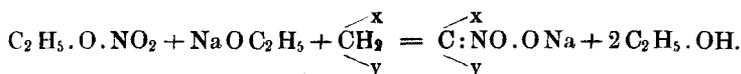


286. Wilhelm Wislicenus und Anton Endres: Ueber Nitrierung mittels Aethylnitrat.

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 30. April 1902; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. O. Diels.)

Aethylnitrat lässt sich durch Natrium oder Natriumäthylat in ganz ähnlicher Weise mit reaktionsfähigen Methylengruppen condensiren, wie die Ester vieler organischer Säuren:



Man erhält so zunächst die Natriumsalze von Isonitrokörpern oder Nitronensäuren¹⁾.

Allerdings scheint die Synthese nicht bei allen Substanzen, deren Methylen- oder Methyl-Gruppen durch die Nachbarschaft von Doppelbindungen die bekannte Reactionsfähigkeit erlangt haben, mit gleicher Leichtigkeit zu gelingen. So ist es uns bisher nicht möglich gewesen, die Natriumverbindung des Nitroessigesters auf diesem Wege zu erhalten. Phenyllessigester dagegen und namentlich Benzylcyanid reagieren leicht mit Aethylnitrat²⁾.

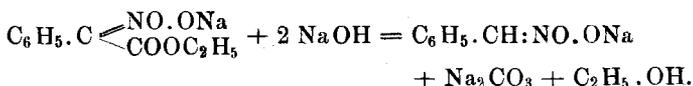
Phenyllessigester und Aethylnitrat.

Molekulare Mengen von Phenyllessigester und Aethylnitrat wurden in der doppelten Menge absoluten Aethers gelöst und die berechnete Menge Natrium (1 Atom) in Form von feinem Draht hinzugefügt. Die sehr langsam einsetzende Reaction kann durch eine Spur Alkohol etwas beschleunigt werden. Der sich entwickelnde Wasserstoff reducirt ein wenig von dem Aethylnitrat, was sich durch einen deutlichen Ammoniakgeruch zu erkennen giebt. Nach etwa eintägigem Stehen ist die Reaction beendet, das Natrium ist verschwunden und an seine Stelle eine gelbliche, krümelige Masse getreten. Diese besteht zum grossen Theil aus der Natriumverbindung des Phenylisonitroessigesters, die sich aber nicht rein gewinnen lässt. Auch die Durchführung der Synthese mit Natriumäthylat an Stelle von Natrium er giebt kein reineres Präparat. Das Salz löst sich in Wasser; beim

¹⁾ Benennung von E. Bamberger, diese Berichte 35, 54 [1902].

²⁾ Während wir mit diesen Versuchen beschäftigt waren (vergl. diese Berichte 33, 773 [1900]), berichtete J. Thiele von ähnlichen Nitrierungen beim Cyclopentadien, Phenylisocrotonsäureester und Dibenzylketon (Diese Berichte 33, 666 [1900]). Nach getroffener Verabredung haben wir unsere Versuche mit den Säureestern fortgesetzt und später auf das Benzylcyanid ausgedehnt.

Ansäuern scheidet sich ein Oel ab, das sich beim Stehen gelblich färbt und auch unter stark vermindertem Druck nicht ohne Zersetzung destillirbar ist. Da somit Analysen nicht ausgeführt werden konnten, musste die Bildung des Phenylnitroessigesters auf indirectem Wege nachgewiesen werden. Dies geschah durch Behandlung mit Natronlauge, wobei der Ester verseift und in Kohlensäure und Phenylnitromethan, gespalten wird:



Zu diesem Zwecke wurde die rohe Natriumverbindung einige Zeit mit überschüssiger, starker Natronlauge gekocht, die alkalische Lösung angesäuert und ausgeäthert. Die ätherische Schicht wurde mit einer kleinen Menge Sodalösung gewaschen, welche etwas Phenylessigsäure aufnimmt, und dann abgedunstet. Das zurückbleibende Oel, unreines Phenylnitromethan, wurde nach der Vorschrift von Holleman¹⁾ gereinigt und zeigte die bekannten Eigenschaften des Körpers.

0.1948 g Sbst.: 17.0 ccm N (19°, 761 mm).

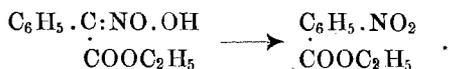
$\text{C}_7\text{H}_7\text{O}_2\text{N}$. Ber. N 10.22. Gef. N 10.05.

Bei der Durchführung eines besonderen Versuches konnten so aus 10 g Phenylessigester 2.7 g Phenylnitromethan gewonnen werden, was einer Ausbeute von etwas über 30 pCt. der Theorie entspricht.

Dass der Phenylnitroessigester die Isomerieverhältnisse des Phenylnitromethans nach Holleman, Hantzsch und Schultze zeigt, konnte mit Hilfe der Eisenchloridreaction auf folgende Weise gezeigt werden.

Die rohe Natriumverbindung wurde in Wasser gelöst, angesäuert und ausgeäthert. Die ätherische Lösung gab nach dem Versetzen mit etwas Alkohol und einem Tropfen einer wässrigen Eisenchloridlösung eine intensiv braunrothe Farbenreaction. Diese Färbung tritt auch noch nach eintägigem Stehen der ätherischen Lösung deutlich auf. Sie geht aber dem Körper verloren, wenn das Lösungsmittel verdunstet ist, namentlich rasch in der Wärme. Durch Alkalien kann die eisenfärbende Form wieder erzeugt werden.

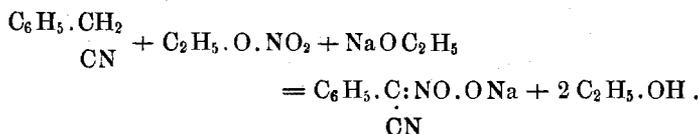
Diese Erscheinungen zeigen, dass ganz analog den übrigen Nitrokörpern aus dem Natriumsalz durch Säuren zuerst die eisenfärbende Isoform abgeschieden wird, die sich — anscheinend etwas langsamer als das Phenylisositromethan — in den gewöhnlichen Nitrokörper umlagert:



¹⁾ Rec. trav. chim. 13, 406 [1894].

Benzylcyanid und Aethylnitrat.

Viel glatter als der Phenyllessigester lässt sich Benzylcyanid mit Aethylnitrat condensiren:



Die Reaction verläuft ebenso leicht, wie die von Frost¹⁾ im V. Meyer'schen Laboratorium ausgeführte Synthese des Isonitrosobenzylcyanids, mit Hilfe von Amylnitrit, wofür man auch Aethylnitrit verwenden kann. Indessen sind nur die Natrium- und die Silber-Verbindung des Phenylisonitroacetoneitrils in analysenreinem Zustande gewonnen worden. Der freie Nitrokörper ist zu veränderlich und zersetzlich, um isolirt werden zu können.

Die Synthese lässt sich sowohl durch Natrium als auch durch Natriumäthylat in ätherischer Suspension ausführen. Im ersteren Falle thut man gut, zur Einleitung der Reaction etwas Alkohol hinzuzufügen. Am einfachsten ist es jedoch, in folgender Weise zu verfahren. Eine gewogene Menge Natrium wird in der zehn- bis zwölf-fachen Menge absoluten Alkohols gelöst und in diese Aethylatlösung unter Kühlung ein Gemisch molekularer Mengen von Benzylcyanid und Aethylnitrat eingetragen. Hebt man die Kühlung auf, so wird die Reaction nach kurzer Zeit so heftig, dass der Alkohol in's Sieden geräth. In der Lösung scheidet sich die Natriumverbindung als farblose oder mehr oder weniger bräunlich gefärbte Krystallmasse, aus, die im letzteren Fall durch Waschen mit Aether rein weiss wird.

Das Product kann aus Alkohol umkrystallisirt werden. Die Ausbeute kann ohne besondere Sorgfalt auf 70—80 pCt. der Theorie an reinem Salz gebracht werden.

0.1695 g Sbst.: 0.3232 g CO₂, 0.0364 g H₂O. — 0.1589 g Sbst.: 0.3037 g CO₂, 0.0398 g H₂O. — 0.3030 g Sbst.: 40.8 ccm N (25°, 755 mm). — 0.1560 g Sbst.: 21.4 ccm N (25°, 743 mm). — 0.1762 g Sbst.: 0.0645 g Na₂SO₄.

C₈H₅O₂N₂Na.

Ber. C 52.17, H 2.71, N 15.21, Na 12.10.

Gef. » 51.95, 52.13, » 2.39, 2.78, » 14.88, 14.93, » 11.86.

Die Lösung des Salzes in Alkohol giebt mit Eisenchlorid eine intensive Färbung von dunkelgrünbrauner Nuance. Dieselbe Erscheinung zeigt sich, wenn man das Natriumsalz ansäuert, ausäthert und die den freien Nitrokörper enthaltende ätherische Lösung mit Alkohol und Eisenchlorid versetzt.

¹⁾ Ann. d. Chem. 250, 163 [1888].

Durch Umsetzung der wässrigen Lösung des Natriumsalzes mit Kupferacetat und Silbernitrat erhält man die entsprechenden Salze als Niederschläge. Das Silbersalz des Phenylisonitroacetonitrils, $C_6H_5 \cdot C(CN):NO \cdot O \cdot Ag$, ist ein hellgelbes krystallinisches Pulver, das beim Erhitzen verpufft.

0.1757 g Sbst.: 0.2276 g CO_2 , 0.0339 g H_2O . — 0.2048 g Sbst.: 0.2655 g CO_2 , 0.0370 g H_2O . — 0.1877 g Sbst.: 17.6 ccm N (23°, 748 mm). — 0.2186 g Sbst.: 20.2 ccm N (22°, 750 mm). — 0.1814 g Sbst.: 0.0723 g Ag. — 0.1672 g Sbst.: 0.0669 g Ag.

$C_6H_5O_2N_2Ag$.

Ber. C 35.69, H 1.86, N 10.41, Ag 40.15.

Gef. » 35.33, 35.36, » 2.14, 2.01, » 10.37, 30.34, » 39.86, 40.01.

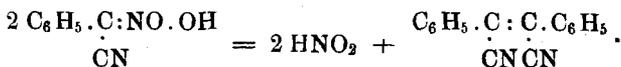
Phenylnitroacetonitril.

Wenn man die wässrige Lösung des Natriumsalzes unter guter Kühlung mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, so fällt ein im ersten Moment öliges, bei Eiskühlung aber krystallinisch erstarrender Körper aus, welcher jedenfalls zunächst das Phenylisonitroacetonitril (I) ist, da er in alkoholischer Lösung eine braungüne, im durchfallenden



Licht dunkelrothe Eisenchloridreaction zeigt. Ob er sich in Phenylnitroacetonitril (II) umlagert, liess sich nicht feststellen, da er nach kurzer Zeit verschmiert. Er verwandelt sich in einen braun bis roth gefärbten, zähen Syrup, der nach längerem Stehen wieder Krystalle absetzt, die aber ebenfalls nicht in genügender Reinheit herauspräparirt werden konnten. Bei der Destillation tritt weitgehende Zersetzung ein. Der freie Nitrokörper ist also augenscheinlich sehr unbeständig.

Bei der Destillation mit Wasserdampf tritt ebenfalls ein Zerfall ein. Unter anderen Producten lässt sich hier salpetrige Säure nachweisen. Mit dem Wasserdampf geht langsam ein aus dem Destillat in weissen Nadelchen krystallisirender Körper über. Derselbe erwies sich als das bekannte Dicyanstilben oder Diphenylmaleinsäurenitril vom Schmp. 158—159°, sodass die Zersetzung des Nitrokörpers durch folgende Gleichung dargestellt werden kann:



Zur Analyse wurde die Substanz aus Alkohol umkrystallisirt.

0.1866 g Sbst.: 0.5681 g CO_2 , 0.0755 g H_2O . — 0.1637 g Sbst.: 17.2 ccm N (19°, 760 mm).

$C_{16}H_{10}N_2$. Ber. C 83.48, H 4.35, N 12.17.

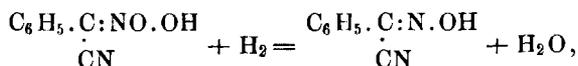
Gef. » 83.03, » 4.50, » 12.08.

Der Zerfall in dieser Richtung ist nicht glatt. Aus 25 g Natriumphenylisonitroacetonitril liessen sich nur 3 g Dicyanstilben, d. h. weniger als 20 pCt. der Theorie, gewinnen. Es ist möglich, dass dies darin seinen Grund hat, dass nur eine der beiden desmotropen Formen in dieser Weise zerfällt. Ob das, wie in der obigen Gleichung angenommen, der Isonitrokörper oder das echte Phenylnitroacetonitril ist, muss vorläufig unentschieden bleiben. Die geringe Ausbeute liesse sich dann dadurch erklären, dass das durch Säuren abgeschiedene Product ein Gemenge beider Formen ist.

Der bei der Wasserdampfdestillation bleibende Rückstand (im obigen Falle ca. 11 g) ist harzig. Mit concentrirter Salzsäure erhitzt, lässt er sich in eine krystallisirte Säure überführen, deren Untersuchung noch nicht vollendet ist.

Reduction des Phenylisonitroacetonitrils zu Isonitrosobenzylcyanid.

Durch vorsichtige Reduction lässt sich das Phenylisonitroacetonitril bezw. dessen Natriumsalz in das bekannte Isonitrosobenzylcyanid überführen:



wodurch die schon aus der Synthese folgende Constitution des Körpers bewiesen wird. Das Natriumsalz wird in Wasser gelöst, überschüssige Natronlauge hinzugefügt und langsam unter stetigem Rühren und unter Eiskühlung etwa das Doppelte der berechneten Menge Zinkstaub eingetragen¹⁾. Nach einigem Stehen wird filtrirt und die Lösung angesäuert. Es fällt ein flockiger Niederschlag aus. Die ganze Flüssigkeit wird mit Aether ausgeschüttelt. Die Aetherlösung hinterlässt beim Verdunsten ein rasch krystallinisch erstarrendes Oel. Der Körper wird aus heissem Wasser umkrystallisirt, wobei er in glänzend weissen Blättchen vom Schmp. 128° erhalten wird und alle Eigenschaften des von A. Meyer²⁾ zuerst dargestellten Isonitrosobenzylcyanids zeigt.

0.2195 g Sbst.: 43.1 ccm N (19°, 743 mm).

$\text{C}_8\text{H}_6\text{ON}_2$. Ber. N 19.31. Gef. N 19.42.

Die Ausbeute ist eine sehr gute. Nach dem nicht ohne kleinen Verlust ausführbaren Umkrystallisiren erreichte sie bei einem besonderen Versuch nahezu 70 pCt. der Theorie.

Spaltung des Phenylisonitroacetonitrils durch Alkalien.

In der Absicht, Phenylisonitroacetonitril in Phenylnitroessigsäure überzuführen, wurde das Natriumsalz mit überschüssiger, starker

¹⁾ In analoger Reaction haben A. Hantzsch und O. Schultze (diese Berichte 29, 2252 [1896]) Phenylisonitromethan zu Benzaloxim reducirt.

²⁾ Diese Berichte 21, 1314 [1888]; vergl. Ann. d. Chem. 250, 163 [1888].

Natronlauge gekocht, bis die Ammoniakentwicklung nachgelassen hatte. Beim Ansäuern der Reaktionsmasse wurden neben einer starken Kohlensäureentwicklung alle die Erscheinungen beobachtet, welche Hantszch und Schultze¹⁾ beim Ansäuern alkalischer Lösungen des Phenylnitromethans beobachtet haben.

Die feste Isoverbindung konnte nach den Angaben der Genannten isolirt werden und zeigte den Schmp. 74—76°, sowie die Eisenchloridreaction; da es aber lediglich auf die Ausbeutebestimmung ankam, wurde die angesäuerte Flüssigkeit erschöpfend mit Aether ausgeschüttelt und der nach dem Verdunsten des Aethers zurückgebliebene halb feste Rückstand nach Gabriel²⁾ mit Wasserdampf destillirt. Die weitere Reinigung geschah nach der von Holleman³⁾ gegebenen Vorschrift. So konnten aus 10 g Natriumphenylisonitroacetonitril schliesslich 4 g ganz reinen, öligen Phenylnitromethans erhalten werden. Es destillirte unter 16 mm Druck bei 118—119° und zeigte die Gabriel'sche Farbenreaction mit Phenol und Schwefelsäure, dagegen keine Eisenchloridreaction mehr.

0.1855 g Sbst.: 0.4173 g CO₂, 0.0828 g H₂O. — 0.1576 g Sbst.: 14.2 ccm N (18°, 759 mm).

C₇H₇O₂N. Ber. C 61.31, H 5.11, N 10.22.

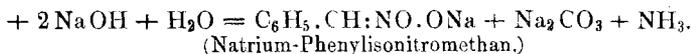
Gef. » 61.35, » 4.96, » 10.40.

Die Ausbeute entsprach bei einem Versuche 54 pCt. der Theorie, trotz der umständlichen Operationen bei der Reinigung.

Die Einwirkung von Natronlauge auf Phenylisonitroacetonitril führt mithin zur Verseifung und Abspaltung der Cyangruppe:



CN



Darstellung von Phenylnitromethan.

So gelingt es also, ausgehend vom Benzotrinitril und Aethylnitrat, in 2 Operationen, von denen die erste (die Synthese des Natriumphenylisonitroacetonitrils) fast quantitativ verläuft, während die zweite (die Abspaltung der Cyangruppe) eine sehr gute Ausbeute liefert, das Phenylnitromethan in bequemer Weise darzustellen. Diese Methode dürfte den bisher angewendeten an Billigkeit und Ergiebigkeit sehr überlegen sein.

¹⁾ Diese Berichte 29, 700, 2251 [1896]. ²⁾ Diese Berichte 18, 1254 [1885]. Hierbei blieb eine kleine Menge stickstoffhaltiger Substanz zurück, die aus Benzol in fast farblosen Nadelchen vom Schmp. 158—159° krystallisirte. Vermuthlich ist der Körper Dicyanstilben.

³⁾ Rec. trav. chim. 13, 406 [1894].

Einwirkung von alkoholischer Salzsäure auf Natrium-phenylisonitroacetonitril.

Um aus dem Nitril womöglich den Phenylnitroessigester nach bekannten Methoden zu erhalten, wurde die Lösung des Natriumsalzes in absolutem Alkohol mit Chlorwasserstoffgas gesättigt, indem zunächst die zuerst von selbst eintretende Erwärmung nicht verhindert und erst zuletzt gekühlt wurde. Neben Natrium- und Ammonium-Chlorid, die sich aus der Flüssigkeit ausschieden, wurde nach dem Abdunsten des Alkohols eine öldurchtränkte Krystallmasse erhalten. Das Oel liess sich nicht weiter reinigen; es gab eine rothe Eisenchloridreaction. Die Krystalle, die in geringer Menge (etwa $\frac{1}{8}$ des Ganzen) vorhanden waren, erwiesen sich wieder als Dicyanstilben. Nach dem Umkrystallisiren aus Eisessig und Alkohol wurde der Körper in weissen Blättchen vom Schmp. 158—159° erhalten, die sich in kaltem Alkohol schwer, leichter in Benzol, Schwefelkohlenstoff und besonders Chloroform lösten.

0.1102 g Sbst.: 0.3363 g CO₂, 0.0381 g H₂O. — 0.1235 g Sbst.: 13.1 ccm N (18°, 757 mm). — 0.1082 g Sbst.: 11.5 ccm N (19°, 755 mm).

C₁₆H₁₀N₂. Ber. C 83.48, H 4.35, N 12.17.

Gef. » 83.15, » 4.05, » 12.20, 12.14

Durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge liess sich der Körper nach den Angaben von Reimer¹⁾ in das bei 155° schmelzende, aus Schwefelkohlenstoff in gelben Prismen krystallisirende Diphenylmaleinsäureanhydrid überführen.

0.1415 g Sbst.: 0.3960 g CO₂, 0.0551 g H₂O.

C₁₆H₁₀O₃. Ber. C 76.80, H 4.00.

Gef. » 76.32, » 4.33.

Die Zersetzung durch alkoholische Salzsäure verläuft also offenbar in zweierlei Richtung.

Die Hauptreaction scheint die Veresterung der Cyangruppe zu sein, liess sich jedoch wegen der ungünstigen Eigenschaften des Endproductes nicht mit Sicherheit feststellen. Als Nebenreaction tritt der schon bei der Wasserdampfdestillation beobachtete Zerfall in Dicyanstilben und salpetrige Säure auf. Die Letztere konnte qualitativ in der alkoholischen Lösung als Aethylnitrit nachgewiesen werden.

Einwirkung von Methyljodid auf Silber-Phenylisonitroacetonitril.

Um die Isonitrogruppe zu esterificiren, wurde das beschriebene Silbersalz des Phenylisonitroacetonitrils mit überschüssigem Methyljodid ungefähr 10 Stunden auf 100° erhitzt. Die Röhren öffneten sich

¹⁾ Diese Berichte 13, 743 [1880].

unter Druck. Das mit Aether aufgenommene Reactionsproduct war ein Oel, das nach kurzem Stehen krystallisirte. Nach dem Umkrystallisiren aus heissem Wasser stellt es glänzende, weisse Blättchen vom Schmp. 128.5—129° dar, die in allen Eigenschaften mit dem bekannten Isonitrosobenzylecyanid übereinstimmen.

0.1577 g Sbst.: 0.3785 g CO₂, 0.0611 g H₂O. — 0.1565 g Sbst.: 25.6 ccm N (17°, 758 mm).

C₉H₈O₂N₂. Ber. C 65.75, H 4.11, N 19.31.

Gef. » 65.46, » 4.31, » 18.94.

Die Ausbeute an diesem Körper betrug etwa 50 pCt. der Theorie.

Die Reaction ist also in sehr unerwarteter Weise verlaufen. Sie steht aber nicht ohne Analogie da, wie bereits Nef¹⁾ nachgewiesen hat.

Nach ihm sind die zuerst entstehenden »Nitronsäureester«²⁾ sehr unbeständig und zu »intramolekularer Oxydation« geneigt, wobei das Alkoholradical in der Regel zu Aldehyd oxydirt wird.

Das Phenylnitroacetonitril bzw. seine Natriumverbindung ist eine sehr reactionsfähige Substanz. Wir haben aus demselben bereits eine Reihe von krystallisirenden Abkömmlingen erhalten und werden darüber später berichten. Die Nitrirungen mittels Aethylnitrat beabsichtigen wir fortzusetzen.

287. J. Boes: Ueber die Methylindene des Steinkohlentheers.

(Eingegangen am 29. März 1902.)

Zur Isolirung der Methylindene wurde die von sauren Oelen und Basen befreite Fraction 200—210° wiederholt in das Pikrat übergeführt und die daraus erhaltenen Kohlenwasserstoffe fractionirt. Der Siedepunkt war nicht constant, was durch die isomeren Homologen des Indens bedingt war. Der wiederholt gereinigte Antheil vom Sdp. 200—210° wurde analysirt.

C₁₀H₁₀. Ber. C 92.30, H 7.69.

Gef. » 91.96, » 7.82.

Das Isomeren-Gemisch ist anfangs eine wasserhelle, lichtbrechende, sich bald gelb färbende Flüssigkeit. Mit concentrirter Schwefelsäure zusammengebracht, verharzt es. Specifisches Gewicht 0.958; t = 15°. Das polymere Product, nach Dennstedt³⁾ dargestellt, war schwefelfrei und von verschiedenem Molekulargewicht.

(C₁₀H₁₀)_x. Ber. C 92.30, H 7.69.

Gef. » 92.10, » 7.70.

¹⁾ Ann. d. Chem. 280, 287 [1894].

²⁾ Nach der Bamberger'schen Benennung.

³⁾ Ueber Hamburger Leuchtgas 1894.