

In unserem Falle ist

$$\begin{array}{rcl}
 & & \text{in mittleren} \\
 & & \text{Calorien.} \\
 M_1 = \frac{1162.9}{1.011} & \text{Cal.} = & 1150.2 \\
 M_2 = \frac{301.55}{1.011} & - & = 298.2 \\
 M_3 = \frac{6235.3}{1.011} & - & \approx 6167.4.
 \end{array}$$

Also $E = 28810.7$ Calorien. Dies ist also jene Wärmemenge, welche äquivalent ist mit der Energiedifferenz des Knallgases.

Budapest, Juni 1877.

338. A. d. Claus: Mittheilungen aus dem Universitäts-Laboratorium zu Freiburg i. B.

(Eingegangen am 12. Juli.)

XLIV. Ueber die Einwirkung von Natriumamalgam auf α -Nitronaphtalinsulfonsäure.

Die merkwürdigen Eigenschaften des aus den Azobenzoësäuren bei der trocknen Destillation ihrer Kalksalze¹⁾ entstehenden Azophenylens haben mich veranlasst, die Darstellungen analoger Azoverbindungen auch anderer aromatischer Kerne zu unternehmen, und zwar habe ich in Gemeinschaft mit Hrn. Graeff zunächst Versuche begonnen, um für die Naphtalingrouppe ein derartiges Azonaphtylen zu erhalten. Bei der Umständlichkeit, mit der gegenwärtig noch die Gewinnung grösserer Mengen von Nitronaphtoësäure verbunden ist, zogen wir es vor, für unsere ersten Versuche von der leicht zu beschaffenden α -Nitronaphtalinsulfonsäure auszugehen, in der Voraussetzung, dass diese, ebenso wie die entsprechenden Nitrobenzolsulfonsäuren, in die entsprechende Azosulfonsäure übergeführt werden könne, und letztere bei der Destillation bestimmter Salze Azonaphtylen liefern würde. — Allein die Einwirkung von Natriumamalgam auf die α -Nitronaphtalinsulfonsäure verläuft in ganz anderem Sinne.

Die zu unseren Versuchen dienende Säure haben wir nach der gewöhnlichen Methode aus Nitronaphtalin durch Behandeln mit conc. Schwefelsäure dargestellt, dass bei dieser Operation, wie die vorliegenden Angaben lauten, nur eine Sulfonsäure entstände, habe ich

¹⁾ Ich habe in Gemeinschaft mit Hrn. Welp gefunden, dass auch die Kalisalze Azophenylens, dagegen die Silbersalze (wie die Kupfersalze) Azobenzol liefern.

Grund in Zweifel zu ziehen, immerhin aber lässt sich die jedenfalls in vorwiegender Menge entstehende α -Nitro-Säure durch Umkrystallisieren aus verdünnter Schwefelsäure und Ueberführen in ihr schwerlösliches Barytsalz leicht rein erhalten.

Für die Einwirkung des Natriumamalgams haben wir die wässrige Lösung theils der freien Säure theils eines Salzes angewendet, und bald in alkalischer, bald in durch Salzsäurezusatz stets sauer erhaltener Lösung operirt; der Erfolg ist immer der gleiche gewesen. Unter Reduction des Nitrorestes zerfällt die Verbindung in Naphtylamin und Schwefelsäure. Arbeitet man in neutraler oder alkalischer Lösung, so tritt sofort beim Hinzugeben der ersten Amalgammenge der charakteristische Geruch nach Naphtylamin auf, und ebenso kann man bei Anwendung des Barytsalzes beobachten, wie momentan beim Hinzukommen des Amalgams zur wässrigen Lösung schwefelsaurer Baryt abgeschieden wird. — Die Umsetzung scheint unter allen Umständen eine gleich glatte zu sein; denn schon bei den Versuchen, die im Kleinen mit einigen Grammen ausgeführt wurden, wurde immer das Naphtylamin in so reichlicher Menge erhalten, dass es bequem durch Umkrystallisation vollkommen rein dargestellt werden konnte. Von einer Elementaranalyse konnten wir bei den charakteristischen Eigenschaften der Aminbase absehen, zumal Hr. Gräff den Schmelzpunkt der vollkommen farblosen Krystalle, übereinstimmend mit einem durch directe Reduction von Nitronaphtalin erhaltenen Naphtylamin, bei 46° C. liegend bestimmte.

Ich habe natürlich in Folge dieser Beobachtungen, die schon vor mehreren Jahren einmal beabsichtigten Untersuchungen über die Reduction der Nitrobenzolsulfonsäuren durch Natriumamalgam sofort wieder aufgenommen und für die beiden, beim Behandeln von Nitrobenzol mit rauchender Schwefelsäure entstehenden Säuren wenigstens gefunden, dass sie sich in entgegengesetztem Sinne verhalten. Sie werden beim Behandeln mit der berechneten Menge Natrium leicht in Azoverbindungen verwandelt, ohne dass eine Spur Anilin oder Schwefelsäure gebildet wird.

Die α -Nitronaphtalinsulfonsäure verhält sich demnach in dieser Reaction sehr wesentlich verschieden von den wirklichen aromatischen Sulfonsäuren und diese Thatsache scheint mir ein nicht zu verachtendes Moment zu sein, für die Entscheidung der neuerdings angeregten Frage über die Constitution des Naphtalins. Sie spricht entschieden zu Gunsten einer unsymmetrischen Structur, bei der nicht alle Kohlenstoffatome sich in aromatischer Bindung befinden.

Wir beabsichtigen das Studium über die reducirende Einwirkung des Natriumamalgams auf nitrirte Sulfonsäuren fortzusetzen und weiter auszudehnen, gleichzeitig aber auch die Darstellung von Homologen des Azophenylens auf anderen Wegen zu versuchen.

XLV. Ueber die Einwirkung von Oxalsäure auf Resorcin
in höherer Temperatur.

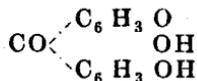
Aus dem Jahre 1871 liegt eine Notiz des Hrn. Baeyer vor, (s. diese Berichte IV, 662) wonach beim Erhitzen von Resorcin mit Oxalsäure und Schwefelsäure eine gelbe Substanz entsteht, die Hr. Baeyer als ein Resorcin-Carbonein, vielleicht Euxanthon, ansprach, ohne jedoch seitdem auf diese Reaction wieder zurückgekommen zu sein. Bei Gelegenheit einer Untersuchung, die ich in Gemeinschaft mit Hrn. Andreae über die Umsetzungsfähigkeit des Aetheroxal-säurechlorid's unternommen hatte, sind wir zu einer ähnlichen Reaction von Oxalsäure auf Resorcin geführt worden, aus der, wie uns scheint, der von Hrn. Baeyer vermuthete Körper, da die gleichzeitige Einwirkung der Schwefelsäure ausgeschlossen ist, in reinem Zustand hervorgeht. Unsere Untersuchungen sind allerdings noch nicht so weit beendet, dass wir ohne jeden Vorbehalt die Definition der neuen Verbindung zu geben uns berechtigt halten können, allein ich möchte nicht unterlassen, durch diese vorläufige Notiz Hrn. Andreae das Recht der ungestörten Beendigung dieser Untersuchung zu wahren.

Wir erhitzen 1 Mol. Resorcin mit 2 Mol. entwässerter Oxalsäure im zugeschmolzenen Rohr etwa 2—3 Stunden lang auf 200° C. Wenn anders die Röhren nicht explodirt sind, befindet sich nach dem Erkalten in ihnen eine tiefbraune, ziemlich dünnflüssige Masse, die nach dem Verdünnen mit etwas Alkohol beim Eingiessen in kaltes Wasser einen gelbrothen, flockigen Niederschlag entstehen lässt. Die wässrige Lösung enthielt neben unverändertem Resorcin und Oxalsäure noch Ameisensäure und einen anderen Körper, der auf Zusatz von freien oder kohlen-sauren Alkalien eine prachtvoll tiefblaue, sehr bald in schmutzig braun übergehende Farbenentwicklung zeigt, den wir aber vor der Hand nicht weiter verfolgt haben. Der durch Wasser entstandene Niederschlag repräsentirt entschieden das Hauptprodukt der Reaction; durch wiederholtes Lösen in Alkohol und Füllen mit Wasser gereinigt, bildet er nach dem Trocknen ein feines, rothes, sehr leichtes, äusserst hygroskopisches Pulver, das von Alkalien leicht gelöst wird zu einer, je nach der Concentration mehr rothen oder gelben Lösung von intensiver, moosgrüner Fluorescenz; Säuren fällen aus diesen alkalischen Flüssigkeiten den Körper wieder unverändert in Form von Flocken aus. In conc. Essigsäure und in Alkohol ist er löslich, bleibt aber beim Verdunsten dieser Lösungsmittel unkrystallinisch als rothes Pulver zurück. — Durch Behandeln mit Wasserstoff *in statu nascendi* wird die essigsäure sowohl wie die alkalische Lösung leicht entfärbt, doch scheint es kaum möglich, dieses Reductionsprodukt zu fixiren, da bei der Berührung mit der Luft die ursprüngliche Färbung schnell wieder regenerirt wird. — Die Analysen, die aber wegen der enormen Hygroskopicität (es ist kaum möglich, auf der Waage constantes Ge-

wicht zu erhalten) mit Schwierigkeiten verknüpft sind, ergaben für die bei 120° C. getrocknete Substanz Zahlen, die zu der Formel $C_{13}H_8O_4$ führen:

| | Gefunden. | | Berechnet für $C_{13}H_8O_4$. |
|---|-----------|-------|--------------------------------|
| C | 67.54 | 68.62 | 68.4 |
| H | 5.5 | 4.3 | 3.5. |

Für diese Formel, die sich so ableitet, dass unter gleichzeitiger Abspaltung von 1 Mol. H_2O in 2 Mol. Resorcin für 2 Atome Wasserstoff ein CO rest eingetreten ist:



spricht namentlich der Umstand, dass bei der Destillation über Zinkstaub Diphenylketon, Phenol und Benzol erhalten wird. Und wenn wir auch namentlich das Auftreten des ersten Produktes noch durch Analysen belegen müssen, so dünkt es uns doch kaum gewagt, schon jetzt unsere neue Substanz als Diresorcinketon zu bezeichnen.

Durch Kochen mit Essigsäureanhydrid scheint nur ein Acetylrest eingeführt zu werden, wir erhielten wenigstens eine Verbindung, deren Analysen zu der Formel $C_{13}H_7O_4$, C_3H_3O führen:

| | Gefunden. | | Berechnet. |
|---|-----------|-------|------------|
| C | 66.67 | 66.78 | 66.66 |
| H | 4.5 | 4.4 | 3.7. |

Trägt man in die alkoholische Lösung des Diresorcinketons Brom ein, so werden bedeutende Mengen davon aufgenommen und durch Wasser wird dann ein schwerer, bromreicher Körper gefällt, der auch in seiner Farbkraft mit Eosin die grösste Aehnlichkeit zeigt. Wir haben bis jetzt dieses gebromte Produkt noch nicht ganz rein unter Händen gehabt, sondern, wie es nach den Analysen scheint, vor der Hand noch ein Gemenge eines 3fach und eines 4fach gebromten Produktes erhalten:

| | Gefunden. | | Berechnet für | |
|----|-----------|-------|--------------------|----------------------|
| | | | $C_{13}H_5Br_3O_4$ | $C_{13}H_4Br_4O_4$. |
| Br | 53.42 | 53.70 | 51.5 | 59.0 |
| C | 30.34 | — | 33.5 | 28.6 |

hoffen aber in Bälde Näheres berichten zu können.

Freiburg i. B., 10. Juli 1877.

339. W. Zorn: Ueber Nitrosylsilber.

(Eingegangen am 7. Juli; verlesen in der Sitzung von Hrn. Tiemann.)

Im Jahre 1871, Chem. News 23, 206 veröffentlichte Edw. Divers eine Notiz über: „Das Bestehen und die Bildung von Salzen des Stickoxydul's“, in welcher er angiebt, dass sich bei der Behandlung