

Badische Landesbibliothek Karlsruhe

Digitale Sammlung der Badischen Landesbibliothek Karlsruhe

**Beiträge zur Kenntnis des Einflusses negativer Atome
und Atomgruppen bei Derivaten des Acetonitrils und
Acetamids**

Steinkopf, Wilhelm

1910

Nitroessigsäure

[urn:nbn:de:bsz:31-270696](https://nbn-resolving.org/urn:nbn:de:bsz:31-270696)

mit verdünntem Natron ein Öl ab, das mit Chlorkalk intensiv die Kyanolreaktion auf Anilin gibt.

0,1361 g Substanz gaben 19,5 ccm N bei 21° und 759 mm.

0,1077 g Substanz gaben 0,0773 g AgBr.

Berechnet für $C_8H_8O_2N_3Br$:		Gefunden:
N	16,28	16,29 %
Br	30,69	30,54 „

Nitroessigsäure.

Nitroessigsäures Kali, $CH(:NOOK).COOK$.

I. Aus Fulminursäure.

5 g fulminursäures Ammonium werden mit 45 ccm Kalilauge 1:1 am Rückflußkühler $\frac{1}{2}$ Stunde lang zum Sieden erhitzt. Unter starker Ammoniakentwicklung tritt Lösung ein. Beim Erkalten scheidet sich das Kaliumsalz der Nitroessigsäure in schönen Nadeln aus; es wird nach dem Filtrieren mit Alkohol und Äther gewaschen. Aus starkem Kali, eventuell unter Zugabe von Alkohol, kann es umkristallisiert werden. Es löst sich leicht in Wasser und ist unlöslich in Methyl- und Äthylalkohol.

0,1345 g Substanz gaben 8,8 ccm N bei 21° und 751 mm.

0,0811 g Substanz gaben 0,0772 g K_2SO_4 .

Berechnet für $C_2HO_4NK_2$:		Gefunden:
N	7,73	7,73 %
K	43,09	42,68 „

Die wäßrige Lösung des Salzes gibt mit Eisenchlorid eine intensive Rotfärbung. Mit Bleiacetat entsteht ein weißes, mit Sublimat ein gelbliches und mit Silbernitrat ebenfalls ein gelbliches Salz. Sie alle verpuffen in der Flamme, am stärksten das Silbersalz.

Verdünnte Schwefelsäure macht aus der Lösung des Kaliumsalzes unter Kohlendioxidentwicklung Nitromethan frei. — Eine konzentrierte, wäßrige Lösung wurde in einem Fraktionierkolben mit der berechneten Menge mäßig verdünnter Schwefelsäure versetzt und erhitzt. Das mit den Wasserdämpfen übergehende, zu Boden sinkende Öl wurde im Scheidetrichter vom Wasser getrennt, mit Chlorcalcium getrocknet und rektifiziert. Siedepunkt 99,5°.

0,1218 g Substanz gaben 25,1 ccm N bei 20° und 750 mm.

	Berechnet für $\text{CH}_3\text{O}_2\text{N}$:	Gefunden:
N	22,95	23,27 %.

II. Aus Nitroacetonitril.

5 g Ammoniumacinitroacetonitril werden mit 45 ccm Kali 1:1 $\frac{1}{2}$ Stunde lang gekocht. Unter Ammoniakentwicklung tritt Lösung ein; nach etwa 10 Minuten bilden sich in der Flüssigkeit eine Menge weißer Kristalle, die sich bei weiterem Erhitzen zum größten Teile wieder lösen. Nach dem Erkalten wird das entstandene nitroessigsäure Kalium wie bei I gereinigt. Rohausbeute 5,8 g.

0,1019 g Substanz gaben 0,0966 g K_2SO_4 .

	Berechnet für $\text{C}_2\text{HO}_4\text{NK}_2$:	Gefunden:
K	43,09	42,52 %.

Durch Destillieren mit verdünnter Schwefelsäure wurde Nitromethan vom Siedepunkt 100°—100,5° erhalten.

0,1012 g Substanz gaben 20,15 ccm N bei 14° und 765 mm.

	Berechnet für $\text{CH}_3\text{O}_2\text{N}$:	Gefunden:
N	22,95	23,58 %.

III. Aus Nitroacetamid.

2 g Ammoniumacinitroacetamid wurden, wie oben, mit 15 ccm Kali behandelt. Es traten dieselben Erscheinungen wie bei Versuch II auf. Rohausbeute 2,4 g.

0,1364 g Substanz gaben 0,1298 g K_2SO_4 .

	Berechnet für $\text{C}_2\text{HO}_4\text{NK}_2$:	Gefunden:
K	43,09	42,68 %.

IV. Aus Methazonsäure.

2 g Methazonsäure wurden, wie oben, mit 15 ccm Kali behandelt. Es bildete sich eine hellgelbe Lösung, deren Farbe sich beim Kochen nicht änderte. Rohausbeute an nitroessigsäurem Kalium 1,4 g.

0,1101 g Substanz gaben 0,1048 g K_2SO_4 .

	Berechnet für $\text{C}_2\text{HO}_4\text{NK}_2$:	Gefunden:
K	43,09	42,75 %.

V. Aus Nitromethan.

50 g Nitromethan werden im Laufe von etwa 20 Minuten in 250 ccm Kalilauge 1:1 in der Weise tropfen gelassen, daß

die Temperatur stets zwischen 45° und 50° beträgt. Nur gegen Schluß läßt man sie für einige Minuten auf 55° steigen. Sobald man am freiwilligen Sinken der Temperatur die Beendigung der Reaktion erkennt, erhitzt man für zehn Minuten zum Sieden. Beim Abkühlen kristallisiert nitroessigsäures Kalium aus, das wie oben gereinigt wird.

0,1643 g Substanz gaben 0,1555 g K_2SO_4 .

	Berechnet für $C_2HO_4NK_2$:	Gefunden:
K	43,09	42,43 %.

Nitroessigsäure, $NO_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$.

Nitroessigsäures Kalium wird in möglichst fein verteiletem Zustand in trockenem Äther suspendiert. In die Suspension leitet man trocknen Chlorwasserstoff eventuell unter Kühlung bis zur Sättigung, filtriert und entfernt im Filtrat den Äther durch Abdestillieren im Vakuum, wobei die Nitroessigsäure in analysenreinem Zustand hinterbleibt. Der Filtrerrückstand wird in gleicher Weise mit Chlorwasserstoff so oft behandelt, als der Äther beim Verdunsten noch Nitroessigsäure gibt. Durch Umkristallisieren aus Chloroform erhält man die Säure in Form prachtvoller, langer Nadeln.

Analyse des Rohproduktes:

0,1754 g Substanz gaben 0,1454 g CO_2 und 0,0461 g H_2O .

0,1297 g Substanz gaben 15,6 cem N bei 18° und 747 mm.

	Berechnet für $C_2H_3O_4N$:	Gefunden:
C	22,86	22,61 %
H	2,86	2,92 „
N	13,30	13,65 „

Analyse des kristallisierten Produktes:

0,1723 g Substanz gaben 19,7 cem N bei 17° und 755 mm.

	Berechnet für $C_2H_3O_4N$:	Gefunden:
N	13,30	13,18 %.

Die Säure löst sich sehr leicht in Alkohol, Äther und Wasser, in letzterem unter langsam beginnender Zersetzung, wenig in kaltem, leicht in heißem Chloroform, Benzol und Toluol und ist unlöslich in Petroläther und Schwefelkohlenstoff. Schmelzpunkt unter Gasentwicklung bei 87°—89°.

Bei langsamem Eintragen in starke Kalilauge resultiert nitroessigsäures Kalium. Beim Erhitzen der wäßrigen

Lösung geht mit den Wasserdämpfen Nitromethan vom Siedepunkt 100° — 101° über.

0,1202 g Substanz gaben 23,7 ccm N bei 16° und 747 mm.

	Berechnet für $\text{CH}_3\text{O}_2\text{N}$:	Gefunden:
N	22,95	22,59 %.

Nitroessigsäures Anilin entsteht aus der ätherischen Lösung der Säure mit Anilin als silberglänzende Blättchen, die durch Abpressen auf Ton und Auswaschen mit Äther gereinigt werden. Der Körper wurde sofort analysiert, da er sich nach längerem Stehen zersetzte.

0,1528 g Substanz gaben 0,2695 g CO_2 und 0,0691 g H_2O .

	Berechnet für $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_4\text{N}_2$:	Gefunden:
C	48,49	48,11 %
H	5,05	5,03 „.

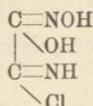
Leicht löslich in Wasser und Alkohol, wenig in Benzol, sehr wenig in Äther.

Nitroessigsäures Phenylhydrazin wird analog in farblosen Kristallblättchen erhalten. Schmelzpunkt = 58° unter Zersetzung.

0,0819 g Substanz gaben 0,1345 g CO_2 und 0,0356 g H_2O .

	Berechnet für $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}_3$:	Gefunden:
C	45,07	44,78 %
H	5,16	4,83 „.

β -Hydroxamoxalsäureimidchlorid,



(Mitbearbeitet von Boris Jürgens.)

I. Aus Nitroacetamid und Thionylchlorid.

4 g fein gepulvertes Nitroacetamidammoniak werden sehr langsam in 12 g Thionylchlorid gegeben (nicht umgekehrt). Dieses Gemisch wird in einem mit Rückflußkühler und Chlorcalciumrohr versehenen Kolben im Wasserbade nach und nach bis auf 50° — 60° erhitzt, bis zum Aufhören der Gasentwicklung. Das Reaktionsgemisch wird nach Abdunsten des überschüssigen Thionylchlorids so oft ausgeäthert, bis der Äther keinen festen Körper mehr aufnimmt, der Äther dann abgedunstet und der