

55. Jul. Post und Fr. Brackebusch: Ueber Brom- und Jodnitrosulfophenol¹⁾ aus sog. Orthonitrophenol.

(Eingegangen am 7. Febr.; verlesen in der Sitzung von Hr. Oppenheim.)

Eine ganze Reihe von Umständen, welche in einer ausführlicheren Abhandlung später dargelegt werden sollen, machten es sehr wünschenswerth, die von Armstrong gemachten Versuche, Nitrosulfophenol aus dem bei 45° schmelzenden Nitrophenol zu chloriren, zu bromiren und zu jodiren, auf die aus dem bei 110° schmelzenden Nitrophenol erhaltene Säure auszudehnen. Die ersten Ergebnisse dieser Experimente sollen im Folgenden mitgetheilt werden.

I. Jodnitrosulfophenol.

Wird Nitrosulfophenol in alkoholischer Lösung nach und nach mit einer ebensolchen von Jod versetzt und zwar so, dass auf ein Molekül Säure ein Molekül Jod kommt, und wird dann nach jedesmaliger Zugabe der Jodlösung eine kleine Menge Quecksilberoxyd nachgegeben, um die entstehende Jodwasserstoffsäure zu binden, so verschwindet sogleich die durch das Jod bewirkte rothe Färbung, es ist Jodnitrosulfophenol, ausserdem Nitrodijodphenol und in grosser Menge Jodquecksilber entstanden. Die vollständige Beseitigung dieses Letzteren macht bei dem Versuch die grössten Schwierigkeiten. Es verbindet sich, wie es scheint, mit dem Nitrodijodphenol, sodass letzteres durch wiederholte Behandlung mit Alkalilauge von ihm getrennt werden muss. — Bei der Darstellung wurde, nachdem die Mischung von Jod und Nitrosulfophenol einige Zeit gestanden hatte, das überschüssige Quecksilberoxyd nebst ausgeschiedenem Jodquecksilber abfiltrirt, darauf jenes Gemenge oder die Verbindung von Jodquecksilber und Nitrodijodphenol durch Wasser aus der alkoholischen Lösung gefällt und nun der Alkohol abdestillirt. Bei den ersten Versuchen trennten wir die neu entstandene jodirte Sulfosäure von der unangegriffenen dadurch, dass wir durch Zusatz von Ammoniak und Chlorbarium das in Wasser beinahe unlösliche Barytsalz bildeten und dann das Barytsalz der neuen Säure aus dem Filtrat davon zu krystallisiren suchten. Es zeigte sich aber, dass die beiden Salze ein solches Lösungsvermögen für einander besaßen, dass ihre Trennung nur un-

¹⁾ Ueber die Constitution dieser Verbindungen, sowie über die der Phenolabkömmlinge überhaupt, werde ich in Kurzem eine bereits fertig vorliegende Abhandlung einsenden, welche dadurch von anderen unterschieden ist, dass sie sich lediglich auf das Experiment stützt und ohne jedwede Annahme zu dem Schlusse gelangt, dass das bei 45° schmelzende Nitrophenol und alle ihm entsprechenden Verbindungen nur der Ortho- oder Meta-, keinenfalls der Parareihe angehören können. Dadurch wird gleichzeitig die grosse Anzahl von Constitutionsmöglichkeiten der verschiedenen Phenolderivate auf eine weit geringere beschränkt.

bequem zu bewerkstelligen war. Weit leichter gelang die Isolirung der neuen Säure dadurch, dass ihr Ammoniumsalz gebildet wurde. Dasselbe ist weit schwerlöslicher, als das der unangegriffenen Säure und wird so wenig von letzterem in Lösung gehalten, dass sich ein grosser Theil desselben gleich nach dem Zusatz von Ammoniak in schönen gelben Nadeln ausscheidet. Durch fortgesetztes Eindampfen werden weitere Mengen gewonnen, das Ammoniumsalz der unangegriffenen Säure bleibt in der letzten Mutterlauge. Die Analyse des Ammoniumsalzes war bei Abfassung dieser Mittheilung noch nicht beendigt, wohl aber die des Calcium- und Bariumsalses. Dargestellt war ferner noch das Bleisalz. — Sowohl das Calcium-, wie das Bariumsals waren aus dem Ammoniumsalz durch Kochen mit den Carbonaten von Calcium und Barium erhalten worden.

Dns Calciumsals stellt derbe, gelbe Nadeln dar, besitzt mittlere Löslichkeit in Wasser und enthält drei Moleküle Wasser. Denselben entsprechen 12.35 pCt., gefunden wurden 12.6 pCt Die

Formel: $C_6 H_2 \left\{ \begin{array}{l} J \\ NO_2 \\ O \\ SO_2 \cdot O \end{array} \right\} Ca$ erfordert 10.4 pCt Ca, gefunden wurden 10.5 pCt. Ca.

Das Barytsals krystallisirt in langen, gelben Nadeln, ist in Wasser mittelmässig löslich. Die Wasserbestimmung stimmte noch nicht genau, wird daher wiederholt werden. Die Bariumbestimmungen ergaben: I. 28.79 pCt. Ba, II. 28.6 pCt. Ba. Die Formel des

neutralen Salzes: $C_6 H_2 \left\{ \begin{array}{l} J \\ NO_2 \\ O \\ SO_2 \cdot O \end{array} \right\} Ba$ erfordert 28.54 pCt. Ba.

Das Bleisals wurde aus dem Calciumsals durch Fällung erhalten. Es fällt als gelber, krystallinischer Niederschlag.

Das gleichzeitig entstandene und im Anfange beschriebene Nitrodijodphenol schmolz bei 157—158° und zersetzte sich bei 175°. Das Natriumsals krystallisirte in weichen, schön glänzenden, gelbrothen Nadeln, die bei langsamer Ausscheidung sehr gross wurden. Es ist sehr löslich in Wasser, löslicher in heissem, als in kaltem. Die Natriumbestimmung ergab: 5.61 pCt. Na; die Formel:

$C_6 H_2 \left\{ \begin{array}{l} J_2 \\ NO_2 \\ ONa \end{array} \right\}$ erfordert: 5.56 pCt. Na. Wassergehalt: 7.82 pCt., entsprechend 2 Molekülen (= 8.01 pCt.)

Somit ist dies Dijodnitrophenol dasselbe, welches W. Körner¹⁾ durch Einwirkung von Jod und Jodsäure auf bei 45° schmelzendes

¹⁾ Jahresbericht 1867, S. 616 ff.

Nitrophenol in alkalischer Lösung erhielt. Körner's Dijodorthonitrophenol schmolz bei 156.5° und zersetzte sich bei stärkerem Erhitzen.

II. Bromnitrosulfophenol.

Dem oben beschriebenen Jodnitrosulfophenol in allen Stücken sehr ähnlich ist das Bromnitrosulfophenol, welches ganz analog jenem bereitet wurde. Nur war hier die Anwendung von Quecksilberoxyd nicht erforderlich; in Folge dessen blieb aber auch das wie beim Jodnitrophenol gleichzeitig entstandene Dibromnitrophenol in der Lösung und liess sich nicht gleich durch Wasser abscheiden. Auch hier gab die Darstellung des Ammoniaksalzes, welches noch schwerer löslich ist, als das der entsprechenden Jodverbindung, bessere Resultate, als die der Barytsalze. Wie dort wurde das Calcium-, Barium- und Bleisalz dargestellt. Auch dem Bromnitrosulfophenolcalcium entsprechen drei Moleküle Wasser (die Formel verlangt: 13.88 pCt., gefunden wurden 13.9 pCt.) Es krystallisirt in derben, prismenartigen, citronengelben Nadeln und besitzt mittlere Löslichkeit in Wasser.

Die Formel: $C_6 H_2 \left\{ \begin{array}{l} Br \\ NO_2 \\ O \\ SO_2 \cdot O \end{array} \right\} Ca$ erfordert 11.9 pCt. Ca, gefunden wurden 11.6 pCt. Ca.

Aus dem Dibromnitrophenol, dessen leicht lösliches Ammoniumsalz aus der letzten Mutterlauge krystallisirte, wurde das Barium- und Kaliumsalz dargestellt. Das Bariumsalz bildet weiche, gelbe Nadeln, welche sich über Schwefelsäure in Folge von Wasserverlust roth färbten. Nach dem Stehen über Schwefelsäure verlor dasselbe noch $3\frac{1}{2}$ Moleküle Wasser. (Die Formel fordert 7.9 pCt., gefunden wurden 8.28 pCt.) Die Bariumbestimmung ergab 18.7 pCt. (die Theorie verlangt 18.79 pCt. Ba). Das Kaliumsalz krystallisirt in gelben Nadeln, ist löslicher in heissem, als in kaltem Wasser, schwerer löslich, als das Ammonium- und Natriumsalz und enthält kein Krystallwasser. Die Kaliumbestimmung ergab 11.66 pCt., die Formel:

$C_6 H_2 \left\{ \begin{array}{l} Br_2 \\ NO_2 \\ OK \end{array} \right\}$ erfordert 11.66 pCt. K. — Die in Wasser sehr schwer

lösliche Verbindung schmolz bei 144° ; bald nachher trat Zersetzung ein; sie entspricht daher dem von H. Brunck ¹⁾ aus Orthonitrophenol und 2 Molekülen Brom dargestellten bei 141° schmelzenden und sich wenige Grade darüber zersetzenden Dibromorthonitrophenol.

Ueber die entsprechenden Chlorverbindungen, sowie über das Verhalten der 3 Halogene gegenüber dem Nitrosulfophenol (aus bei 110° schmelzendem Nitrophenol) in wässriger Lösung wird demnächst berichtet werden.

¹⁾ Jahresbericht 1867, S. 619,