

434. C. Jaeger: Ueber das Azophenol.

Untersuchungen über die aromatischen Nitrosoverbindungen XI. ¹⁾

(Aus dem chemischen Universitätslaboratorium Strassburg.)

(Eingegangen am 16. November; verlesen in d. Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Die Ueberführung der Nitrosophenole in Azoderivate ist bisher nur durch Einwirkung auf Anilin und ähnliche Basen ²⁾ z. B. nach folgender Gleichung



gelungen. Dagegen ist es nicht möglich gewesen, das Nitrosophenol durch alkoholische Kalilauge in Azo- oder Azoxyphenol zu verwandeln, obgleich die entsprechende Reaction bei dem Nitrosodimethylanilin mit grosser Leichtigkeit vor sich geht. Es zeigt sich hier in der Nitrosogruppe derselbe Unterschied im Verhalten, wie man ihn in der Nitrogruppe zwischen dem Nitrobenzol einerseits und dem Nitrophenol und besonders der Nitrobenzoesäure andererseits schon längst kennen gelernt hat. Auch durch andere Reductionsmittel hat ter Meer ³⁾ aus dem Nitrosophenol nicht Azophenol darstellen können; es ist daher bemerkenswerth, dass diese Umwandlung durch die Einwirkung des schmelzenden Kalis bewerkstelligt werden kann.

Einwirkung des schmelzenden Kalis auf Nitrosophenol.

Trägt man Nitrosophenol in schmelzendes Kali ein, so verpufft der grösste Theil; es ist daher besser, das Nitrosophenol in concentrirter überschüssiger Kalilauge zu lösen, einzudampfen und dann zu erhitzen. Die Masse wurde einige Zeit bei 180° gehalten und die braune Schmelze in Wasser gelöst. Salzsäure fällt aus der Lösung einen graubraunen Niederschlag, der aus heissem Wasser umkrystallisirt werden kann. Besser erschien es indessen, denselben in möglichst wenig heissem Alkohol zu lösen und die mit dem gleichen Volum Wasser versetzte Flüssigkeit bis zur anfangenden Krystallisation einzudampfen. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren schmolz der Körper constant bei 214° und schien, nach der Analyse zu urtheilen, annähernd rein zu sein.

Berechnet für C ₁₂ H ₁₀ N ₂ O ₂ .	I.	II.	III.
C	67.48	67.0	67.42
H	4.7	4.9	5.2
N	13.08	13.02	—

¹⁾ Die Abhandlungen von F. Fuchs S. 1022 und C. Kimich S. 1026 dieses Jahrgangs sind als No. IX und X dieser Reihe zu bezeichnen.

²⁾ C. Kimich diese Ber. VIII, 1026.

³⁾ Dessen Inauguraldissertation.

Das Azophenol ist sehr beständig, lässt sich jedoch nicht unzer-
setzt sublimiren. In Alkohol und in Alkalien ist es leicht, in heissem
Wasser und in Aether schwer löslich, in Benzol fast unlöslich. Was
die Stellung der Azogruppe zu den Hydroxylen betrifft, so muss es,
wenn keine Umlagerung bei der Kalischmelze eintritt, ein Paraazo-
phenol $C_6H_4(OH)NNC_6H_4(OH)$ sein.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

435. Robert Schiff: Ueber das Nitrosothymol und dessen Derivate.

Untersuchungen über die aromatischen Nitroso-
verbindungen XII.

(Aus dem chemischen Universitätslaboratorium Strassburg.)

(Eingegangen am 16. November; verlesen in d. Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Darstellung des Nitrosothymols.

40 Gr. bei 45° schmelzenden Thymols, in 27 Gr. verdünnter Kali-
lauge gelöst, werden, zusammen mit einer Lösung von 40 Gr. salpe-
trigsauren Kalis, in 18–20 Liter Wasser gegossen und 60 Gr. conc.
 H_2SO_4 , durch einen Liter H_2O verdünnt, unter Umrühren zugefügt.
Alsbald geseht die ganze Masse zu einem gelben, krystallinischen Brei,
welcher über ein Tuchfilter filtrirt und gut ausgewaschen wird. Man
trocknet die Substanz und krystallisirt aus Benzol um. Zur weiteren
Reinigung nimmt man mit Alkohol auf und fällt daraus durch Was-
serzusatz ein schön gelb-weisses Produkt. Mehrmals aus Chloroform
umkrystallisirt zeigte es kleine Nadeln, welche bei 155–156 (uncorr.)
schmolzen. Die Analyse ergab:

berechnet für $C_{10}H_{13}NO_2$.	C 67.04	H 7.27	N 7.82
gefunden	C 67.23	H 7.28	N 8.33.
	67.03	7.65	

Das Nitrosothymol ist unlöslich in kaltem, sehr wenig löslich in
siedendem Wasser. Alkohol, Aether, Chloroform lösen es leicht.
Von Alkalien wird es mit rother Farbe aufgenommen. Auch conc.
 H_2SO_4 löst Nitrosothymol, lässt es aber bei Wasserzusatz unverän-
dert wieder ausfallen.

Die Alkaliphenolate erhält man in Form von langen, dunkel-
gelben Nadeln, wenn man Nitrosothymol in Kali oder Natron löst
und die Flüssigkeit langsam unter der Luftpumpe verdunsten lässt.
Es ist dies nöthig, da die Lösung schon durch den Kohlensäurege-
halt der Luft zersetzt wird. Die schweren Metalle geben verschieden
gefärbte, amorphe Niederschläge: