schliesslich gibt Treadwell[4]) einen Apparat an, der dazu dient, Flüssigkeiten in einer CO_2-Atmosphäre zu verdampfen und den Rückstand bei bestimmter Temperatur zu trocknen.

Weitere Apparate für ähnliche Zwecke habe ich nicht finden können. Die genannten dienen aber immer nur einer Operation, entweder dem Filtrieren oder dem Erhitzen oder dem Trocknen,

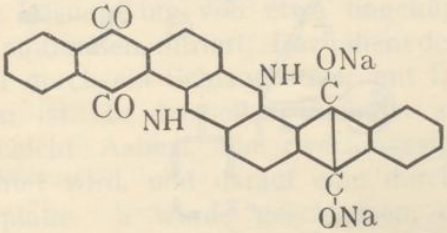
[1]) Lieb. Ann. 266; 4.
[2]) Chem. Zeitg. 1894; 1616.
[3]) Treadwell, Lehrb. d. analyt. Chemie II 1902, 26.
[4]) Treadwell, Lehrb. d. analyt. Chemie II 1902, 27.

während für meinen Zweck ein solcher benötigt wurde, der Filtrieren, Auskrystallisieren, wieder Filtrieren und Trocknen in einer Operation auszuführen erlaubt.

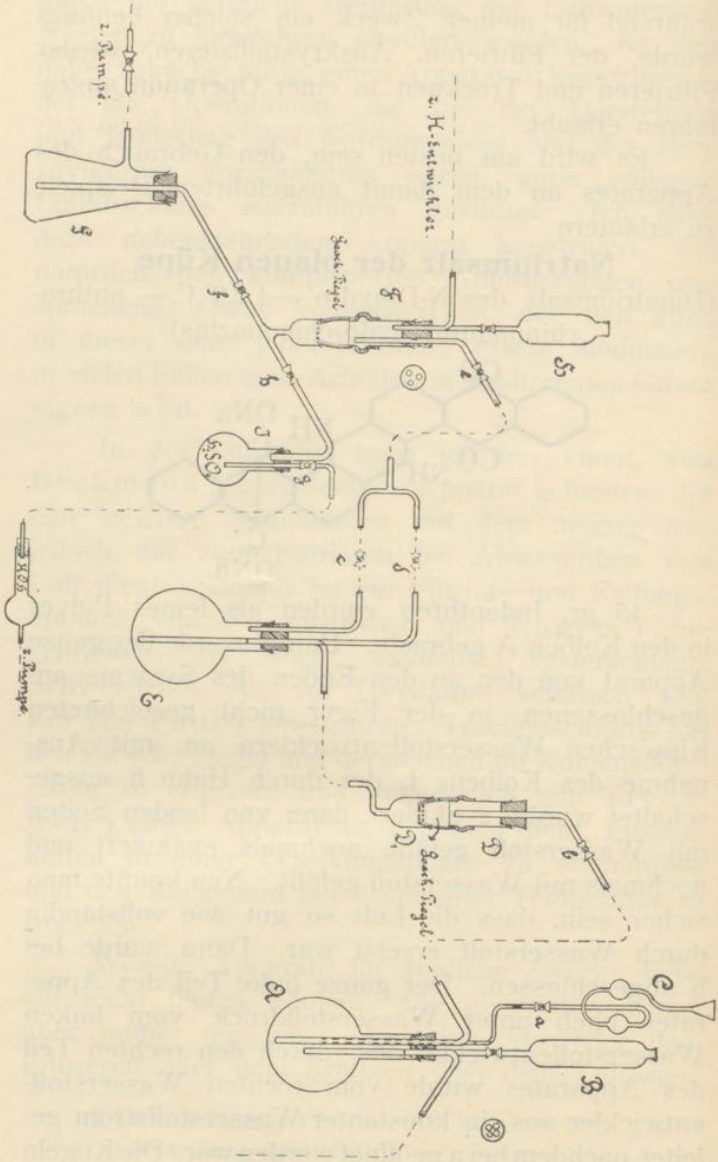
Es wird am besten sein, den Gebrauch des Apparates an dem damit ausgeführten Beispiele zu erläutern.

Natriumsalz der blauen Küpe

(Dinatriumsalz des N-Dihydro —1,2,2',1',— anthrachinonanthrahydrochinonazins).



15 gr. Indanthren wurden als feines Pulver in den Kolben A gebracht. Darauf wurde der ganze Apparat von den an den Enden des Systems angeschlossenen, in der Figur nicht gezeichneten Kipp'schen Wasserstoffentwicklern an, mit Ausnahme des Kolbens J, der durch Hahn h ausgeschaltet wurde, evakuiert, dann von beiden Seiten mit Wasserstoff gefüllt, nochmals evakuiert und nochmals mit Wasserstoff gefüllt. Nun konnte man sicher sein, dass die Luft so gut wie vollständig durch Wasserstoff ersetzt war. Dann wurde bei b abgeschlossen. Der ganze linke Teil des Apparates blieb unter Wasserstoffdruck vom linken Wasserstoffentwickler aus, durch den rechten Teil des Apparates wurde vom rechten Wasserstoffentwickler aus ein konstanter Wasserstoffstrom geleitet, nachdem bei a geöffnet worden war. Die Kugeln bei C waren mit Wasser gefüllt und dienten dazu, eine Diffusion der äusseren Luft in den Apparat


z. Pumpe
z. H-Entwickler
Quetschhahn
z. H-Entwickler
z. Pumpe
Quetschhahn

zu verhindern. Aus B wurde eine Lösung von 3 g NaOH in 165 g Wasser und 70 ccm Natriumhydrosulfitlösung vom spec. Gew. 1,075 eintropfen gelassen. Dann wurde unter beständigem Schütteln im 70—80° warmen Wasserbade $^1/_4$—$^1/_2$ Stunde geküpt; küpt man länger, besonders unter nicht ständigem Schütteln, so scheidet sich leicht ein rötlich-blauer, krystalliner Körper (das gewünschte Na.Salz?) ab, der dann trotz kräftigen Schüttelns nicht mehr in Lösung zu bringen ist. Nun wird die blaue Lösung, um von etwa ungeküptem Indanthren zu trennen, filtriert. Dazu dient der Goochtiegel, der durch ein Schlauchstück mit D und D^1 verbunden ist. In demselben befindet sich eine dünne Schicht Asbest, die zweckmässig vorher angefeuchtet wird, und darauf eine durchlöcherte Porzellanplatte. a wurde geschlossen, dann die Saugpumpe bei i in Tätigkeit gesetzt und nun b geöffnet. Dabei muss Quetschhahn d geschlossen sein, damit nicht die Flüssigkeit, nachdem sie in den Kolben E gelangt ist, gleich weiter gedrückt wird. Die Flüssigkeit filtriert auf diese Weise, bei i angesaugt und durch den Wasserstoff gedrückt, leicht in den Kolben E über. Man schliesst e und lässt die Flüssigkeit in E unter Wasserstoffdruck erkalten, wobei nach einigen Stunden das Natriumsalz des N-Dihydroanthrahydrochinonanthrachinonazins in Form von blauen, rötlich glänzenden Nädelchen auskrystallisiert. Sodann wird c geschlossen und Quetschhahn d geöffnet, bei i evakuiert und dann bei e geöffnet. Dadurch wird Lösung und Niederschlag in den Goochtiegel F gedrückt und hier durch ein gewöhnliches Filterchen filtriert. Ist alles filtriert, so wird bei e geschlossen, und es kann der Niederschlag von H aus mit irgend einer Waschflüssigkeit ausgewaschen

werden, was aber in diesem Falle wegen eintretender hydrolytischer Spaltung unterbleibt. Dann wird f geschlossen und nun der Kolben J, in dem sich konc. Schwefelsäure befindet, nach Oeffnung von g evakuiert. Nach Schliessung dieses Hahnes wird sodann durch h die Verbindung zwischen dem Niederschlage und dem Trockenapparat J hergestellt, dann aus dem linken H-Entwickler das Ganze mit Wasserstoff gefüllt, wieder evakuiert und so in Wasserstoffatmosphäre im Vakuum der Niederschlag über Schwefelsäure getrocknet.

Da es nicht angängig war, durch Auswaschen den Körper zu reinigen, und da es sehr schwierig war, infolge der leichten Oxydierbarkeit des Körpers ihn genau abzuwägen, wurde auf eine direkte Analyse verzichtet und nur das Verhältnis des Natriums zum Indanthren festgestellt. Daher wurde in der Folge der Niederschlag nicht mehr scharf getrocknet, sondern nur noch gut abgesaugt, auf einer Thonplatte einige Minuten abgepresst, dann ein aliquoter Teil mit etwa 20 ccm Wasser und 5 Tropfen konc. Schwefelsäure aufgekocht und durch ein gewogenes Filter filtriert. Auf dem Filter wurde das durch die Zersetzung entstandene Indanthren durch Auswaschen mit Alkohol und Aether und dann im Trockenschrank getrocknet; im Filtrat wurde das Natrium als Sulfat bestimmt. Die Analysen wurden in Gemeinschaft mit A. Kabacznik ausgeführt.

Es wurden folgende Werte gefunden:

I. 0.2151 g Indanthren — 0.0717 g Na_2SO_4 entsprechend 10.78 % Na.

II. 0.6958 g Indanthren — 0.2625 g Na_2SO_4 entsprechend 12.22 % Na.

III. 0.7794 g Indanthren — 0.2952 g Na_2SO_4 entsprechend 12.28 % Na.

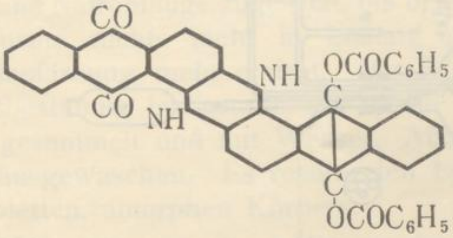
Ber. für $C_{28}H_{14}O_4N_2Na_2$ auf das daraus erhältliche Indanthren 10.41 % Na.

Gefunden im Mittel: 11.76 % Na.

In Anbetracht der Unreinheit des Körpers ist die Uebereinstimmung des gefundenen Wertes mit dem von der Theorie geforderten genügend. Ob die Formel noch ein H_2O hat, ist durch die Analyse nicht zu entscheiden.

Benzoylderivat aus der blauen Küpe.

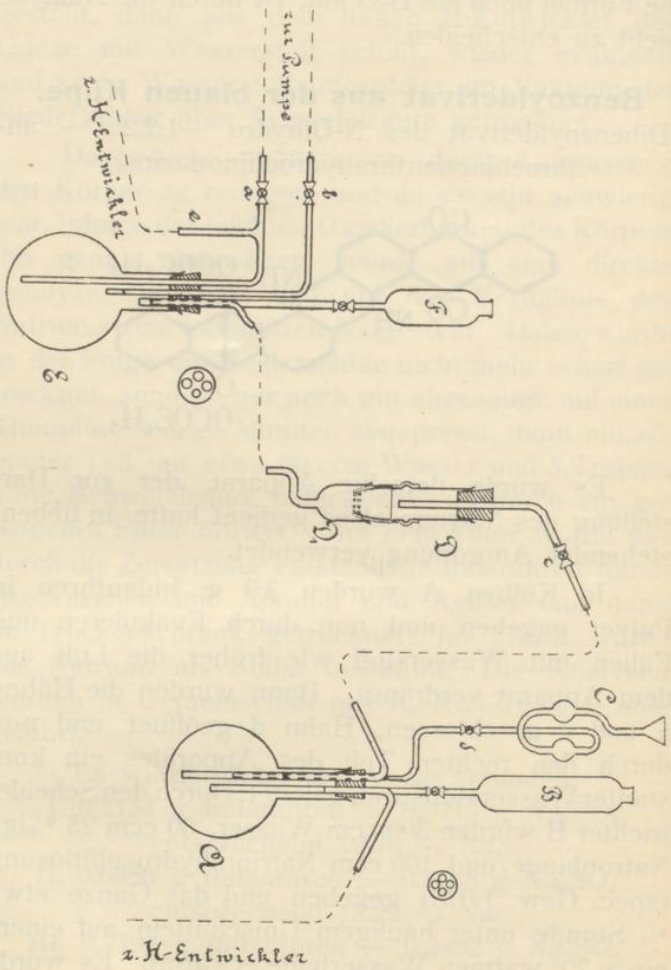
(Dibenzoylderivat des N-Dihydro —1,2,2',1'— anthrachinonanthrahydrochinonazins.)



Es wurde derselbe Apparat, der zur Darstellung des Natriumsalzes gedient hatte, in nebenstehender Anordnung verwendet.

In Kolben A wurden 3,0 g Indanthren in Pulver gegeben und nun durch Evakuieren und Füllen mit Wasserstoff wie früher die Luft aus dem Apparat verdrängt. Dann wurden die Hähne a und c geschlossen, Hahn d geöffnet und nun durch den rechten Teil des Apparates ein konstanter Wasserstoffstrom geleitet. Durch den Scheidetrichter B wurden 300 ccm Wasser, 30 ccm 25 %ige Natronlauge und 100 ccm Natriumhydrosulfitlösung (spec. Gew. 1.075) gegeben und das Ganze etwa $^1/_2$ Stunde unter häufigem Umschütteln auf einem circa 70° warmen Wasserbade erwärmt. Es wurde

in grösserer Verdünnung als bei der Darstellung des Natriumsalzes gearbeitet, um eine Ausscheidung des Natriumsalzes beim Erkalten unter allen Umständen zu verhüten. Dann wurde von ungelöstem Indanthren abfiltriert, indem Hahn d geschlossen, Hahn c geöffnet und von Hahn b aus evakuiert wurde. Nach dem Filtrieren wurde c geschlossen



und ein konstanter Wasserstoffstrom von e aus durch die Flüssigkeit und den linken Teil des Apparates geleitet, wobei Hahn b geöffnet war. Nachdem man die Lösung mit kaltem Wasser auf etwa 30° abgekühlt hatte, wurden durch den Trichter F 20 ccm Benzoylchlorid zugegeben und kräftig geschüttelt. Die Lösung erwärmte sich stark; es wurde daher durch kaltes Wasser gekühlt. Die blaue Farbe der Lösung schlägt dabei in braunviolett um, indem sich zugleich ein fester Körper ausscheidet. Bei Zufügung von 25 %iger Natronlauge ging der Körper wieder mit blauer Farbe in Lösung. Es wurde so oft Benzoylchlorid, jeweils 20 ccm, und Natronlauge zugesetzt, bis bei weiterem NaOH-Zusatz nichts mehr in Lösung ging und keine Blaufärbung mehr eintrat. Der Körper, der jetzt luftbeständig ist, wurde auf einem Büchnertrichter gesammelt und mit Wasser, Alkohol und Aether ausgewaschen. Es resultierten 1.6 g eines braunvioletten, amorphen Körpers.

Bei Herstellung weiterer Mengen des Benzoylkörpers wurden auf 2 g Indanthren 20 ccm 25 %iger Natronlauge, 250 ccm Wasser und 70 ccm Natriumhydrosulfitlösung angewandt und nur 5—10 Minuten geküpt, da sich trotz der grösseren Verdünnung bei längerem Küpen zuweilen schon in der Wärme Krystalle ausschieden, die wie das Natriumsalz aussahen.

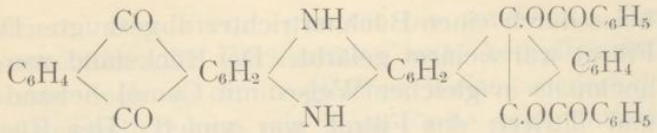
Löslichkeitstabelle:

Lösungsmittel	In der Kälte	beim Kochen
Aether	Unlöslich	Unlöslich
Methylalkohol	„	„
Alkohol	„	„
Ligroïn	„	„
Eisessig	„	Sehr wenig löslich

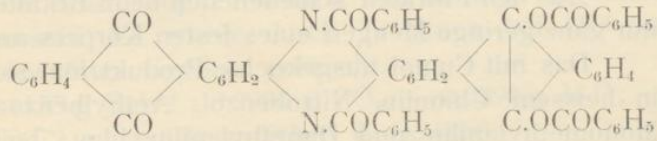
Lösungsmittel	In der Kälte	Beim Kochen	
Chloroform	Mit brauner Farbe etwas löslich	Etwas leichter löslich	Ligroïn fällt geringe Menge brauner Flocken
Schwefelkohlenstoff	Unlöslich	Unlöslich	
Benzol	Etwas löslich	Etwas löslich	
Toluol	Etwas löslich	Etwas löslich	
Cumol	Mit brauner Farbe löslich	Etwas löslicher mit violettem Stich	
Aethylbenzoat	Braun löslich	Violett löslich	
Anilin	„ „	„ „	
Dimethylanilin	Wenig löslich mit brauner Farbe	Leichter löslich mit violetter Farbe	Ligroïn fällt geringe Menge brauner Flocken
Nitrobenzol	Braun löslich	„ „	
Chinolin	Ziemlich löslich mit violetter Farbe	Noch leichter löslich mit tief violetter Farbe	Scheint beim Erkalten in kleinen Krystallen auszufallen.

Mit methylalkoholischem Kali wird der Körper in der Kälte grünlichbraun, beim Kochen blaugrün. Konc. Schwefelsäure löst braungrün; beim Versetzen dieser Lösung mit Wasser entsteht blaues Indanthren. Beide Erscheinungen deuten auf eine vor sich gegangene Verseifung zu Indanthren hin.

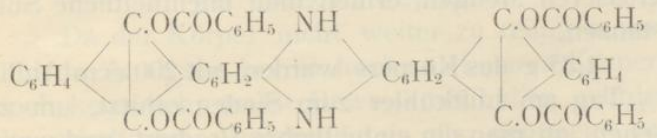
Die Tatsache, dass das Benzoylirungsprodukt sich in manchen Lösungsmitteln in der Kälte braun, in der Hitze blauviolett löst, spricht dafür, dass zwei Körper vorliegen, von denen der eine leichter mit brauner, der andere schwerer mit blauvioletter Farbe löslich ist. Der schwerer lösliche, blaue Körper stellt, wie die Untersuchung ergab, das Benzoylprodukt der blauen Küpe dar,



der leichter lösliche und als Verunreinigung vorhandene, dürfte entweder ein Produkt von folgender Formel sein,



indem die H-Atome der NH-Gruppen des Indanthrens, die bei der Anwesenheit der 4 CO-Gruppen durch Benzoylchlorid nicht angreifbar waren, dies dadurch, dass zwei dieser CO-Gruppen entfernt sind, geworden sind; oder es liegt das Benzoylprodukt der braunen Küpe vor, indem ein Teil des Indanthrens zum N-Dihydroanthrahydrochinonazin (Tetrahydroindanthren) überreduziert wurde, das dann mit Benzoylchlorid das entsprechende Benzoylprodukt



lieferte. Dafür spricht namentlich der Umstand, dass bei der Darstellung des Körpers zuweilen ein Produkt erhalten wurde, das sich in heissem Cumol oder Aethylbenzoat mit derselben dunkelgrünen Fluorescens löste, wie der Benzoylkörper des Tetrahydroindanthrens.

Zur Trennung der beiden Körper wurden 2.5 g des Produktes mit 100 ccm Cumol etwa 20 Minuten am Rückflusskühler gekocht und

heiss durch einen Büchnertrichter abgesaugt. Das Filtrat war weinrot gefärbt. Der Rückstand wurde nochmals in gleicher Weise mit Cumol behandelt und filtriert; das Filtrat war violett. Der Rückstand, mit Cumol, Alkohol und Aether ausgewaschen, ergab etwa 1.8 gr eines Körpers von indanthrenähnlicher Farbe.

Aus den Filtraten schieden sich beim Erkalten nur ganz geringe Mengen eines festen Körpers aus.

Das mit Cumol ausgekochte Produkt löst sich in heissem Chinolin, Nitrobenzol, Aethylbenzoat, Monomethylanilin und Dimethylanilin blau; beim Erkalten werden die Lösungen rotviolett bis rot. In Anilin löst es sich in der Hitze ebenfalls blau; beim Erkalten geht die Farbe der Lösung in braunrot über. Es lag also immer noch ein Gemisch eines roten und eines blauen Körpers vor.

Den Körper durch Umkrystallisieren zu reinigen, gelang nicht. Es wurden zuweilen beim Arbeiten in sehr kleinen Mengen ziemlich einheitlich aussehende blaue Produkte erhalten. Für gewöhnlich jedoch und besonders beim Arbeiten in etwas grösseren Mengen, erhielt man uneinheitliche Substanzen.

1,35 g des Körpers wurden mit 200 ccm Anilin $^1/_2$ Tag am Luftkühler zum Sieden erhitzt, um zu sehen, ob man ein einheitliches Produkt, und wenn es auch ein Zersetzungsprodukt wäre, erhalten könnte. Aber auch danach war das Produkt uneinheitlich.

Dagegen wurde ein einheitlich aussehender Körper auf folgendem Wege gewonnen:

Die Substanz wurde mit einem grossen Ueberschuss von Aethylbenzoat (auf 1 g Substanz 100 ccm Aethylbenzoat) eine Stunde am Rückflusskühler gekocht. Es wurde heiss am Büchnertrichter

filtriert. Das Filtrat war rot bis rotviolett. Das Auskochen des Rückstandes mit Aethylbenzoat wurde noch so oft in gleicher Weise wiederholt, bis das Filtrat eine rein blaue Farbe angenommen hatte. Dann wurde mit Aethylbenzoat, Alkohol und Aether ausgewaschen. Man erhielt ein Produkt, das eine schöne, reinblaue Färbung zeigte und unter dem Mikroskop einheitlich und deutlich krystallin aussah. Es wurde durch Trocknen bei 150° auf konstantes Gewicht gebracht.

0.1155 g Subst.: 0.2986 g CO_2; — 0.0394 g H_2O; — 0.0072 g unverbrennlichen Rückstand.

$C_{42}H_{24}O_6N_2$ ber. 77.30 C; 3.68 H;
gef 75.19 C; 4.04 H.

Um die anorganische Verunreinigung zu entfernen, wurden 2.5 g Substanz zwei mal mit je 150 g Wasser eine Stunde am Rückflusskühler gekocht, heiss filtriert und mit Alkohol und Aether ausgewaschen. Nach dem Trocknen bei 140—150° wurde analysiert.

0.1854 g Subst.: 0.4950 g CO_2; — 0,0674 g H_2O; — 0.0075 g unverbrennlichen Rückstand.

gef. 75.89 C; 4.21 H.

Da der Körper nicht weiter zu reinigen war, und da Analysen bei so hochmolekularen Körpern doch keine sehr grosse Beweiskraft haben, wurden die erhaltenen Analysendaten als genügend angesehen und die Natur der Verbindung als eines Dibenzoylderivates durch eine quantitative Verseifung festgestellt.

Verseifung des Benzoylkörpers der blauen Küpe.

Eine abgewogene Menge des blauen Benzoylkörpers wurde mit etwas Methylalkohol in ein Bombenrohr gespült und dazu etwa 15 ccm circa 25%iges methylalkoholisches Kali gegeben. Dann wurde 24 Stunden auf 150° erhitzt. Nach dem Erkalten war im Rohr eine schwach blaue Lösung neben einem grünlichen Niederschlag. Der Rohrinhalt wurde mit Wasser in ein Becherglas gespült, wobei die Lösung ganz farblos wurde.

Der Niederschlag musste das Indanthren, die Lösung die Benzoësäure als Kaliumsalz enthalten.

Durch die hohe Temperatur war das Glas stark angegriffen worden, sodass Silikate mit in den Niederschlag kamen. Man konnte deshalb nicht, wie zuerst beabsichtigt, den Niederschlag auf ein getrocknetes, gewogenes Filter filtrieren und nach dem Trocknen zur Wägung bringen, sondern verfuhr so:

Der Niederschlag wurde durch ein gehärtetes Filter abfiltriert und mit heissem Wasser bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion ausgewaschen. Filtrat und Waschwasser, von gelbbrauner Farbe, wurden auf dem Wasserbade bis fast zur Trockne eingedampft, mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und mit Aether so oft ausgeschüttelt, bis eine Probe des Aethers beim Verdunsten keinen Niederschlag mehr gab. Der Aether wurde zunächst bei Atmosphärendruck, dann im Vakuumexsikkator in einer gewogenen Glasschale abgedunstet und der Rückstand über $CaCl_2$ bis zum konstanten Gewichte getrocknet. Die so erhaltene Benzoësäure wurde in Procenten C_6H_5CO berechnet. In die Benzoësäure gehen zu-

weilen schmierige Produkte, die dann die Richtigkeit des Resultates in Frage stellen. In solchen Fällen wurde auf die Bestimmung der Benzoësäure verzichtet.

Zuverlässiger ist die Bestimmung des Indanthrens, die auf folgende Weise ausgeführt wurde:

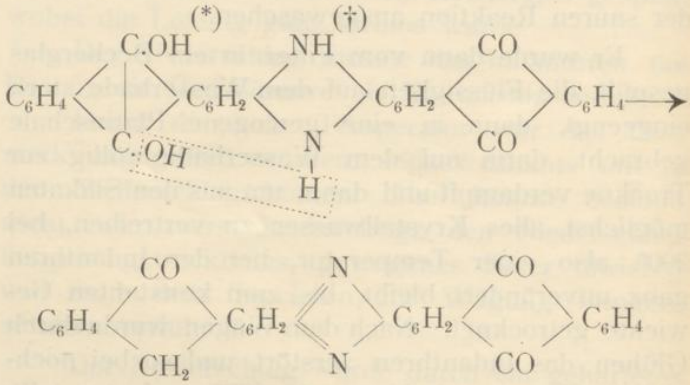
Der Filterrückstand, der schon beim Auswaschen mit heissem Wasser fast blau geworden war, wurde nochmals mit verdünnter Essigsäure und dann wieder mit Wasser bis zum Verschwinden der sauren Reaktion ausgewaschen.

Er wurde dann vom Filter in ein Becherglas gespült, die Flüssigkeit auf dem Wasserbade stark eingeengt, dann in eine gewogene Platinschale gebracht, darin auf dem Wasserbade völlig zur Trockne verdampft und dann, um aus den Silikaten möglichst alles Krystallwasser zu vertreiben, bei 200°, also einer Temperatur, bei der Indanthren ganz unverändert bleibt, bis zum konstanten Gewichte getrocknet. Nach dem Wägen wurde durch Glühen das Indanthren zerstört und so bei nochmaliger Wägung die Menge der Silikate festgestellt.

Bei einem zweiten Versuche wurde die Temperatur des Bombenofens auf 130—135° gehalten. Die Lösung war so gut wie nicht gefärbt, der Niederschlag dunkelgrün. Es wurde verfahren, wie beim ersten Versuch, nur wurde das Indanthren, da das Glas diesmal so gut wie nicht angegriffen war, gleich durch ein getrocknetes und gewogenes Filter filtriert.

Während beim ersten Versuch der Niederschlag sich schon beim Auswaschen mit heissem Wasser zum grössten Teile blau gefärbt hatte, behielt er beim zweiten selbst beim Auswaschen mit verdünnter Essigsäure die grüne Farbe bei.

Dieses Produkt könnte vielleicht in der Art entstanden sein, dass aus der beim Verseifen mit Kali zuerst enstandenen blauen Küpe in der beifolgend formulierten Weise Wasser austrat, und zugleich ein H-Atom (†) der anderen NH-Gruppe an die Stelle der beim Wasseraustritt ausgetretenen OH-Gruppe trat, desgleichen das zu dieser OH-Gruppe para-ständige H-Atom (*) der zweiten OH-Gruppe. Dieser Körper könnte wohl grün aussehen.



Wie dem auch sei, bei vorliegender Bestimmung konnte ohne Fehler das Gewicht eines solchen Körpers als dem des Indanthrens gleichwertig angenommen werden.

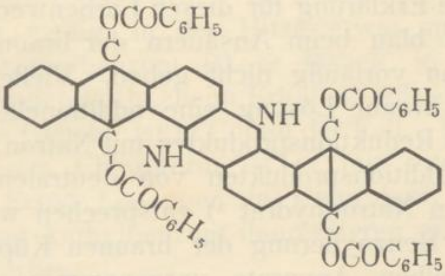
0.1705 g Sbst.: 0.0630 g C_6H_5COOH; — 0.1245 g Indanthren. 0.0715 g Sbst: 0.0512 g Indanthren.

$C_{42}H_{24}O_6N_2$	ber.	32.21 C_6H_5CO;	67.79	Indanthren
	gef.	31.81 „	73.02	„
			71.61	„

Nach den gefundenen Werten kann es nicht zweifelhaft sein, dass der Körper ein Dibenzoylprodukt ist, und zwar kann es in diesem Falle nicht wohl etwas anderes als das Dibenzoylderivat des N-Dihydroanthrachinonanthrahydrochinonazins sein.

Benzoylderivat aus der braunen Küpe.

(Tetrabenzoylderivat des N-Dihydro-1,2,2',1'-anthrahydrochinonazins.)



Die Darstellung des Natriumsalzes der braunen Küpe wurde wiederholt versucht, musste aber wegen der übergrossen Luftempfindlichkeit der braunen Küpe aufgegeben werden.

Ebenfalls vergeblich, aber in gewisser Weise ganz interessant war der Versuch zur Darstellung der freien Säure der braunen Küpe. 2 g Indanthren, vermischt mit 3 g Zinkstaub wurden in einem Literkolben in Wasserstoffatmosphäre mit 200 ccm Wasser, 50 ccm 25%iger Natronlauge und 100 ccm Natriumhydrosulfitlösung vom spec. Gew. 1.075 bei etwa 60° 5 Minuten geküpt. Dabei entstand eine tiefbraune Lösung. Beim Ansäuern mit Essigsäure schlug die braune Farbe zuerst in eine tiefblaue Farbe, anscheinend die der blauen Küpe um; bei weiterem Zusatz von Essigsäure wurde die Farbe violett unter Ausscheidung eines sehr fein verteilten festen Körpers. Von diesem wurde an der Nutsche filtriert; das Filtrat war farblos. Der Rückstand wurde mit Alkohol und Aether ausgewaschen; diese gehen mit roter Farbe durchs Filter. Der Rückstand ist rotviolett, wird aber in Berührung mit Luft blau. Er löst sich in heissem Pyridin ziemlich leicht. Beim filtrieren der Lösung ist das

Filtrat rot, lässt aber sehr schnell einen blauen Niederschlag, offenbar Indanthren, ausfallen, der beim Kochen nicht mehr in Lösung geht.

Eine Erklärung für diesen Farbenwechsel von braun in blau beim Ansäuern der braunen Küpe kann man vorläufig nicht geben. Vielleicht enthält die braune Lösung eine additionelle Verbindung des Reduktionsproduktes mit Natron, das den gelben Additionsprodukten von neutralem Indigokarmin an Natronhydrat [1]) entsprechen würde.

Die Benzoylierung der braunen Küpe wurde in demselben Apparate vorgenommen, wie die Benzoylierung der blauen Küpe. In A wurden 2 g Indanthren in Pulver, mit 3 g Zinkstaub gemischt, gebracht und wie früher die Luft durch Wasserstoff ersetzt. Dann wurde, indem A im Wasserbade auf etwa 60° erwärmt wurde, durch B eine etwa 50° warme Lösung von 50 ccm 25%iger Natronlauge in 200 ccm Wasser und dann 100 ccm Natriumhydrosulfitlösung (1.075) gegeben. Fast sofort trat Reduktion ein unter Bildung einer schönen, braunroten Farbe, die keine Spur eines blauen Stiches mehr zeigte. Es wurde etwa 5 Minuten geküpt und dann filtriert. Benzoyliert wurde in derselben Weise wie früher, indem unter Kühlung mit Wasser solange erst Benzoylchlorid und dann 25%ige Natronlauge zugegeben wurde, bis sich der entstandene Niederschlag in Natronlauge nicht mehr auflöste. Während sich der Niederschlag in saurer Lösung zusammenballt, verteilt er sich in alkalischer ganz fein, so dass er schwer filtrierbar ist.

Er wurde am Büchnertrichter abgesaugt und mit Wasser, Alkohol und Aether ausgewaschen, wobei der Alkohol schwach, der Aether ziemlich

[1]) Binz, Walther, Chem. Centr. Bl. 1903 II. 122.

intensiv rot gefärbt war. Es hinterblieb ein braunroter Rückstand mit schwach violettem Stich. Der Körper löst sich wenig in Alkohol, etwas mehr in Aether mit roter Farbe. In Benzol löst er sich kalt sehr wenig, in der Hitze etwas mehr. In kaltem Aethylbenzoat ist er löslich, in heissem sogar ziemlich leicht, beim Erkalten fällt er amorph aus. Das Gleiche ist in Cumol der Fall. In kaltem und heissem Chloroform ist er mit roter Farbe löslich. Seine Lösungen in Chloroform, Benzol, Cumol und Aethylbenzoat fluorescieren mit dunkelgrüner Farbe.

Der Körper wurde zweimal aus Cumol unkrystallisiert und das erhaltene Produkt mit Cumol, Alkohol und Aether ausgewaschen und bei 150° getrocknet. Es gelang nur einmal, zu einem unter dem Mikroskop krystallin aussehenden Produkte zu kommen, das auch ein wenig gelblicher aussah, als die sonst stets erhaltenen braunen, amorphen Produkte. Die Ausbeute war so gering, dass nach langer Mühe im ganzen 0,7 g des Körpers aus einer ganzen Reihe von Versuchen erhalten wurde.

0.1953 g Sbst.: 5.6 ccm N (25°; 761 m/m)

$C_{56}H_{34}O_8N_2$ ber. 3.25 N

gef. 3.20 N

Weitere Elementaranlysen wurden als ziemlich nutzlos nicht ausgeführt, da die Daten für die verschiedenen Möglichkeiten (Di-, Tri- od. Tetrabenzoylderivat), wovon man sich leicht durch Berechnung überzeugen kann, viel zu nahe aneinander liegen. Dafür wurde zur Konstitutionsbestimmung auch hier wieder die quantitative Verseifung durchgeführt.

Verseifung des Benzoylkörpers der braunen Küpe.

Die Verseifung wurde ebenso ausgeführt wie die des Benzoylkörpers der blauen Küpe. Nach dem Erhitzen im Rohr war die Lösung kaum gefärbt. Der Niederschlag war grünlich, wurde aber schon beim Auswaschen mit Wasser blau.

0.2757 g Sbst.: 0.1397 g Indanthren.
$C_{56}H_{34}O_8N_2$ ber. 51.28 Indanthren.
gef. 50.67 Indanthren.

Der Körper ist also das Tetrabenzoylprodukt des N-Dihydroanthrahydrochinonazins (Tetrahydroindanthrens).

Berblinger [1]) hat beim Benzoylieren von Indanthren in siedendem Chinolin einen Körper erhalten, dessen Analysendaten auf dasselbe Tetrabenzoylprodukt stimmen, indem, wie auch in anderen Fällen schon beobachtet, Benzoylchlorid in siedendem Chinolin gleichzeitig reduzierende und benzoylirende Wirkung geäussert hatte. Auch eine Verseifung, die ich mit dem von Berblinger dargestellten Körper ausgeführt habe, hat auf diese Formel stimmende Werte gegeben.

0.1601 g Sbst.: 0.0955 g C_6H_5COOH, — 0.0881 g Indanthren.

ber. 48.72 C_6H_5CO; 51.28 Indanthren
gef. 51.34 „ „ „ ; 55.03 „

Ob die beiden Produkte indentisch sind, könnte deshalb zweifelhaft sein, weil Berblinger stets krystalline und meist gelbe Körper bekommen hat, ich aber braune, amorphe und nur einmal einen

[1]) Berblinger; über Indanthren, Dissertation, Karlsruhe 1904.

krystallinen, etwas helleren erhalten habe. Indessen kann die geringe Krystallisationsfähigkeit des nach meinem Verfahren dargestellten Benzoylproduktes von geringen, nicht entfernbaren Verunreinigungen herrühren, sodass die Körper gleichwohl identisch sein können, und es wahrscheinlich auch sind, besonders da auch Berblinger zuweilen braune Produkte erhalten hat.

Felix Kühnel, Karlsruhe.