

dem Verdampfen wurde der Rückstand aus Methanol umkrystallisiert; weiche, weiße Nadeln vom Schmp. 266°.

0.043 g Sbst. verbr. bei der Neutralisation 31 ccm  $n_{100}$ -NaOH.  
 $C_8H_5O_3N$ . Ber.  $CO_2H$  32.37. Gef.  $CO_2H$  32.44.

8-[Pyridin- $\gamma$ -carboyl]-naphthalin-carbonsäure-(1)-*N*-oxyd.

Wie schon früher<sup>5)</sup> angegeben, wurden 0.8 g 8-[Pyridin- $\gamma$ -carboyl]-naphthalin-carbonsäure-(1) mit 16 ccm Eisessig und 8 ccm Perhydrol 2 Stdn. auf dem Wasserbad erwärmt; aus dem mit Wasser verd. Reaktionsgemisch schieden sich 0.35 g eines krystallinen Produktes aus, das aus Methanol in strohgelben Krystallen vom Schmp. 265° krystallisierte.

4.970 mg Sbst.: 12.645 mg  $CO_2$ , 1.760 mg  $H_2O$ . — 3.155 mg Sbst.: 0.135 ccm  $N_2$  (27°, 751 mm). — 0.255 g Sbst. verbr. bei der Neutralisation 9 ccm  $n/10$ -NaOH.

$C_{17}H_{11}O_4N$ . Ber. C 69.62, H 3.75, N 4.77,  $CO_2H$  15.35,  
 Gef. „ 69.39, „ 3.96, „ 4.81, „ 15.88.

#### 184. Wilhelm Steinkopf und Manfred Kühnel: Zur Kenntnis aliphatischer Nitrokörper, XV. Mittel.\*): Nitrierungen mit Nitrylchlorid.

[Aus d. Institut für organ. Chemie d. Techn. Hochschule Dresden.]  
 (Eingegangen am 5. Oktober 1942.)

Die Darstellung des Nitrylchlorids,  $NO_2Cl$ , ist sehr häufig versucht worden<sup>1)</sup>, doch ließ sich in allen Fällen nachweisen, daß Gemische anderer Körper vorlagen<sup>2)</sup>. Erst Schuhmacher und Sprenger<sup>3)</sup> haben es durch Oxydation von Nitrosylchlorid mit Ozon erhalten, und nach einem Patent der I. G. Farbenindustrie A.-G.<sup>4)</sup> läßt es sich jetzt aus Chlorsulfonsäure und Salpetersäure bequem darstellen. Unseres Wissens sind Umsetzungen damit noch nicht durchgeführt worden. Wir haben versucht, es an ungesättigte Stoffe zu addieren und dabei folgende Erfahrungen gemacht:

Äthylen gab nur Dichloräthan unter Entweichen von Stickstoffdioxyd. Nach Wieland<sup>5)</sup> addieren Äthylene Stickstoffdioxyd ebenso leicht wie

\*) XIV. Mittel.: A. **434**, 21 [1923].

<sup>1)</sup> Hasenbach, Journ. prakt. Chem. [2] **2**, 4 [1871]; Bamberger, B. **27**, 668 [1894]; Exner, Ber. Wien. Akad. **65** II, 120 [1872]; Odet u. Vignon, Compt. rend. Acad. Sciences **69**, 1142 [1869]; Lunge u. Palet, Ztschr. angew. Chem. **8**, 4 [1895]; R. Müller, A. **122**, 1 [1862]; Schiff, A. **102**, 115 [1857]; Bamberger, A. **92**, 242 [1854]; Williamson, Proceed. Roy. Soc. London **7**, 11 [1854]; Nagnet, Bull. Soc. chim. France **1860**, 158; Heinze, Journ. prakt. Chem. [2] **4**, 59 [1871].

<sup>2)</sup> Meißner, Jenaische Ztschr. Naturwiss. **10**, 26 [1876]; Geuther, A. **245**, 96 [1886]; Williams, Chem. News **531**, 106 [1886]; Armstrong, Chem.-Ztg. **18**, 104 [1894]; Gutbier u. Lohmann, Journ. prakt. Chem. [2] **71**, 182 [1905].

<sup>3)</sup> Ztschr. Elektrochem. **35**, 653 [1935].

<sup>4)</sup> Dtsch. Reichs-Pat. 509405 (C. **1930** II, 3832).

<sup>5)</sup> B. **54**, 1776 [1921].

Halogen unter Bildung von Dinitrüren<sup>6)</sup>. Dagegen lagerten alle halogen-substituierten Äthylene Nitrylchlorid an, wobei aus Vinylbromid 1-Chlor-1-brom-2-nitro-äthan<sup>7)</sup>, aus *symm.*-Dichloräthylen 1.1.2-Trichlor-2-nitro-äthan, aus Trichloräthylen 1.1.1.2-Tetrachlor-2-nitro-äthan und aus Tetrachloräthylen 1.1.1.2.2-Pentachlor-2-nitro-äthan entstand. Die Konstitutionen wurden durch das Verhalten der Körper gegen Salpetrige Säure festgestellt; die beiden ersten Stoffe gaben dabei das Rot der Nitrosäuren, der dritte das Blau eines Pseudonitrols.

Von phenylierten Äthylenen wurden Styrol und Stilben untersucht. Ersteres gab in Benzol 1-Chlor-2-nitro-2-phenyl-äthan (Beweis: Salpetrige Säure bildet Pseudonitrol), dagegen entstand in ätherischer Lösung Styrol-pseudonitrosit. Auch beim Stilben, das an sich leicht Salpetersäure und Stickstoffdioxyd addiert<sup>8)</sup>, ist das Lösungsmittel wesentlich für den Verlauf der Reaktion. In Äther bildete sich  $\alpha,\alpha'$ -Dichlor-dibenzyl, in Benzol  $\alpha$ -Chlor- $\alpha'$ -nitro-dibenzyl.

Zimtsäure addiert recht glatt Nitrylchlorid unter Bildung von  $\alpha$ -Chlor- $\beta$ -nitro- $\beta$ -phenyl-propionsäure, deren Konstitution aus ihrer Beständigkeit folgt, da die isomere  $\alpha$ -Nitro- $\beta$ -chlor- $\beta$ -phenyl-propionsäure als  $\alpha$ -Nitro-carbonsäure leicht Kohlendioxyd abspalten müßte.

Ferner wurde als Vertreter einer C:C-Bindung Phenylacetylen untersucht. Da erhielt man neben dem nicht ganz rein zu bekommenden Dichlor-dinitro-phenyläthan das mit Salpetriger Säure nicht reagierende 1-Chlor-2-nitro-2-phenyl-äthylen.

Von besonderem Interesse war die Reaktion zwischen Nitrylchlorid und Keten. Nach Versuchen Tildens<sup>9)</sup> bekommt man aus Keten und Nitrosylchlorid keinen Chlornitrosokörper, sondern Chloracetylchlorid. Dasselbe entsteht mit Nitrylchlorid, doch kann man unter bestimmten Bedingungen daneben eine höher siedende Fraktion erhalten, die sich, auch durch ihre Umsetzung zum Nitroacetamid, als Nitroacetylchlorid erweist. Die Ausbeute ist gering, da nebenher noch viel Zersetzungsprodukte entstehen.

Damit ist ein Körper dargestellt, der zum erstenmal schon vor 33 Jahren von dem einen von uns<sup>9)</sup>, allerdings vergeblich, zu erhalten versucht wurde durch Umsetzung von Nitroessigsäure mit Thionylchlorid, wobei gar keine Reaktion eintrat, bzw. mit Phosphorpentachlorid, wobei zwar Anzeichen der Anwesenheit des gewünschten Chlorids vorhanden waren, bei dem Versuch zu dessen Isolierung aber fast stets heftige Explosionen auftraten. Auch das reine Chlorid vermag sich beim Erhitzen spontan unter Explosion zu zersetzen.

Die gleichzeitige Bildung von Chloracetylchlorid könnte von Feuchtigkeitsspuren herrühren, die das Nitrylchlorid in Salpetersäure und Chlorwasserstoff zersetzen. Dieser vermag aber, wie gezeigt werden konnte, Nitrylchlorid katalytisch in Stickstoffdioxyd und Chlor zu zerlegen; letzteres bildet dann mit Keten Chloracetylchlorid.

Wenn es gelänge, die Ausbeute an Nitroacetylchlorid zu verbessern (Versuche, zu denen wir nicht mehr kommen werden), so hätte man in der Nitroacetylierung ein gutes Mittel zur Charakterisierung von Aminen und Alkoholen bzw. Phenolen.

<sup>6)</sup> Nach Privatmitteilung der I. G. Farbenindustrie A.-G. hat diese beim analogen Versuch tatsächlich auch Chlornitromethan erhalten.

<sup>7)</sup> Das Arbeiten mit Nitrylchlorid muß mit Vorsicht geschehen. Z. B. explodierte Vinylbromid mit Nitrylchlorid im Rohr schon bei mäßigem Erwärmen mit außergewöhnlicher Heftigkeit.

<sup>8)</sup> Journ. chem. Soc. London **65**, 324 [1897].

<sup>9)</sup> Steinkopf, B. **42**, 3925 [1909].

Die Einwirkung von Nitrylchlorid auf Benzol ist von einer gewissen Bedeutung im Hinblick auf die Wielandschen Arbeiten<sup>10)</sup> über die Theorie der Benzolnitrierung, wobei er Additionsprodukte als Zwischenkörper annahm, ohne solche mit Stickstoffdioxid verwirklichen zu können. Benzol löst erhebliche Mengen Nitrylchlorid, die beim Erhitzen wieder entweichen. Die Umsetzung erfordert daher höhere Temperatur im geschlossenen Raum. Dabei entsteht beträchtlicher Überdruck, so daß bei den meisten Versuchen Zerstümmerung der Rohre eintrat. Wurde das Reaktionsprodukt unter Atmosphärendruck destilliert, so blieb nur Nitrobenzol, geschah dies aber im Vakuum, so ließ sich auch das Additionsprodukt 1-Chlor-2-nitro-cyclohexadien erhalten, das beim Stehenlassen in Nitrobenzol überging.

Hier liegt also der seltene Fall der direkten Bildung eines Dihydrobenzol-Derivates aus Benzol vor, der zugleich als Stütze der Auffassung der primären Addition bei Benzolsubstitutionen gewertet werden darf.

Cyclohexen bildet mit Nitrylchlorid sehr viel leichter 1-Chlor-2-nitro-cyclohexan, das bei längerem Kochen in Nitrocyclohexen übergeht.

Phenol gibt in Äther beim Arbeiten unter Kühlung *o*-Nitro-phenol, bei Zimmertemperatur 4.6-Dichlor-2-nitro-phenol. Ein Additionsprodukt konnte hier nicht gefaßt werden. Auffallend verhielt sich Anisol, indem es schon beim Einleiten von Nitrylchlorid in die ätherische Lösung ein farbloses, sehr zersetzliches, aber z. Tl. destillierbares Prod. vom Sdp.<sub>12</sub> 32° bildete, der Analyse nach aus je 1 Mol. der Komponenten bestehend, das sich bald dunkel färbte, um zuletzt unter Abgabe allen Chlors und Stickstoffs Anisol zu hinterlassen. Es liegt hier wohl Analoges vor, wie es Wieland<sup>11)</sup> bei der Einwirkung von Stickstoffdioxid auf Phenylpropionsäureester fand — eine Vorstufe eigentlicher Addition, die ihr Bestehen der Betätigung von Restvalenzen verdankt.

Naphthalin, das in fester Form sehr heftig mit Nitrylchlorid reagiert, ergab ein Gemisch von  $\alpha$ -Nitro- und  $\alpha$ -Chlor-naphthalin.

Des weiteren wurden die Reaktionen zwischen Nitrylchlorid und Körpern mit einer C:N-Bindung bzw. N:N-Bindung untersucht.

Aus Carbylaminen sollten durch Anlagerung von Nitrylchlorid Körper vom Typus  $R.N:C \begin{matrix} \text{Cl} \\ \text{NO}_2 \end{matrix}$  entstehen. Dagegen scheint eine Abneigung zu bestehen, denn es wurden beim Methyl- und Phenylcarbylamin stets nur die Dichloride erhalten.

Mit aliphatischen Diazokörpern reagiert Nitrylchlorid glatt unter Addition bei gleichzeitiger Stickstoffabspaltung. So erhält man aus Diazomethan Chlornitromethan und aus Diazoessigester den noch unbekanntenen Chlornitroessigester, so daß eine allgemeine Reaktion vorzuliegen scheint, um aliphatische Chlornitroverbindungen zu bekommen.

Zuletzt hofften wir, durch Umsetzung mit Grignard-Verbindungen nach der Gleichung  $R.MgBr + NO_2Cl = R.NO_2 + MgClBr$  nitrierte Kohlenwasserstoffe zu erhalten, um so zu einer bequemeren Methode zur Darstellung von Nitroparaffinen zu kommen, als es die Umsetzung von Alkyljodiden mit Silbernitrit ist. Umgesetzt wurden die Bromide und Jodide des Methans, Äthans und Benzols, doch mit dem Erfolg, daß stets nur die gechlorten Kohlenwasserstoffe erhalten wurden.

Die Reaktionsfähigkeit des Nitrylchlorids gegenüber ungesättigten Verbindungen steht in einer gewissen Parallele mit deren Verhalten gegenüber Nitrosylchlorid, das ja auch chlorierend oder nitrosierend zu reagieren oder sich anzulagern vermag. Um hier

<sup>10)</sup> B. 53, 201 [1920].

<sup>11)</sup> B. 53, 1343 [1920].

Gesetzmäßigkeiten abzuleiten, wären weitere Untersuchungen geboten, die wir nicht mehr anstellen können.

Erwähnt seien noch zwei auf anderen Wegen erhaltene Chlornitroverbindungen. Unter den halogenierten Nitromethanen fehlte bisher das Dichlornitromethan. Die Dibromverbindung läßt sich durch Bromieren von Nitromethan-natrium in Schwefelkohlenstoff darstellen<sup>12)</sup>. Als analog Nitromethan-natrium in ganz kleinen Anteilen in Schwefelkohlenstoff eingetragen wurde, durch den ein langsamer Chlorstrom perlte, trat eine außerordentlich heftige Explosion ein, bei der auch das etwa 1½ m entfernt stehende Nitromethan-natrium, das gegen Schlag und Erwärmung beständig ist, durch Initiierung zur Detonation gebracht wurde.

Vielleicht ist dabei als Zwischenkörper der Reaktion eine Verbindung der Form  $\text{CH}_2\text{:NOCl}$  entstanden, die, in Schwefelkohlenstoff unlöslich, unter Explosion sich zersetzt hat.

Das Dichlornitromethan konnte dann durch Chlorieren von nitroessigsäurem Kalium in wäßriger Lösung unter gleichzeitiger Decarboxylierung recht glatt erhalten werden.

Zuletzt bekam man durch Kondensation von Formaldehyd mit Chlornitromethan das 2-Chlor-2-nitro-äthanol, das sich mit Phosphorpentachlorid zum 1.2-Dichlor-1-nitro-äthan umsetzen ließ. Mit Thionylchlorid reagierte das Äthanol unter Bildung von Bis- $[\beta\text{-Chlor-}\beta\text{-nitro-äthyl}]$ -sulfit.

Anhangsweise sei erwähnt, daß wir gelegentlich chlorierte Acetylchloracetamide brauchten, die man nach W. König<sup>13)</sup> aus Chloracetonitril mit chlorierten Essigsäuren durch Erhitzen unter Druck erhält. Druck ist nicht nötig; die Reaktion verläuft ebenso glatt beim Erhitzen im offenen Kolben. So erhaltenes Chlor- und Dichloracetylchloracetamid besaß dabei die von König angegebenen Eigenschaften. Das Trichloracetylchloracetamid aber, das als hygroskopischer, zum Niesen reizender Körper vom Schmp. 80° beschrieben wird, ist tatsächlich nicht hygroskopisch, reizlos und schmilzt bei 96°. Vielleicht enthielt das Königsche Produkt noch kleine Mengen nicht umgesetzter Ausgangsprodukte.

Von dem einen von uns (K.) wird später über das Verhalten des Nitrylfluorids berichtet werden.

### Beschreibung der Versuche.

#### 1-Chlor-1-brom-2-nitro-äthan.

In 10 g vor Feuchtigkeit geschütztes und mit Kohlensäure gut gekühltes Vinylbromid leitet man langsam 8.2 g Nitrylchlorid. Nach beendigter Reaktion destilliert man im Vakuum Sdp.<sub>15</sub> 76—77°. Ausb. 85% d. Theorie. Gelbes Öl von durchdringendem Geruch.

5.470 mg Sbst.: 2.570 mg  $\text{CO}_2$ , 0.770 mg  $\text{H}_2\text{O}$ . — 3.365 mg Sbst.: 0.222 ccin N (23°, 746 mm).

$\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2\text{NClBr}$ . Ber. C 12.73, H 1.59, N 7.43. Gef. C 12.81, H 1.58, N 7.47.

#### 1.1.2-Trichlor-2-nitro-äthan.

9 g *symm.*-Dichloräthylen und 4.5 g flüssiges Nitrylchlorid werden unter Tiefkühlung im Bombenrohr zusammengegeben und etwa 3 Stdn. auf

<sup>12)</sup> Scholl, B. **29**, 1822 [1896].

<sup>13)</sup> Journ. prakt. Chem. [2] **69**, 11 [1904].

100° erwärmt. Man läßt überschüssiges Nitrylchlorid abdunsten und destilliert den Rückstand. Sdp.<sub>13</sub> 63°. Ausb. 67% d. Theorie. Hellgelbes Öl.

5.300 mg Sbst.: 2.595 mg CO<sub>2</sub>, 0.520 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>NCl<sub>3</sub>. Ber. C 13.44, H 1.12. Gef. C 13.36, H 1.10.

#### 1.1.1.2-Tetrachlor-2-nitro-äthan.

Wie oben aus 10 ccm Trichloräthylen und 12 ccm Nitrylchlorid. Sdp.<sub>18</sub> 76°. Farbloses Öl.

28.86 mg Sbst.: 12.15 mg CO<sub>2</sub>, 1.16 mg H<sub>2</sub>O. — 14.45 mg Sbst.: 0.81 ccm N (23°, 743 mm). — 2.0715 g Sbst.: 5.5570 g AgCl.

C<sub>2</sub>HO<sub>2</sub>NCl<sub>4</sub>. Ber. C 11.27, H 0.47, N 6.57, Cl 66.67.

Gef. „ 11.48, „ 0.45, „ 6.32, „ 66.36.

#### 1.1.1.2.2-Pentachlor-2-nitro-äthan.

Wie oben aus 10 ccm Tetrachloräthylen und 12 ccm Nitrylchlorid. Der Rohrinhalt erstarrt zu Blättchen, die nach Abdunsten überschüssigen Nitrylchlorids aus verd. Alkohol umkrystallisiert werden. Farblose Platten vom Schmp. 192° (im zugeschmolzenen Röhrchen). Erinnt an Hexachloräthan.

4.720 mg Sbst.: 0.221 ccm N (21°, 759 mm). — 57.25 mg Sbst.: 165.50 mg AgCl.

C<sub>2</sub>O<sub>2</sub>NCl<sub>5</sub>. Ber. N 5.66, Cl 71.74. Gef. N 5.43, Cl 71.51.

#### 1-Chlor-2-nitro-2-phenyl-äthan.

Aus 5 g Styrol in 20 ccm Benzol durch Einleiten von Nitrylchlorid unter Kühlung bis zur tiefroten Farbe der Lösung. Man destilliert das Benzol im Vak. ab, dann geht bei 78° (13 mm) der Körper als gelbes Öl über. Ausbeute gering, da größtenteils Zersetzung. Riecht stechend.

4.290 mg Sbst.: 8.160 mg CO<sub>2</sub>, 1.695 mg H<sub>2</sub>O. — 3.985 mg Sbst.: 0.251 ccm N (20°, 753 mm).

C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>NCl. Ber. C 51.76, H 4.31, N 7.54. Gef. C 51.88, H 4.42, N 7.27.

Bei Verwendung von Äther als Lösungsmittel entstand Styrol-pseudonitrosit vom Schmp. 133° (angegeben 129°).

4.850 mg Sbst.: 9.530 mg CO<sub>2</sub>, 1.990 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>O<sub>6</sub>N<sub>4</sub>. Ber. C 53.35, H 4.44. Gef. C 53.59, H 4.59.

#### α-Chlor-α'-nitro-dibenzyl.

In eine Lösung von 3 g Stilben in 10 ccm trockenem Benzol wird unter Kühlung (Benzol darf dabei nicht gefrieren) langsam Nitrylchlorid eingeleitet. Dabei ausgefallener Niederschlag wird aus verd. Alkohol umkrystallisiert. Schmp. 220° (Zers.). Ausb. 1.2 g.

6.240 mg Sbst.: 0.273 ccm N (24°, 770 mm). — 4.280 mg Sbst.: 2.290 mg AgCl.

C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>NCl. Ber. N 5.33, Cl 13.58. Gef. N 5.09, Cl 13.24.

Leitet man in eine Lösung von 3 g Stilben in 100 ccm Äther unter Kühlung mit Eiswasser einen kräftigen Strom Nitrylchlorid, so tritt zuerst Grün-, dann Gelbfärbung ein, und es fällt α,α'-Dichlor-dibenzyl vom Schmp. 189—193° (angegeben 193°) aus. Ausb. 2.4 g.

4.730 mg Sbst.: 5.310 mg AgCl.

C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>Cl<sub>2</sub>. Ber. Cl 28.28. Gef. Cl 27.77.

$\alpha$ -Chlor- $\beta$ -nitro- $\beta$ -phenyl-propionsäure.

Aus 7 g Zimtsäure, 5 g Nitrylchlorid und 15 ccm Tetrachlorkohlenstoff im Rohr 2 Stdn. auf 100°. Die nach Vertreiben des Lösungsmittels verbliebenen gelben Krystalle werden aus Wasser umkrystallisiert. Schmp. 162—163°. Ausb. 4.7 g.

4.405 mg Sbst.: 7.575 mg CO<sub>2</sub>, 1.325 mg H<sub>2</sub>O. — 3.655 mg Sbst.: 0.194 ccm N (25°, 743 mm). — 21.560 mg Sbst.: 13.170 mg AgCl.

C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub>NCl. Ber. C 47.05, H 3.48, N 6.10, Cl 15.47.  
Gef. „ 46.93, „ 3.37, „ 5.94, „ 15.11.

## 1-Chlor-2-nitro-2-phenyl-äthylen.

Zu 10 g Phenylacetylen in 20 ccm trockenem Äther läßt man langsam unter Kohlensäure-Kühlung 8 g Nitrylchlorid in 10 ccm Äther zutropfen. Nach Abdampfen des Äthers im Vak. bleibt der Körper rein zurück als gelbes Öl von stechendem Geruch. Bei 12 mm nicht unzersetzt destillierbar. Beim Stehenlassen Bildung einer roten Masse.

5.760 mg Sbst.: 11.030 mg CO<sub>2</sub>, 1.690 mg H<sub>2</sub>O. — 3.850 mg Sbst.: 0.235 ccm N (23°, 759 mm). — 5.935 mg Sbst.: 4.605 mg AgCl.

C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>NCl. Ber. C 52.30, H 3.27, N 7.63, Cl 19.36.  
Gef. „ 52.23, „ 3.28, „ 7.03, „ 19.20.

Ohne Lösungsmittel reagieren die Komponenten unter sehr heftiger Explosion.

## Nitroacetylchlorid.

In eine ätherische Lösung von Keten leitet man unter Kühlung mit Kohlensäure-Alkohol langsam Nitrylchlorid, nicht zu lange, da sonst die Bildung von Chloracetylchlorid begünstigt wird. Dann leitet man wieder Keten in die Lösung und darauf Nitrylchlorid usw. Man verjagt den Äther im Vak., destilliert bei einer Badtemperatur von etwa 55° Chloracetylchlorid ab. Dann geht das Nitroacetylchlorid bei 68° (12 mm) über. Ausbeute gering, da bald Zersetzung des Kolbeninhalts eintritt. Bei längerem Destillieren treten auch leicht Explosionen ein. Schmp. etwa —35°.

3.925 mg Sbst.: 2.830 mg CO<sub>2</sub>, 0.520 mg H<sub>2</sub>O. — 3.720 mg Sbst.: 0.388 ccm N (22°, 759 mm). — 4.950 mg Sbst.: 5.660 mg AgCl.

C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>NCl. Ber. C 19.44, H 1.62, N 11.33, Cl 28.76.  
Gef. „ 19.66, „ 1.48, „ 12.05, „ 28.28.

Das Chlorid zerfällt beim Stehenlassen an der Luft in Nitromethan, Chlorwasserstoff und Kohlendioxyd. Einleiten von Ammoniak in seine ätherische Lösung gibt Nitroacetamid vom Schmp. 102—103° (angegeben 101—102° bzw. 106—107°).

3.760 mg Sbst.: 0.867 ccm N (24°, 766 mm).

C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>. Ber. N 26.93. Gef. N 26.71.

## 1-Chlor-2-nitro-cyclohexadien.

8 g thiophenfreies Benzol und 8.5 g Nitrylchlorid, unter Tiefkühlung ins Bombenrohr gegeben, werden 3 Stdn. auf 120° erhitzt. Beim Destillieren gehen etwa 3 g bei 21° (12 mm) über. Schmp. etwa —30°.

6.825 mg Sbst.: 11.370 mg CO<sub>2</sub>, 2.120 mg H<sub>2</sub>O. — 3.320 mg Sbst.: 0.255 ccm N (24°, 748 mm). — 9.060 mg Sbst.: 8.340 mg AgCl.

C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>NCl. Ber. C 45.13, H 3.76, N 8,78, Cl 22.37.

Gef. „ 45.44, „ 3.48, „ 8,69, „ 22.77.

Leicht bewegliche, stark lichtbrechende Flüssigkeit. Riecht stechend und raucht an der Luft. Beim Stehenlassen bildet sich Nitrobenzol.

### 1-Chlor-2-nitro-cyclohexan.

Einleiten von Nitrylchlorid in 10 g Cyclohexen in 25 ccm Äther unter Tiefkühlung. Ist die zuerst heftige Reaktion zum Stillstand gekommen, wird der Äther verjagt und der Rückstand destilliert. Sdp.<sub>9</sub> 122°. Gelbes Öl von stechendem Geruch. Ausb. 7.8 g.

5.310 mg Sbst.: 8.650 mg CO<sub>2</sub>, 2.930 mg H<sub>2</sub>O. — 5.990 mg Sbst.: 0.431 ccm N (23°, 771 mm).

C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>NCl. Ber. C 44.05, H 6.12, N 8.56. Gef. C 44.43, H 6.18, N 8.42.

### Chlornitromethan.

Einleiten von Nitrylchlorid in eine eisgekühlte ätherische Diazomethan-Lösung. Nach Beendigung der Stickstoffentwicklung (etwa 30 Min.) verjagt man den Äther im Vak. und destilliert den Rückstand 2-mal. Sdp., wie angegeben, 122—123°.

3.100 mg Sbst.: 0.398 ccm N (25°, 757 mm).

CH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>NCl. Ber. N 14.66. Gef. N 14.65.

### Chlornitroessigsäure-äthylester.

Langsames Einleiten von Nitrylchlorid in eine mit Kohlensäure gekühlte Lösung von 8 g Diazoessigester in 15 ccm Äther bis zum Aufhören der Stickstoffentwicklung. Äther wird im Wasservakuum entfernt, Rückstand im Hochvakuum destilliert. Neben Chlornitromethan erhält man geringe Mengen des Esters vom Sdp.<sub>0.04</sub> 88° als Öl von esterartigem und zugleich stechendem Geruch.

5.950 mg Sbst.: 6.360 mg CO<sub>2</sub>, 2.095 mg H<sub>2</sub>O. — 5.720 mg Sbst.: 0.400 ccm N (24°, 767 mm).

C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>4</sub>NCl. Ber. C 28.68, H 3.58, N 8.36. Gef. C 29.15, H 3.94, N 8.11.

### Dichlornitromethan.

In eine Lösung von 7 g nitroessigsäurem Kalium in 100 ccm Wasser leitet man 1 Stde. einen langsamen Chlorstrom, bis die Kohlendioxydentwicklung aufhört. Längeres Einleiten führt zu Chlorpikrin. Man trennt entstandenes Öl ab, trocknet mit Natriumsulfat und destilliert. Sdp. 106—107°.

21.95 mg Sbst.: 1.820 ccm N (22°, 753 mm).

CHO<sub>2</sub>NCl<sub>2</sub>. Ber. N 9.88. Gef. N 9.51.

### 1.2-Dichlor-1-nitro-äthan.

Zu 40 ccm Formalin-Lösung, verdünnt mit 100 ccm Wasser, und 45 g Chlornitromethan gibt man tropfenweise unter Rühren kalt gesättigte Kaliumcarbonat-Lösung bis zur alkalischen Reaktion. Gebildetes 2-Chlor-2-nitro-äthanol wird mit Äther aufgenommen, die Lösung wird mit

Natriumsulfat getrocknet. Nach Verdampfen des Äthers wird destilliert. Sdp.<sub>8</sub> 94—95°.

Das Chlor-nitro-äthanol wird mit der berechneten Menge Phosphor-pentachlorid umgesetzt, Phosphoroxychlorid im Vak. bei Wasserbadtemperatur abgetrieben. Das zurückgebliebene Dichlor-nitro-äthan siedet bei 124°/10 mm. Hellgelbes Öl von unangenehm stechendem Geruch.

23.70 mg Sbst.: 14.45 mg CO<sub>2</sub>, 4.25 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>NCl<sub>2</sub>. Ber. C 16.66, H 2.08. Gef. C 16.64, H 2.01.

Setzt man das Äthanol mit der berechneten Menge Thionylchlorid unter Kühlung um, erwärmt zum Schluß  $\frac{1}{2}$  Stde. auf dem Wasserbad und destilliert, so geht bei 147° (10 mm) Bis-[- $\beta$ -chlor- $\beta$ -nitro-äthyl]-sulfid als blaßgelbe Flüssigkeit über.

19.95 mg Sbst.: 11.70 mg CO<sub>2</sub>, 3.55 mg H<sub>2</sub>O. - - 17.05 mg Sbst.: 1.36 ccm N (23°, 762 mm). — 1.9530 g Sbst.: 1.5450 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>SCl<sub>2</sub>. Ber. C 16.17, H 2.02, N 9.43, S 10.78.

Gef. „ 16.01, „ 1.99, „ 9.22, „ 10.87.

#### Chloracetyl-trichlor-acetamid.

Äquimolekulare Mengen Trichloressigsäure und Chloracetonitril werden in einem mit Steigrohr und Chlorcalciumrohr versehenen Kolben 2 Stdn. auf 135° erhitzt. Nach dem Abkühlen und Erstarren wird aus Benzin (Sdp. 110°) umkristallisiert. Nadeln vom Schmp. 96°. Ausb. 95% d. Theorie. Schwer löslich in kaltem Wasser.

18.25 mg Sbst.: 13.40 mg CO<sub>2</sub>, 2.15 mg H<sub>2</sub>O. - - 20.60 mg Sbst.: 1.12 ccm N (23°, 747 mm). — 2.1345 g Sbst.: 5.1160 g AgCl.

C<sub>4</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>NCl<sub>4</sub>. Ber. C 20.08, H 1.26, N 5.86, Cl 59.41.

Gef. „ 20.03, „ 1.35, „ 6.16, „ 59.29.

### 185. E. Clar: Heptacen ein einfacher, „ultragrüner“ Kohlenwasserstoff (Aromatische Kohlenwasserstoffe, XXXV. Mittel.).

[Aus d. Privatlaborat. v. E. Clar, Herrnskretsch, Sudetenland.]

(Eingegangen am 19. September 1942.)

In der XXIV. Mittel.<sup>1)</sup> wurde das tiefgrüne, aus sechs linear kondensierten Benzolkernen bestehende Hexacen beschrieben. Der Reihe der höheren Acene, die für die Theorie der aromatischen Kohlenwasserstoffe von größter Bedeutung sind, kann nunmehr auch das siebenkernige Heptacen angefügt werden. Da der Beginn seiner Absorption im Ultrarot liegt, kann man es als „ultragrün“ bezeichnen. Seine Synthese wird im folgenden beschrieben.

Pyromellitsäureanhydrid, dessen Darstellung aus Pseudocumol im Versuchsteil nochmals beschrieben wird, läßt sich unter Mitwirkung von Aluminiumchlorid 2-mal mit Tetralin zu I kondensieren. Diese Reaktion, die bereits beschrieben worden ist<sup>2)</sup>, verläuft in Benzol etwas träge, weshalb hier vorteilhafter Tetrachloräthan als Lösungsmittel verwendet worden ist. Der weitere Verlauf der Synthese wurde unter Verwendung eines von mir

<sup>1)</sup> E. Clar, B. **72**, 1817 [1939].

<sup>2)</sup> H. de Diesbach u. V. Schmidt, Helv. chim. Acta **7**, 644 [1924]; Philippi u. Seka, Monatsh. Chem. **45**, 261 [1924].