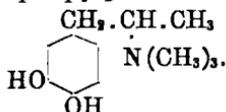


Die Verbindung schmilzt bei 187°, sie spaltet beim schnellen Erhitzen Trimethylamin ab, langsam erhitzt sublimiert sie. Sie ist ziemlich leicht löslich in Wasser.

[3.4-Dioxyphenyl-isopropyl]-trimethyl-ammoniumjodid,



1.5 g der Dimethoxyverbindung werden mit 4 ccm entfärbter Jodwasserstoffsäure einige Zeit gekocht, und die farblose Lösung im Vakuum verdampft. Der Rückstand, ein schwach gefärbter Sirup, löst sich in siedendem Alkohol und krystallisiert in derben weißen Prismen. Schmp. 190°. Die wäßrige Lösung des Salzes gibt mit Eisenchlorid die Brenzcatechin-Reaktion.

524. Friedrich Helm: Selbsterzersetzung des Phenyl-nitro-methans.

[Aus dem Chem. Laborat. der Landwirtsch. Akademie Bonn-Poppelsdorf.]
(Eingegangen am 31. Oktober 1910.)

In dem kürzlich erschienenen Heft 14 dieser Berichte S. 2767 findet sich eine Mitteilung von Dimroth über die Selbsterzersetzung des Phenyl-nitromethans. Ähnliche Beobachtungen machte ich bereits vor längerer Zeit. Während Dimroth beim Aufbewahren des Phenyl-nitromethans die Abscheidung von Dibenz-hydroxamsäure beobachtete, fand ich dieselbe Substanz und noch einige andere Körper bei mehreren heftigen Zersetzungen bei der Darstellung größerer Mengen Phenyl-nitromethans nach dem Verfahren von Wislicenus und Endres.

Diese Verfasser empfehlen¹⁾, das durch Wasserdampf-Destillation erhaltene Rohprodukt einer weiteren Reinigung nach Holleman durch Überführen in das Natriumsalz und dessen Zerlegen mit Mineralsäure zu unterwerfen und darauf im Vakuum zu destillieren. Diese zeitraubende und verlustbringende Reinigung über das Natriumsalz unterließ ich, da das Phenyl-nitromethan alsbald zu präparativen Zwecken dienen sollte. Ich destillierte also das erhaltene Rohprodukt direkt im luftverdünnten Raume.

¹⁾ Diese Berichte 35, 1760 [1902].

Bei dieser Arbeitsweise verlief von drei Darstellungen nur eine normal. Bei der zweiten Darstellung trat schon auf dem Wasserbade, unmittelbar nach dem Abdestillieren des Äthers, mit dem das Phenyl-nitromethan aus der angesäuerten Reaktionsmasse gesammelt war, eine Abspaltung von braunen Stickoxyden und von Wasser ein. Die Zersetzung steigerte sich dann schnell und verlief schließlich mit großer Heftigkeit unter reichlicher Entwicklung gas- und dampfförmiger Substanzen von unangenehem, an Benzaldehyd und Nitrile erinnerndem Geruch. Die zurückgebliebene Masse erstarrte vollständig zu Krystallen. Durch mehrmalige Krystallisation aus Alkohol (unter Zuhilfenahme von Blutkohle) wurden farblose Krystalle vom konstanten Schmp. 138—139° erhalten, denen der Analyse nach die Formel $C_{21}H_{17}ON$ zukommt.

0.1731 g Sbst.: 0.5345 g CO_2 , 0.0907 g H_2O . — 0.1805 g Sbst.: 7.5 ccm N (17°, 767 mm).

$C_{21}H_{17}ON$. Ber. C 84.28, H 5.68, N 4.68.

Gef. » 84.21, » 5.82, » 4.85.

Ein Körper dieser Zusammensetzung könnte aus Phenyl-nitromethan durch Abspaltung von Wasser und salpetriger Säure, wie es auch beobachtet wurde, entstanden sein:



Es ist wohl anzunehmen, daß die 21 Kohlenstoffatome sich auf drei $(C_6H_5 \cdot C)$ -Gruppen (Reste des Phenyl-nitromethans) verteilen, und daß Stickstoff und Sauerstoff noch untereinander gebunden sind, so daß der Körper ein Triphenyl-dihydro-isoxazol sein könnte. Mit dieser Vermutung stimmen auch seine Eigenschaften überein: Der Körper enthält keine Oximido- und keine Nitrosogruppe, sowie keine aliphatische Kohlenstoffdoppelbindung. Er löst sich in konzentrierter Schwefelsäure und wird durch wenig Wasser wieder ausgefällt, in rauchender Salzsäure löst er sich nicht, beim Kochen damit bleibt er unverändert; methylalkoholisches Kali löst ihn nicht und wirkt nicht auf ihn ein.

Noch ein anderer, leichter in Alkohol löslicher, farbloser Körper vom Schmp. um 105° war trotz mehrmaliger Krystallisation nicht zu konstantem Schmelzpunkt zu bringen. Vermutlich liegt ein Gemisch von mehreren, durch Krystallisation nicht trennbaren Substanzen vor. Wegen dieser Eigenschaft und wegen zu geringer Menge mußte von seiner Analyse und Untersuchung abgesehen werden.

Bei der dritten Darstellung endlich verlief die Wasserdampfdestillation normal.

Das Phenyl-nitromethan wurde als schwach gelbes Öl erhalten; gegen Ende ging langsam ein gelbes, (teilweise schon im Kühler) zu langen, gelben Nadeln erstarrendes Öl über (zu wenig zur Untersuchung)

Der Rückstand im Wasserdampfkolben erstarrte bald krystallinisch. Durch Waschen mit Äther wurden die Krystalle rein weiß. Sie gingen schwer in den Äther, und beim Einengen der Lösung trat bereits auf dem Wasserbad Krystallisation ein. Die Krystalle schmolzen bei 159° unter Zersetzung¹⁾. Beim Umkrystallisieren aus Alkohol änderte sich der Schmelzpunkt nicht. Die Substanz, die großartig ausgebildete Krystalle von schönem Lichtbrechungsvermögen bildet, ist nach ihren Eigenschaften und nach einem direkten Vergleich mit synthetischen Material Dibenz-hydroxamsäure.

0.1886 g Sbst.: 0.4822 g CO₂, 0.0801 g H₂O. — 0.1818 g Sbst.: 9.6 ccm N (20°, 751.5 mm).

C₁₄H₁₁O₃N. Ber. C 69.71, H 4.56, N 5.81.
Gef. » 69.73, » 4.77, » 5.95.

Aus den alkoholischen Mutterlauge n ließ sich noch sehr wenig eines in kleinen farblosen Nadelchen krystallisierenden Körpers vom Schmp. 208—209° isolieren.

Das mit Wasserdampf übertriebene Phenyl-nitromethan (über 300 g) wurde nach dem Trocknen in drei Portionen im Vakuum destilliert. Die aus den beiden ersten Portionen erhaltenen 226 g waren anfangs gelb, färbten sich aber nach eintägigem Stehen am Licht dunkelbraun; die aus der dritten Portion erhaltenen 88 g wurden im Dunkeln aufbewahrt und zeigten in der gleichen Zeit fast keine Dunklerfärbung.

Von obigen dunkelbraun gewordenen 226 g wurden etwa zwei Drittel einer nochmaligen Destillation im Vakuum unterzogen. Diese verlief anfänglich glatt, etwa ein Viertel war normal und wieder von hellgelber Farbe überdestilliert, als sich im Kolben eine Entwicklung brauner Gase bemerkbar machte und auch aus dem schon übergegangenem Teil sich Gasblasen zu entwickeln begannen (unter Dunklerwerden der gelben Farbe). Die Destillation wurde unterbrochen, aber nach wenigen Augenblicken begann der im Fraktionierkolben verbliebene Rest sich lebhaft zu zersetzen, wobei fast der gesamte Inhalt des Kolbens übergeschleudert wurde. Wieder wurde starke Gas- und Dampfentwicklung von demselben unangenehmen Geruch²⁾ wie bei der früheren Zersetzung beobachtet. Im Kolben war ein kleiner amorpher Rückstand geblieben.

¹⁾ Bei 156° Sintern und Gelbfärbung, bei 159° Schmelzen unter Bräunung und Gasentwicklung.

²⁾ Die entweichenden Gase riefen eine mehrere Tage anhaltende Benommenheit des Kopfes hervor.

Aus der übergeschleuderten dunkelbraunen Flüssigkeit, deren Geruch an Benzaldehyd und Phenyl-nitromethan erinnerte, kamen nach längerem Stehen ca. 9 g Dibenz-hydroxämsäure.

Die Zersetzung dürfte wohl, wenigstens im ersten Fall, auf einen Gehalt des Phenyl-nitromethans an Benznitrolsäure zurückzuführen sein. Beim Verseifen des Phenyl-isonitro-acetonitril-natriums durch Kochen mit Alkalilauge spaltet sich ein kleiner Teil des entstandenen Phenyl-nitromethan-alkalis in Nitrit und Stilben¹⁾. Beim Ansäuern dieser nitrihaltigen Phenyl-nitromethan-Lösung ist also Gelegenheit zur Bildung von Benznitrolsäure gegeben. Diese äußerst zersetzliche Substanz gibt bei ihrem Zerfall neue Mengen Stickstofftrioxyd²⁾, die weiteres Phenyl-nitromethan in Benznitrolsäure umwandeln werden.

526. W. Marckwald: Zur Kenntnis des Mesothoriums.

[Aus dem Physikalisch-chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 28. November 1910.)

Im Jahre 1907 hat O. Hahn³⁾ zunächst indirekt nachgewiesen, daß sich das Thorium im radioaktiven Atomzerfall in ein Metabolon umwandelt, dessen Halbwertsperiode etwa 5 $\frac{1}{2}$ Jahre beträgt, und das bei der technischen Gewinnung des Thoriums aus den Erzen im Fabrikationsprozeß von diesem getrennt wird. Er nannte es Mesothorium. Später hat Hahn diesen Stoff in den Fabrikationsrückständen aufgefunden. Er zeigte⁴⁾, daß das Mesothorium nicht direkt in Radiothorium umgewandelt wird, sondern daß ein kurzlebige Zwischenprodukt, Mesothorium II (Halbwertsperiode 6.2 Stunden) entsteht. Neuerdings ist es Hahn⁵⁾ gelungen, diesen Stoff soweit zu konzentrieren, daß seine Wirkung diejenige reiner Radiumsalze, auf gleiches Gewicht bezogen, um das mehrfache übertrifft. Über die chemischen Eigenschaften des Mesothorium I und die Art seiner Auffindung und Gewinnung hat der Autor keinerlei Mitteilungen gemacht.

Vor kurzem wurde mir nun von einer chemischen Fabrik ein »Radiumpräparat« zur Untersuchung übergeben, dessen Radiumgehalt ich ermitteln sollte. Es bestand im wesentlichen aus Bariumchlorid.

¹⁾ Wislicenus und Endres, diese Berichte **36**, 1194 [1903].

²⁾ Wieland und Semper, diese Berichte **39**, 2522 [1906].

³⁾ Diese Berichte **40**, 1462, 3304 [1907].

⁴⁾ Ztschr. f. physikal. Chem. **9**, 246 [1908].

⁵⁾ Vortrag in der Sitzung der Deutsch. Chem. Ges. vom 11. Juli d. J.