

**132. Wilhelm Steinkopf und Rudolf Semmig:
Über Trichlor-acetimido-methyl- und -äthyläther.**

[Aus dem Organ.-chemischen Institut der Technischen Hochschule Dresden.]

(Eingegangen am 21. April 1920.)

Vor 13 Jahren hat der eine von uns¹⁾ gefunden, daß, während im allgemeinen Imidoäther nach der Pinnerschen Methode nur in Form ihrer Chlorhydrate durch Einleiten von einem Mol Chlorwasserstoff in eine Lösung von einem Mol Nitril in etwas mehr als einem Mol Alkohol gewonnen werden, Trichlor-acetonitril beim mehrstündigen Erhitzen mit Methylalkohol ohne Chlorwasserstoff in den freien Trichlor-acetimido-methyläther überging. Bei dem Versuch, das Chlorhydrat des Äthers nach der Pinnerschen Methode darzustellen, wurde statt dessen als Spaltungsprodukt nur Trichlor-acetamid erhalten. Die Darstellung des Äthyläthers aus Trichlor-acetonitril und Äthylalkohol gelang damals nicht; lediglich durch den Geruch konnte die Bildung ganz geringer Mengen nachgewiesen werden.

Später machte Hr. J. Houben den einen von uns zuerst brieflich darauf aufmerksam²⁾, daß es ihm nicht möglich gewesen sei, den freien Imidomethyläther durch Kochen der Komponenten zu gewinnen, daß er vielmehr das Nitril fast quantitativ zurückbekommen habe. Houben verwandte scharf getrockneten Methylalkohol und vermied jede Spur freier Säure. Sein Mißerfolg erschien ihm selbstverständlich, da er der Ansicht war, daß die Bildung des Äthers über das Imidchlorid nach der Gleichung:

$$\text{R.C:N} + \text{HCl} \longrightarrow \text{R.C(Cl):NH} \xrightarrow{\text{CH}_3.\text{OH}} \text{R.C(OCH}_3\text{):NH} + \text{HCl}$$

verliefe, so daß auf jeden Fall die Anwesenheit von geringen Mengen Chlorwasserstoff für die Reaktion nötig wäre. Wir halten die Houbensche Ansicht im allgemeinen für durchaus wahrscheinlich, nicht jedoch im Falle des Trichlor-acetimido-methyläthers. Denn da beim Einleiten von einem Mol Chlorwasserstoff in eine Lösung von Trichlor-acetonitril in Methylalkohol statt des erwarteten Imidoätherchlorhydrates sofort quantitative Bildung von Trichlor-acetamid erfolgt, dürfte die Anwesenheit von wenig Chlorwasserstoff die Reaktion eher behindern als fördern, eine Annahme, die durch den Versuch bestätigt wurde. Wir haben jetzt versucht, die von Houben beobachtete Erscheinung aufzuklären.

¹⁾ Steinkopf, B. 40, 1644 [1907].

²⁾ Siehe auch Houben, B. 46, 2831 [1913].

Daß katalytische Momente bei der Bildung oder Nicht Entstehung des Äthers eine Rolle spielen würden, war uns von vornherein wahrscheinlich. Wir haben daher eine Reihe von Versuchen sowohl mit rohem und gereinigtem Trichloracetonitril als auch mit Methylalkohol verschiedener Herkunft und verschiedener Reinheitsgrade durchgeführt.

Die Ausgangsmaterialien: Das Nitril wurde durch trockene Destillation von Trichlor-acetamid mit Phosphorpentoxyd dargestellt.

Nitril I war ein nicht fraktioniertes Rohnitril, das nachweisliche Mengen von Amid enthielt.

Nitril II war ebenfalls nicht fraktioniert, aber über Phosphorpentoxyd rektifiziert, so daß es amidfrei war.

Nitril III war ein über Phosphorpentoxyd sorgfältig fraktioniertes, reines Produkt.

Nitril IV war reinstes Nitril III, in das wenige Blasen Chlorwasserstoff eingeleitet waren.

Nitril V ebenfalls reinstes Nitril III, das mit geringen Mengen Trichloracetamid versetzt war.

Methylalkohol I. Ein recht unreiner Methylalkohol, neben erheblichen Mengen Aceton viel übelriechende Bestandteile.

Methylalkohol II. Der vorige, mit Hilfe von Jod und Natronlauge acetonefrei gemacht. Die übelriechenden Verunreinigungen bleiben bestehen.

Methylalkohol III. Ein gut riechender, aber erheblich acetonehaltiger Methylalkohol.

Methylalkohol IV. Reinstes Methylalkohol von Heyden, gut riechend, aber noch Spuren von Aceton enthaltend.

Methylalkohol V. Der Heydensche Alkohol mit Jod und Natronlauge behandelt, so daß Aceton als Jodoform nicht mehr nachweisbar war.

Arbeitsmethode: Bei der Kostbarkeit des Ausgangsmaterials wurde darauf verzichtet, den erhaltenen Imidoäther zu reinigen und seine Menge zu bestimmen. Da man Gelingen oder Ausbleiben der Reaktion leicht und sicher durch die verschwindende oder bestehende bleibende Reizwirkung des Trichlor-acetonitrils und an dem Auftreten des für den Imidoäther so charakteristischen, terpen-artigen Geruches feststellen kann, haben wir uns mit dieser qualitativen Reaktion begnügt, da es so möglich war, jeweils mit recht geringen Mengen Nitrils auszukommen. Das Gemisch von Nitril und Alkohol wurde stets auf dem Wasserbade unter Rückfluß erhitzt. Angewandt wurden Mengen von 3 g Nitril und 8 ccm Methylalkohol bzw. ein Vielfaches davon.

Die folgende Tabelle zeigt die Ergebnisse der Versuche; da sich die Versuchsdauer mit Hilfe der Geruchsanalyse natürlich nicht absolut exakt ermitteln läßt, sind die dafür angegebenen Zeiten als maximale zu betrachten.

Nr.	Nitril	Methyl- alkohol	Dauer bis zur Vollendung der Reaktion Stdn.	Bemerkungen
1.	I	I	3 $\frac{1}{2}$	
2.	I	I	4 $\frac{1}{2}$	
3.	I	II	7 $\frac{1}{2}$	
4.	I	III	2 $\frac{1}{2}$	
5.	I	IV	3 $\frac{1}{2}$	
6.	II	I	4 $\frac{1}{2}$	
7.	II	II		Nitril-Geruch nach 8 Stdn. noch nicht verschwunden.
8.	II	III	3 $\frac{1}{2}$	
9.	II	V		Nach 10 Stdn. noch sehr starker Nitril- Geruch. Äther-Geruch ganz schwach.
10.	II	IV	6	
11.	III	II	8	
12.	IV	II		Nach 9 Stdn. noch starker Nitril-Ge- ruch neben Imidoäther-Geruch.
13.	IV	V		Umsetzung ebenfalls nach 9 Stdn. nicht beendet.
14.	V	II	3 $\frac{1}{2}$	
15.	V	V	3 $\frac{1}{4}$	

Aus den Versuchen ergibt sich Folgendes: Katalytische Einflüsse spielen bei der Reaktion zwischen Trichlor-acetonitril und Methylalkohol eine ganz erhebliche Rolle, und zwar hat es den Anschein, als ob sowohl der Amid-Gehalt des Nitrils wie der Aceton-Gehalt des Methylalkohols dabei von besonderer Wichtigkeit ist. Amidfreies Nitril und aceton-freier Alkohol, ganz gleich ob dieser noch erhebliche Mengen anderer Verunreinigungen enthält oder nicht, reagieren selbst bei 8—10-stündigem Kochen nicht oder nur in ganz geringem Umfang miteinander (Versuch 7 u. 9). Aceton-haltiger Methylalkohol reagiert dagegen sowohl mit rohen (Versuch 1, 2, 4 u. 5), wie mit amid-freiem Nitril (Versuch 6 u. 8) in recht kurzen Zeiten, und ebenso läßt sich der Umsatz mit aceton-freiem Methylalkohol durchführen, wenn das Nitril genügende Mengen Amid enthält (Versuch 14 u. 15). Zugabe geringer Mengen von Chlorwasserstoff erschwert dagegen bei Anwendung sonst reiner Materialien den Verlauf der Reaktion derartig, daß sie nach 9 Stdn. noch bei weitem nicht beendet ist.

Nachdem so die katalytische Natur der Reaktion erkannt war, wurde versucht, sie unter entsprechenden Verhältnissen auch mit Äthylalkohol durchzuführen. Dabei ergab sich, daß reiner Äthylalkohol selbst mit amid-haltigem Nitril I nicht reagiert, daß aber bei Zugabe von wenigen Tropfen Aceton sich auch hier die Reaktion sowohl mit amid-haltigem, wie mit reinem Nitril verwirklichen läßt,

wenn auch erheblich langsamer als mit Methylalkohol. Der dabei entstehende Trichlor-acetimido-äthyläther wurde auch isoliert, erwies sich aber als so zersetzlich, daß er in völlig reinem Zustande nicht erhalten werden konnte.

Zur Darstellung wurden z. B. 6 g Trichlor-acetonitril II mit 16 ccm absolutem Alkohol, dem 5 Tropfen Aceton zugesetzt waren, 15—20 Std. unter Rückfluß auf dem Wasserbade erhitzt. Danach ist der Nitril-Geruch völlig verschwunden. Nach dem Abtreiben des Alkohols wurde der Rückstand einmal im Vakuum fraktioniert. Sdp. des Äthers 74—75° (39 mm). Er riecht ähnlich terpen-artig wie der Methyläther. Schon nach etwa 15 Minuten langem Stehen beginnt Zersetzung unter Ausscheidung von Krystallen.

0.2073 g Sbst.: 11.53 ccm N (12°, 755 mm).

$C_4H_6ONCl_3$. Ber. N 7.35, Gef. N 6.62.

Die vorliegenden Versuche bestätigen, daß — allerdings nur bei Gegenwart gewisser katalytisch wirkender Substanzen — Trichlor-acetonitril mit Methyl- und Äthylalkohol offenbar infolge der Anwesenheit der drei negativen Chloratome ohne Chlorwasserstoff unter Bildung der entsprechenden Imidoäther reagiert. Es ist daher wahrscheinlich, daß im Gegensatz zu der früheren Angabe¹⁾ auch andere negativ substituierte Nitrile bei Gegenwart entsprechender Katalysatoren in gleicher Weise reagieren werden.

133. Richard Willstätter: Bestimmung kleiner Eisenmengen als Rhodanid²⁾.

[Mitteilung aus dem Chem. Labor. d. Bayr. Akad. d. Wissensch. in München.]

(Eingegangen am 21. April 1920.)

Die Analyse von Peroxydase-Präparaten stellte mir die Aufgabe, kleine Eisenmengen zu bestimmen, die in der physiologischen Chemie oft wichtig ist. Der Eisengehalt des Enzyms schwankt zwischen 0.2 und 0.5%, die zu bestimmenden Eisenmengen liegen oft zwischen 0.1 und 0.02 mg. Die Methode von Margueritte ist in solchen Fällen nicht geeignet. Vermeidet man auch bei dem langwierigen Vertreiben des zur Ferrosalz-Bildung angewandten Schwefelwasserstoffs Kork- und Kautschuk-Verbindungen, und entsauerstofft man den Kohlensäure-

¹⁾ Steinkopf, a. a. O.

²⁾ Bei dieser Arbeit unterstützte mich mein trefflicher Assistent Kurt Riehmann, der leider Anfang 1919 an der Grippe gestorben ist.