

„scheine“ — so hat nichtsdestoweniger S. Natanson¹⁾ die Untersuchung aufgenommen und ist dabei zu dem Resultate gekommen, dass das vermeintliche, neue Produkt nichts anderes als das bekannte Orthonitrophenol sei.

Die Schwierigkeit in der Darstellung der neuen, von mir untersuchten Körper, deren Existenz der Benzolhypothese widerspricht, habe ich bereits bei Gelegenheit der Abhandlung „über Nitrobenzoesäuren“²⁾ hervorgehoben. Uebereinstimmend mit meiner Hypothese³⁾ habe ich damals gezeigt, dass nicht allein ganz bestimmte Temperaturbedingungen dazu eingehalten werden müssen, sondern, dass auch die Körper bei ihrer Bildung nicht unnöthig lange mit der Reaktionsflüssigkeit in Berührung bleiben dürfen, widrigenfalls ihre Umwandlung in eine der drei bekannten Reihen Benzolderivate erfolgt. Aus dem letzteren Grunde ist wohl das negative Resultat von Natanson zu erklären, welcher das Reaktionsprodukt 4 bis 5 Stunden lang mit der verwendeten Schwefelsäure in Berührung liess; ganz abgesehen davon, dass er zur Reindarstellung seines Körpers ganz andere Wege wie ich einschlug.

Wenn man ein Gemenge von 25 g Phenol, 25 g Aethylnitrat und 25 g Aethyläther⁴⁾ langsam eintropfen lässt in eine auf 50° abgekühlte Mischung von 80 g Wasser und 160 g concentrirter Schwefelsäure und dafür Sorge trägt, dass die Temperatur der Masse dabei nicht unter 45° sinkt und nicht über 50 bis 52° steigt, so erhält man ein Gemenge von Ortho-, Para- und dem neuen Nitrophenol, letzteres in Verbindung mit Phenol. Zur Gewinnung desselben giesst man (ohne dass man nach dem vollendeten Eintragen das Ganze noch in die Wärme stellt) in Wasser und destillirt mit Wasserdämpfen, wonach man in der Vorlage nach zunächst übergegangenem und entferntem Aether eine wässrige Flüssigkeit und einen festen Körper erhält. Dieser besteht aus Orthonitrophenol, während die Lösung die Verbindung der neuen Substanz mit Phenol einschliesst. Nach dem Ausziehen derselben mit Aether und Abdunsten des letzteren lässt sich das hinterbleibende Oel fraktioniren, wodurch zunächst überschüssiges Phenol entfernt wird. Der bei 191 bis 193° siedende Antheil lieferte folgende analytische Daten:

- I. 0,2219 g gaben 61,69 pCt. CO₂ und 5,23 pCt. H₂O
 II. 0,2944 g gaben 61,60 pCt. CO₂ und 5,03 pCt. H₂O
 (Berechnung für OH C₆ H₄ NO₂ · C₆ H₅ OH : C = 61,80 pCt.,
 H = 4,72 pCt.)

¹⁾ Diese Berichte XIII, 415.

²⁾ Journ. f. pract. Chem. (2) 17, 184.

³⁾ Dasselbst 428.

⁴⁾ In der in den Berichten der Naturforscherversammlung gegebenen Vorschrift S. 187 ist der Aethyläther meiner Angabe zuwider nicht angeführt.

Dieser Körper ist demzufolge reines Nitrophenol-Phenol. Er bildet eine gelbbraunliche Flüssigkeit von schwachem Geruch, welche in Alkohol und Aether leicht, in Wasser schwierig löslich ist.

Bei der Behandlung derselben mit Natronlauge bei gewöhnlicher Temperatur in sehr geringem Ueberschusse liefert er (entgegengesetzt den Angaben Natanson's) keine erstarrte Masse, sondern eine völlige Lösung, aus welcher durch Zersetzen mit Salzsäure ein bräunlich gelbes Oel sich abschied, das nach dem Trocknen (wodurch es natürlich Oel blieb) bei der Analyse folgende Zahlen gab:

0,3478 g lieferten 52,18 pCt. C und 4,14 pCt. H (Berechnung für $\text{OH C}_6 \text{H}_4 \text{N O}_2$: C = 51,79 pCt. und H = 3,59 pCt.)

Hiernach durfte ich wohl an die Existenz eines flüssigen Mononitrophenols, zum Unterschiede von den übrigen Isomeren, glauben und, weil ich es aus der bei 193° siedenden Substanz abschied, vermuthen, dass es gegen 190° siede. Zudem fand ich, dass dieser Körper sowie seine Verbindung mit Phenol bei vorsichtiger Behandlung mit Zion und Salzsäure in eine bei 150° schmelzende Amidoverbindung überging. Ich habe mich nun zunächst bemüht, ihn in grösserer Menge, als nach der angegebenen Darstellungsmethode möglich ist, zu gewinnen und bin nach vielen misslungenen Versuchen bei folgender Vorschrift geblieben:

Da es mir nöthig erschien, den Salpetersäureäther bei der Reaktion gleich synthetisch zu bereiten, so wurden zu dem Ende 10 g Alkohol, 10 g Phenol, 10 g Aethyläther und 8 g Salpetersäure von 1,4 spec. Gewicht gemischt und nun mit äusserster Vorsicht, ganz allmählich und tropfenweise, unter Umrühren so lange concentrirte Schwefelsäure hinzugegeben, bis das Gemisch eben ins Sieden gerieth ($40\text{--}45^\circ$) und sodann rasch in Wasser gegossen. Die Schwefelsäure ist vortheilhafter Weise nicht einmal nöthig, wenn man Geduld hat, die freiwillige Erwärmung des Gefässes abzuwarten. Lässt man die Reaktionsflüssigkeit höher steigen oder nimmt man eine grössere Menge, als angegeben, in Arbeit, so erhält man hiernach nichts von dem neuen Körper und ausserdem eine unliebsame, heftige Reaktion, die die Masse aus dem Gefässe schleudert. Im anderen Falle besteht das Endprodukt aus unangegriffenem Phenol, dem neuen Körper in Verbindung mit Phenol, Orthonitrophenol und vielleicht noch aus einem nicht mit Wasserdampf flüchtigen, fünften Isomeren des Nitrophenols, was hier beiläufig erwähnt werden mag. Zur Reindarstellung entfernt man von der obenauf schwimmenden, ätherischen Schicht, welche man nach dem Eingiessen des Reaktionsproduktes in Wasser erhalten, durch einen Luftstrom nach Möglichkeit den Aether, wäscht, um den grössten Theil des überschüssigen Phenols zu entfernen, dass nun untersinkende Oel dreimal mit Wasser und destillirt es darauf im Wasserdampfstrom. Hierdurch wird zunächst der Rest des Aethers abgetrieben, der für sich aufge-

fangen und weggeschafft werden kann, sodann folgt ein in der Vorlage untersinkendes Oel und eine mit diesem destillirende, wässrige Schicht, welche fast ausschliesslich aus einer Auflösung von Phenol besteht. Das Oel scheidet nach einigen Tagen über Chlorcalcium den grössten Theil von Orthonitrophenol aus, allein der Rest von diesem ist, wie der neue Körper, darin in Verbindung mit Phenol enthalten. Da die beiden Phenol-Nitrophenole den gleichen Siedepunkt (191 bis 193°) besitzen so ist ihre Trennung durch Rektification nicht möglich. Indess gelingt eine partielle Scheidung durch wiederholte Destillation des rohen Oels mit Wasserdampf, da das Orthonitrophenol-Phenol hierdurch zersetzt wird derart, dass sich dabei das Orthonitrophenol im festen Zustande zum grössten Theil in der Vorlage abscheidet. Die weitere Abtrennung des letzteren geschieht dann anfangs durch Abdestilliren des nunmehr noch flüssigen, in der Vorlage verbliebenen, unter Wasser stehenden Restes Oel bis zum Siedepunkte 213°, wodurch man einen fast allein aus Orthonitrophenol bestehenden Rückstand und ein Destillat erhält, aus welchem nur noch wenig vom letzteren Körper sich abscheidet. Das Flüssige löst man sodann bei gewöhnlicher Temperatur und in sehr geringem Ueberschusse in Natronlauge, lässt das Ganze eine Weile stehen zur Abscheidung des geringen Restes von Orthonitrophenol (als Natriumsalz, welches zum Unterschiede von dem löslichen Natriumsalz des neuen Körpers eine in Natronlauge fast unlösliche Masse bildet), filtrirt, zersetzt das Filtrat unter Köhlen mit einem wiederum sehr kleinen Ueberschuss an Salzsäure, wodurch sich ein nicht erstarrendes Oel abscheidet, und destillirt dieses aus der sauren Masse sogleich mit Wasserdampf ab. Die nun als hellgelbes Oel sich in der Vorlage ansammelnde Masse stellt das reine vierte Mononitrophenol dar. Bei Wintertemperatur erstarrt es allerdings nach einiger Zeit zu bei 34 bis 35° schmelzenden, schwefelgelben, weichen Nadeln, welche, mit Papier zwischen Glasplatten abgepresst, folgende analytische Zahlen lieferten:

0,212 g gaben 51,94 pCt. und 4,08 pCt. C H (Berechnung für $\text{OH C}_6\text{H}_4\text{N O}_2$: C = 51,799 pCt. und H = 3,59 pCt.)

Dieser Körper unterscheidet sich zunächst vom Orthonitrophenol (Schmelzpunkt 44.8°)¹⁾ durch seinen Schmelzpunkt und die Bildung eines leicht löslichen Natriumsalzes, wodurch eine völlige Trennung von diesem gelingt. Es ist in Wasser ferner erheblich löslicher als das Isomere und liefert endlich ein bei 150° schmelzendes, leicht in Wasser lösliches Amidophenol, während das Orthoamidophenol einen bei 170° schmelzenden, in Wasser schwierig löslichen Körper darstellt.

¹⁾ Jahresber. f. 1876, 383.

Das neue Amidophenol vom Schmelzpunkt 150° leicht in grösserer Menge zu gewinnen, ist mir bis jetzt nicht geglückt. Die neuerdings von Morse ¹⁾ empfohlene Amidirung mit Zinn und Essigsäure scheint nicht vortheilhaft zu sein; auch durch Schwefelammonium lässt sich die Umwandlung sehr schwierig ermöglichen. Besser ist die Anwendung von Zinn und Salzsäure, doch ist dafür zu sorgen, dass bei der Reaktion die Masse nicht unnöthig lange mit der sauren Flüssigkeit in Berührung bleibe. Am vortheilhaftesten geschieht aber die Darstellung des neuen Amidophenols (meinen bisherigen Versuchen nach) aus dem entsprechenden Nitrophenol-Phenol, wobei das sich abspaltende Phenol als günstiges Verdünnungsmittel wirkt, durch Zinn und Salzsäure. Nachdem sodann das Zinn ausgefällt ist, verdampft man die salzsaure Lösung auf dem Wasserbade zur Trockne, löst den Rückstand in Wasser, entfärbt mit Thierkohle, macht die Amidoverbindung durch Natronlauge und Essigsäure frei und zieht sie mit Aether aus. Der ätherische Rückstand wird endlich aus Wasser mit Hilfe von Thierkohle umkrystallisirt.

Das vierte Amidophenol ist sowohl durch seinen Schmelzpunkt (150°), durch seine erheblich grössere Löslichkeit in Wasser, als auch, wie es scheint, durch seine Krystallform (Nadeln) von dem in Schuppen krystallisirenden, bei 170° schmelzenden Orthoamidophenol unterschieden. 0.1197 g gaben 65.72 pCt. C und 6.88 pCt. H. (Berechnung für $\text{OHC}_6\text{H}_4\text{NH}_2$: C = 66.05 pCt. und H = 6.42 pCt.)

Bei einer anderen Analyse ging die Kohlenstoffbestimmung verloren; der Wasserstoffgehalt aus 0.1404 g Substanz mit 6.93 pCt. stimmt indess mit dem oben Gefundenen nahezu überein.

Ich bitte auch jetzt noch, mir den abgehandelten Gegenstand zur weiteren Untersuchung, namentlich des neuen Amidophenols, zu belassen und hoffe nun in Bälde darüber ausführlicher mittheilen zu können.

Marburg, 27. März 1880.

187. James H. Stebbins: Ueber einige Azokörper.

Zweite Abhandlung.

(Eingegangen am 29. März 1880.)

Die von mir vor kurzem erschienene Abhandlung (Diese Berichte XIII, 43) habe ich jetzt fortgesetzt und ich erlaube mir diesmal der Gesellschaft noch einige Verbindungen in dem Nachfolgenden kurz zu beschreiben, während ich eine ausführlichere Beschreibung der-

¹⁾ Jahresber. f. 1879, 550.