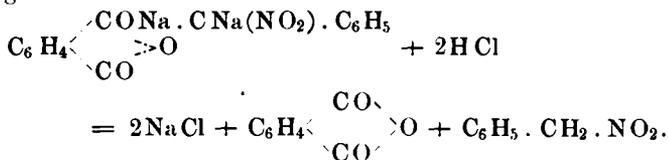


244. S. Gabriel und Max Koppe: Zur Kenntniss des Phenylnitromethans.

[Aus dem I. Berl. Univ.-Laborat. No. DCXXVI.]

(Eingegangen am 25. April.)

Wenn man die Natriumverbindung des Nitrobenzalphtalids (Phtalimidylnitrobenzyls) mit Säuren zersetzt, so entstehen, wie früher¹⁾ gezeigt wurde, Phtalsäureanhydrid und Phenylnitromethan gemäss der Gleichung:



Wir haben bei der Untersuchung des Phenylnitromethans gefunden, dass es analog den Nitroalkylen zerfällt, wenn man es mit rauchender Salzsäure 2 Stunden auf ca. 150° erhitzt; es resultirt Benzoësäure und Hydroxylamin, die Reaction ist also im Sinne folgender Gleichung verlaufen:



Uebergiesst man Phenylnitromethan mit alkoholischer Natronlösung, so entsteht ein weisser, krystallinischer Brei, welcher offenbar die Natriumverbindung des Nitrokörpers darstellt, die aber bis jetzt weder rein gewonnen, noch in fassbare Derivate übergeführt werden konnte. Dagegen gelangt man zu einem Abkömmling des Phenylnitromethans durch

Einwirkung von Brom auf die Natriumverbindung des Nitrobenzalphtalids. Zur Darstellung dieser Natriumverbindung empfiehlt es sich übrigens, Nitrobenzalphtalid mit einem kleinen Ueberschuss Natronlauge zu übergiessen und nun unter Zusatz von etwas Alkohol gelinde zu erwärmen, bis Lösung eingetreten ist; darnach fügt man zur Ausfällung des Natriumsalzes 2—3 Volumina Alkohol hinzu. In eine wässrige Lösung des Natriumsalzes wurde Bromwasser getropfelt, bis sich überschüssiges Brom durch seine Färbung kundgab; es war eine milchige Flüssigkeit entstanden, aus welcher sich mit Wasserdampf ein in den ersten Antheilen durch Brom gefärbtes Oel abtreiben liess; das Oel ward mit Aether extrahirt, durch Schütteln mit Sodalösung von anhaftendem Brom befreit und blieb

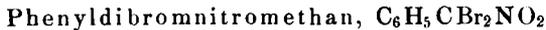
¹⁾ Diese Berichte XVIII, 1255.

nach Verdunsten des Aethers als nahezu farblose, stechend riechende Flüssigkeit zurück, welche bei der Analyse folgende Zahlen lieferte:

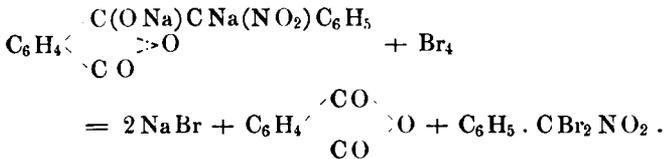
Ber. für C ₇ H ₅ Br ₂ N O ₂		Gefunden		
		I.	II.	III.
C	28.47	30.21	—	— pCt.
H	1.69	2.09	—	»
Br	54.24	—	51.16	»
N	4.75	—	—	5.10 »

Die Verbindung ist mithin dibromirtes Phenylnitromethan in nicht ganz reinem Zustande, sondern anscheinend mit etwas Phenylnitromethan verunreinigt, welch' letzteres, wie früher erwähnt, aus der wässrigen Lösung des Natriumsalzes des Nitrobenzalphtalids sich schon beim Erwärmen resp. durch Einwirkung von Kohlensäure (also bereits in Berührung mit der Luft) abscheidet.

Die Entstehungsweise des Bromkörpers, sowie die Beobachtung, dass er mit Zinn und Salzsäure behandelt Benzoësäure liefert, machen es wahrscheinlich, dass beide Bromatome in der Seitenkette stehen, dass also



vorliegt. Die Bildungsgleichung wäre alsdann folgende:



In der Erwartung, den der vorangehend beschriebenen Bromverbindung analogen Jodkörper zu erhalten, wurde das Verhalten vom

Natriumsalz des Nitrobenzalphtalids gegen Jod

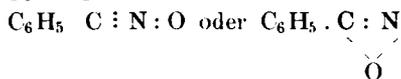
geprüft.

Fügt man eine Lösung von Jod in Jodkalium zur wässrigen Auflösung des obigen Natriumsalzes, so trübt sie sich und scheidet ein braunes, stechend riechendes Oel ab; letzteres wurde mit Aether aufgenommen, die dunkelgefärbte Lösung mit Natriumbisulfatlösung entfärbt, darnach mit etwas Natronlauge zur Entfernung der schwefligen Säure geschüttelt und in's Vacuum zum Verdunsten und Trocknen gestellt; es resultirten gelbliche Krystalle, welche durch wiederholtes Lösen in wenig heissem Alkohol schliesslich in nahezu farblosen, flachen Nadeln erhalten wurden. Selbige schmolzen bei 114°, erwiesen sich als halogenfrei und besitzen den Analysen zufolge die Formel



Ber. für C ₇ H ₅ NO		Gefunden	
		I.	II.
C	70.58	70.69	— pCt.
H	4.20	4.48	— „
N	11.70	—	11.53 „

Die Substanz ist also isomer mit Phenylecyanat. Da nun das Natriumsalz des Nitrobenzalphtalids sowohl durch Säuren wie durch Brom in Phtalsäure und Verbindungen mit 7 Kohlenstoffatomen (Phenylnitromethan resp. dessen Dibromsubstitut) gespalten wird, so liegt die Annahme nahe, dass auch die neue Verbindung nur 7 Kohlenstoffatome enthält und nicht etwa durch ein Multiplum obiger Formel ausgedrückt werden muss. Ist diese Annahme richtig, so wird die Verbindung, da ihr im Hinblick auf die Constitution des Ausgangsmaterials die Gruppierung C₆H₅ . C . N . zukommt, entweder



zu formuliren sein. Normales resp. Iso-Phenylecyanat haben bekanntlich die Formeln:



Von einer Verbindung, welcher eine der beiden vorgeschlagenen Formeln zukommt, hätte man erwarten sollen, dass sie mit Salzsäure unter Wasseraufnahme in Benzoësäure und Hydroxylamin zerfallen würde; allein es fand weder bei 150 noch bei 200^o Einwirkung statt.

Um die Molekulargrösse der Verbindung festzustellen, wurde im V. Meyer'schen Apparate die Dampfdichte bestimmt:

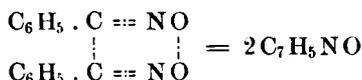
Ber. für C ₇ H ₅ NO		Gefunden	
D	4.12	4.42	4.21

Die erhaltenen Zahlen stimmen mit hinlänglicher Genauigkeit mit den für obige Formel berechneten überein, und letztere schien hiernach erwiesen.

Unsere Arbeit war bis zu diesem Punkte gediehen, da beschrieb im 2. Hefte dieses Jahrgangs der Berichte (S. 183) Richard Koreff eine Verbindung, welche nach den Angaben vollständig mit der unsrigen übereinstimmt und auch bei einer Darstellung unsererseits völlig identisch befunden wurde; ihre Dampfdichte führte ebenfalls zur Formel C₇H₅NO.

Berechnet		Gefunden	
D	4.12	4.25	4.42

Nun nimmt Koreff, da er die Verbindung aus Diphenylglyoxim durch Oxydation mit Kaliumferricyanid bereitet, die Constitutionsformel



an, indem er sich auf die Formel des β -Diphenylglyoxims, $C_6H_5C(:NOH) \cdot C(:NOH)C_6H_5$, stützt; letztere ist aber nicht sicher erwiesen, da aus Hydroxylamin und Benzil 2 verschiedene Diphenylglyoxime¹⁾ entstehen, so dass es ungewiss bleibt, welchem von beiden obige Constitution zukommt. Allein selbst vorausgesetzt, dass die angenommene Constitutionsformel des Diphenylglyoxims die richtige ist, so wäre es nicht ausgeschlossen, dass der bei der Oxydation entstehende Körper die Molekularformel $C_6H_5 \cdot C : N : O$ resp. $C_6H_5C : N$ besitzt.

Für eine endgültige Entscheidung der Frage, ob durch die einfache Formel C_7H_5NO oder ein Multiplum derselben als Molecularformel vorliegende Verbindung ausgedrückt ist, reicht das vorhandene Material jedoch nicht aus: die oben angeführten Dampfichten sind nämlich nicht beweisend, denn es hat sich ergeben, dass der fragliche Körper bei der Vergasung vollständig in Phenylecyanat übergeht.

¹⁾ H. Goldschmidt und V. Meyer, diese Berichte XVI, 1616; H. Goldschmidt, ebend. 2176.

Berichtigungen:

- Jahrg. XVII, No. 12, S. 1633, Z. 20 v. u. lies: »mit 200 g Wasser verdünnter«
statt »mit 200 g verdünnter«.
- Jahrg. XIX, No. 5, S. 496, Z. 15 v. u. lies: »homologen« statt »isomeren«.
- » » » 6, » 765, » 5 v. u. lies: »Ketoncarbonsäuren« statt »Ketoncarbonsäure«.
- » » » 6, » 766, » 9 v. u. lies: »Chinoxaline und Cinnoline« statt »Chinopaline und Cämoline«.
- » » » 6, » 766, » 7 v. u. lies: »Opiansäure« statt »Opionsäure«.

Nächste Sitzung: Montag, 10. Mai 1886, Abends 7¹/₂ Uhr, im
Grossen Hörsaal des Chemischen Universitäts-Laboratoriums,
Georgenstrasse 35.