

Sobald man aber, wie bei der Aufstellung der Tiemann'schen Formeln geschehen, der CO-Gruppe des Camphers (also auch der COH-Gruppe der Borneole und der CCl-Gruppe der Bornylchloride) eine intermediäre Stellung giebt zwischen den für das Pinen und das Camphen charakteristischen doppelten Bindungen, so stösst man alsbald auf Schwierigkeiten. Zwar ist gezeigt worden, dass bei chemischen Umsetzungen, welche sich in sauren Medien abspielen, die Terpene manchmal molekulare Umlagerung erleiden¹⁾; aber die in dieser Abhandlung beschriebenen Reactionen verlaufen meistens so einfach und quantitativ, dass Atomverschiebungen als sehr unwahrscheinlich betrachtet werden müssen.

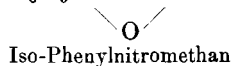
120. A. Hantzsch und Otto W. Schultze: Ueber Isomerie beim Phenylnitromethan.

(Eingegangen am 3. März.)

Aus Gründen, welche erst in einer späteren Abhandlung entwickelt werden sollen, haben wir eine Untersuchung der Nitrokohlenwasserstoffe von verschiedenen neuen Gesichtspunkten aus begonnen. Hierbei sind wir unter anderem auf eine sehr merkwürdige Thatsache gestossen. Das Phenylnitromethan existirt in zwei Isomeren, deren eines natürlich den längst bekannten echten Nitrokörper von der Formel (1) darstellt, während das neue Isomere als eine hydroxylhaltige labile Nebenform $C_6H_5(CH.NO).OH$ angesehen werden muss, welche wir vorläufig durch die Constitutionsformel (2) wiedergeben möchten.



Aechtes Phenylnitromethan



Die Entstehung dieses neuen Isomeren ist so überaus einfach, dass man sich nur darüber wundern muss, wie es bisher überhaupt hat übersehen werden können.

Zur Darstellung des Phenylnitromethans giebt es eine ganze Reihe von Vorschriften²⁾, die sich aber meistens nicht durch glatten Verlauf der Reaction auszeichnen. Ohne nach unseren vorläufigen Versuchen ein Urtheil darüber abgeben zu wollen, welche für die Darstellung

¹⁾ Und ist, zum Beispiele, ein theilweiser Uebergang von Isobornylchlorid in das stereo-isomere Bornylchlorid durch längeres Erwärmen mit salzsäurehaltigem Alkohol vorläufig nicht ausgeschlossen.

²⁾ Gabriel, diese Berichte 18, 1254; Cohn, ebenda 24, 3867; Holleman, Rec. trav. chim 13, 403; 14, 121; Kono walow, diese Berichte 28, 1861.

grösserer Quantitäten den Vorzug verdient, sei nur bemerkt, dass sich das gewöhnliche Phenylnitromethan in kleinem Maassstabe wohl am leichtesten und in sehr guter Ausbeute gewinnen lässt, wenn man Silbernitrit nicht, wie von Holleman¹⁾ zuerst angegeben, mit Benzylchlorid, sondern mit Benzyljodid reagiren lässt. Bisher ist es nicht gelungen, Phenylnitromethan mittelst Benzyljodid darzustellen; denn Renesse²⁾ und Brunner³⁾, die diesen Versuch zuerst anstellten, haben dabei erwärmt und infolgedessen unter Stickoxydentwicklung Benzaldehyd erhalten; desgleichen auch Holleman, der diesen Versuch wiederholte.

Zum richtigen Verlauf der Reaction ist es nothwendig, das Silbernitrit in die auf 0° abgekühlte ätherische Lösung des Benzyljodids einzutragen und das Gemisch etwa 24 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen zu lassen. Auch die Isolirung durch das Natriumsalz und die Reinigung des letzteren wurde nach der Angabe Holleman's⁴⁾ ausgeführt. Die Ausbeute ist jedenfalls unvergleichlich viel besser, als bei Anwendung von Benzylchlorid und beträgt rund 30 pCt. der Theorie.

Aus dem Natriumsalz hat man das freie Phenylnitromethan bisher fast immer durch Kohlensäure oder verdünnte Essigsäure abgeschieden und zwar um es frei von Benzoësäure und anderen Verunreinigungen zu erhalten. Hierbei sowohl, als auch beim Erwärmen entsteht allerdings stets das bisher einzig bekannte Phenylnitromethan in Form eines gelblichen Oeles von schwach aromatischem Geruch. Auch Gabriel erhielt das Phenylnitromethan wohl deshalb in der öligen Form, weil er die angesäuerte Lösung des Natriumsalzes mit Wasserdämpfen destillirte. Jedenfalls scheint man aus dem eben erwähnten Grunde das Natriumsalz nie mit überschüssiger Mineralsäure gefällt zu haben. Bei diesem einfachen Versuche entsteht nun, wenn man die nicht zu verdünnte Säure, sogar ohne grössere Vorsicht, und nur unter Vermeidung allzustarker Erwärmung hinzufügt, sofort eine weisse krystallinische Fällung, welche die neue Form darstellt.

Phenyl-Isonitromethan, $C_6H_5CH-N.OH$



Das direct gefällte Product löst sich leicht in Aether und Alkohol, etwas schwerer in Benzol, fast gar nicht in Petroläther. Aus der kalt bereiteten, absolut ätherischen Lösung wird es durch Petroläther in Form weisser Kryställchen ausgefällt, die bei 74—76° schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_7H_7NO_2$.

Procente: C 61.31, H 5.84, N 10.27.

Gef. » » 61.03, » 5.79, » 10.54, 10.55.

¹⁾ Rec. trav. chim. 13, 405.

²⁾ Diese Berichte 9, 1454.

³⁾ Diese Berichte 9, 1744.

⁴⁾ Rec. trav. chim. 13, 405.

Das Molekulargewicht wurde zunächst nach der Gefrierpunktmethode in Benzollösung bestimmt; hierbei wurden Zahlen gefunden, die zwar unzweideutig auf ein einfaches Molekül schliessen lassen, die jedoch nicht unerheblich zu hoch ausfielen, wie dies übrigens auch bei anderen hydroxylhaltigen Verbindungen aufgefunden worden ist. In einer späteren ausführlichen Publication soll darauf eingehender zurückgekommen werden.

Das neue Isomere ist nicht allein stärker sauer als das gewöhnliche Phenylnitromethan, sondern es scheint auch allein direct Salze zu geben. Denn während der echte, ölige Nitrokörper sich in Alkalicarbonaten nur schwierig und langsam auflöst, wird die Isoverbindung schon von kalter Soda leicht, allerdings ohne Kohlensäureentwicklung, also unter Bildung von Bicarbonat aufgenommen. Das Isonitromethan unterscheidet sich ferner von dem gewöhnlichen Phenylnitromethan dadurch, dass es mit Eisenchlorid in alkoholischer Lösung eine intensiv rothbraune Färbung giebt, während der echte Nitrokörper dabei intact bleibt.

Das neue Isomere ist wie zu erwarten die labile, das alte die stabile Form. Lässt man das durch Salzsäure gefällte krystallinische Product einige Zeit unter der Säure stehen, so geht es in den öligen Körper über. Beim Erwärmen geht die Umwandlung, selbst in ätherischer Lösung, schnell vor sich; schon nach kurzem Kochen derselben wird durch Petroläther nicht mehr der krystallisirte, sondern der ölige Nitrokörper abgeschieden. Ebenso giebt die alkoholische Lösung schon nach dem Aufsieden die Eisenchloridreaction nicht mehr, enthält also dann nur noch den echten Nitrokörper. In Benzollösung geht selbst in der Kälte und im Verlauf von etwa einer Stunde die Isomerisation vor sich, was bei der Molekulargewichtsbestimmung beobachtet wurde und später mitgetheilt werden soll.

Das Verdienst, eine Isomerisation bei einem primären Nitrokörper zuerst, wenn auch nur indirect, nachgewiesen zu haben, gebührt übrigens Holleman. Nach ihm behält die Lösung des *m*-Nitrophenylnitromethannatriums auf Zusatz der berechneten Menge Salzsäure anfangs ihre gelbe Farbe bei und zeigt eine grössere Leitfähigkeit als Chlornatrium, während allmählich und gleichzeitig mit dem Verschwinden der Farbe auch die Leitfähigkeit bis auf die des Kochsalzes sinkt ¹⁾ — es ist also eine stärkere Säure, d. i. nicht der gewöhnliche Nitrokörper in Lösung gewesen.

Durch diese, sowie durch die hier mitgetheilten Beobachtungen wird es unseres Erachtens höchst wahrscheinlich, dass entsprechend dem von uns und auch von J. U. Nef vertretenen Standpunkt in den Alkalisalzen der Nitroparaffine das Metall nicht gemäss der üblichen

¹⁾ Rec. trav. chim. 14, 129.

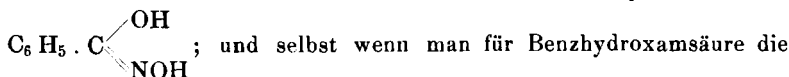
Formel an Kohlenstoff, sondern vielmehr an Sauerstoff gebunden ist — eine Thatsache, die sich höchst wahrscheinlich allgemein bestätigen dürfte. Schon das Verhalten des Nitromethans und Nitroäthans gegen Alkalien weist bei genauer Beobachtung darauf hin, dass der Nitrokörper nicht als solcher, sondern unter gleichzeitiger Atomverschiebung in Lösung geht. Denn auch diese Nitrokörper lösen sich selbst in überschüssigen Alkalien bekanntlich nur sehr langsam auf, während alle hydroxylhaltigen Flüssigkeiten, auch wenn sie sehr schwach sauer sind, doch beim Schütteln mit Alkali fast momentan gelöst werden.

Endlich noch ein Wort über die muthmaassliche Structur dieser »Iso-Nitrokörper«.

Die Salze der Nitrokörper sollen sich nach Nef von der Formel (1) ableiten; von Holleman wird neben dieser auch noch die Formel (2) discutirt.



Diese letztere fällt schon deshalb sicher ausser Betracht, weil sie die einer Hydroxamsäure darstellt. Das von uns dargestellte Phenylisonitromethan ist aber nicht identisch mit Benzhydroxamsäure,



tautomere Nebenform $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{NHOH}$ annähme, müsste der Isonitrokörper wenigstens in Benzhydroxamsäure oder deren Derivate direct überführbar sein, was eben nicht der Fall ist.

Die Formel (1) lässt sich vorläufig nicht direct widerlegen, allein unseres Erachtens ist die Existenz der in ihr anzunehmenden Atom-

gruppierung $\text{C}:\overset{\cdot}{\text{N}}:\text{O}$ deshalb sehr unwahrscheinlich, weil Doppelbindungen thatsächlich doch »Lücken« oder reactionsfähige Stellen im Molekül bedeuten, und weil danach die Gruppierung $\text{C} \cdot \text{NOH} \cdot \overset{\cdot}{\text{O}}$ bei dem überall hervortretenden Bindungsbestreben zwischen Kohlenstoff und Sauerstoff sich doch wohl in die stabilere Lage mit dreiwertigem Stickstoff:



umlagern dürfte.

Dadurch gelangt man aber zu derselben Formel, welche wir bereits an die Spitze unserer Abhandlung gestellt haben, und die wir deshalb vorläufig für die beste halten, weil sie sowohl dem Verhalten des neuen Isomeren als auch den Affinitätsverhältnissen der das Molekül bildenden Atome am meisten entspricht.

Weiteres uns vorbehaltend, begnügen wir uns, jetzt nur noch mit dem Hinweis darauf, dass die hier entdeckte Isomerie der von W. Wislicenus beim Formylphenylessigester¹⁾ und der von Claisen²⁾ bei den Triketonen aufgefundenen in vieler Hinsicht ausserordentlich ähnlich ist. Die Untersuchung dieser merkwürdigen Isomerie wird nach allen Richtungen hin fortgesetzt.

121. Chr. A. Knueppel: Ueber eine Verbesserung des Skraup-schen Verfahrens zur Darstellung von Chinolin und Chinolinderivaten.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Rostock.]

(Eingegangen am 9. März; mitgeteilt von A. Michaelis.)

Zur Darstellung von Chinolin und Chinolinderivaten wird jetzt fast ausschliesslich die schöne Synthese von Skraup angewandt. Dieselbe beruht bekanntlich darauf, dass eine aromatische Amidoverbindung, mit Glycerin, einer aromatischen Nitroverbindung (meist Nitrobenzol) und Schwefelsäure erhitzt wird, wobei der Chinolinring aus der aromatischen Amidoverbindung und dem Glycerin unter Austritt von Wasser und Wasserstoff entsteht, welch' letzterer durch die Nitroverbindung oxydirt wird, die ihrerseits ebenfalls zur Bildung des Chinolins beiträgt.

Diese Methode giebt bei Chinolin selbst eine sehr gute Ausbeute, während bei den Chinolinderivaten, besonders den Nitrochinolinen, eine starke Harzbildung stattfindet, so dass die Ausbeute oft nur eine geringe ist. Von der Ansicht ausgehend, dass diese Harzbildung wesentlich von der Nitroverbindung herrührt, habe ich versucht, statt derselben ein anorganisches Oxydationsmittel anzuwenden und in der Arsensäure (bezw. Metaarsensäure oder Arsenpentoxyd) ein solches gefunden, das in den meisten Fällen eine sehr gute Ausbeute liefert.

Bei der Darstellung des *o*-Toluchinolins erhält man nach Skraup³⁾ eine Ausbeute von 47 pCt., bei der Darstellung des Naphtochinolins noch erheblich weniger, indem Skraup hierbei bemerkt: »Nachdem auch bei Darstellung der Tolochinoline geringere Ausbeuten erzielt wurden, als bei der von Chinolin, scheint es, dass allgemein mit steigendem Molekulargewicht der Procentsatz sich erniedrigt.« Nach meinem Verfahren erhält man in diesen Fällen eine, wenn auch nicht

¹⁾ Diese Berichte **20**, 2933; **28**, 767.

²⁾ Ann. d. Chem. **27**, 184.

³⁾ Wien. akad. Ber. 1883(2), 1089.