

Niederschläge von gelb- bis roth- oder schwarzbrauner Farbe. Beim Arbeiten in sehr verdünnten, heissen Lösungen erhält man häufig kry- stallinische Niederschläge (Silber- und Bleisalz). Salpetersaures Blei fällt in concentrirter Lösung einen gelben, Quecksilber einen roth- braunen beim Kochen braun werdenden Niederschlag; Eisen, Kobalt, Nickel und Kupfersalze geben braune Niederschläge. Basisch essig- saures Blei fällt Nitrophenol aus der wässrigen Lösung gelb.

Um zu einem Aether des Nitrosophenols zu gelangen, wurden verschiedene Wege eingeschlagen, ohne zum gewünschten Resultat zu gelangen. Meist wurden nur schmierige, nach Aldehyd riechende Pro- dukte erhalten. Setzt man zu einer gelinde erwärmten Lösung von Nitrophenolkalium oder -Natrium in Alkohol Jodmethyl im Ueber- schuss zu, so wird die Farbe der Flüssigkeit bald heller, schliesslich gelblich roth, und es scheiden sich beim Erkalten lange, prachtvoll rothe Nadeln ab, die sich in Alkalien mit rother Farbe lösen und durch Säuren als amorpher, rother Niederschlag gefällt werden. Dieser Körper, welcher übrigens in allen Lösungsmitteln schwer löslich ist, ist also nicht das gesuchte Nitrosoanisol. Das Studium desselben ist noch nicht beendigt.

Sehr merkwürdig ist das Verhalten von alkoholischer Salzsäure gegen Nitrosophenol, es bildet sich dabei eine in langen Nadeln kry- stallisirende, unzersetzt flüchtige, chlorhaltige Base, welche noch in Untersuchung ist. Ueberhaupt ist das Nitrosophenol im höchsten Grade reactionsfähig und giebt mit beinahe allen Reagentien, so mit Brom, PCl_5 , salpetriger Säure, concentrirter Schwefelsäure bemerkens- werthe Umsetzungen, deren Untersuchung ich leider durch äussere Verhältnisse fortzusetzen, verhindert bin. Nur möchte ich noch be- merken, dass es gelungen ist, den Zusammenhang der Lex'schen Reaction mit dem Nitrosophenol aufzufinden. Lex fügt zu einer wässrigen Phenollösung ein Nitrit und dann eine Säure hinzu, versetzt dann mit Natronlauge und einem reducirenden Körper, z. B. Zink- staub, worauf erst Entfärbung und dann bei Luftzutritt Blaufärbung eintritt. Diese Erscheinung rührt nicht von dem nach Lex's Ver- fahren nothwendiger Weise gebildeten Nitrosophenol allein her, dies giebt nämlich unter den angegebenen Umständen nur eine braune Farbe, fügt man aber von vornherein einen Ueberschuss von Phenol hinzu, so erscheint die blaue Farbe mit Leichtigkeit.

VI.

174. F. Fuchs: Ueber das Nitrosonaphtol.

Hr. Baeyer hat beobachtet, dass bei Einwirkung von salpetri- ger Säure unter ähnlichen Bedingungen, unter welchen aus Phenol Nitrosophenol entsteht, sich aus Naphtol Nitrosonaphtol bildet.

Ich habe die nähere Untersuchung dieses Körpers übernommen und erlaube mir hiermit, der Gesellschaft meine bis jetzt erhaltenen Resultate mitzuthemen.

Die Darstellung des Nitrosonaphtols erfolgte zuerst in einer wässrigen Lösung von Naphtol, die nach dem Abkühlen auf ca. 5° mit NO_2K und Eisessig resp. Schwefelsäure versetzt wurde. Es wurden gewöhnlich auf 30 Grm. α -Naphtol (technisches Produkt) 35 Grm. KNO_2 und 25—30 Grm. SO_4H_2 (mit ca. $\frac{1}{2}$ Liter H_2O verdünnt, genommen.

Weitere Versuche ergaben, dass die Bildung desselben auch in alkoholischer Lösung, die, so weit es zur Aufnahme von KNO_2 nöthig, mit H_2O verdünnt wurde, vor sich geht.

Als Darstellungsmethode empfahl sich schliesslich folgende als die vortheilhafteste:

Eine Lösung von 60 Grm. Naphtol in verdünnter, 40 Grm. KOH enthaltender Kalilauge wird mit ca. 18 Lit. Wasser verdünnt, der Flüssigkeit nach dem Abkühlen auf $10-5^{\circ}$ eine Lösung von 70 Grm. KNO_2 zugefügt und hierauf unter Umrühren mit 85 Grm. SO_4H_2 in 1 Liter Wasser versetzt.

Die Flüssigkeit nimmt eine gelbbraune Farbe an und in kurzer Zeit setzt sich ein gleichgefärbter, flockiger Niederschlag ab, den man nach 24 Stunden abfiltrirt, mit kaltem Wasser auswäscht und aus Wasser umkrystallisirt.

Hierbei bleibt in reichlicher Menge ein schwarzes, harziges Produkt zurück, wovon man den Körper durch nochmaliges Umkrystallisiren aus Wasser vollständig reinigen muss. Hierauf wurde noch aus Benzol umkrystallisirt, wobei sich durch die theilweise leichtere und schwerere Löslichkeit des Produktes herausstellte, dass dasselbe aus zwei und zwar isomeren Körpern bestand. Durch Benzol lassen sich beide vollständig von einander trennen.

Gelbes Nitrosonaphtol.

Das gelbe Nitrosonaphtol ist der in reichlicherer Menge sich bildende und in Benzol leichter lösliche Körper.

Seine Analyse ergab folgende Zahlen $\text{C}_{10}\text{H}_6(\text{NO})(\text{HO})$:

	Gefunden.	Berechnet.
C	69.17	69.36
H	4.33	4.05
N	8.10	8.09
O	—	—

Der Körper besitzt, aus C_6H_6 umkrystallisirt, eine gelbgrüne bis grüne Farbe; aus alkalischer Lösung durch Säuren gefällt, ist seine Farbe rein schwefelgelb. Er schmilzt und zersetzt sich zwischen $145-150^{\circ}$; verpufft schwach beim Erhitzen. Sein Staub reizt zum

Niesen. Er ist leicht löslich im Holzgeist, Alkohol, Aceton, Eisessig; schwerer löslich in Benzol, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Aether, Petroleum; fast unlöslich in kaltem Wasser, leichter löslich in heissem; krystallisirt am besten aus Eisessig, Benzol, Wasser in feinen Nadeln.

Der Körper zeigt im Allgemeinen eine ziemlich grosse Beständigkeit; er löst sich in conc. SO_4H_2 und fällt durch Zusatz von Wasser wieder unverändert aus, wird durch längeres Kochen mit H_2O nicht zersetzt und lässt sich mit Wasserdämpfen etwas destilliren. Ueberschüssige salpetrige Säure zeigt in der Kälte keine Einwirkung; alkoholische Kalilauge beschränkt auch bei längerem Kochen ihre Einwirkung auf die Bildung des Kalisalzes.

Weisses Nitrosnaphtol.

Bildet sich neben dem vorbergehenden in kleiner Menge; krystallisirt in schmutzigweiss oder bräunlich gefärbten Nadeln; aus alkalischer Lösung durch Säuren gefällt ist es rein weiss. Leicht löslich in Aceton, Aether, Alkohol, Holzgeist, schwer in Schwefelkohlenstoff und Chloroform. In heissem Benzol und Toluol ist es nur wenig löslich. Es schmilzt und zersetzt sich zwischen $175^\circ - 185^\circ$. Die Analyse ergab folgende Zahlen $\text{C}_{10}\text{H}_6(\text{NO})(\text{HO})$:

	Gefunden.	Berechnet.
C	68.88	69.36
H	4.36	4.05
N	—	—
O	—	—

Mit dem gelben Nitrosnaphtol wurden folgende Salze dargestellt:

Nitrosnaphtolkalium $\text{C}_{10}\text{H}_6(\text{NO})\text{OK}$.

Wird durch Auflösen von Nitrosnaphtol in wässriger Kalilauge erhalten; das überschüssige KOH durch CO_2 neutralisirt, auf dem Wasserbade bis zur Trockne eingedampft und das Salz vom Kaliumcarbonat durch Alkohol getrennt. Es kann auch durch Versetzen einer alkoholischen Lösung von Nitrosnaphtol mit alkoholischem Kali erhalten werden, wobei das Salz in grünen, metallisch glänzenden Blättchen sich abscheidet, die ziemlich leicht in Wasser, schwerer in Alkohol löslich sind. Getrocknet erscheinen die Krystalle im durchfallenden Lichte gelbroth; die Farbe der Oberfläche liegt zwischen kupferroth und messinggelb.

In concentrirter Kalilauge unlöslich.

Nitrosnaphtolnatrium $\text{C}_{10}\text{H}_6(\text{NO})\text{ONa}$.

Wird wie das Kalisalz durch Auflösen von Nitrosnaphtol in verdünnter Natronlauge dargestellt. Krystallisirt aus Wasser oder Alkohol in stark glänzenden Prismen, die im auffallenden Lichte roth-

braun, im durchfallenden gelbroth erscheinen. In Wasser und Alkohol ziemlich leicht löslich, in concentrirter Natronlauge unlöslich. Die Analyse der bei 105° — 110° getrockneten Substanz ergab folgende Zahlen:

	Gefunden.	Berechnet.
Na	11.96	11.79.

Nitrosonaphtolammonium $C_{10}H_6(NO)ONH_4$.

Scheidet sich beim Versetzen einer alkoholischen Lösung mit alkoholischem Ammoniak in grünen, metallisch glänzenden, feinen Nadeln ab, die sich aber an der Luft und in ammoniakfreiem Alkohol wieder in Nitrosonaphtol und Ammoniak zersetzen.

Nitrosonaphtolbarium $(C_{10}H_6(NO)O)_2Ba + 2H_2O$.

Zur Darstellung desselben löst man Nitrosonaphtol in verdünntem Ammoniak auf und versetzt die heisse Lösung mit $BaCl_2$. Es bildet sich ein krystallinischer Niederschlag, den man mehrmals aus heissem Wasser, worin er schwer löslich ist, umkrystallisirt. Unlöslich in Alkohol. Die Krystalle bestehen aus kleinen, glänzenden Blättchen von bronzefarbener Oberfläche und schmutziggelbrother Körperfarbe; sie zeigen starken Dichroismus (gelbgrün und purpurroth).

Die Analyse liess auf das Vorhandensein von 2 Molekülen Krystallwasser schliessen.

$(C_{10}H_6(NO)O)_2Ba + 2H_2O$, über SO_4H_2 getrocknet:

	Gefunden.	Berechnet.
Ba	26.44	26.47.

$(C_{10}H_6(NO)O)_2Ba$, bei 130° getrocknet:

	Gefunden.	Berechnet.
Ba	27.80	28.45.

Das Wasser fängt erst bei ca. 115° an sich zu verflüchtigen und ist bei 130° noch nicht vollständig ausgetrieben.

Nitronaphtolsilber $C_{10}H_6(NO)OAg$.

Man stellt es dar, indem man eine wässrige Lösung des Natronsalzes in der Hitze mit Silbernitrat fällt.

Braunrother, pulveriger Niederschlag, in Wasser und Alkohol unlöslich.

Nitrosonaphtolblei $(C_{10}H_6(NO)O)_2Pb$.

Versetzt man eine alkoholische Lösung von Nitrosonaphtol mit essigsauerm Blei, so bildet sich zunächst ein ziegelrother, pulveriger Niederschlag, der sich beim Kochen wieder auflöst. Die Flüssigkeit färbt sich hierbei dunkler und erfüllt sich rasch mit einer reichlichen Menge kleiner, perlmutterglänzender Krystallschuppen, die sich zum

Theil an den Wänden des Gefäßes fest ansetzen. Die Schuppen bestehen aus dunkelbraunen, überhitzten, kleinen Nadeln, die doppelbrechend sind. Sie sind unlöslich in Wasser und Alkohol. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

	Gefunden.	Berechnet.
Pb	37.34	37.45.

Oxydation mit Salpetersäure.
Dinitronaphtol $C_{10}H_5(NO_2)_2OH$.

Bildet sich, wenn man gelbes oder weisses Nitrosonaphtol unter Abkühlung in concentrirte Salpetersäure einträgt, oder wenn man dieselben in einer Lösung von Eisessig bei Zimmertemperatur mit verdünnter Salpetersäure versetzt. Im letzteren Falle scheidet sich das Dinitronaphtol nach kurzer Zeit in seinen gelben Nadeln ab, deren Schmelzpunkt bei $137 - 138^\circ$ liegt. Es ist dieser Körper also mit dem identisch, welchen man beim Behandeln von Naphtylamin mit Salpetersäure erhält.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

	Gefunden.	Berechnet.
C	51.73	51.28
H	2.95	2.57.
N	—	—
O	—	—

Da sowohl das gelbe, als auch das weisse Nitrosonaphtol denselben Dinitrokörper geben, so ist damit die Möglichkeit ausgeschlossen, dass vielleicht das eine aus etwa beigemengtem β -Naphtol entstanden sein könnte.

Im Uebrigen sollen demnächst besondere Versuche auch mit β -Naphtol angestellt werden.

Oxydation mit Ferridcyankalium.

Gelbes Nitrosonaphtol. Löst man 2 Grm. Nitrosonaphtol in ca. $\frac{3}{4}$ Liter verdünnter Kalilauge (12 Grm. KOH enthaltend) und versetzt die heisse Lösung mit ca. 50 Grm. Ferridcyankalium, so nimmt die anfangs bluthrothe Flüssigkeit nach einstündigem Erhitzen auf dem Wasserbade unter Abscheidung von Ferrocyankalium eine gelbrothe Farbe an.

Nach dem Erkalten filtrirt man die Flüssigkeit, fällt mit verdünnter Schwefelsäure und reinigt den gelben Niederschlag durch Auswaschen mit Wasser, nochmaliges Fällen aus alkalischer Lösung und Umkrystallisiren aus Alkohol. Man erhält lange, glänzende, gelbe Nadeln, die in Wasser unlöslich, in kaltem Alkohol ziemlich schwer, in heissem leichter löslich sind. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 127° .

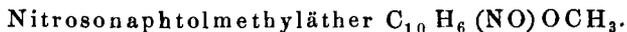
Der Analyse zufolge ist der Körper ein Nitronaphtol



	Gefunden.	Berechnet.
C	63.20	63.53
H	4.03	3.70
N	7.46	7.40
O	—	—

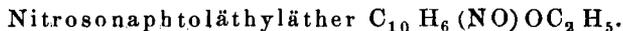
Weisses Nitrosonaphtol. Dies ist bei Weitem schwerer oxydirbar als das Vorhergehende. Bei Behandlung mit derselben Menge Ferridcyanalium blieb dasselbe zum grossen Theil unverändert. Erst bei Anwendung von grösseren Mengen Ferridcyanalium gelang es, in geringen Mengen einen in gelben Nadeln krystallisirenden Körper zu erhalten, dessen Schmelzpunkt bei 164° liegt. Es ist daher dieser Körper ohne Zweifel mit dem bekannten Nitronaphtol identisch, welches, wie die HHrn. Andreoni und Biedermann¹⁾ gefunden haben, bei derselben Temperatur schmilzt.

Versuche, das Nitrosonaphtol mit Kaliumpermanganat oder Chromsäure und Eisessig zu oxydiren, führten zu keinem befriedigenden Resultat.



Zur Darstellung versetzt man das Silbersalz in alkoholischer Flüssigkeit mit Jodmethyl, erwärmt wenig auf dem Wasserbade, filtrirt das Jodsilber ab und dampft die Lösung bis zur Trockne ein. Den Rückstand wäscht man zur Entfernung etwa vorhandenen Nitrosonaphtols mit verdünnter Kalilauge aus und krystallisirt mehrmals aus verdünntem Alkohol um. Dünne, gelbgrüne Nadeln; dickere, weniger gut ausgebildete Krystalle zeigen eine dunkelstahlblaue Oberflächenfarbe. Schmelzpunkt 95° ; leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser. Die Analyse ergab:

	Gefunden.	Berechnet.
C	70.31	70.59
H	5.01	4.81
N	—	—
O	—	—



Wird auf dieselbe Weise wie der Vorhergehende mit Jodäthyl dargestellt. Sehr dünne, grüngelbe, stark glänzende, platte Nadeln, die in Wasser unlöslich, in Alkohol leicht löslich sind. Schmelzpunkt 101° . Die Analyse ergab:

¹⁾ Diese Berichte VI, S. 342.

	Gefunden.	Berechnet.
C	71.19	71.64
H	5.62	5.47
N	—	—
O	—	—

VII.

175. Alb. Fitz: Ueber Binitrosoresorcin.

Fügt man zu einer wässerigen, mit etwas Essigsäure versetzten Resorcinlösung eine Lösung von salpetrigsaurem Kali, so scheidet sich nach kurzer Zeit eine schwerlösliche, krystallinische Substanz ab, eine Nitrosoverbindung des Resorcins.

Um eine gute Ausbeute zu erhalten, ist es wesentlich, bei niedriger Temperatur und rasch zu arbeiten.

Man verfährt zweckmässig auf folgende Weise: Man löst Resorcin (1 Mol.) in der 50fachen Menge Wasser, kühlt bis nahe auf 0° C. ab, setzt Essigsäure (2 Mol.) hinzu und sodann in Wasser gelöstes salpetrigsaures Kali (2 Mol., zweckmässig einen kleinen Ueberschuss wegen der Unreinheit des käuflichen salpetrigsauren Kalis). Die Flüssigkeit färbt sich alsbald dunkel und nach einigen Minuten beginnt die Abscheidung einer gründlich gefärbten Substanz, des sauren Kalisalzes des Binitrosoresorcins (vielleicht gemengt mit freiem Binitrosoresorcin). Circa $\frac{1}{4}$ Stunde nach dem Zusatz des salpetrigsauren Kalis giesst man die ganze Masse in verdünnte Schwefelsäure (2 Mol.). Es scheidet sich freies Binitrosoresorcin in gelblichen Flocken ab. Man lässt circa 1 Stunde stehen, bringt die Substanz auf ein Filter und wäscht gut aus. Man krystallisirt aus heissem Wasser oder besser aus heissem 50procentigem Alkohol um. Die heisse Lösung färbt sich, namentlich beim Filtriren, durch Oxydation an der Luft, stark braun. Beim Erkalten fällt die Substanz in gelblichgrauen oder gelblichbraunen, glänzenden Krystallblättchen aus. Nimmt man bei der Darstellung auf 1 Mol. Resorcin nur 1 Mol. salpetrigsaures Kali, so entsteht nicht Mono-, sondern ebenfalls Binitrosoresorcin; das unverändert gebliebene Resorcin lässt sich mit Aether aus der Flüssigkeit wieder erhalten; nimmt man auf 1 Mol. Resorcin 4 Mol. salpetrigsaures Kali, so erhält man ebenfalls Binitrosoresorcin, aber stark gefärbt und in unreinem Zustand.

Die Ausbeute nach obigem Verfahren erreicht bei sorgfältigem Arbeiten 80 pCt. der theoretischen.

Eine Kohlenstoff- und eine Stickstoffbestimmung ergaben: