

410. A. J. van Peski jr.: Über die Verseifung des Phenyl-isonitro-acetonitrils zum Amid mittels Wasserstoffsperoxyd.

(Eingegangen am 12. Juli 1909.)

Diese vorläufige Mitteilung wird veranlaßt durch die Arbeit von Steinkopf¹⁾, der die Darstellung des Phenyl-nitro-acetamids auf anderem Wege anstrebt; um etwaigen Streitigkeiten vorzubeugen, möchte ich über die Darstellung und einige Eigenschaften des Natrium-Phenyl-isonitro-acetamids kurz berichten.

Die Verseifung des Natrium-Phenyl-isonitro-acetonitrils, bereitet aus Benzylcyanid und Äthylnitrat durch Kondensation mittels Natriumäthylat²⁾, geschah nach der Methode von Radziszewski³⁾ durch Wasserstoffsperoxyd in schwach alkalischer Lösung; die alkalische Reaktion des Natrium-Phenyl-isonitro-acetonitrils genügt jedoch nicht, da ohne Zusatz von Alkali nach einiger Zeit eine starke Zersetzung unter Temperaturerhöhung eintritt. Man übergießt darum das Natrium-Phenyl-isonitro-acetonitril mit etwas mehr als der berechneten Menge 3-prozentiger Wasserstoffsperoxydlösung und gibt auf je 5 g Natriumsalz 1 ccm konzentrierte Natronlauge (1:2) hinzu, wonach sofort eine schwache Sauerstoffentwicklung eintritt; hierauf schüttelt man, bis alles gelöst ist, erwärmt etwa eine Stunde auf 40–50° und läßt über Nacht stehen. Man hat jetzt eine Lösung des Natriumsalzes des Phenyl-isonitro-acetamids; nach teilweisem Konzentrieren im Vakuumexsiccator scheidet es sich ab und läßt sich aus Alkohol in Form weißer Stäbchen gewinnen. Das Natriumsalz ist wenig löslich in Alkohol; diese Lösung gibt mit alkoholischem Ferrichlorid eine rotbraune Färbung, ein Zeichen für die Anwesenheit der Isonitrogruppe. Versetzt man die mit Eis gekühlte wäßrige Lösung des Natriumsalzes vorsichtig mit verdünnter Salzsäure, so scheidet sich ein Öl aus, welches jedenfalls das Phenyl-isonitro-acetamid ist, da es, in Äther aufgenommen, mit alkoholischer Ferrichloridlösung dieselbe rotbraune Färbung gibt, wie das Natriumsalz. Eine Umlagerung des Phenyl-isonitro-acetamids in Phenyl-nitro-acetamid konnte nicht beobachtet werden, da das Phenyl-isonitro-acetamid sich sehr schnell zersetzt, unter Bildung eines braunroten, zähen Sirups.

Daß im oben beschriebenen Natriumsalze der Körper $C_6H_5.C:(NOONa).CONH_2$ vorliegt, ergibt sich noch aus Folgendem:

¹⁾ Steinkopf, diese Berichte **42**, 619 [1909].

²⁾ Wislicenus und Endres, diese Berichte **35**, 1755 [1902].

³⁾ Radziszewski, diese Berichte **18**, 355 [1885].

Die Einwirkung von Brom ist völlig analog derjenigen auf Natrium-Phenyl-isonitro-acetonitril¹⁾. Tröpfelt man zu der mit Wasserstoffsperoxyd behandelten Lösung des Natrium-Phenyl-isonitro-acetonitrils die berechnete Menge Brom unter starkem Schütteln, so scheidet sich sofort eine feste Substanz aus, welche der schwach angesäuerten Flüssigkeit mit Äther entzogen wird; man trocknet die ätherische Lösung mit geglühtem Natriumsulfat und destilliert den Äther größtenteils ab; den Rückstand stellt man im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure, wonach er bald fest wird. Zur Reinigung wäscht man mit wenig Benzol und kristallisiert einmal aus Benzol um; man erhält das Amid $C_6H_5.CBr(NO_2).CONH_2$ in Form kleiner weißer Nadelchen vom Schmp. 113° . Beim Erhitzen über seinen Schmelzpunkt spaltet es stürmisch Stickoxyd und Brom ab; der Rückstand wurde aus Wasser umkristallisiert und erwies sich durch seinen Schmp. 90° und durch die Spaltung in Phenylglyoxylsäure und Ammoniak beim Kochen mit Kalilauge als das von Claisen erhaltene Phenyl-glyoxylsäureamid. Das α -Brom-nitro-phenyl-acetamid ist also bedeutend beständiger als das entsprechende Cyanid; während dieses sich schon bei 55° zersetzt²⁾, spaltet jenes erst über 113° Stickoxyd und Brom ab, ist unzersetzt aus Benzol umzukristallisieren und wird auch von von kochendem Wasser nur langsam zersetzt.

Die Analysen und Eigenschaften der ober. beschriebenen Verbindungen und die Ausbeuten werde ich später mitteilen. Wie aus dem Vorhergehenden ersichtlich, ist die Verseifung mittels Wasserstoffsperoxydlösung, welche nach ihrer Auffindung nur vereinzelt verwendet worden ist, ein ausgezeichnetes Mittel zur Darstellung von auf anderem Wege nicht oder schwer zugänglichen Amidn. Auf Veranlassung von Prof. Böseken habe ich es unternommen, diese Wirkung des Wasserstoffsperoxyds nach verschiedenen Richtungen zu untersuchen.

Delft. Laboratorium der Technischen Hochschule.

¹⁾ Wislicenus und Schäfer, diese Berichte **41**, 4169 [1908].

²⁾ Wislicenus und Schäfer, diese Berichte **41**, 4169 [1908].