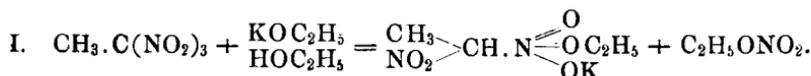


407. Jakob Meisenheimer und M. Schwarz:  
Ueber aliphatische Polynitroverbindungen<sup>1)</sup>.

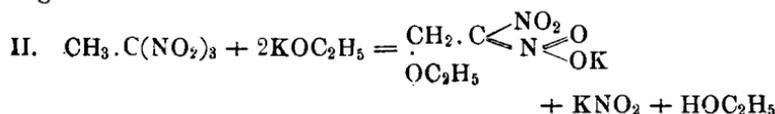
[Aus dem chem. Laboratorium der Landwirtschaftl. Hochschule zu Berlin.]

(Eingegangen am 9. Juli 1906.)

Trinitroäthan geht bei der Behandlung mit Kaliumäthylat unter Abspaltung einer Nitrogruppe in ein Kaliumsalz über, welches die Entdecker dieser Reaction, A. Hantzsch und A. Rinckenberger<sup>2)</sup>, als dinitroäthanestersaures Kalium (I) auffassten:



Einige Jahre später formulirte J. Meisenheimer<sup>3)</sup> die Reaction folgendermaassen:



und bewies die Gültigkeit dieser Gleichung für die glatter verlaufende, aber sonst ganz analoge Einwirkung von methylalkoholischem Kali auf Trinitroäthan.

Es erschien wünschenswerth, den Reactionsverlauf auch bei Gegenwart von Aethylalkohol als Lösungsmittel näher zu studiren und somit die Versuche von A. Hantzsch und A. Rinckenberger einer directen Nachprüfung zu unterziehen.

Diese ist nunmehr abgeschlossen. Sie ergab das erwartete Resultat: Das aus einer äthylalkoholischen Lösung von Trinitroäthan auf Zusatz von Kaliumäthylat auskrystallisirende, durch Umlösen aus Alkohol leicht zu reinigende Salz hat die Zusammensetzung  $\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_2\text{O}_3\text{K}$  und besitzt demnach zwei Wasserstoffatome weniger als Gleichung I verlangt. Mit Brom liefert es ein Bromid, durch Ansäuern den freien Dinitrodiäthyläther, beides farblose, relativ beständige, im Vacuum unzersetzt destillirende Oele.

Auch der directe Nachweis für die Mitbeteiligung der Methylgruppe im Trinitroäthan an der Reaction durch Abbau zu einer alkylierten Glykolsäure konnte nunmehr erbracht werden. Methyl dinitroäthyläther liefert bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure Methylätherglykolsäure,  $\text{CH}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$ . Die Ausbeuten sind schlecht, da sich ein theilweiser Zerfall des Moleküls in

<sup>1)</sup> Inaugural-Dissertation von M. Schwarz, Berlin, 1906.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 32, 630 [1899].

<sup>3)</sup> Ebenda 36, 434 [1903].

der Kohlenstoffkette unter Bildung von Formaldehyd nicht vermeiden lässt. Diese Spaltung hat übrigens an sich nichts auffälliges; es neigen dazu alle aliphatischen Nitrokörper, welche in  $\beta$ -Stellung zur Nitrogruppe eine Alkoxyl- oder besser noch Hydroxyl-Gruppe<sup>1)</sup> enthalten, ganz besonders auch der vor Jahresfrist von P. Duden und G. Ponnendorf<sup>2)</sup> dargestellte, den hier beschriebenen Dinitroäthern zu Grunde liegende Dinitroäthylalkohol, dessen Kaliumsalz schon in wässriger Lösung in Formaldehyd und *aci*-Dinitromethan-kalium zerfällt.

Der Versuch, durch Einwirkung von rauchender Salpetersäure in den Methyl-dinitroäthyläther noch eine Nitrogruppe einzuführen, misslang; desgleichen erwies sich in dem zugehörigen Bromid ein Austausch des Broms gegen die Nitrogruppe mit Hilfe von Silbernitrit als nicht ausführbar, und endlich missglückte auch ein dritter Versuch, den Methyltrinitroäthyläther aus Chlordimethyläther und Trinitromethansilber zu synthetisieren. Das Krystallwasser des Silbersalzes, welches ohne tiefgreifende Zersetzung nicht entfernt werden kann, zerlegt den Chlordimethyläther, ehe er mit dem Silbersalz in Reaction tritt.

Aus derselben Ursache nimmt auch die Umsetzung zwischen Chlortriphenylmethan und Silbernitroform, welche zum Triphenyltrinitroäthan führen sollte, nicht den erwarteten Verlauf, sondern es entsteht infolge Anwesenheit des Krystallwassers Triphenylcarbinol, Chlorsilber und Trinitromethan.

Das Triphenyltrinitroäthan wäre uns deshalb von Interesse gewesen, weil es — bei der vielfachen Analogie im chemischen Verhalten von Phenyl- und Nitro-Gruppe — in seinen Reactionen vielleicht dem Hexaphenyläthan bzw. Triphenylmethyl von Gomberg gleichen dürfte. Auch vom Hexanitroäthan liess sich ähnliches erwarten; leider gelang aber auch dessen Darstellung nicht. Silbernitroform, welches mit Jodmethyl schon bei gewöhnlicher Temperatur energisch reagirt, wirkt auf Brom- oder Jod-Trinitromethan<sup>3)</sup> in ätherischer Lösung selbst bei stundenlangem Erhitzen auf 100° nicht ein, bei noch höherer Temperatur erfolgt Zersetzung. Digerirt man Jod-

<sup>1)</sup> Vergl. B. Priebis, Ann. d. Chem. 225, 330 [1884]. — J. Meisenheimer und F. Heim, diese Berichte 38, 467 [1905].

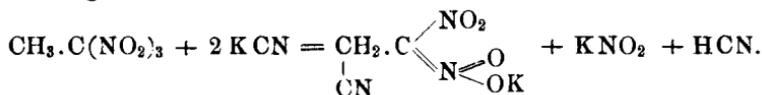
<sup>2)</sup> Diese Berichte 38, 2031 [1905].

<sup>3)</sup> Das Halogen zeigt überhaupt im Trinitromethyl-Bromid und Jodid nicht die Reaktionsfähigkeit, die man bei der Analogie mit Triphenylmethylchlorid erwarten könnte. Aehnliches hat kürzlich A. Werner für das Tribenzoylmethylbromid nachgewiesen, diese Berichte 39, 1283 [1906].

trinitromethan mit molekularem Silber oder mit Zinkstaub, so wird zwar das Halogen herausgenommen, aber der übrig bleibende Rest  $C(NO_2)_3$  wirkt auf das überschüssige Silber ein und löst es zu Trinitromethansilber.

Das für obige Versuche erforderliche Jodtrinitromethan wird durch Einwirkung von Jod auf Silbernitroform gewonnen. Durch Umsetzung von Jodkalium mit Bromtrinitromethan lässt es sich dagegen, wie schon früher<sup>1)</sup> angegeben, nicht erhalten, da unter diesen Bedingungen quantitativ 2 Atome Jod in Freiheit gesetzt werden. Merkwürdiger Weise reagiert das fertige Jodid mit Jodkalium nicht mehr.

Dem Kalium-Aethylat, bezw. -Methylat entsprechend wirkt Cyankalium in methylalkoholischer Lösung auf Trinitroäthan ein. Unter Abspaltung von salpetriger Säure und Anlagerung von Cyankalium an das hypothetische Zwischenproduct Dinitroäthylen<sup>2)</sup> entsteht ein schön krystallisirendes Kaliumsalz von der Zusammensetzung  $C_3H_2N_3O_4K$ , welches beim Ansäuern Dinitropropionsäurenitril — eine niedrig schmelzende, selbst im Vacuum von 1 mm Druck nicht unzersetzt siedende Substanz — liefert. Die Reaction entspricht der Gleichung:



Durch Behandlung mit concentrirter Salzsäure in der Kälte lässt sich das Nitril zur freien Dinitropropionsäure, einer nicht unzersetzt destillirbaren Flüssigkeit, verseifen. Die Alkalisalze dieser Säure wurden als amorphe, in Alkohol schwer, in Wasser leicht lösliche Fällungen erhalten. Merkwürdig ist, dass auch die Salze der  $\beta$ -Mononitropropionsäure<sup>3)</sup> zum Uebergang in den amorphen Zustand neigen.

Mit methylalkoholischer Salzsäure entsteht aus obigem Nitril der Dinitropropionsäuremethylester, welcher sich zwar ebenfalls bei dem Versuche, ihn bei 1 mm Druck zu destilliren, zersetzte, der aber durch ein gut krystallisirtes Kaliumsalz charakterisirt werden konnte.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 36, 438 [1903]. Aehnlich verhalten sich anscheinend alle Nitrobromide, bei welchen das gleiche Kohlenstoffatom noch mit einem anderen stark negativen Rest, aber nicht mehr mit Wasserstoff verbunden ist. Vergl. auch R. Willstätter und V. Hottenroth, ebenda 87, 1781 [1904].

<sup>2)</sup> Aehnlich addirt sich Cyankalium an Phenylnitroäthylen; M. Holleman, Rec. trav. chim. Pays-Bas 23, 283 ff. [1904].

<sup>3)</sup> Lewkowitsch, Journ. für prakt. Chem. 20, 169 [1879].

Eine höchst merkwürdige Reaction giebt das Kaliumsalz des Dinitropropionsäurenitrils mit wässrigem Wasserstoffsperoxyd. Die gelbe Lösung erwärmt sich langsam, bis plötzlich Entfärbung und gleichzeitig rapide Temperaturerhöhung eintritt, welche sich zum explosionsartigen Aufsieden der Flüssigkeit steigern kann. Dabei werden beide Nitrogruppen eliminirt und das vorher mit ihnen verbundene Kohlenstoffatom zur Carboxylgruppe oxydirt; es entsteht, bei richtiger Leitung der Operation recht glatt, Cyanessigsäure, die sich weiterhin in Malonsäure überführen liess.

Auffallender Weise giebt kein anderer der uns zugänglichen Dinitrokörper eine ähnliche Reaction mit Wasserstoffsperoxyd, nicht einmal der dem Nitril so nahestehende Dinitropropionsäureester.

Die Ueberführung in Dinitropropionsäure einerseits, in Cyanessigsäure andererseits lassen an der gegebenen Constitutionsformel des Reactionsproductes zwischen Trinitroäthan und Cyankalium keinen Zweifel.

Ganz anders verläuft die Einwirkung von Hydroxylamin in alkalischer Lösung auf Trinitroäthan. Dieses wird nicht addirt, sondern wirkt gewissermaassen als Reductionsmittel. Es entsteht quantitativ *aci*-Dinitroäthanalium. Die Reaction ist von praktischem Interesse, weil sie die bequemste und relativ billigste Darstellungsmethode für Dinitroäthan sein dürfte.

### Experimentelles.

#### Kaliumsalz des *aci*-Dinitrodiäthyläthers.

10 g Trinitroäthan, in 300 ccm Alkohol gelöst, werden allmählich unter Umschütteln mit 90 ccm Kaliumäthylatlösung (10 g Kalium auf 100 ccm absoluten Alkohol) versetzt. Auf Zusatz der ersten Tropfen Aethylatlösung fällt ein voluminöser, gelber Körper, der jedoch sehr bald wieder verschwindet, um einem aus rothen Krystallen und einer zähen, rothen Masse bestehenden Niederschlag Platz zu machen. Nach zwölfstündigem Steben ist auch der amorphe Theil der Fällung grösstentheils krystallisirt. Die Ausbeute an sorgfältig mit Alkohol und Aether ausgewaschenem Rohproduct beträgt 9–10 g.

Die weitere Reinigung, zu welcher man zweckmässig die Ausbeuten mehrerer Versuche vereinigt, erfolgt durch Umkrystallisiren aus gewöhnlichem Alkohol oder besser aus einem Gemenge von einem Theil absolutem mit zwei Theilen 96-procentigem Alkohol, in welchem das Salz selbst beim Kochen recht schwer (etwa 1:30) löslich ist. Zweimaliges Umkrystallisiren genügt, um ein analysenreines Präparat zu gewinnen.

0.1303 g Sbst.: 0.1132 g CO<sub>2</sub>, 0.0418 g H<sub>2</sub>O. — 0.1312 g Sbst.: 16.0 ccm N (18°, 762 mm). — 0.1074 g Sbst.: 0.0459 g K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>K. Ber. C 23.76, H 3.47, N 13.86, K 19.31.

Gef. » 23.71, » 3.60, » 14.12, » 19.18.

Hellgelbe, glänzende Nadeln. Sehr leicht löslich in heissem Wasser, schwerer in kaltem, viel schwieriger in Alkohol. Es ist wochenlang unverändert haltbar und wird durch mehrstündiges Kochen mit concentrirtem, alkoholischem Kali nicht verändert.

Durch Ansäuern gewinnt man daraus den freien Dinitrodiäthyläther als hellgelbes, unter Wasser untersinkendes Oel. Es wird mit Aether aufgenommen und nach dem Trocknen mit Chlorcalcium und Abdestilliren des Aethers im Vacuum fractionirt. Der Dinitrodiäthyläther geht als fast farbloses Oel bei 100° unter 11 mm Druck über. Zur Darstellung des freien Aethers darf nur ganz reines Salz Verwendung finden, da sonst bei der Destillation völlige Zersetzung erfolgt.

0.3160 g Sbst.: 0.3365 g CO<sub>2</sub>, 0.1352 g H<sub>2</sub>O. — 0.2027 g Sbst.: 29.6 ccm N (22°, 763 mm).

C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Ber. C 29.27, H 4.88, N 17.07.

Gef. » 29.05, » 4.74, » 16.60.

Schwer löslich in Wasser, mischbar mit den üblichen organischen Lösungsmitteln ausser Ligroin. Bei mehrmonatlichem Aufbewahren in geschlossener Flasche erleidet er eine allmähliche Zersetzung unter Abspaltung von Stickoxyden.

Zur Darstellung des Bromids versetzt man die wässrige Lösung des Kaliumsalzes mit der berechneten Menge Bromwasser; ein etwaiger kleiner Ueberschuss kann durch einige Tropfen schweflige Säure entfernt werden. Das reine Bromid ist ein fast farbloses Oel, welches unter 13 mm Druck bei 103–104° siedet; es findet sich also auch hier die schon bei den entsprechenden Methylderivaten gemachte auffällige Erscheinung wieder, dass der Ersatz von Wasserstoff durch Brom ohne Einfluss auf den Siedepunkt bleibt.

0.2101 g Sbst.: 0.1526 g CO<sub>2</sub>, 0.0586 g H<sub>2</sub>O. — 0.2666 g Sbst.: 28.2 ccm N (25°, 758 mm). — 0.1457 g Sbst.: 0.1136 g AgBr.

C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>Br. Ber. C 19.75, H 2.88, N 11.52, Br 32.92.

Gef. » 19.81, » 3.09, » 11.76, » 33.15.

Löslichkeit und Haltbarkeit wie beim Dinitrodiäthyläther. Durch wässriges oder alkoholisches Alkali wird daraus das Kaliumsalz des Letzteren zurückgebildet.

#### Abbau des Methyl-dinitroäthyläthers zur Methylätherglykolsäure.

Zu 4 g Kaliumsalz des Methyl-dinitroäthyläthers und 8 g Stanniol gießt man unter Kühlung mit einer Kältemischung eine stark gekühlte Lösung von 16 g concentrirter Salzsäure in 50 ccm Wasser. Das anfänglich abgeschiedene

gelbliche Oel geht bei stetem Schütteln äusserst langsam wieder in Lösung; die Flüssigkeit bleibt farblos. Nach einiger Zeit wird der Kolben aus der Kältemischung entfernt und die Flüssigkeit noch 2 Stunden unter Kühlung mit Eiswasser durchgerührt. Darauf giebt man nochmals die gleiche Menge concentrirte Salzsäure zu und überlässt die Reaction noch kurze Zeit bei Zimmertemperatur sich selbst. Das Filtrat vom überschüssigen Zinn wird sodann auf  $\frac{1}{2}$  L verdünnt und der Dampfdestillation unterworfen. Das Destillat (3 L) kocht man eine Stunde mit Silberoxyd, filtrirt vom abgeschiedenen Silber und überschüssigem Oxyd ab und dampft ein, wobei nochmals Silberabscheidung erfolgt.

Das hinterbleibende Silbersalz krystallisirt aus heissem Wasser, besser unter Zusatz von etwas Alkohol, in glänzenden, weissen Blättchen, welche nach nochmaligem Umkrystallisiren bei der Analyse die für methylglykolsaures Silber verlangten Zahlen gaben:

0.1091 g Sbst.: 0.0725 g CO<sub>2</sub>, 0.0261 g H<sub>2</sub>O. — 0.1153 g Sbst.: 0.0631 g Ag.  
 C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>O<sub>3</sub>Ag. Ber. C 18.27, H 2.54, Ag 54.82.  
 Gef. » 18.15, » 2.66, » 54.73.

Wird die Reaction bei Zimmertemperatur vorgenommen, so geht das zuerst abgeschiedene Oel fast sofort wieder in Lösung, die Flüssigkeit färbt sich aber dabei gelb. Gleichzeitig tritt der stechende Geruch des Formaldehyds auf; Methylätherglykolsäure lässt sich bei dieser Arbeitsweise höchstens in Spuren gewinnen.

#### Ueberführung von Trinitroäthan in Dinitroäthan.

Eine filtrirte, alkalische Hydroxylaminlösung (bereitet aus 1 g Chlorhydrat, der erforderlichen Menge Methylalkohol und 8 ccm methylalkoholischem Kali) fügt man allmählich zu einer Lösung von 1 g Trinitroäthan in wenig Methylalkohol. Nach einigen Minuten beginnt die Abscheidung schön hellgelber Nadeln, welche durch Kühlen mit Eiswasser vervollständigt wird. Ausbeute quantitativ. Zur Analyse wurde das Salz aus viel kochendem Methylalkohol umkrystallisirt.

0.1076 g Sbst.: 0.0608 g CO<sub>2</sub>, 0.0207 g H<sub>2</sub>O. — 0.1607 g Sbst.: 15.4 ccm N (18°, 758 mm). — 0.1107 g Sbst.: 0.0608 g K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>K. Ber. C 15.19, H 1.90, N 17.72, K 24.68.  
 Gef. » 15.33, » 2.14, » 17.61, » 24.66.

Das Salz zeigt die für *aci*-Dinitroäthankalium angegebenen Eigenschaften, insbesondere die charakteristische Rothfärbung beim Liegen an der Luft.

#### Kaliumsalz des *aci*-Dinitropropionsäurenitrils.

5 g Trinitroäthan (1 Mol.-Gew.), mit 5 ccm Methylalkohol verdünnt, werden zu einer noch warmen Lösung von 7 g Cyankalium (3 Mol.-Gew.) in 180 ccm Methylalkohol hinzugegeben. Die Flüssigkeit färbt sich hellbraun und bald beginnt die Krystallisation gelber

Nadeln. Nach 6 Stunden werden diese abgesaugt, mit Methylalkohol und Aether gewaschen. Ausbeute 4.5 g.

Das Umkrystallisiren des Rohproductes gelingt nur bei Einhaltung gewisser Vorsichtsmaassregeln: 1.7 g werden mit 8 ccm heissem Wasser übergossen, durch Schütteln schnell gelöst, filtrirt und die rothe Lösung sofort mit Eiswasser gekühlt. Beim Erkalten scheidet sich das Salz in glänzenden, gelben Blättchen aus (1.2 g).

0.1097 g Sbst.: 0.0789 g CO<sub>2</sub>, 0.0130 g H<sub>2</sub>O. — 0.1213 g Sbst.: 24.6 ccm N (21°, 759 mm). — 0.1592 g Sbst.: 0.0756 g K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

C<sub>3</sub>H<sub>2</sub>N<sub>3</sub>O<sub>4</sub>K. Ber. C 19.67, H 1.09, N 22.95, K 21.31.

Gef. » 19.60, » 1.18, » 23.02, » 21.21.

Das Salz ist in kaltem Wasser ziemlich leicht löslich, von warmem wird es rasch zersetzt. In Alkohol löst es sich schwierig und kann daraus in kleinen Mengen unverändert umkrystallisirt werden; bei längerem Kochen damit wird es völlig zerstört. In trockenem Zustande ist es monatelang unverändert haltbar.

Aus Tetranitromethan wird sowohl durch Cyankalium, wie durch Hydroxylamin und Alkali lediglich *aci*-Trinitromethankalium gebildet.

Versetzt man eine kalt bereitete Lösung des reinen Kaliumsalzes in 50 Theilen Wasser mit Silbernitrat, so scheidet sich das Silbersalz in gelblichen, glänzenden, breiten Nadeln aus. Wegen der Explosivität des Salzes wurde die Silberbestimmung in der Weise ausgeführt, dass die Substanz zunächst mit Schwefelsäure abgeraucht wurde.

0.1058 g Sbst.: 0.0454 g Ag.

C<sub>3</sub>H<sub>2</sub>N<sub>3</sub>O<sub>4</sub>Ag. Ber. Ag 42.86. Gef. Ag 42.91.

Mit Jodmethyl giebt das Salz eine Abscheidung von Jodsilber, verwandelt sich aber dabei in eine zähe, röthliche Masse, die keinerlei Neigung zum Krystallisiren zeigt.

#### Das Dinitropropionsäurenitril

selbst wird aus dem Kaliumsalz durch Säuren als gelbliches Oel abgeschieden. Da es sich bereits wenige Grade über Zimmertemperatur zersetzt, so konnte es weder durch Wasserdampf- noch durch Vacuum-Destillation (selbst nicht unter 1 mm Druck) gereinigt werden. Doch lässt sich ein fast vollkommen reines Präparat erhalten, wenn man von ganz reinem Kaliumsalz ausgeht und das durch Säure ausgefällte Oel mit wenig frisch destillirtem, absolutem Aether aufnimmt. Das nach dem Verdampfen des Letzteren hinterbleibende Oel erstarrt im Vacuum über Schwefelsäure in etwas gelblichen Nadeln, die an feuchter Luft leicht wieder zerfliessen. Ein so gewonnenes Präparat wurde analysirt.

0.1607 g Sbst.: 0.1435 g CO<sub>2</sub>, 0.0280 g H<sub>2</sub>O. — 0.1095 g Sbst.: 27.5 ccm N (20°, 766 mm).

C<sub>3</sub>H<sub>3</sub>N<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 24.83, H 2.07, N 28.97.

Gef. » 24.33, » 1.93, » 28.96.

Niedrig schmelzende, in Wasser, Benzol und Chloroform ziemlich, in Alkohol und Aether sehr lösliche Krystalle.

#### Dinitropropionsäuremethylester.

1 g rohes Kaliumsalz vom Dinitropropionsäurenitril wird in 5 ccm Methylalkohol suspendirt und in das Gemenge unter guter Kühlung trockne Salzsäure bis zur völligen Sättigung eingeleitet. Es scheidet sich alsbald ein weisser Niederschlag von Chlorkalium und Chlorammonium ab; man nimmt aus der Kältemischung heraus und lässt die Reaction bei Zimmertemperatur in 24 Stunden zu Ende gehen. Nach Verdünnen mit Eis, Aufnehmen in Aether u. s. w. resultirt der Ester in quantitativer Ausbeute als grünliches Oel, welches sich auch im fast vollkommenen Vacuum bei nur wenig erhöhter Temperatur unter Ausstossung von rothen Dämpfen zersetzt.

Die Reinigung gelingt leicht über das Kaliumsalz: 3.2 g Rohester werden in 10 ccm Methylalkohol gelöst, stark abgekühlt und dazu tropfenweise 15 ccm 10-procentiges, methylalkoholisches Kali zufließen gelassen. Der zunächst auftretende amorphe Niederschlag wird schnell krystallinisch und kann nach einer halben Stunde abgesaugt werden. Ausbeute 3 g gelber Krystalle.

Das Salz ist in Lösung noch leichter zersetzlich als das des Nitrils. Das Rohproduct wird in 15 ccm Wasser von 30—35° gelöst, sofort in eine Kältemischung gestellt und die Krystallisation durch Zusatz von 25 ccm stark gekühltem Methylalkohol befördert. Nach einer halben Stunde sind 1.5 g glänzende, hellgelbe Nadeln abgeschieden.

Die Verbrennung erfordert, wie überhaupt bei allen Derivaten der Dinitropropionsäure, wegen der massenhaften Entwicklung rother Dämpfe grosse Vorsicht.

0.1472 g Sbst.: 0.1202 g CO<sub>2</sub>, 0.0334 g H<sub>2</sub>O. — 0.0945 g Sbst.: 11.0 ccm N (20°, 746 mm). — 0.0822 g Sbst.: 0.0327 g K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

C<sub>4</sub>H<sub>5</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub>K. Ber. C 22.22, H 2.31, N 12.96, K 18.05.

Gef. » 22.28, » 2.52, » 12.93, » 17.88.

Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol.

Zur Gewinnung des freien Esters aus dem reinen Salz verfährt man wie beim Nitril angegeben; der Dinitropropionsäuremethylester wird als hellgelbes, in ganz reinem Zustande vermuthlich farbloses Oel erhalten.

0.1142 g Sbst.: 0.1137 g CO<sub>2</sub>, 0.0350 g H<sub>2</sub>O. — 0.1317 g Sbst.: 18.0 ccm N (21°, 776 mm).

C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub>. Ber. C 26.97, H 3.37, N 15.73.

Gef. » 27.14, » 3.41, » 15.81.

In ähnlich glatter Weise wird das Nitril durch concentrirte, wässrige Salzsäure in der Kälte zur Dinitropropionsäure selbst, einem dicken, grünlichen Oel, welches beim Erhitzen explodirt und nicht weiter gereinigt werden konnte, verseift. Das Kaliumsalz fällt aus alkoholischer Lösung in voluminösen gelben Flocken als amorpher Niederschlag aus, der auf dem Filter zerfliesst. Bei diesen unerquicklichen Eigenschaften wurde von einer Analyse abgesehen.

#### Verseifung des Dinitropropionsäurenitrils zu Cyanessigsäure.

Versetzt man Kaliumdinitropropionsäurenitril mit concentrirtem (30-procentigem) Wasserstoffsperoxyd, so tritt nach ganz kurzer Zeit explosionsartige Umsetzung ein. Um die Reaction zu mässigen, verfährt man wie folgt:

3 g des rohen Salzes werden in 45 ccm 10-procentigem Wasserstoffsperoxyd aufgeschlemmt. Ein Theil des Salzes löst sich dabei und ertheilt der Flüssigkeit eine tiefgelbe Farbe. Nach etwa 15—20 Minuten geht plötzlich der noch ungelöste Theil fast momentan in Lösung, die Temperatur steigt auf etwa 70° und die Flüssigkeit entfärbt sich nahezu völlig; gleichzeitig entweichen rothe Dämpfe.

Zur Vollendung der Reaction lässt man über Nacht stehen und äthert dann erschöpfend aus. Der in nahezu theoretischer Menge hinterbleibende Aetherrückstand erstarrt nach mehrtägigem Stehen im Vacuum zu gelblichen, an der Luft zerfliesslichen Blättchen, die, auf Thon von wenig anhaftendem Oel befreit, bei 69° schmelzen. Eine Mischprobe mit einem aus Chloressigsäure gewonnenen bei 68.5° schmelzenden Präparat verflüssigte sich bei gleicher Temperatur während der Schmelzpunkt in der Literatur<sup>1)</sup> etwas niedriger angegeben wird.

Zur sicheren Identificirung der Cyanessigsäure wurde sie ferner durch Erwärmen mit concentrirter Salzsäure in Malonsäure übergeführt, welche durch Umkrystallisiren aus Essigester-Gasolin in farblosen, bei 132° schmelzenden Blättchen erhalten wurde.

#### Jodtrinitromethan

wird durch Zugabe der berechneten Menge Jod zu einer ätherischen Lösung von Silbernitroform gewonnen. Es destillirt im Vacuum (13 mm Druck) bei 48—48.5° unter äusserst geringer Jodabscheidung und schmilzt nach dem Umkrystallisiren aus Gasolin bei 55—56°.

<sup>1)</sup> Vergl. Beilstein, I, 1218.

0.1649 g Sbst.: 0.1392 g AgJ.

$C(NO_2)_3J$ . Ber. J 45.82. Gef. J 45.60.

Hellgelbe Blättchen, äusserst löslich in allen organischen Lösungsmitteln, schwerer in Gasolin, nicht in Wasser. Zersetzt sich rasch beim Aufbewahren.

#### 408. August Klages und Karl Klenk: Versuche zur Synthese des Phenylallens.

(Eingegangen am 10. Juli 1906.)

Von Derivaten des Phenylallens sind bisher nur das Trimethoxyphenylallen<sup>1)</sup> und Tetraphenylallen<sup>2)</sup> bekannt geworden. Wir beabsichtigten, das Phenylallen herzustellen und untersuchten daher den Zimmtalkohol,  $C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH_2 \cdot OH$ , und den  $\alpha$ -Phenylallylkohol,  $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH:CH_2$ , auf sein Verhalten gegenüber wasserabspaltenden Mitteln.

##### Zimmtalkohol, $C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH_2 \cdot OH$ .

Behandelt man Zimmtalkohol direct oder in ätherischer Lösung mit Phosphorsäureanhydrid oder erwärmt ihn mit glasiger Phosphorsäure, Chlorzink oder Aetzbaryt, so geht er in hochsiedende, nicht näher untersuchte Oele über. Behandelt man ihn mit Salzsäuregas in der Kälte, so entsteht das Chlorid des Zimmtalkohols,  $C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH_2Cl$ , das in der Literatur<sup>3)</sup> als ein bei  $-19^\circ$  nicht erstarrendes Oel geschildert wird, welches sich mit Brom zu dem sogenannten Stycerinchloridbromhydrin vom Schmp.  $96.5^\circ$  vereinigen soll. Das von uns erhaltene Chlorid des Zimmtalkohols ist ein farbloses, lichtbrechendes Oel von normaler Zusammensetzung, das unter 18 mm Druck bei  $120^\circ$  und unter 22 mm Druck bei  $125-126^\circ$  unzersetzt siedet und ein spec. Gewicht von  $1.1014^{15}$  besitzt. Mit Brom liefert es, entsprechend der noch vorhandenen Aethylendoppelbindung, ein Dibromid, das aus Alkohol in farblosen, stark glänzenden Blättchen krystallisirt, die scharf bei  $104-105^\circ$  schmelzen.

Stellt man das Styrylchlorid,  $C_9H_9Cl$ , nach den Angaben der Literatur durch Sättigen des Zimmtalkohols mit Salzsäuregas und darauf folgendes Erhitzen im Rohr auf  $100^\circ$  her, so liefert auch

<sup>1)</sup> A. Klages, diese Berichte 37, 2305 [1904].

<sup>2)</sup> Vorländer und Siebert, diese Berichte 39, 1024 [1906].

<sup>3)</sup> Beilstein, Handbuch d. organ. Chem. II, 1070.