

**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**

Cyannitroformaldehydphenylhydrazon

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

Cyannitroformaldehydphenylhydrazon<sup>1)</sup>,  
 $\text{CN.C}(\text{NO}_2):\text{NNHC}_6\text{H}_5$ .

Zu einer konzentrierten, wäßrigen Lösung von Nitroacetonitrilammoniak wird so lange von einer durch Diazotieren von Anilin in salpetersaurer Lösung hergestellten Benzoldiazoniumnitratlösung gegeben, als noch ein fester Körper ausfällt. Dieser Körper wird abfiltriert und aus Alkohol umkristallisiert, woraus er in glänzenden, rotbraunen Kristallen anschießt, die bei  $108^\circ$  sich zu zersetzen beginnen.

0,1530 g Substanz gaben 39,1 ccm N bei  $18,5^\circ$  und 757 mm.

Berechnet für $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_2\text{N}_4$ :	Gefunden:
N	29,43
	29,37 %.

Der Körper löst sich schwer in Wasser und sehr schwer in Ligroin; löslicher ist er in kaltem und sehr leicht löslich in heißem Alkohol, Methylalkohol, Äther und Benzol. Seine wäßrige Lösung färbt Wolle intensiv gelb an. In verdünnten Alkalien löst er sich ziemlich leicht, in konzentrierter Kalilauge in der Kälte sehr schwer, in der Hitze leichter mit roter bis rotbrauner Farbe; mit verdünnten Säuren fällt er wieder aus. Konzentrierte Schwefelsäure löst ihn mit rotbrauner Farbe.<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup> Vergl. V. Meyer u. Ambühl, Ber. 8, 751, 1073 (1875), sowie v. Pechmann, Ber. 25, 3197 (1892) und Bamberger, Ber. 31, 2626 (1898).

<sup>2)</sup> Ich möchte hier erwähnen, daß auch Nitroacetamid [vgl. W. Steinkopf, Ber. 37, 4626 (1904)] in Form seines Ammoniumsalzes in möglichst wenig Wasser gelöst, mit Benzoldiazoniumsulfatlösung ein Hydrazon als leuchtend gelben Körper liefert, der aus Essigester in orange gelben Nadelchen kristallisiert, die bei  $160^\circ$  sich unter Gasentwicklung zu zersetzen beginnen. Der Körper ist wenig löslich in Wasser und Äther, fast unlöslich in Ligroin, löslich in Alkohol, Benzol und Chloroform, besonders leicht in der Wärme. In konzentriertem Ammoniak löst er sich mit rotgelber Farbe. Wolle wird gelb angefärbt.

0,0658 g Substanz gaben 14,8 ccm N bei  $18^\circ$  und 765 mm.

Berechnet für $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_3\text{N}_4$ :	Gefunden:
N	26,72
	26,14 %.

Der Körper hat demnach die Formel  $\text{NH}_2.\text{CO.C}(\text{NO}_2):\text{N.NHC}_6\text{H}_5$  und ist anzusprechen als Nitroglyoxylsäureamidphenylhydrazon.

Nitroäthenylamidoxim,  $\text{CH}_2(\text{NO}_2).\text{C}(\text{NH}_2)(\text{NOH})$ .

2 g Nitroacetonitrilammoniak, in möglichst wenig Wasser gelöst, werden mit einer konzentrierten, wäßrigen Lösung von 1,35 g Hydroxylaminchlorhydrat zusammengebracht. Die klare Lösung scheidet im Laufe eines Tages schmutzig-gelbe Kristalle aus, die nach dem Umkristallisieren aus heißem Wasser eine gelbliche, bei 108° sich plötzlich unter heftiger Gasentwicklung zersetzende Substanz darstellen. Der Körper ist selbst in heißem Alkohol und Methylalkohol wenig löslich, in Äther, Benzol, Ligroin, Aceton und Chloroform so gut wie unlöslich.

Eisenchlorid gibt mit der wäßrigen Lösung des Körpers eine violett-schwarze Färbung. Auch nach einigem Kochen mit Wasser tritt keine Reduktion von alkalischem Quecksilberchlorid ein, wohl aber beim Erwärmen mit Alkali.

0,1156 g Substanz gaben 35,4 ccm N bei 19° und 758 mm.

Berechnet für $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{N}_3$ :	Gefunden:
N	35,29
	35,12 %

Dichlornitroacetonitril,  $\text{CCl}_2(\text{NO}_2).\text{CN}$ .

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

0,1477 g Substanz gaben 0,2717 g AgCl.

Berechnet für $\text{C}_2\text{O}_2\text{N}_2\text{Cl}_2$ :	Gefunden:
Cl	45,81
	45,51 %

Dibromnitroacetonitril,  $\text{CBr}_2(\text{NO}_2).\text{CN}$ .

Die wäßrige Lösung von Nitroacetonitrilammoniak (2 g Substanz auf 50 ccm Wasser) wird so lange bei gewöhnlicher

Temperatur mit Brom versetzt, bis dieses nicht mehr absorbiert wird. Dabei scheidet sich ein die Augen zu Tränen reizendes, schweres Öl aus. Es wird ausgeäthert, der Äther mit Chlorcalcium getrocknet, mit Tierkohle in der Kälte entfärbt, im Vakuum abgedunstet und der Rückstand im luftverdünnten Raume rektifiziert. Nach einer geringen Menge Vorlauf geht die Hauptmenge bei 57°—58° (12 mm) über. Schwach gelbes, unangenehm riechendes Öl, das bei etwa - 30° zu einer kristallinen Masse erstarrt.

0,2522 g Substanz gaben 0,3881 g AgBr.

Berechnet für $C_2O_2N_2Br_2$ :		Gefunden:
Br	65,57	65,48 %.

Die alkoholische Lösung des Öles gibt mit Eisenchlorid keine Färbung.

#### Cyanmethylnitrosäure, $CN.C(:NOH).NO_2$ .

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

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

Durch Einleiten von trockenem Ammoniak in die ätherische Lösung der Säure erhält man ein rotes Ammoniumsalz, das unter ständiger, wenn auch langsamer Ammoniakentwicklung Zersetzung erleidet. Mit Silbernitratlösung gibt die wäß-

rige Lösung des Ammonsalzes ein karminrotes, unter dem Mikroskop deutlich kristallines Silbersalz, das in der Flamme schwach verpufft.

### Nitroacetamid aus Nitroacetonitril.

5 g Nitroacetonitril und 2,3 g absoluter Methylalkohol werden in 10 ccm trockenem Äther gelöst. Diese Lösung wird unter guter Kühlung mit einer Eis-Kochsalz-Kältemischung im Laufe von etwa 15 Minuten mit trockenem Chlorwasserstoff gesättigt und dann in der Kältemischung stehen gelassen. Schon nach kurzer Zeit beginnt ein fester Körper sich abzuscheiden, und am nächsten Morgen ist das ganze Gefäß mit einem Brei von Kristallen durchsetzt. Nach dem Filtrieren werden diese zur Entfernung anhaftenden Chlorwasserstoffs ins Vakuum über Kali gestellt. Das Filtrat wird eingedunstet und der entstehende Rückstand mit den abfiltrierten Kristallen vereinigt. Das Ganze wird aus Benzol umkristallisiert. Ausbeute = 2,5 g (41% der Theorie.)

0,0896 g Substanz gaben 21,00 ccm N bei 18,5° und 758 mm.

Berechnet für $C_2H_4O_2N_2$ :	Gefunden:
N 26,93	26,96 %.

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