

387. S. Gabriel und O. Borgmann: Ueber einige Benzylverbindungen.

[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. No. DXXXV.]

(Eingegangen am 13. August.)

Von den Mononitroderivaten der Phenylelessigsäure sind zur Zeit nur zwei, die *o*- und die *p*-Verbindung bekannt, welche bei 137—138° resp. bei 151.5—152° schmelzen. Wir haben die dritte Mononitrosäure dargestellt und verfahren dabei folgendermaassen.

m-Nitrobenzylalkohol¹⁾ lässt sich bereiten, indem man 1 Theil *m*-Nitrobenzaldehyd mit 4 Theilen Natronlauge auf dem Wasserbade unter Umschütteln erwärmt, bis eine braunrothe Lösung entstanden ist. Darnach wird die mit Wasser verdünnte Flüssigkeit mit Aether ausgeschüttelt, welcher nach dem Verdunsten ein braunes Oel — etwa das halbe Gewicht des angewandten Aldehydes — zurücklässt, während in der alkalischen, wässrigen Flüssigkeit *m*-Nitrobenzoesäure zurückbleibt. Der ölförmige *m*-Nitrobenzylalkohol wird in einer mit der Wasserluftpumpe verbundenen Retorte durch längeres Erhitzen auf 100° im Vacuum getrocknet und alsdann mit der berechneten Menge Phosphorpentachlorids in kleinen Antheilen, wobei jedesmal lebhaftere Reaction stattfindet, versetzt, schliesslich im Vacuum auf 100° erhitzt, bis alles Phosphoroxychlorid übergegangen ist. In der Retorte verbleibt *m*-Nitrobenzylchlorid, $(3) \text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$ (1), als ein bräunliches, bald erstarrendes Oel, welches unter einem Druck von 30—35 mm zwischen 173—183° siedet. Durch Umkrystallisiren aus heissem Petroleumäther erhält man das Chlorid in hellgelben, glatten, langen Nadeln, welche bei 45—47° schmelzen, und sich in Alkohol, Aether und Benzol leicht lösen. Auf die Haut gebracht verursachen sie schmerzhaftes Jucken und Brennen. Die Analyse ergab:

| | Berechnet | Gefunden |
|----|-----------|------------|
| Cl | 20.70 | 20.83 pCt. |

Zur Ueberführung in die

m-Nitrophenylelessigsäure, $(3) \text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ (1), wird das Chlorid zunächst in das Cyanid verwandelt, indem man es in der 8—9fachen Menge Alkohols gelöst mit $\frac{1}{3}$ Theil Cyankalium (in ebenso viel Wasser) etwa 2 Stunden am Rückflusskühler kocht. Das Reaktionsgemisch wird darnach auf dem Wasserbad von Wasser und Alkohol befreit, das verbleibende, unreine, ölige Cyanid 2 Stunden lang mit concentrirter Salzsäure gekocht und dann vom abgeschiedenen Harz durch Filtration (durch Glaswolle) getrennt. Die erkaltende

¹⁾ Vgl. Grimaux, Zeitschrift f. Chemie 1867, 562.

Lösung. setzt bräunliche Krystalle ab, welche nach dem Lösen in heissem Wasser in langen, dünnen, farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 117° anschliessen. Die folgenden Analysen bestätigten die erwartete Zusammensetzung:

| | Ber. für $C_8H_7NO_4$ | Gefunden |
|---|-----------------------|------------|
| C | 53.04 | 52.67 pCt. |
| H | 3.87 | 4.24 » |
| N | 7.74 | 8.17 » |

Das Silbersalz der *m*-Nitrophenylelessigsäure, $C_8H_6N O_4 Ag$, scheidet sich in farblosen, seidenglänzenden Krystallen aus, wenn man eine heisse, neutrale Lösung der Säure in Ammoniak mit heisser Silbernitratlösung vermischt; das Salz enthielt an

Silber 37.31; berechnet 37.50 pCt.

Durch Eintragen der Nitrosäure in ein heisses Gemisch von Zinn und Salzsäure, Entzinnen der Lösung mit Schwefelwasserstoff und völliges Eindampfen des Filtrates auf dem Wasserbade erhält man das Chlorhydrat der

m-Amidophenylelessigsäure, $(3) NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2CO_2H$ (1), in feinen, mehr oder weniger gefärbten Nadeln; man löst sie in wenig Wasser, setzt tropfenweis Natronlauge hinzu und filtrirt von den anfänglich sich ausscheidenden amorphen Flocken ab, giebt dann weiter Alkali hinzu, so lange sich beim Reiben mit einem Glasstab Kryställchen abscheiden; letztere löst man in heissem Wasser, kocht mit Thierkohle und erhält beim Erkalten der Lösung schwachgelb gefärbte, tafelförmige, bei $148-149^{\circ}$ schmelzende Kryställchen, deren Analyse ergab:

| | Gefunden | Ber. für $C_8H_9NO_2$ |
|---|----------|-----------------------|
| N | 9.32 | 9.27 pCt. |

Wir hielten es für angezeigt, in analoger Weise die Darstellung der *o*-Nitrophenylelessigsäure zu versuchen, welche voraussichtlich bequemer auf diesem als auf dem von Bedson eingeschlagenen Wege erreichbar war, vorausgesetzt, dass es uns möglich wurde, grössere Mengen *o*-Nitrobenzaldehyds zu beschaffen, bei dessen Bereitung nur unter gewissen Cautelen befriedigende Ausbeuten erzielt zu werden scheint. Wir gingen deshalb nicht vom reinen *o*-Nitrobenzaldehyd aus, sondern benutzten das jene Verbindung enthaltende, beim Abpressen des rohen *m*-Nitrobenzaldehyds ablaufende Oel.¹⁾ Selbiges wurde mit der 10 fachen Menge Natronlauge durchgeschüttelt und 24 Stunden stehen gelassen; nach Verlauf dieser Zeit hatten sich bräunliche Krystalle abgeschieden, welche über Glaswolle abfiltrirt und mit Wasser, zur Ent-

¹⁾ Friedländer und Henriques, diese Berichte XIV, 2801.

fernung etwa ausgeschiedenen, nitrobenzoësauren Alkalis, abgewaschen wurden; ihre Menge betrug circa 7 pCt. des Oels. Aus siedendem Wasser umkrystallisirt verwandeln sich die braunen Krystalle in lange, hellgelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 74° , stellen also *o*-Nitrobenzylalkohol dar ¹⁾.

Soll dieser Alkohol in analoger Weise, wie es zuvor bei der Metaverbindung angegeben, in das Chlorid verwandelt werden, so muss man beim Eintragen der kleinen Portionen Phosphorpentachlorid das Gefäss in kaltes Wasser einstellen, weil bei gewisser Temperatur unter Feuererscheinung Verkohlung eintritt; das Reaktionsgemisch, eine dunkle Flüssigkeit, lässt man am besten in flacher Schale an der Luft stehen, bis das Phosphoroxychlorid verdampft ist; es hinterbleibt dann eine Krystallmasse, welche aus warmem Petroleumäther in kalkspathähnlichen, schwachgelben, derben Krystallen vom Schmelzpunkt $48-49^{\circ}$ anschießt. Der Chlorgehalt der Verbindung ergab sich zu

| | Gefunden | Berechnet |
|----|----------|-------------|
| Cl | 20.67 | 20.70 pCt., |

es liegt also *o*-Nitrobenzylchlorid vor.

Die Ueberführung desselben in die entsprechende Säure geschah in analoger Weise, wie bei der *m*-Verbindung angegeben; die Ausbeute war gering, doch reichte sie zur Bestimmung des Schmelzpunkts der *o*-Säure aus. Derselbe lag bei $139.5-140^{\circ}$. (Bedson (?)) giebt 137 bis 138° an.) Die Säure bildete lange, farblose Nadeln.

Ueber die weitere Untersuchung der vorgenannten Substanzen und ihrer Derivate hoffen wir bald weiter berichten zu können.

388. Hans Schulze: Die »niederen Sulfide« des Phosphors.

(Eingegangen am 13. August.)

Isambert hat in neuester Zeit wiederholt Beobachtungen über die »Subsulfüre« des Phosphors veröffentlicht ²⁾ und mit Entschiedenheit die Ansicht vertreten, dass jene Körper nur Lösungen und von der Liste der Schwefelverbindungen des Phosphors zu streichen seien. Nichts deutet darauf hin, dass genannter Forscher von einer vor circa drei Jahren erschienenen Abhandlung ³⁾ über denselben Gegenstand

¹⁾ Jaffé, Zeitschr. f. physiol. Chemie, 2, 47; Friedländer und Henriques, loc. cit.

²⁾ Compt. rend. 96, p. 1499, 1628 u. 1771.

³⁾ Journ. f. pract. Chem. (N. F.) 22, S. 113.