

299. Wilhelm Steinkopf:

Über Nitro-acetonitril. (V. Mitteilung)¹⁾. Über Nitro-essigsäure.

[Aus dem Chemischen Institut der Technischen Hochschule Karlsruhe.]

(Eingegangen am 11. Mai 1909; mitgeteilt in der Sitzung von Hrn. P. Jacobson.)

Eine der Hauptstützen der Steinerschen Fulminursäure-Formel, die dieselbe als Cyan-nitro-acetamid auffaßt, war die Bildung eines von Steiner als Nitro-acetonitril bezeichneten Körpers aus fulminursaurom Ammonium und konzentrierter Schwefelsäure²⁾. Nach der Darstellung des wahren Nitroacetonitrils³⁾, das mit dem Steinerschen durchaus nicht identisch ist, war diese Stütze hinfällig. Da nun außerdem fulminursaurom Ammonium weder mit Diazoniumsalzen, noch mit salpetriger Säure eine Reaktion auf sekundäre Nitrokörper⁴⁾ gibt, war mir die Steinersche Formulierung der Fulminursäure fraglich geworden, und ich versprach mir eine Aufklärung durch ihre synthetische Darstellung. Nach der vor kurzem erschienenen Arbeit von Conrad und Schulze⁵⁾ ist diese überflüssig geworden. Sie haben mit aller Bestimmtheit den Beweis erbracht, daß die Steinersche Formel richtig und demnach Fulminursäure identisch mit Cyan-nitro-acetamid ist.

Für mich war die Frage der Fulminursäure-Konstitution auch noch in anderer Beziehung wichtig. Stimmt die Steinersche Formel, so lag die Möglichkeit vor, durch Verseifung der Amidgruppe zur Cyan-nitro-essigsäure und daraus durch Kohlendiöxyd-Abspaltung zum Nitro-acetonitril zu kommen. Verließ diese Reaktion glatt, so wäre vielleicht eine bequeme Nitroacetonitril-Darstellung gegeben gewesen, da ja Fulminursäure leicht darzustellen ist. Nachdem nun Fulminursäure in der Tat als Cyannitroacetamid festgelegt ist, habe ich versucht, Nitroacetonitril daraus zu erhalten.

Sehr wahrscheinlich war ja allerdings ein glatter Verlauf dieser Reaktion nicht. Wandte man eine Säure als verseifendes Mittel an, so mußte eine solche gewählt werden, bei der die Verseifung bei relativ tiefer Temperatur vorstatten ging, damit die Nitrogruppe nicht angegriffen würde; als solche kam nur salpetrige Säure in Betracht. Dabei war von vornherein zu befürchten, daß die salpetrige

¹⁾ IV. Mitteilung darüber diese Berichte **42**, 617 [1909].

²⁾ Steiner, diese Berichte **9**, 781 [1876].

³⁾ Steinkopf und Bohrmann, diese Berichte **41**, 1044 [1908].

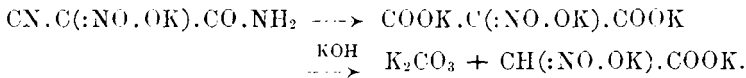
⁴⁾ Diese Berichte **41**, 1044, Zeile 19 von unten lies: »auf sekundäre Nitrokörper« statt »auf primäre Nitrokörper«.

⁵⁾ Conrad und Schulze, diese Berichte **42**, 735 [1909].

Säure, auch bei Anwendung theoretischer Mengen, auf entstandenes Nitroacetonitril weiter unter Bildung von Cyanmethylnitrolsäure einwirken und so die Reaktion komplizieren würde. Dies war in der Tat der Fall; stets ließen sich durch die rote Farbe die Alkalisalze beträchtliche Mengen Nitrolsäure nachweisen. Die Methode wurde deshalb nicht weiter ausgearbeitet.

Ich versuchte weiter die Verseifung mit Kalilauge, obwohl eine ganze Reihe von Bedenken gegen das Gelingen eines solchen Versuches sprach. Beim Erhitzen von fulminursäurem Ammonium mit Kalilauge 1:1 erhielt ich in der Tat einen schön krystallisierenden Körper, der beim Ansäuern Kohlendioxyd abspaltete. Der Analyse nach lag aber nicht das erwartete cyannitroessigsäure Kalium vor, sondern die Verseifung war weiter gegangen und es war neutrales nitro-essigsäures Kalium entstanden; seine Konstitution ging außer aus der Analyse daraus hervor, daß es beim Ansäuern unter Kohlen-säureabspaltung Nitromethan lieferte.

Die Entstehung des nitroessigsäuren Kaliums muß so vor sich gegangen sein, daß sich zuerst nitro-malonsäures Kalium bildete, das dann mit dem konzentrierten Kali unter Kaliumcarbonat-Bildung nitroessigsäures Kalium lieferte:



Das nitroessigsäure Kalium ist ein beständiger Körper, den man aus konzentrierter Kalilauge, eventuell unter Zusatz von Alkohol, umkrystallisieren kann. In kaltem Wasser ist er ohne Zersetzung leicht löslich; die Lösung reagiert alkalisch. Aus der Lösung, die mit Eisenchlorid eine rote Färbung gibt, werden durch Silbernitrat resp. Bleiacetat die entsprechenden Salze gefällt. Beim Erhitzen entwickelt die wäßrige Lösung zunächst Kohlendioxyd, indem zugleich wenig Nitromethan überdestilliert. Offenbar durch den Einfluß der nun entstandenen verdünnten Kalilauge tritt jetzt völlige Zersetzung unter Dunkelfärbung der Lösung ein.

Mit verdünnter Schwefelsäure liefert der Körper unter Kohlendioxyd-Entwicklung Nitromethan, das mit den Wasserdämpfen in guter Ausbeute übergeht.

Die Beständigkeit des nitroessigsäuren Kaliums gegen siedende, starke Kalilauge ist verwunderlich. Ich hatte gedacht, daß entweder, wie bei der Bildung von Methazonsäure aus Nitromethan, 2 Molekeln unter Wasseraustritt mit einander reagieren würden, oder daß die Nitrogruppe gegen die Hydroxylgruppe ausgetauscht werden würde. Diese Befürchtung war ja auch der Grund, weshalb ich nie versucht

hatte, Nitroacetonitril durch Kalilauge zu verseifen. Ich glaubte, daß sich hier unter Abspaltung von Wasser die sogenannte Dicyan-methazonsäure bilden würde, die von Scholl¹⁾ aus Jodacetonitril und Silbernitrit erhalten war, wie Scholl annahm, über das Nitroacetonitril hinweg. Nach den bei der Fulminursäure gemachten Erfahrungen wagte ich auch die Einwirkung von starkem Kali auf Nitroacetonitril, und ich erhielt ebenfalls in glatter Ausbeute nitroessigsäures Kalium. Daß Nitroacetamid den gleichen Körper lieferte, war jetzt natürlich. Nun ging ich noch einen Schritt weiter; ich ließ starkes Kali auf Methazonsäure einwirken. Meister, der die Konstitution der Methazonsäure als Nitroacetaldoxim festgestellt hat²⁾, erklärte den von Dunstan und Goulding³⁾ beobachteten Zerfall der Methazonsäure durch Alkalien in Kohlendioxyd, Blausäure, Ammoniak und Salpetersäure so, daß er zunächst Wasserabspaltung und Bildung von Nitroacetonitril annahm²⁾. Entsprach dies der Tatsache, so mußte nach den oben gemachten Erfahrungen durch Einwirkung starken Kalis aus Methazonsäure nitroessigsäures Kalium zu erhalten sein. Und tatsächlich wird dies hierbei in so guter Ausbeute und so reinem Zustande geliefert, daß ich diese Methode als Darstellungsmethode empfehlen möchte, besonders nachdem es, wie im experimentellen Teil mitgeteilt werden wird, gelungen ist, die Darstellungsweise der Methazonsäure wesentlich zu vereinfachen.

Die Bildung von Nitro-essigsäure aus Methazonsäure ist in mehrfacher Hinsicht interessant; sie kann, wie oben gesagt, so vor sich gehen, daß zunächst unter Wasserabspaltung Nitroacetonitril entsteht, das dann zur Säure verseift wird. Diese Wasserabspaltung eines Oxims durch Alkali, und zwar durch Sodalösung, geht, wie schon Meister betont, beim Benzaldoxim⁴⁾ gar nicht, beim Oxim des Thiophenylaldehyds dagegen schon bei mäßigem Kochen vor sich⁴⁾; es war demnach nicht unwahrscheinlich, daß sie in der aliphatischen Reihe noch leichter eintritt. Des weiteren liegt die Möglichkeit vor, daß die Methazonsäure unter dem Einfluß des Alkalis die Beckmannsche Umlagerung erleidet und in Nitroacetamid übergeht, aus dem durch Verseifung Nitroessigsäure entsteht⁵⁾. Dafür, daß die

¹⁾ Scholl, diese Berichte **29**, 2415 [1896].

²⁾ Meister, diese Berichte **40**, 3435 [1907] und Konstitution der Methazonsäure, Dissertation, Zürich 1906.

³⁾ Dunstan und Goulding, Proc. chem. Soc. **16**, 174 [1900].

⁴⁾ Hantzsch, diese Berichte **24**, 47 [1891].

⁵⁾ Die Bildung von Nitroacetamid aus Methazonsäure in saurer Lösung wurde, wenn auch nur in geringem Maße, schon früher beobachtet. Vergl. Bohrmann, das Nitroacetonitril, Dissertation, Karlsruhe 1908, S. 30.

Beckmannsche Umlagerung auch durch alkalische Mittel bewirkt werden kann, liegt ein Beispiel vor in der durch H. Goldschmidt¹⁾ ausgeführten Umwandlung des Isocarvoxims in das Carvolin durch Natrium und Alkohol. Auch bei der Einwirkung von Natrium auf die siedende, methylalkoholische Lösung von Oximido-isophoroncarrbonsäureester nimmt A. Skita²⁾ eine Beckmannsche Umlagerung an.

Sodann aber ist diese Bildung der Nitroessigsäure ein weiterer und dabei sehr einfacher Beweis für eine C—C-Bindung in der Methazensäure und damit ein Konstitutionsbeweis für die Methazensäure selbst. Hätten Dunstan und Goulding statt, wie sie es getan haben müssen, mit verdünntem Alkali mit konzentriertem gearbeitet, so wäre das Dunkel, das solange über dieser merkwürdigen Säure lag, schon wesentlich früher gelichtet worden.

Selbstverständlich liegt in der Bildung von Nitroessigsäure aus Fulminursäure ein weiterer Beweis für die Auffassung dieses Körpers als Cyannitroacetamid.

Experimentelles.

Nitro-essigsäures Kalium, CH(NO.OK).COOK.

I. Aus Fulminursäure.

5 g fulminursäures Ammonium werden mit 45 ccm Kalilauge 1:1 am Rückflußkühler $\frac{1}{2}$ Stunde zum Sieden erhitzt. Unter starker Ammoniak-Entwicklung tritt Lösung ein. Beim Erkalten scheidet sich das Kaliumsalz der Nitroessigsäure in schönen Nadeln aus; es wird nach dem Filtrieren mit Alkohol und Äther gewaschen. Aus starkem Kali, eventuell unter Zugabe von Alkohol, kann es umkrystallisiert werden³⁾. Es löst sich leicht in Wasser und ist unlöslich in Methyl- und Äthylalkohol.

0.1345 g Sbst.: 8.8 ccm \dot{N} (21°, 751 mm). — 0.0811 g Sbst.: 0.0772 g K_2SO_4 .

$C_2HO_4NK_2$. Ber. N 7.73, K 43.09.

Gef. » 7.73, » 42.68.

Die wäßrige Lösung des Salzes gibt mit Eisenchlorid eine intensive Rotfärbung. Mit Bleiacetat entsteht ein weißes, mit Sublimat ein gelbliches und mit Silbernitrat ebenfalls ein gelbliches Salz. Sie alle verpuffen in der Flamme, am stärksten das Silbersalz.

¹⁾ H. Goldschmidt, diese Berichte **26**, 2086 [1893].

²⁾ A. Skita, Synthesen hydroaromatischer Amidocarbonsäureester. Habilitationsschrift, Karlsruhe 1906, S. 35.

³⁾ Hier, wie bei den folgenden Versuchen, kann man die Darstellung des nitroessigsäuren Kaliums mit beliebigen Mengen auf einmal vornehmen.

Verdünnte Schwefelsäure macht aus der Lösung des Kaliumsalzes unter Kohlendioxyd-Entwicklung Nitro-methan frei.

Eine konzentrierte, wäßrige Lösung wurde in einem Fraktionierkolben mit der berechneten Menge mäßig verdünnter Schwefelsäure versetzt und erbitzt. Das mit den Wasserdämpfen übergehende, zu Boden sinkende Öl wurde im Scheidetrichter vom Wasser getrennt, mit Chlorcalcium getrocknet und rektifiziert. Siedepunkt 99.5°.

0.1218 g Sbst.: 25.1 ccm N (20°, 750 mm).

$\text{CH}_3\text{O}_2\text{N}$. Ber. N 22.95. Gef. N 23.27.

II. Aus Nitro-acetonitril.

5 g Ammonium-*aci*-Nitroacetonitril werden mit 45 ccm Kali 1 : 1 $\frac{1}{2}$ Stunde gekocht. Unter Ammoniak-Entwicklung tritt Lösung ein; nach etwa 10 Minuten bilden sich in der Flüssigkeit eine Menge weißer Krystalle, die sich bei weiterem Erhitzen zum größten Teile wieder lösen. Nach dem Erkalten wird das entstandene nitroessigsäure Kalium wie bei I gereinigt. Rohausbeute 5.8 g.

0.1019 g Sbst.: 0.0966 g K_2SO_4 .

$\text{C}_2\text{HO}_4\text{NK}_2$. Ber. K 43.09. Gef. K 42.52.

Durch Destillieren mit verdünnter Schwefelsäure wurde Nitro-methan vom Siedepunkt 100—100.5° erhalten.

0.1012 g Sbst.: 20.15 ccm N (14°, 765 mm).

$\text{CH}_3\text{O}_2\text{N}$. Ber. N 22.95. Gef. N 23.58.

III. Aus Nitro-acetamid.

2 g Ammonium-*aci*-Nitroacetamid wurden wie oben mit 15 ccm Kali behandelt. Es traten dieselben Erscheinungen wie bei Versuch II auf. Rohausbeute 2.4 g.

0.1364 g Sbst.: 0.1298 g K_2SO_4 .

$\text{C}_2\text{HO}_4\text{NK}_2$. Ber. K 43.09. Gef. K 42.68.

IV. Aus Methazonsäure.

2 g Methazonsäure wurden wie oben mit 15 ccm Kali behandelt. Es bildete sich eine hellgelbe Lösung, deren Farbe sich beim Kochen nicht änderte. Rohausbeute an nitroessigsäurem Kalium 1.4 g.

0.1101 g Sbst.: 0.1048 g K_2SO_4 .

$\text{C}_2\text{HO}_4\text{NK}_2$. Ber. K 43.09. Gef. K 42.75.

Methazonsäure.

(Mitarbeitet von C. Kirchhoff.)

Die von W. Meister¹⁾ angegebene Darstellungsmethode der Methazonsäure hat den Übelstand, daß das bei der Neutralisation der

¹⁾ W. Meister, Konstitution der Methazonsäure, Dissertation, Zürich 1906, S. 58; siehe auch Steinkopf und Bohrmann, diese Berichte **41**, 1047 [1908].

Natriummethazonat-Lösung durch verdünnte Schwefelsäure entstehende Natriumsulfat zu seiner Lösung größere Wassermengen benötigt, aus denen die freie Säure nur durch öfteres Ausäthern gewonnen werden kann. Das Verdunsten des Äthers bedingt weiter ziemliche Zeitverluste. Dadurch, daß wir zum Neutralisieren konzentrierte Salzsäure anwenden, erhalten wir statt des Natriumsulfats Kochsalz, das eine wesentlich größere Löslichkeit zeigt. Aus der so entstehenden gesättigten Kochsalzlösung fällt nun die Methazonsäure direkt in fast reinem Zustande aus; sie braucht nur filtriert und rasch auf Ton im Exsiccator getrocknet zu werden und ist in diesem Grade der Reinheit zu den meisten chemischen Umsetzungen ohne weiteres zu gebrauchen.

Zu einer auf 45–50° erwärmten Lösung von 20 g Ätznatron in 40 ccm Wasser läßt man 20 g Nitromethan im 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 solange stehen, bis die Lösung sich von selbst abzukühlen beginnt, kühlt dann in einer Kältemischung auf etwa 10° ab (es schadet nichts, wenn sich dabei Natriummethazonat abscheidet) und neutralisiert nun mit 45 ccm Salzsäure vom spezifischen Gewicht 1,170, indem man die Temperatur durch weitere Kühlung mit Kältemischung stets unter 10° hält. Die abgechiedene Methazonsäure wird scharf abgesaugt und auf Ton im Exsiccator getrocknet; sie besteht aus fast reinweißen Krystallnadelchen. Ausbeute 13–15 g. Von kleinen Mengen mitgerissenen Kochsalzes kann man sie leicht durch Lösen in wenig absolutem Äther, eventuell Trocknen mit Chlorealcium und Eindunsten befreien.

300. K. A. Hofmann und Graf Armin Zedtwitz:

Nitrosyl-perchlorat: das Anhydrid der salpetrigen Säure mit der Überchlorsäure.

[Mitteilung aus dem Chem. Lab. der Kgl. Akademie der Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 25. Mai 1909.)

Bei Gelegenheit einiger Versuche, welche die Darstellung von Estern der Überchlorsäure bezweckten, fügten wir zu dem Hydrat, $\text{ClO}_4\text{H} + \text{H}_2\text{O}$, wasserfreie Salpetersäure, um dadurch den Wasseraustritt zu bewirken, nachdem sich Gemische von Überchlorsäure mit konzentrierter Schwefelsäure als ungeeignet erwiesen hatten. Wir fanden nun, daß die durch Belichtung rotgelb gefärbte Salpetersäure mit der Überchlorsäure farblose, schwer lösliche Kryställchen