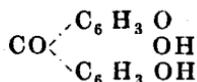


wicht zu erhalten) mit Schwierigkeiten verknüpft sind, ergaben für die bei 120° C. getrocknete Substanz Zahlen, die zu der Formel $C_{13}H_8O_4$ führen:

	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

einer Lösung von salpetersaurem Kalium mit Natriumamalgam, darauf folgender Neutralisirung mit Essigsäure und Versetzen mit Silbernitrat ein Silbersalz von der Zusammensetzung NO Ag gewinnen lasse, allerdings aber nur in sehr kleinen Mengen. Er beschreibt dasselbe als einen gelben, in Wasser unlöslichen Niederschlag, dem häufig eine schwarze Substanz beigemischt ist, der sich am Lichte nicht verändert, in sehr verdünnter Salpetersäure unverändert löslich ist, von concentrirter Salpetersäure unter Entwicklung rother Dämpfe von concentrirter Essigsäure unter Entwicklung von Stickoxydul gelöst wird und sich ferner bei vollständigem Trocknen zersetze. Aus seinen Analysen, welche jedoch sämmtlich einen zu geringen Silbergehalt ergeben, glaubt Divers dem Körper doch keine andere Formel als die genannte zuschreiben zu müssen, da er die Differenz der analytischen Daten aus der Unreinheit der untersuchten Substanz genügend erklärt findet.

Obwohl also die Existenz einer Verbindung von der Zusammensetzung NO Ag aus den Divers'schen Versuchen noch nicht mit vollkommener Gewissheit hervorgeht, auch seit jener Zeit meines Wissens keine weiteren Mittheilungen über diesen Gegenstand erfolgt sind, entschloss ich mich doch, wegen der nicht geringen Wahrscheinlichkeit von einer Verbindung NO Ag ausgehend zu organischen Nitrosoverbindungen gelangen zu können, den Versuch von Divers zu wiederholen und den dabei entstehenden Körper auf seine Zusammensetzung zu untersuchen.

Ich kann zunächst die Angaben von Divers im Allgemeinen nur bestätigen. Man erhält in der That aus einer mit der berechneten Menge Natrium-Amalgam behandelten Salpeterlösung nach der Neutralisation mit Silbernitrat eine grünlichgelbe Fällung, welche die von Divers angegebenen Eigenschaften besitzt, durch Auflösen in sehr verdünnter Salpetersäure und vorsichtige Ausfällen mit Ammoniak erhält man die Substanz leicht vollständig rein und sie besitzt dann eine rein gelbe Farbe, löst sich ohne Rückstand in Salpetersäure, sowie in Ammoniak und lässt sich ohne Zersetzung im luftleeren Raum über Schwefelsäure trocknen, in welchem Zustande sie längere Zeit auf 100° erhitzt werden kann, ohne an Gewicht zu verlieren.

Einen Körper von genau denselben Eigenschaften erhält man auch durch Reduktion des salpetrigsauren Kaliums mit Natriumamalgam und empfiehlt sich dieses Verfahren wegen des um die Hälfte geringeren Verbrauchs an Natriumamalgam sowie durch die grössere Reinheit des dabei entstehenden Produktes.

Die Ausbeute ist nach beiden Methoden annähernd dieselbe und durchaus nicht so unbefriedigend, wie dies die Angaben von Divers befürchten lassen; ich erhielt auch bei mannigfacher Abänderung des Versuchs stets 15 pCt. des Gewichts des angewandten Nitrates oder

Nitrites. Dass aus Nitrit die Ausbeute nicht grösser ist, rührt wohl nur von den oft sehr beträchtlichen Verunreinigungen desselben her.

Die wie oben erwähnt gereinigte Substanz gab bei der Analyse folgende Zahlen.

0.2744 Substanz gaben beim Glühen 0.2148 Ag = 78.28 pCt.

0.2340 - - - - - 0.1830 Ag = 78.20 pCt.

0.2814 Substanz gab beim Glühen in einem mit Kupferspiralen beschickten Rohr 24.5 Cc. N bei 20.5° C und 725.3 Mm. Barometerstand = 10.15 pCt. N.

Die Formel NO Ag

verlangt.

78.26 pCt. Ag

10.14 pCt. N

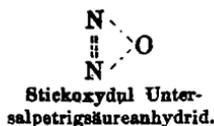
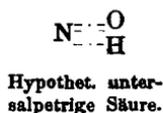
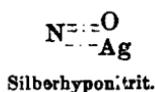
Gefunden wurde:

78.28 pCt. und 78.20 pCt. Ag

10.15 pCt. N.

Der Körper hat, also in der That die von Divers angenommene Zusammensetzung und ist vollständig rein, die durch die grünliche Farbe angedeutete Verunreinigung des Rohproduktes rührt wie sich durch Behandeln mit Ammoniak ergibt, nur von fein vertheiltem metallischen Silber her.

Am passendsten dürfte der Körper Nitrosylsilber, untersalpetrigsaures Silber oder Silberhyponitrit benannt werden. Die von Divers gemachte Beobachtung, dass das Salz durch Essigsäure in Stickoxydul und Silberoxyd gespalten wird, zeigt, dass das Stickoxydul das Anhydrid der dem Salze zu Grunde liegende Säure, der „*untersalpetrigen Säure*“ ist:



Das Nitrosylsilber ist, wie dies schon seine leichte Zersetzbarkeit vermuthen lässt, in hohem Grade reaktionsfähig. Es wirkt mit Leichtigkeit, zum Theil mit Heftigkeit schon in der Kälte ein auf: Jodmethyl, Jodäthyl, normales Propyljodid, normales secundäres Butyljodid, tertiäres Isobutyljodid, sowie Hexyljodid, was aus der sofortigen Bildung von Jodsilber sowie der stattfindenden Erwärmung hervorgeht.

Mit der weiteren Untersuchung der bei diesen und verwandten Reactionen entstehenden Produkte bin ich eben beschäftigt und hoffe bald Näheres darüber mittheilen zu können.

Zürich, den 3. Juli 1877.

Laboratorium des Prof. Victor Meyer.