

Nitrosonaphtol aus  $\beta$ -Naphtol.

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

Bei der Darstellung des  $\beta$ -Nitrosonaphtols wurde ganz wie bei der aus  $\alpha$ -Naphtol verfahren. Bei Zusatz der  $\text{SO}_4 \text{H}_2$  zu der Lösung von  $\beta$ -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  $\alpha$ -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.)

Schraube<sup>1)</sup> 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 Kohlewasserstoffen 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 Baeyer<sup>2)</sup> gezeigt, dass Nitrosobenzol mit essigsäurem

<sup>1)</sup> Diese Berichte VIII, 616.

<sup>2)</sup> Diese Berichte VII, 1638.

Anilin Azobenzol giebt, und Fuchs hat in der vorhergehenden Abhandlung gezeigt, dass Nitrosonaphtol mit essigsäurem Anilin zwar eine glatte Reaction, aber ein complicirt zusammengesetztes Produkt liefert.

Bei dem Studium der Einwirkung des essigsäuren Anilin auf Nitrosophenol hat sich nun herausgestellt, dass die Reaction zum Theil in dem Sinne der Bildung des Azobenzols verläuft, zum Theil unter Bildung eines den Fuchs'schen Derivaten ähnlichen Körpers, während daneben noch mehrere secundäre Vorgänge stattfinden.

#### Einwirkung von Anilin auf Nitrosophenol.

Lässt man Nitrosophenol mit einem Ueberschuss von essigsäurem Anilin in der Kälte stehen, so färbt sich die Flüssigkeit zuerst orange, dann braun, endlich schwarzbraun, und verwandelt sich in einigen Tagen in einen dicken Krystallbrei. Dieselben Veränderungen gehen vor sich, wenn man die Masse auf dem Wasserbade erwärmt, jedoch ist die Reaction dann schon, wenigstens bei Anwendung kleinerer Mengen, in einer halben Stunde beendet.

Die Qualität der gebildeten Produkte scheint in beiden Fällen dieselbe zu sein, die Quantität ist eine verschiedene.

Werden 20 Th. feingepulverten Nitrosophenols mit 60 Th. essigsäuren Anilin gemischt und die Masse auf dem Wasserbade erwärmt, so tritt eine Orangefärbung ein, welche alsbald in Schwarz übergeht. Nach etwa halbstündigem Erhitzen erstarrt die Flüssigkeit beim Erkalten krystallinisch. Man giesst nun den Kolbeninhalt in Wasser, filtrirt, und wäscht den Niederschlag so lange mit Wasser aus, bis dasselbe ungefärbt abläuft.

#### Oxyazobenzol.

Kocht man die feste Masse mit verdünntem Ammoniak, so geht ein Theil derselben mit gelber Farbe in Lösung, und kann daraus durch verdünnte Essigsäure in orangerothern Flocken abgeschieden werden. Dieser Körper ist Oxyazobenzol, welcher mit dem von Kekulé und Hidegh<sup>1)</sup> beschriebenen, aus Phenol und Diazobenzol dargestellten identisch ist.

Nach mehrmaligem Umkrystallisiren der Substanz aus Alkohol erhält man schöne, bei 148° schmelzende, rhombische Prismen von Orangefarbe mit schwach blauem Oberflächenglanz. Kekulé fand den Schmelzpunkt 148—154°, Tschiroinsky<sup>2)</sup> 150°.

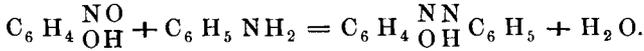
Die Analyse des bei 110° getrockneten Körpers ergab folgende Zahlen:

<sup>1)</sup> Diese Berichte II, 233.

<sup>2)</sup> Diese Berichte VI, 560.

Berechnet für C <sub>12</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> O.		Gefunden.	
		I.	II.
C	72.72	72.68	72.8
H	5.05	5.15	5.3
N	14.14	14.06	—

Die Bildung des Oxyazobenzols aus Nitrosophenol und Anilin entspricht vollständig der Entstehung des Azobenzols aus Nitrosobenzol und Anilin.



Der Rückstand des Ammoniakauszuges wurde zuerst mit kaltem und dann mit heissem Alkohol ausgewaschen. Aus der alkoholischen Lösung fällt Wasser einen gelbbraunen Körper, welcher trotz häufigen Umkrystallisirens aus Alkohol und Behandeln mit Thierkohle nicht rein erhalten werden konnte. Derselbe ist in Alkohol, Kohlenwasserstoffen und ähnlichen Lösungsmitteln löslich. Von angesäuertem Alkohol wird er mit schön violetter Farbe aufgenommen; Alkalien fällen ihn daraus mit schmutzig gelber Farbe.

#### Azophenin.

Die noch vorhandene Masse, die weder durch Alkalien, noch durch Alkohol in Lösung gebracht werden konnte, wurde zur weiteren Reinigung mit wenig Benzol behandelt, welches Harze und schwarze Schmierer löst.

Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Toluol und Xylol erhält man schöne rothe, bei 224° schmelzende Blättchen. Dieselben sind in Alkohol, Aether und Alkalien unlöslich. Zur Analyse löst man in Chloroform, scheidet mit Alkohol ab und trocknet die abgeschiedenen Krystalle bei 150°.

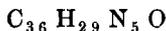
Es wurde gefunden:

	I.	II.
C	79.1	79.36
H	5.52	5.64
N	13.12	13.4
O	2.26	1.5.

Anfangs wurde angenommen, der bei der Analyse gefundene geringe, nur 2½ pCt. betragende Sauerstoffgehalt rühre von einer Verunreinigung her, und es habe daher die Substanz die Zusammensetzung n. C<sub>6</sub> H<sub>5</sub> N, sei also vielleicht ein Triazobenzol (C<sub>6</sub> H<sub>5</sub> N)<sub>3</sub>.

Da aber bei vielfachem Umkrystallisiren aus Benzol, Xylol und Chloroform der Kohlenstoffgehalt immer mehr abnahm und sich den oben angegebenen Zahlen näherte, so musste der Sauerstoffgehalt an-

genommen werden. Es berechnet sich daher aus der Analyse eine complicirte Formel, deren einfachster Ausdruck

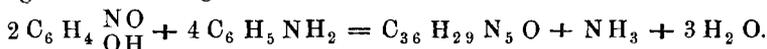


ist, welcher die Zahlen

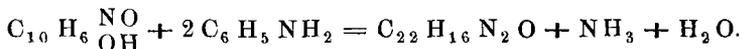
C	78.97
H	5.3
N	12.79
O	2.94

verlangt.

Ein solcher Körper kann aus Nitrosophenol und Anilin nach folgender Gleichung entstehen.



Diese Auffassung erhält dadurch eine Stütze, dass Hr. Fuchs bei Einwirkung von Nitrosonaphtol auf essigsäures Anilin ebenfalls einen sauerstoffhaltigen Körper erhalten hat, entsprechend folgender Gleichung:



Concentrirte wässrige Salzsäure löst das Azophenin nicht auf, sondern schwärzt es; auf Zusatz von Alkohol tritt Lösung unter violetter Färbung ein.

Concentrirte Schwefelsäure löst es in der Kälte mit violetter Farbe, auf Wasserzusatz erhält man eine violette Flüssigkeit, ohne dass etwas ausgeschieden würde.

Erwärmt man die Lösung mit concentrirter Schwefelsäure, so wird dieselbe nach und nach blau und giebt mit Wasser eine blauviolette Lösung.

In concentrirter Salpetersäure ist das Azophenin in der Kälte nicht löslich; beim Erwärmen wird es zersetzt und giebt eine rothbraune Lösung, die auf Zusatz von Wasser Flocken von gleicher Farbe fallen lässt.

Mit Zinn und concentrirter Salzsäure behandelt, wird der Körper mit schwach gelber Farbe gelöst. Die verdünnte Flüssigkeit scheidet auf Zusatz von essigsäurem Natron einen gelblichen, krystallinischen Niederschlag ab, der aus einer neuen Base besteht. Die salzsaure Lösung giebt mit Eisenchlorid einen braunrothen Niederschlag, der sich in Säuren mit blauvioletter Farbe löst und durch Alkalien daraus in rothen Krystallen mit grünem Metallglanz gefällt wird.

Beim Erhitzen auf 224° schmilzt das Azophenin und verwandelt sich bei einer um wenige Grade höher liegenden Temperatur in eine andere Substanz; beim Erkalten erstarrt die Flüssigkeit zu einer amorphen Masse mit grünem Metallglanz, welche leicht in heissem Alkohol löslich ist; beim Abkühlen scheiden sich daraus kleine, rothbraune Nadeln aus, welche sich sogleich von der ursprünglichen Sub-

stanz dadurch unterscheiden, dass sie sich in wässriger Salzsäure mit violetter Farbe lösen.

Beim Umkrystallisiren aus Alkohol zersetzt sich der Körper unter Bildung von Cyanphenyl und schwarzen Schmieren, und es muss vorerst dahingestellt werden, ob es ein einheitliches Produkt war. Erhitzt man das Azophenin oder das beim Schmelzpunkt desselben entstehende Zersetzungsprodukt stärker, so zersetzen sich dieselben und sublimirt ein neuer Körper in schönen, kantharidengrünen Nadeln, die in Alkohol schwer, in Benzol leicht mit starker, rothbrauner Fluorescenz löslich sind.

Der Körper ist in Salzsäure mit blauer Farbe löslich und viel beständiger als das Zwischenprodukt.

Die Untersuchung darüber ist noch nicht beendet.

#### Einwirkung von Paratoluidin auf Nitrosophenol.

Die Einwirkung des Nitrosophenols auf essigsäures Paratoluidin verläuft unter ganz ähnlichen Erscheinungen, und es bilden sich dabei die, den beim Anilin beschriebenen drei Zersetzungsprodukten entsprechenden Substanzen. Die Trennung derselben wurde in ähnlicher Weise vorgenommen.

#### Oxyazobenzoltoluol.

Dieser Körper krystallisirt in schön ausgebildeten, orangerothenen Prismen mit stark blauem Oberflächenglanz, welche bei  $151^{\circ}$  schmelzen.

Hr. Bodewig hatte die Güte, dieselben kristallographisch zu untersuchen, und theilte er mir als Resultat Folgendes mit:

Krystalle des monoklinen Systems von prismatischem Habitus;  $\infty P \infty$  sehr schmal.

Vorkommende Formen:

$$p = \infty P, \quad \pi = \infty P_2, \quad b = \infty P \infty$$

$$C = o P$$

$$a : b = 0.6816 : 1$$

$$b = 66^{\circ}.17.$$

	Gemessen.	Berechnet.
† p : p vorn	116 <sup>o</sup> .4	—
p : π	160 <sup>o</sup> .52	160 <sup>o</sup> .41
π : b	141 <sup>o</sup> .7	141 <sup>o</sup> .18
† b : p	109 <sup>o</sup> .57	—
b : π	104 <sup>o</sup> .35	104 <sup>o</sup> .34

Die Ebene der optischen Achsen ist für Roth und Gelb die Symmetrieebene, die Ebene der optischen Achsen für Grün liegt senkrecht  $\infty P \infty$ . Die ungefähre Messung der optischen Achsen, welche man durch C erblickt, ist für

Li - Roth	Na - Gelb	Fl - Grün
74 <sup>o</sup>	52 $\frac{1}{2}$ <sup>o</sup>	30 <sup>o</sup>

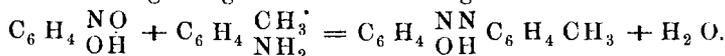
Die erste Mittellinie ist negativ und ist für Gelb  $33^{\circ}$  gegen die Normale auf 0 nach vorne geneigt, für Grün  $24^{\circ}$ .

In kaltem Wasser ist das Oxyazobenzoltoluol unlöslich, dagegen ein wenig in heissem. Alkohol, Aether, Bezol lösen es sehr leicht. Alkalien lösen es mit orangerother Farbe und verdünnte Säuren scheiden dasselbe in Flocken wieder ab. Die ammoniakalische Lösung giebt mit salpetersaurem Silber einen schönen, krystallinischen Niederschlag von orangeglänzenden Nadeln.

Die Analyse des bei  $110^{\circ}$  getrockneten Körpers ergab:

	Berechnet für $C_{13}H_{12}N_2O$ .	Gefunden.
C	73.58	73.61
H	5.66	6.1
N	13.2	13.33

Die Bildung erfolgt nach der Gleichung:



Die dem zweiten Anilinkörper entsprechende Substanz ist von gelber Farbe, in fast allen Lösungsmitteln löslich und schmilzt bei  $131^{\circ}$ . Die Analyse ergab keine stimmende Zahlen.

#### Azophenin des Paratoluidins.

Aus dem mit Alkohol extrahirten Rückstand erhält man durch successives Umkrystallisiren aus Benzol, Toluol und Chloroform das Azophenin in rothen, bei  $249-250^{\circ}$  schmelzenden Blättchen, welche sich im Aeusseren kaum von dem Anilinkörper unterscheiden. Das Verhalten gegen Lösungsmittel stimmt mit dem des Anilinkörpers überein, ebenso das Verhalten gegen Salzsäure und Salpetersäure. Mit concentrirter Schwefelsäure in der Kälte behandelt, erhält man eine violette Lösung, aus der bei Zusatz von Wasser die Substanz unverändert ausfällt; erhitzt man, so wird die Lösung erst blau, dann blaugrün. Wasser scheidet daraus blaue Flocken ab.

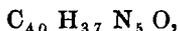
Die Erscheinungen beim Erhitzen dieses Körpers sind ganz verschieden von dem Verhalten des Anilinkörpers; es tritt kein krystallinisches Sublimat auf, und konnte bis jetzt aus dem Rückstand keine Substanz isolirt werden.

Für die Analyse wurde das Azophenin in Chloroform gelöst, mit Alkohol abgeschieden und die abgeschiedenen Krystalle bei  $150^{\circ}$  getrocknet.

Es wurde gefunden:

	I.	II.
C	79.8	80.1
H	6.33	6.3
N	11.4	10.7
O	2.5	2.87.

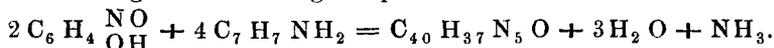
Diese Zahlen führen zu der Formel:



wofür berechnet ist:

C	79.6
H	6.13
N	11.4
O	2.87

welches in Uebereinstimmung mit der Bildung des Azophenins des Anilins folgender Gleichung entspricht:



Einwirkung von Anilin auf Nitrosodimethylanilin.

Das Nitrosodimethylanilin wirkt auf essigsäures Anilin in ähnlicher Weise, wie das Nitrosophenol und es bildet sich dabei ebenfalls Azophenin neben einer grossen Menge von schmierigen Produkten, von denen ein mit Säuren violetter Körper die Hauptmenge zu bilden scheint. Zur Isolirung des Azophenins wurde die Masse zuerst mit Wasser, kaltem und heissem Alkohol extrahirt und der Rückstand aus Benzol umkrystallisirt.

Das erhaltene Azophenin ist identisch mit dem aus Nitrosophenol und Anilin erhaltenen.

In der Literatur befindet sich meines Wissens keine Angabe, die einen Körper aus der Azopheningruppe enthält, vielleicht mit Ausnahme einer Notiz von Barsilowsky<sup>1)</sup>, welcher aus salzsaurem Paratoluidin mit Kaliummanganat einen ähnlichen Körper erhalten hat, dem er die Formel  $n. \text{C}_7 \text{H}_7 \text{N}$  beigelegt und dessen Schmelzpunkt bei  $244 - 245^0$  liegt.

Das Azophenin des Paratoluidins schmilzt bei  $249 - 250^0$ .

Weitere Mittheilungen über diesen Gegenstand werden nächstens erfolgen.

Strassburg, den 29. Juli 1875.

### 308. C. L. Jackson und A. Oppenheim: Zwei Derivate des Quecksilbermercaptids.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCLIV; vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Der Wunsch, die an Mitgliedern arme Klasse von Thiosäuren um ein Analogon des dreibasischen Ameisensäureäthers zu vermehren,

<sup>1)</sup> Diese Berichte VI, S. 1209.