XLVII. Ueber das Nitrobenzil.

Von

N. Zinin.

(Aus d. Bullet. de l'academie imp. de St. Pétersbourg.)

Wenn man auf einen Gewichtstheil Desoxybenzoin acht Gewichtstheile Salpetersäure von ungefähr 1,2 spec. Gew. einwirken lässt, so schmilzt dasselbe bei schwachem Erwärmen zu einer ölartigen Flüssigkeit, welche beim Kochen bald zu Boden sinkt, es entwickeln sich viel rothe Dämpfe, und wenn das Kochen lange fortgesetzt wird, bis ungefähr die Hälfte verdampft ist, so löst sich alles auf. Giesst man nun den Rückstand in sein 20faches Volumen Wasser, kocht ihn damit und giesst die Auflösung vom Bodensatze ab, so bleibt ein gelber schmelzbarer aber in der kochenden Auflösung unlöslicher Körper zurück. Wir wissen, dass die Auflösung eine der Nitrobenzoësäuren enthält; von dem gelben Körper erhielt ich jederzeit fast zwei Theile aus drei Theilen Desoxybenzoin. Zugleich mit ihm und der Nitrobenzoësäure bildet sich gewöhnlich etwas Benzil.

Denselben gelben Körper erhält man durch Einwirkung von Salpetersäure von 1,5 spec. Gew. auf Benzoin. Am vortheilhaftesten ist es, 1 Theil Benzoin auf 3 Theile Säure zu nehmen und nicht mehr als 10 Grm. Benzoin auf einmal in Arbeit zu nehmen. Wenn man das Benzoin in die auf 0° C. erkältete Säure einträgt, so schmilzt es sogleich und löst sich beim Umschütteln ohne Entwicklung rother Dämpfe zu einer braungelben Flüssigkeit auf; bald aber fängt diese an sich zu erwärmen und rothe Dämpfe auszustossen, worauf eine heftige Reaction eintritt, begleitet von heftiger Erwärmung, Kochen und Entwicklung einer grossen Menge rother Dämpfe. Bis zu dieser Reaction darf man es nicht kommen lassen, sondern die Flüssigkeit, sobald das Benzoin sich aufgelöst hat, schon nach wenigen

Secunden in kaltes Wasser giessen, welches man umschüttelt. Man erhält nun auf dem Boden des Gefässes eine dicke ölartige Flüssigkeit, welche nach dem Auswaschen zuerst mit kaltem und dann mit heissem Wasser, in der Kälte und sogar bei einer Temperatur von ungefähr 10° C., ziemlich hart und fast farblos ist, und sich leicht in der gleichen Gewichtsmenge Aether auflöst. 4 Theile Benzoin geben ungefähr 6 Theile des ölartigen Körpers. Aus der ätherischen Lösung setzt sich bald eine grosse Menge eines schwefelgelben Körpers in Form von Körnern ab, welche aus Blättchen oder flachen Nadeln bestehen. Einmal ausgeschieden löst sich der Körper nicht mehr, sogar in einer viel grösseren Menge kochenden Aethers, er ist jedoch immer in Aether noch leichter löslich als in Weingeist. In 72 prctg. Weingeist schmilzt er nicht beim Kochen und aus der Lösung darin krystallisirt er beim Erkalten in sehr kleinen flachen Nadeln oder Blättchen, wobei die Flüssigkeit, selbst wenn sie nur wenig aufgelöst enthält, ganz gesteht; in Wasser ist er unlöslich. Man erhält von dem gelben Körper gewöhnlich etwas mehr als die Hälfte des angewandten Benzoins; neben ihm bildet sich noch ein anderer, ölartiger Nitrokörper, welcher in der ätherischen oder alkoholischen Lösung zurückbleibt. Um den gelben Körper vollständiger aus der ätherischen Lösung auszuschcheiden, ist es gut, dieser Lösung ihr gleiches Volum 85 bis 90 prctg. Alkohol zuzusetzen. Umkrystallisiren kann man ihn entweder aus Alkohol oder auch aus starker Salpetersäure, in welcher er sich beim Kochen ohne Veränderung auflöst; Aether anzuwenden ist deshalb nicht vortheilhaft, weil in ihm selbst in der Kälte noch viel gelöst bleibt. Auch in starker, kochender Essigsäure löst sich der gelbe Körper, aber nicht so leicht als in Salpetersäure. Der durch wiederholtes Umkrystallisiren zuerst aus Aether und Alkohol, dann aus Salpetersäure und endlich aus reinem Alkohol gereinigte Körper schmilzt in dünnen Schichten bei 110° C.; bei stärkerem Erhitzen destillirt er zwar grösstentheils über, aber nicht ganz ohne Zersetzung, und er kann daher durch Destillation nicht gereinigt werden. Ein Theil des reinen Körpers erfordert zu seiner Auflösung 30 Theile kochenden

Alkohols von 85 p.C. und 27 Theile von 92 p.C. Aus letzterer Lösung scheidet sich beim Erkalten 85 p.C. des gelösten Körpers aus. — Der Körper enthält Stickstoff und ist ein Nitrokörper; seine Analysen haben folgende Resultate gegeben:

0,407 gaben 0,981 Kohlensäure und 0,138 Wasser, folglich 65,67 p.C. Kohlenstoff und 3,76 p.C. Wasserstoff.

0,430 gaben 1,040 Kohlensäure und 0,145 Wasser, folglich 65,96 p.C. Kohlenstoff und 3,74 p.C. Wasserstoff.

0,485 Grm. gaben beim Verbrennen nach der Methode von Dumas 25 C.C. Stickstoff bei $+20^{\circ}$ C. und 0,748 M. B. St., folglich 5,79 p.C. Stickstoff.

0,531 Grm. gaben nach demselben Verfahren 27 C.C. Stickstoff bei $+23^{\circ}$ C. und 0,748 M. B. St., folglich 5,63 p.C. Stickstoff. -

Diese Resultate entsprechen der Formel $C_{14}H_9NO_4$.

	Berechnet.	Gefunden.	
C_{14}	65,88	65,67	65,96
H_9	3,53	3,76	3,74
N	5,49	5,79	5,63
O_4	25,10	—	—

Der Körper ist also seiner Zusammensetzung nach Nitrobenzil, ich bemerke aber, dass ich durch die Einwirkung von Salpetersäure von 1,51 spec. Gew. auf Benzil nicht diesen Körper, sondern einen anderen erhalten habe, welchen ich später beschreiben werde.

Beachtung verdient das Zerfallen des Nitrobenzils bei der Einwirkung von Aetzkali in alkoholischer Lösung. Wenn man einer gesättigten heissen Lösung des Körpers in 85 bis 90 p.C. Alkohol eine alkoholische Aetzkalilösung zusetzt, so fängt das Gemisch an zu kochen, nimmt eine blau- oder schmutzig-grüne Farbe an, welche bald verschwindet und in eine braungelbe übergeht, und die Flüssigkeit trübt sich durch Ausscheidung sehr feiner, nadelförmiger Krystalle. Wenn man mit dem Zusetzen der Kalilösung aufhört, sobald eine bleibende, schwache alkalische Reaction eingetreten ist, und nun erkalten lässt, so wird die über den Krystallen stehende Flüssigkeit nur

schwach gefärbt erscheinen, der mit starkem Alkohol ausgewaschene Niederschlag aber ganz farblos sein.

10 Grm. des gelben Körpers in 400 Grm. 90 prctg. Alkohols durch Kochen gelöst und bis zur anfangenden Krystallisation erkaltet bedurften bis zum Eintreten einer schwachen aber nicht mehr verschwindenden alkalischen Reaction 90 C.C. Kalilösung, welche 4,5 Grm. KO, HO enthielt, und daraus wurden 6,4 bis 6,6 Grm. der feinen nadelförmigen Krystalle erhalten. Diese Krystalle sind ein Kalisalz, welches sich leicht in kochendem Wasser löst (1 Theil in $2\frac{1}{2}$ Theil); — beim Erkalten erfüllt sich diese Lösung mit seidenglänzenden, nadelförmigen Krystallen, beim Kochen aber, besonders wenn sie alkalisch ist, bräunt sie sich leicht an der Luft*). In starkem Alkohol ist das Salz ganz unlöslich und aus seiner wässrigen Lösung wird es durch Alkohol gefällt; aus der heissen Lösung in schwachem Weingeiste krystallisirt es beim Erkalten in mit unbewaffnetem Auge erkennbaren Nadeln. Es enthält kein Krystallwasser. Durch Zusatz von Säuren wird aus dem Salze die Säure in gelatinösen Flocken ausgeschieden, welche in Aether, Alkohol und sowohl kaltem als kochendem Wasser gänzlich unlöslich sind; beim Kochen mit Wasser fällt der gelatinöse Niederschlag gleichsam zusammen und setzt sich nun leichter zu Boden. In den wässrigen Lösungen der Alkalien löst sich die Säure leicht auf. Das Ammoniaksalz ist dem Kalisalze ähnlich, aber es krystallisirt besser aus der wässrigen Lösung, man erhält es immer gelblich gefärbt, und es ist in Alkohol ziemlich leicht löslich. Beim Vermischen einer verdünnten heissen Lösung des Kalisalzes mit einer heissen Lösung von Chlorbaryum in stöchiometrischen Verhältnissen oder mit einem kleinen Ueberschusse des letzteren, trübt sich die Flüssigkeit bald durch das sich als krystallinischer Niederschlag ausscheidende Baryumsalz. — Das Silbersalz, welches in Wasser unlöslich ist, scheidet sich beim Vermischen der Lösung des Kalisalzes mit einer Silberlösung als pulverförmiger Niederschlag aus; in Alkohol ist es sehr leicht löslich. Bei der trocknen De-

*) In starker Kalilösung ist das Salz fast unlöslich.

stillation giebt das Kalisalz ein Destillat, welches Anilin enthält und beim Erhitzen bis zur Verkohlung blähet es sich sehr stark auf, so dass man zum Verbrennen des Salzes verhältnissmässig grosse Tiegel anwenden muss; die sehr poröse kohlige Masse brennt sich leicht weiss. Das Baryumsalz brennt wie Zunder und verpufft nur wenig. Das Silbersalz fängt beim Erhitzen an der Luft mit einer leichten Verpuffung an zu glimmen, entwickelt viel gelbbraune Dämpfe, welche nach Azobenzid und Anilin riechen und sich an kalten Körpern als Flocken verdichten, und es bleibt mit dem Silber viel Kohle zurück, welche jedoch leicht wegbrennt.

0,355 Grm. vollkommen reinen bei 120° C. getrockneten Kalisalzes gaben beim Verbrennen, Befeuchten des Rückstandes mit Schwefelsäure und Glühen 0,177 Grm. Kaliumsalz der Schwefelsäure, also 22,35 p.C. Kalium.

0,604 Grm. desselben Salzes gaben 1,002 Kohlensäure und 0,132 Wasser, folglich 45,24 p.C. Kohlenstoff und 2,42 p.C. Wasserstoff.

0,507 Grm. des Salzes gaben nach der Methode von Dumas 35 C.C. Stickstoff bei 20° C. und 0,7545 M. B. St., folglich 7,86 p.C. Stickstoff.

Diese Resultate entsprechen der Formel: $C_7H_4NKO_2$.

	Berechnet.	Gefunden.
C ₇	45,08	45,24
H ₄	2,31	2,42
N	8,09	7,86
K	22,54	22,35
O ₂	—	—

Das Baryumsalz erhielt ich immer von schwach gelblicher Farbe. Aus der Lösung des reinen Kalisalzes, welche durch einen Tropfen Ammoniak kaum alkalisch gemacht war, niedergeschlagen, gut ausgewaschen und bei 120° C. getrocknet gab es folgende Resultate:

0,344 Grm. gaben 0,166 Baryumsalz der Kohlensäure, folglich 33,55 p.C. Baryum.

0,378 Grm. von einer anderen Bereitung hinterliessen nach der Verbrennung 0,182 Baryumsalz der Kohlensäure, folglich 33,49 p.C. Baryum.

0,690 Grm. gaben 0,971 Kohlensäure und 0,135 Wasser, folglich 38,37 p.C. Kohlenstoff und 2,17 p.C. Wasserstoff.

0,821 Grm. gaben nach der Methode von Dumas 52 C.C. Stickstoff bei $+20^{\circ}$ C. und 0,756 M. B. St., folglich 7,20 p.C. Stickstoff.

Diese Resultate entsprechen der Formel: $C_7H_4NBaO_2$.

	Berechnet.	Gefunden.
C ₇	38,51	38,37
H ₄	1,97	2,17
N	6,91	7,20
Ba	33,82	33,55—33,49
O ₂	—	—

Das Baryumsalz bildet sich auch bei der Einwirkung von Barytwasser auf eine weingeistige Lösung von Nitrobenzil, allein wegen der ungünstigen Löslichkeitsverhältnisse der in dieser Reaction theilnehmenden Körper kann auf sie keine bequeme und vortheilhafte Darstellungsmethode basirt werden.

Das Silbersalz bietet sowohl wegen seiner eigenen als auch wegen der Eigenschaften der Säure keine hinreichende Garantie der Reinheit dar; ich habe aber doch bei zwei Portionen von verschiedener Bereitung, welche aus möglichst neutralen Lösungen erhalten waren, den Silbergehalt bestimmt und zufriedenstellende Resultate erhalten:

0,317 Grm. Silbersalz gaben bei der Verbrennung 0,139 Grm. oder 44,16 p.C. Silber.

0,412 Grm. gaben 0,181 Grm. oder 43,93 p.C. Silber.

Die Formel $C_7H_4NAgO_2$ verlangt 44,62 p.C. Silber.

Die aus einer erwärmten verdünnten Lösung des Kaliumsalzes durch verdünnte Salpetersäure gefällte, mit kaltem Wasser gut ausgewaschene und zuerst unter der Luftpumpe über Schwefelsäure, dann aber bei 120° C. getrocknete Säure hatte das Ansehen einer zusammengebackenen, gelblichen Masse, welche ein fast farbloses Pulver gab; in trockenem Zustande verändert sie sich beim Aufbewahren nicht. Die frischgefällte Säure nimmt nach dem Trocknen ein viel kleineres Volumen ein, ähnlich wie diess bei allen gelatinösen Niederschlägen geschieht. Bei der Analyse gab die Säure folgende Resultate:

0,312 Grm. gaben 0,709 Kohlensäure und 0,108 Grm. Wasser, folglich 61,97 p.C. Kohlenstoff und 3,84 p.C. Wasserstoff.

0,411 Grm. gaben nach der Methode von Dumas 40 C.C. Stickstoff bei $+19^{\circ}$ C. und 0,748 M. B. St., folglich 11,00 p.C. Stickstoff.

Daraus berechnet sich die Formel $C_7H_5NO_2$, welche verlangt.

	Berechnet.	Gefunden.
C_7	62,22	61,97
H_5	3,70	3,84
N	10,37	11,00
O_2	23,70	

Die neue Säure, welche man ihrer Zusammensetzung nach Azobenzoësäure nennen kann, zeichnet sich durch ihre Unlöslichkeit aus. Nur starke Salpetersäure löst sie beim Kochen auf und giebt damit eine neue Säure, welche in Wasser unlöslich, in heissem Alkohol aber leicht löslich ist und daraus beim Erkalten gut krystallisirt.

Die gelbe oder bräunliche alkoholische Flüssigkeit, welche bei der Bereitung des Kaliumsalzes der Azobenzoësäure aus Nitrobenzil von diesem Salze abgegossen worden war, enthält ein in Wasser und Alkohol leicht lösliches Kaliumsalz einer besonderen Säure. Die Auflösung dieses Salzes bräunt sich leicht und schnell beim Abdampfen; selbst wenn man bei seiner Bereitung einen Ueberschuss von Aetzkali so sehr vermieden hat, dass nach dem Verdampfen des Weingeistes und dem Vermischen mit Wasser noch etwas unverändertes Nitrobenzil sich absetzt, so ist dennoch der salzige Rückstand sowohl als auch seine Auflösung in Wasser sehr braun. Aus der letzteren scheiden Säuren beim vorsichtigen Zusetzen zuerst braune Flocken aus, wodurch die Farbe der Flüssigkeit heller wird und nun bei neuem Zusatze von Säure einen weniger gefärbten Niederschlag giebt. Durch fractionirtes Fällen mit verdünnter Salpetersäure kann man eine ziemlich reine Säure erhalten, welche beim Umkrystallisiren aus der heissen wässrigen mit Thierkohle behandelten Lösung sich in vollkommen farblosen, aus feinen sternförmig zusammengewachsen Nadeln bestehenden Körnern ausscheidet. Die Säure ist

ziemlich leicht in kaltem, viel leichter aber noch in heissem Wasser löslich; sie enthält keinen Stickstoff. Das Ammoniaksalz, sowie auch das Kaliumsalz sind sehr leicht löslich; auch das Baryumsalz ist in Alkohol und Wasser leicht löslich, und krystallisirt aus letzterem bei der Verdampfung in Schuppen. Das Silbersalz erhält man beim Vermischen einer Lösung eines der drei eben genannten Salze mit einer Silberlösung als weissen pulverförmigen Niederschlag; es ist in kaltem Wasser unlöslich oder doch sehr schwer löslich, in kochendem bräunt es sich, der grösste Theil davon löst sich auf und aus der Lösung setzen sich beim Erkalten blättrige Krystalle in erheblicher Menge ab. Wegen der Schwierigkeit der Reinigung habe ich noch nicht hinreichendes Material zur genaueren Untersuchung dieser Säure bereiten können, aber die Analyse des Silbersalzes gab folgende Resultate:

0,284 Grm. des bei 110° C. getrockneten Salzes liessen bei der Verbrennung 0,126 Grm. oder 44,36 p.C. Silber zurück.

0,253 Grm. desselben Salzes gaben ferner beim Verbrennen 0,322 Kohlensäure und 0,053 Wasser, folglich 34,71 p.C. Kohlenstoff und 2,32 p.C. Wasserstoff.

	Berechnet.	Gefunden.
C ₇	34,28	34,71
H ₅	2,04	2,32
Ag	44,08	44,36
O ₂	—	—

Dieses Resultat lässt den Schluss zu, dass die bei der Einwirkung von Aetzkali auf das Nitrobenzil auftretende zweite Säure gleiche Zusammensetzung mit der Oxybenzoessäure hat, und giebt die Möglichkeit, das Zerfallen des Nitrobenzils in dieser Reaction durch folgende Gleichung auszudrücken:

Und in der That, die Elementarzusammensetzung der bei der Reaction gebildeten Körper, die Menge des in die Reaction eintretenden Kali und die Menge des dabei erhaltenen Kaliumsalzes der Azobenzoessäure entsprechen der aufgestellten Gleichung.