

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

Einwirkung primärer aromatischer Amine auf Nitroacetonitril

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

Einwirkung primärer aromatischer Amine auf Nitroacetonitril.

(Mitbearbeitet von G. Kirchhoff.)

Nitroacetonitril und Anilin.

Von einer nicht zu verdünnten, ätherischen Anilinlösung wird so lange vorsichtig und unter guter Kühlung mit Eis zu einer ätherischen Nitroacetonitrillösung gesetzt, als noch ein fester Körper sich ausscheidet. Das Produkt sieht fast rein weiß aus, vorausgesetzt, daß die Ausgangsmaterialien rein waren und die Darstellung mit der nötigen Vorsicht geschah. Nach dem Filtrieren wird der Körper mit Äther gewaschen und sofort auf Ton gepreßt. Schmelzpunkt = 80°.

Der Körper kann unter teilweiser Zersetzung aus Benzol umkristallisiert werden. Dabei kommen gelbgefärbte, in zentrischer Strahlung angeordnete Kristallbündel heraus. Er ist in Wasser, Äthyl- und Methylalkohol sehr leicht löslich, weniger leicht in Benzol und Chloroform und schwer in Äther und Ligroin.

0,1089 g Substanz gaben 0,2131 g CO₂ und 0,0540 g H₂O.

0,1123 g Substanz gaben 22,2 ccm N bei 15,5° und 761 mm.

	Berechnet für C ₈ H ₉ O ₂ N ₃ :	Gefunden:
C	53,63	53,35 %
H	5,03	5,51 „
N	23,46	23,15 „

Mit Eisenchlorid gibt die wäßrige Lösung des Produktes Braunfärbung. Erhitzen mit Wasser, Säuren oder Basen bewirkt Spaltung in Nitril und Anilin. — Wird in die ätherische Lösung des Körpers Ammoniakgas geleitet, so fällt Nitroacetonitrilammoniak aus, während Anilin in Lösung bleibt; beim Einleiten von Chlorwasserstoffgas entsteht eine Fällung von Anilinchlorhydrat, und Nitroacetonitril bleibt in Lösung. — Das Amidin läßt sich im Vakuum bei etwa 50° Badtemperatur mit Vorsicht in Form hellgelber Kristalle sublimieren.

Nitroacetonitril und o-Toluidin.

Eine konzentrierte, ätherische Lösung von o-Toluidin wird nach und nach unter Eiskühlung mit einem Molekül Nitro-

acetonitril versetzt. Die fast ganz erstarrte Masse wird nach einigem Stehen auf Ton gepreßt und hier mit wenig Äther ausgewaschen. Durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Benzol und Ligroin wird der Körper gereinigt. Um ihn ganz farblos zu bekommen, muß man seine ätherische Lösung in der Kälte mit Tierkohle entfärben und dann im Schwimmexsikkator eindunsten. Schmeltpunkt = 77° — 78° .

0,0966 g Substanz gaben 0,1988 g CO_2 und 0,0522 g H_2O .

	Berechnet für $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}_3$:	Gefunden:
C	55,95	56,13 %
H	5,70	5,99 „

Der Körper ist leicht löslich in Wasser, Methyl- und Äthylalkohol, ziemlich löslich in Äther und Benzol und sehr schwer in Ligroin.

Nitroacetonitril und m-Xylidin.

Frisch destilliertes m-Xylidin wird in absolut-ätherischer Lösung mit der äquimolekularen Menge Nitroacetonitril unter guter Kühlung versetzt. Das Produkt wird ebenso gereinigt, wie das Toluidinderivat. Schmelzpunkt = 86° — $86,5^{\circ}$.

0,1613 g Substanz gaben 0,3413 g CO_2 und 0,0937 g H_2O .

	Berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}_3$:	Gefunden:
C	57,96	57,72 %
H	6,28	6,46 „

Der Körper ist in Wasser, Methyl- und Äthylalkohol sehr leicht, in Benzol ziemlich, in Äther schwer und in Ligroin sehr schwer löslich.

Produkt aus Dibromnitroacetonitril und Anilin.

Äquimolekulare Mengen Dibromnitroacetonitril und Anilin werden in ziemlich verdünnter, absolut ätherischer Lösung nach und nach unter Kühlung mit Eiswasser zusammengegeben. Es scheidet sich ein reinweißer Körper aus, der nach etwa $\frac{1}{2}$ stündigem Stehen abfiltriert und mehrfach mit trockenem Äther ausgewaschen wird. Er läßt sich unter großen Verlusten aus Benzol umkristallisieren. Schmelzpunkt sowohl des rohen wie des kristallisierten Körpers = 91° — 92° .

Der Körper ist in Wasser und Alkohol leicht, in Äther und kaltem Benzol wenig löslich. Die wäßrige Lösung scheidet

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°.