

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

Nitroacetonitril

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

Trichloracetphenylamidin, $\text{CCl}_3 \cdot \text{C}(\text{NH}) \cdot (\text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5)$.

Trichloracetimidomethyläther wird mit der gleichen Menge Anilin 5—10 Minuten lang auf dem Wasserbade erhitzt. Zur Lösung des überschüssigen Anilins wird mit viel Wasser versetzt, wobei das Amidin zuerst ölig, bald kristallinisch erstarrend sich abscheidet. Es löst sich leicht in Äther, Alkohol und Chloroform, schwer in Ligroin und ist unlöslich in Wasser. Mit verdünntem Natron entwickelt es beim Erwärmen Geruch nach Phenylkarbylamin. Beim Umkristallisieren aus Ligroin resultieren prachtvoll glänzende, weiße Nadeln vom Schmelzpunkt 101° .

0,0999 g Substanz gaben 9,8 ccm N bei 19° und 770 mm.

0,1404 g Substanz gaben 0,2538 g AgCl.

Berechnet für $\text{C}_8\text{H}_7\text{N}_2\text{Cl}_3$:		Gefunden:
N	11,80	11,43 %
Cl	44,85	44,73 „

Die alkoholische Lösung des Amidins gibt mit Eisenchlorid eine gelbe Färbung. Durch Erhitzen mit Wasser im Rohr bei 100° wird es nicht verändert.

Das Hydrochlorid, $\text{CCl}_3 \cdot \text{C}(\text{NH}) \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{HCl}$, entsteht beim Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff in die ätherische Lösung des Amidins als weißes, kristallinisches Produkt, das bei 171° zu sintern und sich zu bräunen beginnt und bei 183° völlig geschmolzen ist.

0,1016 g Substanz gaben 0,2121 g AgCl.

Berechnet für $\text{C}_8\text{H}_7\text{N}_2\text{Cl}_3 \cdot \text{HCl}$:		Gefunden:
Cl	51,82	51,65 %

Nitroacetonitril.

Darstellung der Methazonsäure.

(Mitarbeitet von G. Kirchhoff.)

Zu einer auf 45° — 50° erwärmten Lösung von 20 g Ätznatron in 40 ccm Wasser läßt man 20 g Nitromethan¹⁾ im

¹⁾ Siehe Steinkopf, Ber. 41, 4457 (1908), u. Steinkopf u. Kirchhoff, das. 42, 3438 (1909).

Laufe von etwa 15 Minuten zutropfen und sorgt durch Kühlung mit Eiswasser dafür, daß die Lösung die Temperatur von 50° nicht übersteigt. Nur gegen Schluß erhöht man die Temperatur für einige Minuten auf 55°. Nach Zugabe des Nitromethans läßt man zur Vervollständigung der Reaktion so lange stehen, bis die Lösung sich von selbst abzukühlen beginnt, kühlt dann in einer Kältemischung auf etwa 10° ab (es schadet nicht, wenn sich dabei Natriummethazonat abscheidet) und neutralisiert nun mit 45 ccm Salzsäure vom spez. Gewicht 1,170, indem man die Temperatur durch weitere Kühlung mit Kältemischung stets unter 10° hält. Die abgeschiedene Methazonsäure wird stark abgesaugt und auf Ton im Exsikkator getrocknet; sie besteht aus fast rein-weißen Kristallnadelchen. Ausbeute 13—15 g. Von kleinen Mengen mitgerissenen Kochsalzes kann man sie leicht durch Lösen in wenig Äther, ev. Trocknen mit Chlorcalcium, Filtrieren und Eindunsten befreien.

Nitroacetonitril, $\text{NO}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CN}$.

(Mitbearbeitet von L. Bohrmann.)

Ältere Vorschrift: 15 g Methazonsäure werden in etwa 100 ccm wasserfreiem Äther gelöst, und dazu, indem die ätherische Lösung durch Wasser gekühlt wird, 17,5 g Thionylchlorid gegeben. Der mit dem Reaktionskolben verbundene Rückflußkühler wird mit einem Chlorcalciumrohr abgeschlossen. Tritt nicht von selbst Reaktion ein, so wird das Wasserbad langsam angeheizt. Bald beginnt eine lebhafte Entwicklung von Schwefeldioxyd und Chlorwasserstoff. In dem Maße, wie diese abnimmt, erwärmt man stärker, bis man schließlich die Temperatur des Wasserbades so lange auf 55° hält, bis die Gasentwicklung aufgehört hat. Man fügt nach dem Erkalten noch etwas trockenen Äther zu und filtriert von einer geringen Trübung ab. Die Ätherlösung wird mit Wasser durchgeschüttelt, mit Chlorcalcium getrocknet und in der Kälte mit Tierkohle entfärbt. In diese Lösung wird unter Kühlung so lange trockenes Ammoniak eingeleitet, bis kein Niederschlag mehr ausfällt. Man erhält ein gelb gefärbtes Produkt, das noch durch etwas Chlorammonium verunreinigt ist. Durch Lösen in verdünnter Schwefelsäure, Ausziehen mit Äther,

5*

Trocknen der Ätherlösung, Entfärben mit Tierkohle und Ausfällen mit Ammoniak wird es einer ersten und durch Umkristallisieren aus einem Gemisch von Alkohol und Benzol einer zweiten Reinigung unterworfen. Es resultieren ungemein leichte, feine Kristalle von gelblich-weißer Farbe, die sich bei höherer Temperatur dunkel färben und sich bei etwa 130°—135° unter Gasentwicklung zersetzen.

Die Analysen stimmen auf die von der Theorie für das Ammoniumsalz des Nitroacetonitrils geforderten Werte.

0,1505 g Substanz gaben 0,1284 g CO₂ und 0,0694 g H₂O.

0,1213 g Substanz gaben 42 ccm N bei 15° und 766 mm.

	Berechnet für C ₂ H ₅ O ₂ N ₃ :	Gefunden:
C	23,30	23,27 %
H	4,85	5,12 „
N	40,78	40,89 „

Der Körper ist in Wasser spielend leicht löslich; in verdünntem Alkali löst er sich unter Ammoniakentwicklung. Eisenchlorid erzeugt in der wäßrigen Lösung eine rotbraune Färbung, Kalomel einen schwarzen Niederschlag. Silbernitrat gibt einen bräunlichen, recht explosiven Niederschlag des Silberosalzes. — Beim Behandeln der Lösung des Ammonsalzes mit Natriumnitrit und verdünnter Schwefelsäure und nachherigem Zufügen von Alkali tritt blutrote Färbung ein.

Zur Darstellung des freien Körpers wird die konzentrierte, wäßrige Lösung des Ammoniumsalzes mit etwas weniger als der theoretisch erforderlichen Menge nicht zu verdünnter Schwefelsäure versetzt, mehrmals ausgeäthert, der Äther mit Chlorcalcium getrocknet und im Schwimmexsikkator eingedunstet. Es hinterbleibt ein gelbliches, leicht bewegliches Öl von ganz schwachem, eigentümlichem Geruch. Analyse und Molekulargewichtsbestimmung stimmen auf die Formel des Nitroacetonitrils.

0,1626 g Substanz gaben 0,1696 g CO₂ und 0,0395 g H₂O.

0,1748 g Substanz gaben 49,7 ccm N bei 21° und 760 mm.

	Berechnet für C ₂ H ₅ O ₂ N ₃ :	Gefunden:
C	27,91	27,83 %
H	2,33	2,64 „
N	32,56	32,38 „

Molekulargewichtsbestimmung in Benzol nach der Gefrierpunktmethode. $k = 50$.

0,1549 g Substanz erniedrigten den Schmelzpunkt von 24,908 g Benzol um 0,33.

	Berechnet für $C_2H_2O_2N_2$:	Gefunden:
M	86	94.

Der Körper ist schwerer als Wasser, sein spez. Gewicht ist = 1,36 bei 18°; er ist in Wasser ziemlich leicht löslich. Leicht löst er sich in organischen Solvenzien, wie Äther, Alkohol, Methylalkohol und Benzol. Seine wäßrige Lösung gibt mit Eisenchlorid keine, seine alkoholische Lösung eine rote Färbung. Beim Erhitzen braust das Öl plötzlich unter Zersetzung auf ohne jedoch zu explodieren.

Die Reinigung des Öles kann nicht durch Destillation im luftverdünnten Raume erfolgen, da das unreine Nitril sich nur zum kleinen Teile unzersetzt destillieren läßt. Schneller kommt man dagegen durch Destillation mit Wasserdampf im luftverdünnten Raume zum Ziele, doch ist die Ausbeute dabei nicht besser.

Neuere Vorschrift: 15 g Methazonsäure werden in 75—80 ccm trockenem Äther gelöst und im Kolben mit aufgesetztem Rückflußkühler und Chlorcalciumrohr zum Sieden erhitzt. Zu der siedenden Lösung werden ohne weitere Wärmezufuhr 17,5 g (= 1 Molekül) Thionylchlorid zugegeben, indem man die Geschwindigkeit der Zugabe derart regelt, daß die Lösung immer im Sieden bleibt. Man läßt dann stehen, bis keine SO_2 - und HCl-Entwicklung mehr zu bemerken ist (etwa $\frac{1}{2}$ Stunde lang), filtriert von einer Spur fester Substanz und vertreibt den Äther und damit einen großen Teil der gelösten schwefligen Säure und Salzsäure, indem man einen trockenen Luftstrom durch die Lösung leitet. Nach Versetzen mit etwa 60 ccm frischen Äthers wird mit etwa 30 ccm Wasser durchgeschüttelt, im Scheidetrichter getrennt, der Äther mit Chlorcalcium getrocknet, mit Tierkohle gereinigt und nach dem Filtrieren wider durch einen trocknen Luftstrom verjagt. Man erhält so Nitroacetonitril in einem solchen Grade der Reinheit, daß man es zu den meisten chemischen Umsetzungen direkt verwenden kann.