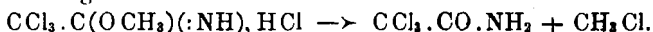


**379. Wilhelm Steinkopf und Wiatscheslaw Malinowski: Über die Einwirkung von Chlorwasserstoff und Methylalkohol auf negativ substituierte Nitrile.**

[Aus dem Chemischen Institut der Technischen Hochschule Karlsruhe.]

(Eingegangen am 25. September 1911.)

Während im allgemeinen Imidoäther in Form ihrer Chlorhydrate aus Nitrilen, Alkoholen und Chlorwasserstoff hergestellt werden, eine Reaktion, die bei den vielen, von Pinner<sup>1)</sup> untersuchten aliphatischen Nitrilen niemals versagte und die auch in der aromatischen Reihe fast immer durchführbar ist, beobachtete Steinkopf<sup>2)</sup> seinerzeit die Bildung eines freien Imidoäthers aus Nitril und Alkohol ohne Chlorwasserstoff, nämlich die des Trichlor-acetimido-methyläthers. Als er aber nach der Pinner'schen Methode aus Trichlor-acetonitril, Methylalkohol und Chlorwasserstoff das entsprechende Chlorhydrat herzustellen versuchte, erhielt er statt dessen trotz Kühlung mit einer Kältemischung Trichlor-acetamid, in dem offenbar das primär entstandene Imidoäther-Chlorhydrat trotz der tiefen Temperatur sich in Chlormethyl und Trichloracetamid gespalten hatte, entsprechend der Gleichung:



Diese leichte Spaltbarkeit eines Imidoätherchlorhydrates (sonst pflegen sich diese erst bei höherer Temperatur oder beim längeren Aufbewahren im angegebenen Sinne zu zersetzen) schob Steinkopf auf den negativen Charakter der anwesenden Chloratome, eine Annahme, die eine Stütze in dem Verhalten des die negative Nitrogruppe enthaltenden Nitro-acetonitrils<sup>3)</sup> fand, das unter den gleichen Bedingungen ebenfalls statt des Imidoätherchlorhydrates Nitro-acetamid lieferte.

Danach war es recht merkwürdig, daß das in der voranstehenden Abhandlung von Steinkopf und Supan (S. 2892) beschriebene  $\alpha$ -Nitroisobuttersäurenitril, das doch ebenfalls in  $\alpha$ -Stellung die negative Nitrogruppe enthält, bei der gleichen Behandlung nicht das Amid, sondern in normaler Weise das Nitro-isobutyrimido-methyläther-Chlorhydrat lieferte. Es liegt also in der negativen Wirkungsweise der Nitrogruppe ein Unterschied vor derart, daß diese stärker ist, wenn die Nitrogruppe primär gebunden ist, und daß sie schwächer ist, wenn die Nitrogruppe sich in tertiärer Bindung befindet.

<sup>1)</sup> Pinner, Die Imidoäther, Berlin 1892, S. 4.

<sup>2)</sup> Steinkopf, B. 40, 1643 [1907]. <sup>3)</sup> Steinkopf, B. 42, 617 [1909].

Es war nun im Hinblick auf diese Tatsachen von einem gewissen Interesse, andere negativ substituierte Nitrile hinsichtlich ihres Verhaltens gegen Chlorwasserstoff und Methylalkohol zu untersuchen, um zu sehen, ob sich dabei eventuell gewisse Gesetzmäßigkeiten ergäben. Am nächsten lag es natürlich zu prüfen, wie sich ein mit einer sekundär gebundenen Nitrogruppe versehenes Nitril in diesem Falle verhielte. Indessen ist von derartigen Nitronitrilen nur das Phenyl-nitro-acetonitril, und auch das nur in Form seiner Salze, bekannt; es in freiem Zustande analysenrein herzustellen, war ja seinem Entdecker W. Wislicenus<sup>1)</sup> nicht gelungen. In Gemeinschaft mit A. Supan hat der eine von uns in der Tat freies Phenyl-nitro-acetonitril in krystallinem, analysenreinem Zustande erhalten; doch waren die Ausbeuten dabei so gering, daß an eine Weiterverarbeitung nicht gedacht werden konnte. Bei der Einwirkung von Methylalkohol und Chlorwasserstoff aber auf das in Äther suspendierte Kaliumsalz trat lediglich Bildung von Schmierem ein, aus denen ein krystallinisches Produkt nicht gefaßt werden konnte. Von weiteren Versuchen nach dieser Richtung wurde um so mehr Abstand genommen, als das Beispiel des Phenylnitroacetonitrils auch nicht ganz geeignet gewesen wäre, indem die Anwesenheit des wenn auch nur schwach sauren Phenyls das Bild der Wirkungsweise der sekundären Nitrogruppe eventuell getrübt haben würde. Zu einer eindeutigen Erledigung dieser Frage hätte es zum Beispiel des  $\alpha$ -Nitropropionitrils bedurft, dessen Darstellung der eine von uns zusammen mit W. Butkiewicz zwar versucht hat, bisher aber nicht durchführen konnte.

So haben wir uns denn damit begnügt, eine Reihe halogen-substituierter Nitrile in ihrem Verhalten gegen Methylalkohol und Chlorwasserstoff zu untersuchen, und zwar haben wir nur solche Nitrile geprüft, die das Halogen in  $\alpha$ -Stellung enthalten, da aus den Untersuchungen Pinner's, der z. B. aus  $\beta$ -Chlorbutyronitril<sup>2)</sup>, ferner aus Chloral-cyanhydrin<sup>3)</sup> und aus Butylchloral-cyanhydrin<sup>4)</sup> die entsprechenden Imidoätherchlorhydrate gewinnen konnte, hervorgeht, daß selbst mehrere Halogene in  $\beta$ - oder  $\gamma$ -Stellung einen Einfluß auf die Reaktion nicht ausüben, auch nicht, wenn, wie bei den erwähnten Cyanhydrinen, sich außerdem in  $\alpha$ -Stellung eine Hydroxylgruppe befindet.

Wir haben nun außer den schon früher untersuchten Nitrilen (Trichlor- und Nitro-acetonitril sowie  $\alpha$ -Nitro-isobuttersäurenitril) folgende Nitrile geprüft: Mono- und Dichlor-acetonitril, Mono-

<sup>1)</sup> W. Wislicenus, B. 35, 1755 [1902].

<sup>2)</sup> Pinner, loc. cit. S. 33.    <sup>3)</sup> Ebenda S. 35.    <sup>4)</sup> Ebenda S. 37.

Di- und Tribrom-acetonitril, Jod-acetonitril und Dichlornitro-acetonitril, indem wir jeweils in die absolut-ätherische Lösung des Nitrils und der äquimolekularen Menge Methylalkohol (zuweilen wurde ein kleiner Überschuß verwendet) Chlorwasserstoff unter Kühlung mit einer Kältemischung einleiteten. Dabei ergab sich folgendes Resultat:

Chlor-, Brom- und Jod-acetonitril lieferten die entsprechenden Imidoäther-Chlorhydrate, die durch die Analyse und die Überführung mit Wasser in die entsprechenden Chlor-, Brom- und Jodessigester charakterisiert wurden; Dibrom-acetonitril gab ein Gemisch von Imidoäther-chlorhydrat und Dibrom-acetamid; alle übrigen lieferten nur die entsprechenden Amide. Unter Berücksichtigung der schon früher untersuchten Nitrile gibt folgende Zusammenstellung ein übersichtliches Bild der erhaltenen Resultate:

| Imidoäther-Chlorhydrate geben:   | Imidoäther-Chlorhydrat und Amid gibt: | Amide geben:   |
|--|---------------------------------------|--|
| $\text{CH}_2\text{Cl.CN}$<br>$\text{CH}_2\text{Br.CN}$<br>$\text{CH}_2\text{J.CN}$<br>$(\text{CH}_2)_2\text{C}(\text{NO}_2).\text{CN}$ | $\text{CHBr}_2.\text{CN}$             | $\text{CHCl}_2.\text{CN}$<br>$\text{CCl}_3.\text{CN}$<br>$\text{CBr}_2.\text{CN}$<br>$\text{CH}_2(\text{NO}_2).\text{CN}$<br>$\text{CCl}_2(\text{NO}_2).\text{CN}$ |

Danach übt ein Halogen in  $\alpha$ -Stellung des Nitrils bei der Reaktion mit Alkohol und Chlorwasserstoff keinen Einfluß aus. Zwei Bromatome lassen schon die Neigung zur Bildung von Amid erkennen, wenn auch in der Hauptsache noch immer Imidoäther-chlorhydrat entsteht; zwei und drei Chlor-, sowie drei Bromatome bewirken, daß das ganze Chlorhydrat des Imidoäthers sich in Amid umsetzt. Die primäre Nitrogruppe wirkt ebenso stark wie zwei und drei Chlor: aus Nitro-acetonitril entsteht das Amid. Es ist sehr wahrscheinlich, daß die Wirkung der primären Nitrogruppe durch ihre Umwandlungsfähigkeit in die *aci*-Form bedingt ist, wie ja bekanntlich Nitrokörper auch sonst, z. B. mit Halogen oder salpetriger Säure, nur in der *aci*-Form reagieren. Die tertiäre Nitrogruppe im  $\alpha$ -Nitro-isobuttersäurenitril, die eine derartige Umwandlungsfähigkeit nicht besitzt, vermag einen solchen Einfluß nicht auszuüben; in normaler Weise bildet sich hier der Imidoäther. Sonach scheint beim Dichlornitro-acetonitril, das ja ebenfalls nicht in der *aci*-Form zu reagieren vermag, trotzdem aber das Amid liefert, nicht der Einfluß der Nitrogruppe, sondern der der beiden Chloratome, wie im Dichlor-acetonitril selbst, bestimmend zu sein. Weitere Untersuchungen mit

noch darzustellenden tertiären, sowie insbesondere mit sekundären Nitronitrilen müßten eine Bestätigung dieser Annahmen bringen.

Da übrigens nach Pinner's Untersuchungen die Imidoäther-chlorhydrate höherer Alkohole zuweilen beständiger sind als die niederer, haben wir auch versucht, aus Trichlor-acetonitril mit Äthylalkohol und mit Dimethyl-äthylcarbinol zu beständigeren Imidoäther-chlorhydraten zu kommen; aber auch hier erhielten wir stets das Amid.

Schließlich haben wir auch versucht, durch Kochen von Tribrom-acetonitril mit Methylalkohol analog dem Trichlor-acetonitril freien Tribrom-acetimido-methyläther darzustellen. Indessen erhielten wir trotz 5½-stündigen Kochens am Rückflußkühler auf dem Wasserbade nur unverändertes Nitril zurück.

### Experimentelles.

#### I. Chlor-acetonitril und Methylalkohol.

In eine Lösung von 30 g Chloracetonitril und 13 g Methylalkohol in 80 ccm trockenem Äther wurde unter Kühlung mit einer Kältemischung trockner Chlorwasserstoff bis zur Sättigung geleitet. Sehr bald fällt das Chlorhydrat des Chlor-acetimido-methyläthers,  $\text{CH}_2\text{Cl.C}(\text{OCH}_3)(\text{:NH})$ ,  $\text{HCl}$ , in Form weißer Krystalle aus, die abgesaugt und mit Äther gewaschen wurden. Ausbeute 39 g.

0.1116 g Sbst.: 0.2252 g  $\text{AgCl}$ .

$\text{C}_2\text{H}_7\text{ONCl}_2$ . Ber.  $\text{Cl}$  49.30. Gef.  $\text{Cl}$  44.94.

Beim Eintragen in Wasser entstand als schweres Öl Chloressigsäure-methylester, der durch seine Überführung in das bei 120.5—121.5° schmelzende Chloracetamid (Schmelzpunkt angegeben zu 116° und 119°) identifiziert wurde.

0.1626 g Sbst.: 0.2491 g  $\text{AgCl}$ .

$\text{C}_2\text{H}_4\text{ONCl}$ . Ber.  $\text{Cl}$  37.96. Gef.  $\text{Cl}$  37.90.

#### II. Dichlor-acetonitril und Methylalkohol.

Eine Lösung von 13 g Dichloracetonitril und 3.8 g Methylalkohol in 25 ccm Äther wurde in gleicher Weise mit Chlorwasserstoff behandelt. Es bildeten sich nach einiger Zeit weiße Krystalle, die, als sie sich nicht mehr vermehrten, abgesaugt und mit Äther gewaschen wurden. Ausbeute 9.5 g. Nach dem Umkrystallisieren aus heißem Wasser, in dem sie sich ohne Bildung eines Öles lösen, zeigen sie den Schmp. 97—98° (Schmelzpunkt von Dichlor-acetamid angegeben zu 98°).

### III. Trichlor-acetonitril und Äthylalkohol bezw. Dimethyl-äthyl-carbinol.

Bei der analogen Behandlung einer Lösung von 3 g Trichlor-acetonitril und 2 g Äthylalkohol in 8 ccm Äther mit Chlorwasserstoff bildeten sich Krystalle, die nach dem Umkrystallisieren aus heißem Wasser den Schmelzpunkt des Trichlor-acetamids von  $141^{\circ}$  zeigten. Dasselbe war der Fall, als statt Äthylalkohol Dimethyläthylcarbinol verwandt wurde.

### IV. Brom-acetonitril und Methylalkohol.

Beim Behandeln einer Lösung von 6 g Bromacetonitril und 2 g Methylalkohol in 16 ccm Äther mit Chlorwasserstoff unter den gleichen Bedingungen bildete sich in fast quantitativer Ausbeute eine Krystallkruste feiner, weißer Nadeln, die der Analyse nach reines Brom-acetimidomethyläther-Chlorhydrat,  $\text{CH}_2\text{Br} \cdot \text{C}(\text{OCH}_3)(\text{:NH}) \cdot \text{HCl}$ , sind. Sie wurden mit Äther gewaschen und im Vakuum getrocknet.

0.3457 g Sbst.: 24 ccm N ( $23^{\circ}$ , 758 mm).

$\text{C}_3\text{H}_6\text{ONBr} \cdot \text{HCl}$ . Ber. N 7.43. Gef. N 7.63.

Beim Eintragen in Wasser scheidet sich fast sofort Bromessigsäure-methylester ab, der durch seinen Siedepunkt von  $142^{\circ}$  (angegeben  $144^{\circ}$  unter Zersetzung), sowie durch das bei der Behandlung mit wäßrigem Ammoniak entstehende Brom-acetamid vom Schmp.  $91^{\circ}$  (angegeben  $91^{\circ}$ ) charakterisiert wurde.

### V. Dibrom-acetonitril und Methylalkohol.

Beim Behandeln einer Lösung von 5.1 g Dibromacetonitril und 1.4 g Methylalkohol in 15 ccm Äther mit Chlorwasserstoff entstanden über Nacht weiße Krystalle, die abfiltriert, mit Äther gewaschen und getrocknet wurden. Schon mit bloßem Auge sah man, daß sie aus zwei Arten von Krystallen bestanden, kleinen, die beim Eintragen in Wasser sich lösten und ein Öl ausfallen ließen, und längeren Nadeln, die sich im Wasser wenig lösten. Letztere schmolzen bei  $153^{\circ}$  (Schmelzpunkt vom Dibromacetamid =  $156^{\circ}$ ). Alle Krystalle wurden im Wasser eingetragen; ein Teil blieb ungelöst und wurde abfiltriert. Nach dem Umkrystallisieren aus Wasser zeigten sie den Schmelzpunkt des Dibrom-acetamids =  $156^{\circ}$ . Der andere Teil (Dibromacetimidomethyläther-Chlorhydrat,  $\text{CHBr}_2 \cdot \text{C}(\text{OCH}_3)(\text{:NH}) \cdot \text{HCl}$ ) ging in Lösung und schied dann ein Öl aus, das mit Äther aufgenommen wurde und nach dem Abdunsten des Äther dadurch als Dibrom-essigsäure-methylester charakterisiert wurde, daß es mit wäßrigem Ammoniak ebenfalls Dibromacetamid vom Schmp.  $156^{\circ}$  lieferte.

## VI. Tribrom-acetonitril und Methylalkohol.

Eine Lösung von 5.5 g Tribromacetonitril und 0.65 g Methylalkohol in 15 ccm Äther wurde wie oben mit Chlorwasserstoff behandelt. Erst nach einer Stunde begannen sich Krystalle abzuschneiden, die am nächsten Morgen abgesaugt und mit Äther gewaschen wurden. Nach dem Umkrystallisieren aus Wasser zeigten sie den Schmelzpunkt des Tribrom-acetamids = 118—120° (angegeben = 120°).

## VII. Jod-acetonitril und Methylalkohol.

In eine Lösung von 16.7 g Jodacetonitril und 3.2 g Methylalkohol in 15 ccm Äther wurde unter Kühlung mit Kältemischung 1 Mol.-Gew. Chlorwasserstoff eingeleitet; nach einigem Stehen schieden sich Krystalle aus, die nach etwa 1 Stunde abgesaugt und mit Äther ausgewaschen wurden. Die Krystalle, die schwach gelblich waren, färbten sich auch im Vakuum so rasch dunkler, daß eine Analyse nicht gemacht werden konnte. Um sie als Jod-acetimidomethylätherchlorhydrat,  $\text{CH}_2\text{J} \cdot \text{C}(\text{OCH}_3)(\text{NH}) \cdot \text{HCl}$ , zu charakterisieren, wurden sie in Eiswasser gegeben, in dem sie sich lösten, um bald ein rotes, schweres Öl ausfallen zu lassen, das nach dem Abtrennen, Trocknen mit Chlorcalcium und Entfärben mit etwas Quecksilber sich durch seinen Siedepunkt von 165—167° (angegeben 169—171°) sowie durch die Analyse als Jod-essigsäure-methylester erwies.

0.1354 g Sbst.: 0.1581 g AgJ.

$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{J}$ . Ber. J 63.50. Gef. J 63.11.

## VIII. Dichlor-nitro-acetonitril und Methylalkohol.

Beim analogen Behandeln einer Lösung von 4 g Dichlornitroacetonitril und 1 g Methylalkohol in 10 ccm Äther mit Chlorwasserstoff schied sich unter schwacher Blaufärbung ein geringer Niederschlag von Chlorammonium ab. Beim Einengen des Filtrates in luftverdünntem Raume blieb ein krystalliner Rückstand, der sich mit kochendem Wasser zersetzte, aus warmem Wasser aber in Krystallen anschoß, die den für Dichlor-acetamid charakteristischen Schmelzpunkt von 96° zeigten (angegeben 94—95°).

## IX. Phenyl-nitro-acetonitril.

(Mitarbeitet von A. Supan.)

*aci*-Phenyl-nitro-acetonitril-natrium, hergestellt nach der Vorschrift von W. Wislicenus<sup>1)</sup>, wird durch Lösen in Wasser und Zufügen von Bleiacetatlösung in das Bleisalz übergeführt, das abfiltriert, gut aus-

<sup>1)</sup> Wislicenus, loc. cit.

gewaschen und zuerst auf Ton, dann im Vakuum über Schwefelsäure sehr gut getrocknet wird. 5 g des Bleisalzes werden in 100 ccm völlig trockenem Äther unter Turbinieren suspendiert, und in diese Suspension wird unter Vermeidung des Zutritts von Luftfeuchtigkeit und unter Eiskühlung mit Phosphorpentoxyd getrockneter Schwefelwasserstoff bis zur Sättigung eingeleitet. Dann wird filtriert und der Rückstand noch 4—5-mal in der gleichen Weise mit Schwefelwasserstoff behandelt. Die vereinigten ätherischen Filtrate werden im Schwimmexsiccator im Vakuum über Schwefelsäure eingedunstet. Dabei hinterbleibt ein Öl, das nach etwa 15-stündigem weiterem Evakuieren im Dunkeln zu weißen Krystallen erstarrt, die bei 39—40° schmelzen und an der Luft sehr rasch zu einem dunkeln Öle zerfließen. Ausbeute ist sehr gering.

0.2263 g Sbst.: 0.4890 g CO<sub>2</sub>, 0.0888 g H<sub>2</sub>O. — 0.2182 g Sbst.: 33.4 ccm N (22.5°, 753 mm).

C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 59.27, H 3.70, N 17.29.

Gef. » 58.92, » 4.36, » 17.14.

### 380. Wilhelm Steinkopf und Johann Sargarian: Über die Zusammensetzung des Tannins.

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

(Eingegangen am 25. September 1911.)

Vor zwei Jahren hat L. F. Iljin<sup>1)</sup> eine Reihe Handelstannine auf verschiedenen Wegen gereinigt und die Elementarzusammensetzung dieser gereinigten Tannine bestimmt. Dabei erhielt er Durchschnittswerte von C = 54.13 % und H = 3.22 %, während sonst im allgemeinen von den verschiedensten Chemikern viel niedrigere Werte für Kohlenstoff gefunden wurden<sup>2)</sup>, und er schloß hieraus, daß das Tannin mit der Digallussäure, die 52.13 % C und 3.41 % H verlangt, nicht, wie Nierenstein angibt, identisch sein könne. Auf den Irrtum, der ihm dabei bezüglich der Nierensteinschen Auffassung des Tannins unterlaufen ist, hat Nierenstein<sup>2)</sup> selbst schon hingewiesen. Obwohl nun bei derartigen amorphen Körpern, wie auch Nierenstein betont<sup>2)</sup>, Elementaranalysen nicht von ausschlaggebender Bedeutung sind, waren die von Iljin gefundenen Werte im

<sup>1)</sup> Iljin, B. 42, 1731 [1909].

<sup>2)</sup> Nierenstein, B. 42, 3553 [1909]; s. a. Nierenstein, Chemie der Gerbstoffe, Samml. chemischer und chemisch-techn. Vortr. 15, 219 [1910].