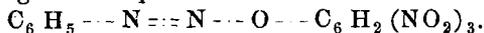


giebt Zahlen, welche nicht auf pikrinsaur. Diazobenzolpiperidin, sondern ziemlich genau auf pikrinsaures Diazobenzol stimmen:



	Berechnet.	Gefunden.	
C	43.24	43.39	43.43
H	2.10	2.40	2.5.

Wir versuchten deshalb, dieses Salz direct darzustellen durch Zusammenbringen der wässerigen Lösungen von salpeters. Diazobenzol und pikrinsaur. Natrium und erhielten einen gelben, krystallinischen Niederschlag, welcher in allen Eigenschaften mit dem obigen vollständig übereinstimmt. Beide sind unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether, Benzol. Wenn man sie in kleinen Mengen langsam erhitzt, zersetzen sie sich bei 95—100°, beim raschen Erhitzen in etwas grösseren Quantitäten verpuffen sie. Beim Kochen mit Wasser zersetzen sie sich unter Entwicklung von Phenolgeruch, mit siedendem Alkohol ohne Phenolgeruch. Es lässt sich also merkwürdiger Weise ein pikrinsaures Diazobenzolpiperidin wenigstens auf diese Art nicht darstellen, man erhält einen Niederschlag von pikrins. Diazobenzol und pikrins. Piperidin bleibt in der ätherischen Lösung.

Strassburg i. E., 1. Juli 1875.

### 265. C. Jaeger: Ueber das Nitrosophenol.

(Aus dem chemischen Universitätslaboratorium Strassburg.)

(Eingegangen am 3. Juli.)

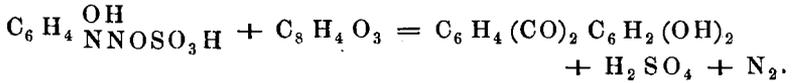
#### VIII. Untersuchungen über die aromatischen Nitrososubstitutionsprodukte.

Das genauere Studium des Nitrosophenols, welches von Hrn. E. ter Meer<sup>1)</sup> begonnen worden, hat unter anderm zu folgenden Resultaten geführt.

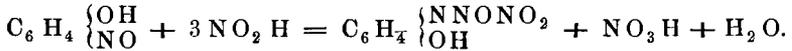
Einwirkung der salpetrigen Säure auf Nitrosophenol. Leitet man die Dämpfe der salpetrigen Säure in eine ätherische Lösung von Nitrosophenol, so scheiden sich lange, bräunlich gefärbte Nadeln aus, die durch Lösen in warmem Alkohol und Fällen mit Aether gereinigt werden können, ohne jedoch dabei vollständig farblos zu werden. Die Substanz ist nichts anderes als Weselsky's salpetersaures Diazophenol. Löst man sie in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> haltigen Alkohol auf, so fällt Aether daraus farblose Krystalle von schwefelsaurem Diazophenol mit allen Eigenschaften der von diesem Forscher beschriebenen Substanz, wie wir uns durch Vergleichung mit einem direct aus Phenol dargestellten Präparat überzeugt haben. Das schwefelsaure Diazophenol

<sup>1)</sup> Diese Ber. VIII, 622.

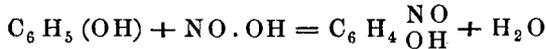
gibt mit Phenol und  $\text{H}_2\text{SO}_4$  nicht die Liebermann'sche Reaction, dagegen ist es leicht dadurch zu erkennen, dass es mit Phtalsäureanhydrid geschmolzen unter Gasentwicklung Chinizarin giebt, offenbar nach folgender Gleichung:



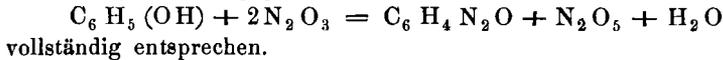
In der ätherischen Mutterlauge von der Darstellung des salpetersauren Diazophenols finden sich sehr geringe Mengen von den beiden gewöhnlichen Nitrophenolen, während Weselsky reichliche Mengen dieser Körper erhalten hat. Es geht daraus hervor, dass die Ueberführung von Nitrosophenol in Diazophenol eine glatte Reaction ist und das die von Weselsky bezweifelte Ansicht von Baeyer die Bildung der Nitrosophenole gehe der Entstehung der Diazophenole voraus, eine neue Stütze gewinnt. Was den Vorgang selbst betrifft, so kann er vielleicht durch folgende Gleichung gedeutet werden:



Nitrosophenol und salpetrige Säure geben 2 Atome Sauerstoff ab, welche 2salpetrige Säure zur Salpetersäure oxydiren, von denen die eine mit dem Diazophenol in Verbindung bleibt. Da nach dem Weselsky'schen Verfahren nothwendiger Weise vorübergehend Nitrosophenol gebildet werden muss, so könnte das erste Stadium der Reaction



sein, und dies würde mit der obigen Gleichung verbunden der von Weselsky a. a. O. gegebenen



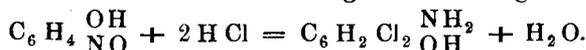
#### Einwirkung der Salzsäure auf Nitrosophenol.

Behandelt man Nitrosophenol mit starker, wässriger Salzsäure, so findet unter starker Erwärmung eine lebhafte Reaction statt. Die schwarz gewordene Masse riecht nach Chlorphenol und enthält hauptsächlich einen schwarzen, amorphem Körper. Sehr viel glatter verläuft die Reaction bei Anwendung von andern Lösungsmitteln. Leitet man Salzsäuregas in eine mit einem Kältegemisch abgekühlte Lösung von alkoholfreiem Aether, der durch Waschen mit Wasser und Abdestillation über Natrium gereinigt war, so scheiden sich nach einiger Zeit bräunliche Nadeln ab, welche zuerst mehrmals aus heissem Wasser, worin sie schwerlöslich sind, umkrystallisirt wurden. Zur weiteren Reinigung wurden sie einige Male in heissem Alkohol gelöst, dann mit Wasser gefällt und noch einige Male aus heissem Wasser um-

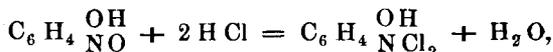
krystallisirt. Obschon die Substanz auf diese Weise gereinigt, noch eine schwach bräunliche Farbe besass, zeigte sie doch bei den letzten Operationen einen constanten Schmelzpunkt und wurde deshalb der Analyse unterworfen.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_6 H_4 Cl_2 NO$	
C	40.45	40.04
H	2.81	2.71
N	—	—
Cl	39.89	39.73.

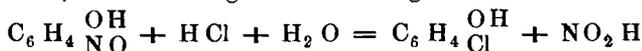
Diese Zahlen stimmen ziemlich genau auf Bichloramidophenol, womit auch das Verhalten des Körpers in Einklang steht. Die Substanz ist nämlich sowohl in Alkalien, als auch in Säuren löslich, scheidet sich aber beim Neutralisiren einer solchen Lösung in Nadeln aus. Mit Wasserdämpfen ist sie nicht flüchtig, schmilzt bei  $175^{\circ}$  und lässt sich bei vorsichtigem Erhitzen in farblosen Krystallen sublimiren, aber nicht unzersetzt destilliren. Was den Vorgang bei der Reaction betrifft, so lässt sich derselbe durch folgende Gleichung ausdrücken:



Ob dabei ein intermediäres Product nach folgender Gleichung entsteht:



welches durch Umlagerung in Bichloramidophenol übergeht, muss dahin gestellt bleiben. Als Nebenproduct bildet sich bei der Reaction Chlorphenol, was nach folgender Gleichung stattfinden kann:



eine Reaction, die der Zersetzung der Diazoverbindungen durch Salzsäure entspricht. Besonderes Interesse verdient die Einwirkung der Salzsäure auf Nitrosophenol wegen der in letzterer Zeit mehrmals beobachteten Entstehung von gechlorten Basen bei der Reduction von Nitrokörpern mittelst Zinn und Salzsäure. So hatte Fittig <sup>1)</sup> durch Reduction von Parabromnitrobenzol Chlorbromanilin und Jannasch <sup>2)</sup> aus Nitroxylol gechlortes Xylidin erhalten. Was liegt wohl näher, als anzunehmen, dass hierbei vorübergehend eine Nitrosoverbindung entstanden ist, welche bei Gegenwart des Reductionsgemisches zwar nicht die Bichlor-, wohl aber die Monochlorbasis geliefert hat? Sehr merkwürdig ist ferner das abweichende Verhalten der Salzsäure gegen Nitrosophenol, wenn man die beiden Körper in einer Lösung von Holzgeist, Alkohol oder alkoholhaltigem Aether aufeinander einwirken

<sup>1)</sup> Diese Ber. VIII, 15.

<sup>2)</sup> Ann. d. Ch. u. Pharm. 176, 55.

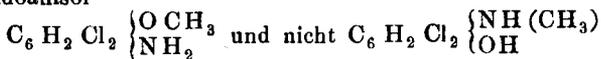
lässt. Es bildet sich dabei nämlich nicht Bichloramidophenol, sondern das methylirte oder äthylirte Derivat desselben.

Einwirkung der Salzsäure auf Nitrosophenol in methyl-  
alkoholischer Lösung.

Uebergiesst man mit Eiswasser gekühltes, fein zerriebenes Nitrosophenol in Mengen bis höchstens 1 Grm. mit einer frisch bereiteten Auflösung von Salzsäuregas in Holzgeist, so löst sich beim Umrühren das Nitrosophenol mit braungelber Farbe auf, aber nach kurzer Zeit gesteht die Flüssigkeit zu einem Brei von feinen Nadeln, welche aus dem salzsauren Salz einer Base bestehen. Durch Waschen mit Aether erhält man die Krystalle beinahe farblos, man kann jedoch den dabei stattfindenden Verlust ohne Nachtheil vermeiden, wenn man die rohe Masse auf dem Wasserbade abdampft und im Dampfstrom destillirt. Es gehen dabei wenigstens 3 Substanzen mit den Wasserdämpfen über. Das Hauptprodukt ist ein leicht krystallinisch erstarrender Körper, der mit einer öligen Substanz von basischen Eigenschaften und mit wenig Chlorphenol verunreinigt ist. Durch fractionirte Destillation mit Wasserdämpfen kann man die öligen Theile von den festen einigermassen trennen. Die feste Basis wurde darauf in heisser, verdünnter Salzsäure gelöst, das in Nadeln auskrystallisirte Salz noch einmal aus Wasser umkrystallisirt und dann mit Natronlauge destillirt. Das in Oeltropfen übergehende Destillat erstarrt sofort krystallinisch, schmilzt wieder bei 71.5°, löst sich leicht in heissem Alkohol und krystallisirt daraus nach Wasserzusatz in sehr langen, feinen Nadeln.

	Berechnet für C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> Cl <sub>2</sub> NO	Gefunden	
		I.	II.
C	43.75	43.58	43.74
H	3.65	3.62	3.65
N	7.29	7.35	—
Cl	36.98	37.51	36.90.

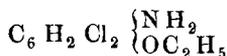
Bei Anwendung von Holzgeist als Lösungsmittel ist also anstatt des Bichloramidophenols ein methylirtes Derivat entstanden und zwar von ganz abweichenden Eigenschaften. Das erstere ist mit Wasserdämpfen nicht flüchtig und löst sich sowohl in Säuren als auch in Alkalien. Das methylirte Derivat hingegen destillirt sehr leicht mit Wasserdämpfen über und löst sich in Säuren, aber nicht in Alkalien. Dieses Verhalten spricht dafür, dass die Methylgruppe nicht in die Amido-, sondern in die Hydroxylgruppe eingetreten und somit ein Bichloramidoanisol



erzeugt hat. Bemerkenswerth ist dieser leichte Eintritt der CH<sub>3</sub> Gruppe jedenfalls.

### Einwirkung der Salzsäure auf Nitrosophenol in alkoholischer Lösung.

Die hierbei stattfindende Reaction, welche übrigens genau ebenso verläuft, wie die bei Anwendung von Holzgeist beschriebene, ist zuerst von Hrn. ter Meer studirt worden, und hat den Ausgangspunkt für diese Untersuchung gebildet. Herr ter Meer hatte in ähnlicher Weise, wie dies bei der Methylverbindung angegeben, ein äthylirtes Bichloramidophenol dargestellt, aber trotz vielfacher Versuche nicht ganz reinigen können. Die Analysen lassen indess keinen Zweifel übrig, das hier ein entsprechendes Bichloramidophenol



vorliegt. Die Basis krystallisirt aus verdünntem Alkohol in prachtvollen, langen, farblosen Nadeln, welche bei  $46^\circ$  schmelzen, bei  $275^\circ$  unzersetzt destilliren, dagegen schon bei  $100^\circ$  zu sublimiren anfangen. Mit Wasserdämpfen ist die Basis leicht flüchtig und destillirt in schnell erstarrenden Oeltropfen über.

Mit Salzsäure entsteht ein in Nadeln krystallisirendes Salz, auch mit andern Säuren bilden sich gut krystallisirende Salze, welche in dessen zum Theil schon durch Wasser zersetzt werden. Durch Versetzen einer wässrigen Lösung des salzsauren Salzes mit Platinchlorid scheiden sich schöne, gelbe Nadeln eines Doppelsalzes ab.

Dies sind die Angaben, welche ter Meer<sup>1)</sup> über dies äthylirte Bichloramidophenol gemacht, ich habe dem hinzuzufügen, dass Salzsäure in gewöhnlichem, alkoholhaltigen Aether ebenso wirkt, während bei Anwendung ganz reinen Aethers das oben beschriebene Bichloramidophenol entsteht.

### 266. A. Pinner: Ueber einen Kohlenwasserstoff $\text{C}_3 \text{H}_2$ .

(Vorgetragen vom Verfasser.)

Wenn man auf Dichlorallylen,  $\text{C}_3 \text{H}_2 \text{Cl}_2$ , dem durch die Einwirkung starker Basen erhaltenen Zersetzungsprodukt des Crotonchlorals in dünne Scheiben geschnittenes Natrium wirft, so tritt bei gewöhnlicher Temperatur scheinbar gar keine Veränderung ein, nur wenn man grössere Mengen Natrium auf einmal anwendet, so beobachtet man eine allmähliche bis zur Entzündung des Natriums sich steigende Wärmeentwicklung. Erwärmt man jedoch das mit wenig Natrium versetzte Dichlorallylen vorsichtig am Rückflusskühler, so findet ununterbrochen eine Gasentwicklung statt, die bis zur völligen Verwandlung des Natriums fort dauert. Das sich entwickelnde Gas

<sup>1)</sup> Dessen Inauguraldissertation S. 39.