

306. F. Fuchs: Ueber das Nitrosonaphtol.

Untersuchungen über die aromatischen Nitrosoverbindungen.

(Aus dem chemischen Universitätslaboratorium Strassburg.)

(Eingegangen am 31. Juli.)

Im Anschluss an die im Hefte No. 8, 625 von mir veröffentlichte Abhandlung theile ich heute noch Folgendes mit:

Nitrosonaphtol-Benzoyläther



Dieser Körper wird durch Eintragen von Nitrosonaphtolnatrium in kalt gehaltenes Benzoylchlorid dargestellt.

Die dabei entstehende halb feste, gelbbraun gefärbte Masse wird noch einen Augenblick auf dem Wasserbade erwärmt, und hierauf zur Entfernung des überschüssigen Benzoylchlorids 3—4 Stunden unter kaltem Wasser stehen gelassen, wobei die Masse fest wird.

Ist der Körper durch Auskochen mit Wasser und Alkohol, worin er fast unlöslich ist, von der gebildeten Benzoë Säure befreit worden, so bleibt er in Form eines feinkörnigen, schön gefärbten, gelben Pulvers zurück, das aus einer Mischung von Chloroform mit Aceton in gelben, kurzen, dicken Nadeln krystallisirt. Eine Analyse ergab $\text{C} = 73.58$, $\text{H} = 3.95$, während die Formel



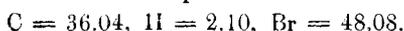
verlangt $\text{C} = 73.64$ $\text{H} = 3.97$ pCt.

Der Nitrosonaphtol-Benzoyläther zersetzt sich bei $140\text{—}150^\circ$ in Benzoë Säure und einen schwarzen Rückstand, der bei $169\text{—}170^\circ$ schmilzt.

Nitrosonaphtoldibromid. $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{Br}_2(\text{NO})(\text{OH})$.

Durch Versetzen einer Lösung von Nitrosonaphtol in Chloroform mit Brom und Erwärmen tritt Entwicklung von BrH auf, und in der Flüssigkeit setzte sich eine Menge kleiner Krystalle ab, die von der Flüssigkeit befreit, mit Benzol ausgewaschen und getrocknet, aus silberweissen, perlmutterglänzenden Blättchen bestehen, deren Schmelzpunkt bei $144\text{—}145^\circ$ liegt. Es wurde zuerst in dem Körper ein Bromsubstitutionsprodukt des Nitrosonaphtols vermuthet, allein da die Analysen verschiedener und getrennt von einander dargestellter Portionen stets einen bedeutenden Mehrgehalt an Wasserstoff aufwiesen, so dürfte derselbe wohl als ein Additionsprodukt des Nitrosonaphtols anzusehen sein.

Die Formel eines Nitrosonaphtoldibromids verlangt:



Die Analysen der Substanz ergaben:

	I.	II.	III.	Mittel.
C	36.11	35.89	36.04	36.01 pCt.,
N	2.28	2.22	2.58	2.36
Br.			48.87	48.87

Der Körper wird durch concentrirte Säuren in der Kälte nicht zersetzt. Durch schwaches Erwärmen mit verdünnten, wässrigen Alkalien wird er gelöst und zwar mit der für die Alkaliverbindungen des Nitrosonaphtols charakteristischen, braunrothen Farbe; dabei wird ihm das Brom entzogen, und aus der Lösung durch verdünnte Säuren ein dem Nitrosonaphtol ähnlicher Körper abgeschieden.

Das Nitrosonaphtolbibromid ist leicht löslich in Aceton, Aether; schwerer in Alkohol, Chloroform, Benzol; unlöslich in Schwefelkohlenstoff, Petroleum, Wasser.

Verhalten des Nitrosonaphtols gegen aromatische Basen.

Bringt man Nitrosonaphtol mit Anilin in alkoholischer Lösung zusammen, so erhält man einen in langen, gelben Nadeln krystallisierenden Körper, wahrscheinlich ein Salz oder ein Additionsprodukt von Nitrosonaphtol und Anilin; der Körper zeichnet sich durch seine Unbeständigkeit aus.

Nitrosonaphtol und essigsäures Anilin.

Lässt man Anilin auf Nitrosonaphtol in Eisessig unter halbstündigem Erwärmen auf dem Wasserbade einwirken, so ist die Erscheinung eine ganz andere.

Die Lösung färbt sich beim Erwärmen successive dunkler, bis sie schliesslich in eine ölartige, violette Flüssigkeit übergeht, die, in kaltes Wasser gegossen, ein festes, dunkelroth gefärbtes Produkt abscheidet. Dieser feste Körper wird durch Auswaschen mit Wasser vom überschüssigen, essigsäuren Anilin befreit und dann mit verdünntem Ammoniak ausgekocht, wobei ein braungefärbtes Filtrat erhalten wurde, das auf Zusatz von Säuren einen weisslichen Niederschlag gab.

Der in Ammoniak unlösliche, körnige Rückstand wird mit heissem Alkohol behandelt, wobei ein Theil gelöst wird, ein anderer zurückbleibt. Das alkoholische, violett gefärbte Filtrat giebt, zumal beim Eindampfen, den widerlichen Geruch nach Cyanphenyl deutlich zu erkennen; es hinterlässt beim Verdunsten einen harzigen Rückstand.

Der in Alkohol schwerer lösliche Theil scheidet, in einer Mischung von Benzol und Alkohol gelöst, sich in feinen Nadeln aus, die in der Mutterlauge prachtvollen Cantharidenschimmer zeigen. Getrocknet erscheinen sie von gelbrother Farbe und lebhaftem Perlmutterglanz. Der Körper hat die Eigenschaft sich in concentrirten Säuren mit prachtvoll violetter Farbe zu lösen und daraus mit NH_3 als orange-

farbiger Niederschlag gefällt zu werden. In Benzol, Chloroform, Aceton ist er mit rother Farbe löslich.

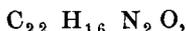
Durch Kochen mit rauchender NO_3H wird die anfangs violette Lösung gelbroth, die beim Eingiessen in kaltes Wasser einen gelben Niederschlag abscheidet.

Eine violette Lösung des Körpers in ClH wird durch Kochen mit Sn entfärbt; aus der Lösung liess sich aber ein krystallisirender Körper nicht isoliren.

Die Analyse getrennt dargestellter Portionen und verschiedener Krystallisationen gab folgende Zahlen:

	I.	II.	III.	IV.
C	80.88	81.49	81.47	81.48
H	5.08	5.17	5.32	4.95
N	8.22	—	—	8.16.

Diese Zahlen weisen auf die Formel



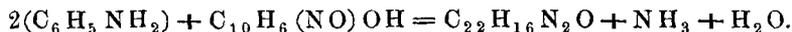
welche verlangt:

$$\text{C} = 81.48 \text{ pCt.}$$

$$\text{H} \quad 4.94$$

$$\text{N} \quad 8.64.$$

Der dieser Formel entsprechende Körper würde durch Vereinigung von 2 Molekülen Anilin mit 1 Molekül Nitrosonaphtol unter Abspaltungen von 1 NH_3 und 1 H_2O entstanden sein, nach der Gleichung:



Der Körper schmilzt bei $180\text{--}181^\circ$ und erstarrt wieder krystallinisch; bei höherem Erhitzen findet unter Entwicklung röthlich gefärbter Dämpfe, die wieder den Geruch nach Cyamphenyl erkennen lassen, Zersetzung statt.

Der oben erwähnte, weissliche Niederschlag aus dem ammoniakalischen Filtrat, krystallisirt aus einer Mischung von Benzol mit Alkohol in grün bis braun gefärbten Nadeln, die unter Zersetzung schmelzen.

Zu einer näheren Untersuchung war die erhaltene Menge zu gering.

Hr. Kimich, der mit dem Studium der Einwirkung von Nitrosphenol auf essigsames Anilin beschäftigt ist, hat aus dieser ammoniakalischen Lösung Phenol-Diazobenzol erhalten.

Jedenfalls beweist die Entstehung so verschiedenartiger Körper, dass bei dieser Reaction eine sehr complicirte Zersetzung stattfindet, und dass daher ein sicherer Schluss auf die Consitution des der Formel $\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}$ entsprechenden Körpers nicht gemacht werden kann, so lange es nicht gelingt, eine Spaltung desselben in bekannte Verbindungen zu bewirken.

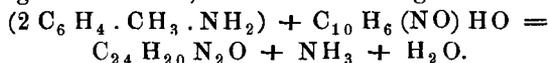
Nitrosonaphtol und essigsäures Paratoluidin.

Verwendet man statt Anilin festes Toluidin, so findet unter denselben Bedingungen mit Ausnahme eines kaum bemerkbaren Unterschiedes in den Farbennüancen eine ganz ähnliche Reaction statt. Durch Auskochen des Rohproduktes mit verdünntem Ammoniak resultirt ebenfalls ein braungefärbtes Filtrat, welches auf Zusatz von Säuren einen gelblich weissen Niederschlag absetzt, der in braunen, dicken Nadeln krystallisirt.

Das Hauptprodukt wurde ebenfalls aus einer Mischung von Benzol und Alkohol umkrystallisirt. Es bildet kleine, braunrothe, octädrische Krystalle, die, bei 120—125° getrocknet, ihren Schmelzpunkt bei 177° hatten und deren Analyse nach fünf- und sechsmaligem Umkrystallisiren folgende Zahlen gab:

	I.	II.
C	81.56	81,46 pCt.
H	5.41	5.34
N	—	7.99.

Diesen Zahlen würde ein Körper von der Formel $C_{24}H_{20}N_2O$ entsprechen, welche verlangt $C = 81.82$; $H = 5.68$; $N = 7.96$; derselbe könnte entsprechend dem Anilinkörper aus 2 Mol. Toluidin und 1 Mol. Nitrosonaphtol unter Abspaltung von 1 NH_3 und 1 H_2O entstanden gedacht werden, nach der Gleichung:



Der Toluidinkörper verhält sich gegen concentrirte Säuren fast genau so wie der Anilinkörper. Der Unterschied besteht darin, dass sich der erstere in concentrirter $SO_4 H_2$ nicht mit blauvioletter, sondern mit rothvioletter Farbe löst, die einen Stich ins Braune zeigt. Die Löslichkeitsverhältnisse sind von denen des Anilinkörpers nicht merklich verschieden.

Durch rauch. $NO_3 H$ findet beim Kochen ebenfalls eine Ueberführung der anfangs violetten Lösung in Rothgelb über, die, in Wasser gegossen, einen gelbrothen Niederschlag abscheidet.

Gegen die anderen Lösungsmittel verhält es sich wie der Anilinkörper.

Nitrosonaphtolmethyl- und Nitrosonaphtoläthyläther und essigsäures Anilin.

Die beiden Methyl- und Aethyläther des Nitrosonaphtols geben mit essigsäurem Anilin ähnliche Reactionen wie Nitrosonaphtol. Der aus dem Methyläther entstandene Körper scheint seinem Aussehen und seinen Eigenschaften zufolge mit dem aus Nitrosonaphtol gebildeten identisch zu sein, obgleich die Schmelzpunkte beider um einige Grade differiren.

Nitrosonaphtol aus β -Naphtol.

Das zum Versuche verwendete β -Naphtol wurde auf die gewöhnliche Weise aus β -Naphtalinsulfosäure durch Schmelzen mit Kali dargestellt. Es hatte seinen Schmelzpunkt bei 122 — 123°.

Bei der Darstellung des β -Nitrosonaphtols wurde ganz wie bei der aus α -Naphtol verfahren. Bei Zusatz der $\text{SO}_4 \text{H}_2$ zu der Lösung von β -Naphtol und $\text{NO}_2 \text{K}$ erfolgte ein schöner, grün gefärbter Niederschlag, der aus feinen Nadeln bestand.

Die Reinigung des Niederschlages musste auf andere Weise, als beim α -Nitrosonaphtol geschehen, bewerkstelligt werden. Der getrocknete Niederschlag wurde mit Petroleum so lange ausgezogen bis dasselbe Nichts mehr gelöst enthielt. Beim Verdunsten des Petroleums schied sich das Nitrosonaphtol in braunen oder rothen, nadel förmigen Krystallen aus, die, heiss in einer Mischung von Benzol und Petroleum gelöst, in grossen, an beiden Enden zugespitzten, glänzenden, schwarzbraunen Prismen krystallisirten; zerrieben, geben dieselben ein rothgelbes Pulver. In Alkalien ist es mit grüner Farbe löslich und wird daraus mit Säuren als rothgelber Niederschlag abgeschieden.

Man kann es leicht reinigen, indem man es in wenig Benzol löst und mit Ligroin fällt, wobei es sich in kleinen Krystallen abscheidet. Sein Schmelzpunkt liegt bei 110°.

Eine Analyse gab folgendes Resultat:

	Gefunden.	Berechnet.
C	69.37	69.36
H	3.95	4.05
N	8.22	8.09.

307. C. Kimich: Einwirkung aromatischer Amine auf Nitrosophenol und Nitrosodimethylanilin.

(Eingegangen am 31. Juli.)

Schraube¹⁾ hat bei seiner Untersuchung über das Nitrosodimethylanilin gefunden, dass dieser Körper sich mit Anilin zu einer lockeren Verbindung vereinigt, welche in ihrem Verhalten den Additionsprodukten von Pikrinsäure zu Kohleuwaterstoffen gleicht.

Lässt man dagegen Nitrosodimethylanilin oder Nitrosophenol auf essigsäures Anilin einwirken, so findet eine tiefer gehende Reaction statt, welche eine ganze Reihe verschiedener Produkte giebt.

Das Verhalten der Nitrosokörper scheint ziemlich mannigfaltig zu sein; so hat Baeyer²⁾ gezeigt, dass Nitrosobenzol mit essigsäurem

¹⁾ Diese Berichte VIII, 616.

²⁾ Diese Berichte VII, 1638.