

lischem Alkali dagegen schon in der Kälte, leichter beim Erhitzen carmoisinrot, in dünner Schicht blaviolett, mit leuchtend blutroter Fluorescenz und scheidet sich beim Erkalten sofort als Kaliumsalz wieder aus. Durch Wasserzusatz wird diese Lösung violettrot mit olivgrüner Fluorescenz. Konzentrierte Schwefelsäure löst grün mit starker, rotbrauner Fluorescenz; bei etwa 220° wird die Lösung olivgrün mit braunroter Fluorescenz, in starker Verdünnung gelb. Salpetersäure (spez. Gew. 1.4) löst orangerot mit brauner Fluorescenz; beim Erhitzen entsteht ein brauner Niederschlag, wahrscheinlich von Flavanthren. Konzentrierte Salzsäure gibt ein grünes, bei Wasserzusatz sofort dissoziierendes Salz.

Flavanthrinolhydrat färbt aus wäßrig-alkalisch-alkalischer Lösung ungebeizte Baumwolle violettrot. Beim Wässern wird die Färbung blau (Hydrolyse), mit verdünnter Salzsäure grün (Chlorhydrat), durch Wasser wieder blau (Dissoziation). Durch Essigsäure wird die blaue Farbe nicht verändert.

Flavanthrinolhydrat wird in wäßrig-alkalischer Suspension (Ketoform!) oder alkoholisch-alkalischer Lösung (hier wohl wegen der reduzierenden Wirkung des alkoholischen Kalis) auch durch 14-stündiges Einleiten von Luft oder Sauerstoff bei Wasserbadtemperatur nicht verändert. Dagegen entsteht bei vorsichtigem Behandeln der alkoholisch-alkalischen Lösung bei gewöhnlicher Temperatur mit Ferricyanalkalium Flavanthren (Gef. C 81.75, H 3.61), desgleichen bei vorsichtigem Erhitzen von Flavanthrinolhydrat für sich an der Luft auf höhere Temperatur in Form eines gelben Sublimatpelzes wie bei  $\alpha$ -Hexahydroflavanthren.

Graz, im Juni 1908.

---

#### 427. Wilhelm Steinkopf: Notiz über die Darstellung halogensubstituierter Acetonitrile.

[Aus dem Chem. Institut der Techn. Hochschule Karlsruhe.]

(Eingegangen am 3. Juli 1908.)

Im vorletzten Heft dieser Berichte<sup>1)</sup> beschreibt J. v. Braun zwei sehr interessante Darstellungsmethoden von Brom- und Jodacetonitril. Diese Mitteilung, sowie eine Bemerkung über die Schwierigkeit der Darstellung des Chloracetonitrils<sup>2)</sup> veranlassen mich, besonders da ich jahrelang mich mit halogensubstituierten Acetonitrilen

---

<sup>1)</sup> v. Braun, diese Berichte **41**, 2115 und 2134 [1908].

<sup>2)</sup> v. Braun, *ibid.*

beschäftigt habe und noch damit arbeite, einige Notizen über ihre Darstellung zu veröffentlichen.

Die Darstellung von Chloracetonitril ist von Scholl<sup>1)</sup> ausgearbeitet worden. Ich habe nach diesen Angaben große Mengen Chloracetonitrils hergestellt, habe aber nicht, wie Scholl angibt, aus einer Kupferretorte, sondern aus einem 1-l-Rundkolben die Mischung von Amid und Phosphorsäureanhydrid mit zuerst rußender, dann leuchtender Flamme destilliert, und zwar verarbeitete ich 75 g Amid auf einmal. Der einzige Übelstand, den ich bemerkte, war der, daß dabei leicht Chloracetamid sublimiert, das den Kühler verstopft und sich der Reaktion entzieht. Dieser Übelstand kann leicht behoben werden, wenn man die Destillation nicht im vollen Wasservakuum, sondern im partiellen bei etwa 200 mm Druck beginnt und erst zum Schluß das Vakuum langsam bis auf 11 mm steigert. Man erhält so das Chloracetonitril in einer Roh-Ausbeute von 70% in einer zur Darstellung des Jodacetonitrils genügenden Reinheit, und die Bemerkung v. Brauns, daß »jeder, der in der Lage war, dem Chloracetamid durch Phosphorsäureanhydrid Wasser zu entziehen, weiß wie unerquicklich oft diese Reaktion verläuft«, ist meiner Ansicht nach nicht berechtigt.

Für die Darstellung von Dichloracetonitril habe ich übrigens schon früher<sup>2)</sup> dasselbe Hilfsmittel empfohlen, zuerst bei 200 mm und erst zum Schluß bei 11 mm Druck zu destillieren. Bei der Gewinnung von Trichloracetonitril schließlich arbeitet man am besten anfangs ganz ohne Luftverdünnung, gegen Schluß erleichtert das Vakuum die Destillation.

Die Darstellung des Bromacetonitrils ist J. v. Braun<sup>3)</sup> in hochinteressanter Weise aus Piperidoacetonitril und Bromcyan gelungen, und er empfiehlt diese Darstellungsweise für die Praxis im Gegensatz zu den vorhandenen Methoden von Henry<sup>4)</sup> und mir<sup>5)</sup>. So elegant seine Methode ist, so halte ich die meinige aus Bromacetamid und Phosphorsäureanhydrid doch für mindestens ebenso einfach. v. Braun stellt sich zuerst nach der Knoevenagelschen<sup>6)</sup> Methode aus Piperidin, Natriumbisulfid, Formaldehyd und Cyankalium Piperidoacetonitril dar, das er dann durch Einwirkung von Bromcyan, mit dem zu arbeiten nicht besonders angenehm ist, in Bromacetonitril

<sup>1)</sup> Scholl, diese Berichte **29**, 2417 [1896].

<sup>2)</sup> Steinkopf und Bohrmann, diese Berichte **40**, 1638 [1907].

<sup>3)</sup> v. Braun, loc. cit.

<sup>4)</sup> Henry, Bull. soc. chim. [2] **47**, 400 [1887].

<sup>5)</sup> Steinkopf, diese Berichte **38**, 2694 [1905].

<sup>6)</sup> Knoevenagel, diese Berichte **37**, 4073 [1904].

überführt. Ich stelle in beliebigen Mengen Bromacetamid aus dem käuflichen Bromessigester in sehr kurzer Zeit dar, und destilliere das Rohprodukt mit Phosphorsäureanhydrid. Dabei erhalte ich, auf das Amid berechnet, leicht über 60% Ausbeute. Übrigens beruht die Äußerung v. Brauns, nach meiner Angabe könnten nur kleine Mengen Bromacetamid verarbeitet werden, auf einem Mißverständnis: ich hatte damals zufällig 10 g zu einem Versuche benutzt; man kann aber ebensogut größere Mengen verarbeiten. Dagegen ist es gut, nicht, wie ich angegeben habe, auf 10 g Amid 8 g Phosphorsäureanhydrid, sondern 12 g anzuwenden.

Bei der Darstellung von Tribromacetonitril wendet man am besten überhaupt kein Vakuum an.

Was schließlich die Darstellung des Jodacetonitrils anbetrifft, so halte ich die Darstellung aus Chloracetonitril und Jodkalium, die mit sehr guten Ausbeuten verläuft, entschieden für einfacher, besonders da man dazu direkt das rohe, aus Chloracetamid und Phosphorsäureanhydrid erhaltene Chloracetonitril verwenden kann, als die an und für sich sehr elegante Methode v. Brauns<sup>1)</sup> aus Phenylmethylamido-acetonitril und Jodmethyl.

Zu synthetischen Zwecken ist Jodacetonitril — dies zur Ergänzung der Angaben v. Brauns — außer von Scholl zum Versuch der Nitroacetonitril-Synthese von Scholl und mir<sup>2)</sup> zur Darstellung des Jodacetonitril-Silbernitrats und des Cyanmethylnitrats<sup>3)</sup> und von mir und Bohrmann<sup>4)</sup> zur Darstellung des Jodäthylenamidoxims verwendet worden.

Daß das Arbeiten mit Jodacetonitril trotz seiner relativen Schwerflüchtigkeit zuweilen in gesundheitlicher Beziehung sehr unangenehm sein kann, beweist der Umstand, daß ich beim Arbeiten damit in offenen Gefäßen bei 0°, nur von verdunstendem Jodacetonitril her-rührend, dick angeschwollene Hände bekam, die außerdem ganz entsetzlich juckten. Die Geschwulst verging zuweilen erst nach Wochen.

---

1) v. Braun, loc. cit.

2) Scholl und Steinkopf, diese Berichte **39**, 4393 [1906].

3) Scholl und Steinkopf, diese Berichte **39**, 4396 [1906].

4) Steinkopf und Bohrmann, diese Berichte **40**, 1642 [1907].