

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.
Als bald 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:

Pb-Salz	gelb	Zn-Salz	gelbweiss
Ca -	gelbroth	Cd -	röthlich gelb
Cu -	hellgrün	Ag -	tief roth.

Benzoyläther.

Trägt man gepulvertes K-Salz in Benzoylchlorid ein und erwärmt auf dem Wasserbad, so wird die Masse fest. Zur Entfernung des überschüssigen C_6H_5COCl kocht man öfters mit Wasser und stark verdünntem Weingeist aus und krystallisirt aus absolutem Alkohol oder Chloroform um. Man erhält so schöne, gelbe, glänzende Nadeln, welche bei 110° (uncorr.) schmelzen.

Berechnet für $C_{17}H_{17}NO_3$	C 72.08	H 6.00
Gefunden	C 71.80	H 5.70
	72.10	6.40.

Bei den für die Nitroverbindungen charakteristischen Reactionen zeigt das Nitrosothymol eine bemerkenswerthe Schärfe, sodass sein Verhalten als typisch für die ganze Körperklasse betrachtet werden kann. Bei gelinder Oxydation entsteht Nitro-, bei starker Dinitrothymol, während bei Reduction Amidothymol sich bildet. Die Einwirkung salpetriger Säure auf Nitrosothymol in ätherischer Lösung hat Entstehung der Diazoderivate zur Folge.

Oxydation mit Ferricyankalium in alkalischer Lösung.

Man löst Nitrosothymol (5 Gr.) in verdünnter, 30 Gr. KOH enthaltender Lauge, setzt eine Lösung von 110--120 Gr. Ferricyankalium zu und erwärmt auf dem Wasserbade, bis die rothe Farbe in gelb übergeht. Man filtrirt und fällt nach dem Erkalten mit verdünnter Schwefelsäure. Der gelbe Niederschlag wird aus Alkohol umkrystallisirt. Schöne, concentrisch gruppirte Nadeln. Schmelzpunkt 137° .

Berechnet für Nitrothymol	C 61.55	H 6.66
Gefunden	C 61.72	H 6.56.

Oxydation durch conc. Salzsäure.

Mit conc. Salpersäure übergossenes Nitrosothymol löst sich unter Erwärmen auf, während sich gleichzeitig ein rothes Oel bildet, das gewaschen und getrocknet zu einer rothen Strahlenmasse erstarrt. Mit Kali giebt es schön ausgebildete, orangefarbene Krystalle eines Kalisalzes. Das Produkt verhält sich in allen Stücken genau wie das von Engelhardt und Latschinoff¹⁾ erhaltene Dinitrothymol.

Reduction durch Zinn und Salzsäure.

Behandelt man Nitrosothymol in der Wärme mit Salzsäure und Zinn, so löst sich dasselbe zu einer Flüssigkeit, die beim Erkalten

¹⁾ Zeitschrift f. Chem. 1871, 261.

schöne Nadeln eines Zinndoppelsalzes anschiessen lässt. Man kann hieraus das Zinn durch H_2S fällen, wobei jedoch eine Zersetzung der salzsauren Base, beim Einengen ihrer Lösung zur Krystallisation, nicht zu vermeiden ist. Besser ist folgendes Verfahren. Eine heissgesättigte, wässrige Lösung des sehr löslichen Zinndoppelsalzes wird in ein kleines Volum eiskalten Wassers gegossen, wobei eine Krystallmasse niederfällt, die rasch abfiltrirt und mit wenig Wasser ausgewaschen wurde. Die so erhaltene Substanz ist frei von Zinn, da dieses theils als $SnCl_2$, theils als Zinndoppelsalz, der grösseren Löslichkeit halber, in den noch heissen Mutterlaugen zurückbleibt.

Die Analyse des getrockneten Produktes gab:

berechnet für $C_{10}H_{13}O, NH_2HCl$	C 59.55	H 7.94	Cl 17.61
gefunden	C 59.35	H 7.54	Cl 17.67.

Das salzsaure Amidothymol bildet kleine, weisse Krystalle, die sich bei $210-215^\circ$ unter Braunfärbung zersetzen. Mit kohlen-sauren Alkalien lässt sich das freie Amidothymol erhalten. Es ist sehr unbeständig; schon nach kurzer Zeit zersetzt es sich unter Braunfärbung.

Einwirkung der salpetrigen Säure.

Leitet man in eine mit Eis und Kochsalz abgekühlte, ätherische Lösung von Nitrosothymol salpetrige Säure (aus $As_2O_3 + HNO_3$) bis zur Blaufärbung ein, so entsteht kein Niederschlag. Verjagt man hierauf den Aether durch einen Luftstrom, so tritt plötzlich stürmische Entwicklung rother Dämpfe und starke Erwärmung ein, während sich die ganze Masse in ein dickes, rothes Oel verwandelt, das als das schon bekannte Dinithrothymol erkannt wurde.

Da nach C. Jaeger's ¹⁾ Versuchen hier die Bildung von salpetersaurem Diazothymol zu erwarten war, so liess sich dieses Resultat nur durch eine Löslichkeit des erwähnten Körpers in Aether erklären. Es musste alsdann die Diazoverbindung beim Verjagen des Aethers Zersetzung erleiden.

Folgende Versuche lassen die intermediäre Bildung einer löslichen Diazoverbindung wahrscheinlich erscheinen.

Setzt man der zur Entwicklung der salpetrigen Säure dienenden Salpetersäure etwas Salzsäure zu, so bildet sich in der gut gekühlten ätherischen Lösung alsbald ein schneeweisser, krystallinischer Niederschlag. Er war chlorhaltig und hatte alle Eigenschaften eines salzsauren Salzes einer Diazoverbindung. Da das Produkt sehr leicht zersetzlich war, wurde es in das sehr beständige, schwefelsaure Salz umgewandelt, welches eine schöne, weisse Krystallmasse bildet. Die Analyse ergab:

¹⁾ Diese Berichte VIII, 894.

berechnet für $C_{10}H_{13}N_2OHSO_4$	C 46.51	H 5.42	N 10.99
gefunden	C 46.70	H 5.54	N 11.5.

Das schwefelsaure Diazothymol zersetzte sich bei 120—121° unter Entwicklung rother Dämpfe.

Das Verhalten des Amidothymols in ätherischer Lösung gegen salpetrige Säure ist dem des Nitrosothymols völlig analog.

Strassburg, im September 1875.

436. Zd. Hanns Skrap: Ueber die Einwirkung von Halogenen auf Ferridcyankalium.

(Vorläufige Mittheilung.)

(Eingegangen am 19. November; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Im Zusammenhang mit meiner Arbeit über das lösliche Berlinerblau, die vor einiger Zeit in diesen Berichten¹⁾ angekündigt, und bald abgeschlossen sein wird, begann ich die schon früher von Städeler²⁾ untersuchte Einwirkung der Halogene auf Ferridcyankalium zu studiren.

Städeler erhielt, indem er Jod in eine bis fast zum Sieden erhitzte, concentrirte, wässrige Lösung von Ferridcyankalium eintrug, eine grünbraune Flüssigkeit, die auf Zusatz von Alkohol ein krystallinisches, schwarzes Salz absetzte, das in Wasser sehr leicht löslich war und beim weiteren Verdünnen seiner wässrigen Lösung eine eigenthümlich röthliche Färbung. ähnlich der mancher Chromoxydsalzlösungen annahm.

Ich war nun bemüht, dieselbe Verbindung durch Einwirkung von Chlor zu erhalten und habe zu diesem Behufe die Reaction sowohl in alkalischer Lösung durch Einleiten von Chlorgas, als auch in neutraler Lösung durch gleichzeitige Einwirkung von $KClO_3$ und HCl genau nach der Gleichung



versucht.

Im ersteren Falle erhielt ich als Hauptprodukt bräunlich gelbe, glänzende Nadeln, deren wässrige Lösung mit Eisenchlorid anfangs braun, bei weiterem Zusatze grün gefärbt wird, dieser Körper ist noch nicht weiter untersucht worden. Im zweiten Falle wurde das Ferridcyankalium mit dem $KClO_3$ in heissem Wasser gelöst, die gleichfalls gewogene Menge HCl zugesetzt und nun so lange erhitzt, bis

¹⁾ Diese Ber. VIII, 1019.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 151, 23.