

Uebrigens wird dem gewissenhaften Experten die Prüfung seines Schwefelwasserstoffes wie der übrigen Reagentien und Geräthe durch Blauversuche in keinem Falle erspart bleiben, er möge nun sonst arbeiten, wie er wolle.

Münster i./W., den 22. Januar. Chemisches Laboratorium des Verfassers.

60. Heinrich Goldschmidt: Ueber die Nitrosophenole.

(Eingegangen am 30. Januar.)

In einer früheren Mittheilung¹⁾ habe ich die Körper beschrieben, welche bei der Einwirkung von Hydroxylamin auf verschiedene Diketone und Chinone erhalten wurden. Ich habe die Versuche in dieser Richtung fortgesetzt und bin heute in der Lage, über das Verhalten des Benzochinons und β -Naphtochinons gegenüber Hydroxylamin berichten zu können.

Nitrosophenol aus Chinon.

Mit Benzochinon wurden schon früher im hiesigen Laboratorium Versuche angestellt, indem man es der Einwirkung einer alkalischen Hydroxylaminlösung unterwarf. Hierbei aber findet lediglich eine Reduktion des Chinons zu Hydrochinon statt.

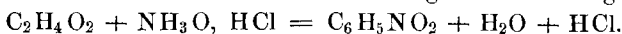
Ganz anders verhält sich Chinon zu einer wässrigen Lösung von salzsaurem Hydroxylamin. In concentrirten Lösungen reagiren die beiden Substanzen so heftig, dass das Reaktionsprodukt verkohlt. Daher ist es nöthig, mit sehr verdünnten Lösungen zu arbeiten. Die folgende Methode, welche Hr. Challand auf Veranlassung von Hrn. Prof. V. Meyer ausgearbeitet hat, erwies sich als sehr geeignet, das reine Reaktionsprodukt zu isoliren: 1 Theil Chinon wurde in 300 Theilen Wasser aufgelöst und zu dieser Flüssigkeit eine wässrige Lösung von 1 Theil salzsaurem Hydroxylamin gegossen. Sofort trat eine Dunkelfärbung der Flüssigkeit ein. Dieselbe wurde nun so lange stehen gelassen, bis der Geruch nach Chinon vollständig verschwunden war, welcher Punkt gewöhnlich nach 12 Stunden erreicht ist. Sodann wurde sie mit Thierkohle geschüttelt, filtrirt und mit Aether extrahirt. Die ätherische Lösung wurde eingeeengt und mit Thierkohle behandelt. Auf diese Weise wurde eine hellgrüne Flüssigkeit erhalten, welche beim Stehen im Vacuum lange, farblose Nadeln absetzte. Diese, welche im feuchten Zustand leicht zersetzlich waren

¹⁾ Diese Berichte XVI, 2176.

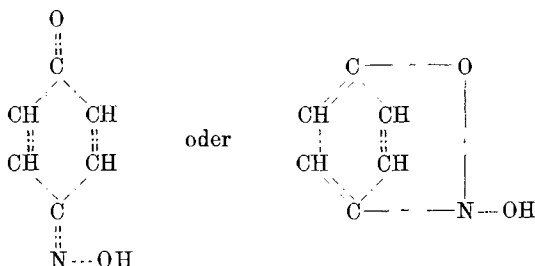
und sich rasch braun färbten, wurden durch Pressen auf einer Thonplatte getrocknet. So bereitet stellte die Substanz ein gelbliches Pulver vor, das sich in Wasser, Alkohol und Aether mit grüner, in alkalischen Flüssigkeiten mit brauner Farbe löste. Säuren fällten den Körper aus der alkalischen Lösung wieder aus. Die Substanz schmilzt nicht, sondern zersetzt sich bei 125° C. unter Verkohlung und leichter Explosion. Die Analyse ergab die Formel $C_6H_5NO_2$.

	Gefunden	Berechnet
C	58.33	58.54 pCt.
H	4.33	4.23 »
N	10.79 11.40	11.38 »

Die Substanz entsteht demnach nach folgender Gleichung:



Nach ihrer Bildungsweise wäre sie als »Benzochinonoxim«, $C_6H_4 \begin{Bmatrix} O \\ NOH \end{Bmatrix}$, zu betrachten, dessen Formel dann weiter, je nachdem man das Chinon als Diketon oder Hyperoxyd auffasst, in:



aufzulösen wäre.

Nun hat aber eine genaue Vergleichung der Eigenschaften ergeben, dass der Körper identisch ist mit dem von Baeyer und Caro¹⁾ entdeckten Paranitrosophenol. Die Identität geht hervor aus der vollständigen Gleichheit des äusseren Aussehens, der Löslichkeitsverhältnisse, des Zersetzungspunktes. Ferner giebt die von mir dargestellte Verbindung die für das Nitrosophenol so charakteristische Liebermann'sche Reaktion mit Phenol und Schwefelsäure. Die hierbei erzielten Farbennüancen stimmten vollkommen mit jenen überein, welche ein nach der gewöhnlichen Methode erhaltenes Nitrosophenol gab. Zur weiteren Constatirung der Identität habe ich endlich meine Substanz der Oxydation mit einer alkalischen Lösung von Ferridcyankalium unterworfen. Uebereinstimmend mit Nitrosophenol lieferte sie hierbei als Oxydationsprodukt *p*-Nitrophenol, das in langen, fast farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 114° C. erhalten wurde.

¹⁾ Diese Berichte VII, 809.

Die neue Bildungsweise des Nitrosophenols lässt das bisher übliche Constitutionsschema dieser Verbindung zweifelhaft erscheinen, und es wäre diese vielleicht, wie es in letzter Zeit mit vielen Nitrosokörpern geschah, in die Reihe der Isonitrosokörper zu verweisen. Doch ist es bei der Einwirkung von Hydroxylamin auf Chinon nicht ausgeschlossen, dass in diesem Falle, entgegen der sonstigen Wirkungsweise des Hydroxylamins, ein wirklicher Nitrosokörper entstehen könnte. Versuche, welche die Constitution des Nitrosophenols aufklären sollen, sind in Angriff genommen. Der nächstliegende, salzsaures Hydroxylamin auf Nitrosophenol weiter wirken zu lassen, um das Vorhandensein einer Carbonylgruppe zu beweisen, führte bisher nicht zum Ziel, da Nitrosophenol beim Erhitzen mit salzsaurem Hydroxylamin verkohlt. Zur endgültigen Entscheidung habe ich zweierlei Experimente in Angriff genommen: einerseits soll versucht werden, das Chlor des Chinonchlorimids durch Hydroxyl zu ersetzen und so zu einem Körper von der Zusammensetzung des Nitrosophenols zu gelangen; andererseits beabsichtige ich, die (noch unbekannt) Aether des Nitrosophenols zu bereiten und diese zu reduciren. Je nachdem in ihnen die Gruppe NO oder --N--OR vorhanden, sollten Anisidine oder aber Amidophenol gebildet werden.

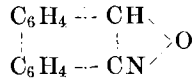
Nitrosonaphtol aus β -Naphthochinon.

In ganz gleicher Weise, wie ich vom Benzochinon zum Nitrosophenol gelangt bin, ist mir die Ueberführung des β -Naphthochinons in ein Nitrosonaphtol gelungen. β -Naphthochinon, das nach der von Liebermann¹⁾ angegebenen Weise aus β -Naphtholorange dargestellt war, wurde in Alkohol gelöst und unter Zusatz von salzsaurem Hydroxylamin eine halbe Stunde gekocht. Nach dieser Zeit war die Reaktion beendet. Die Lösung wurde sodann in Wasser gegossen, wobei sich ein gelbbrauner Körper abschied. Nach dem Umkrystallisiren aus kochendem Wasser wurden schön gelbe Nadelchen vom Schmelzpunkt 152° C. erhalten. Sie lösten sich leicht in Alkohol mit gelber, in Alkalien mit dunkelgelber, in concentrirter Schwefelsäure mit intensiver rother Farbe auf. Aus der schwefelsauren Lösung fällte Wasser die Substanz unverändert wieder aus. Die Analyse stimmte auf die Formel $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{NO}_2$.

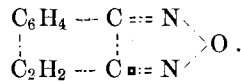
	Gefunden	Berechnet
C	68.88	69.36 pCt.
H	3.87	4.05 >
N	7.91	8.09 >

¹⁾ Diese Berichte XIV, 1310.

Seiner Bildungsweise nach wäre der Körper als » β -Naphtochinonoxim« $C_{10}H_6 \left\{ \begin{array}{l} O \\ N \dots OH \end{array} \right.$ aufzufassen. Ich habe in einer früheren Mittheilung eine analoge, vom Phenanthrenchinon derivirende Verbindung beschrieben, welche beim Erhitzen mit Alkohol, salzsaurem Hydroxylamin und Salzsäure ein zweites Stickstoffatom aufnahm und in eine anhydridartige Verbindung von der Constitution



überging. Bei der grossen Aehnlichkeit der Formeln des Phenanthrenchinons war es zu erwarten, dass das β -Naphtochinonoxim mit Hydroxylamin behandelt ebenfalls ein Anhydrid liefern müsse u. z. von der Constitution



Ein solcher Körper wurde in der That erhalten, und zwar beim Erhitzen einer alkoholischen Lösung von β -Naphtochinonoxim mit salzsaurem Hydroxylamin und einigen Tropfen Salzsäure im zugeschmolzenem Rohr auf $130^{\circ}C$. Nach drei Stunden war die Reaktion beendet. Der Röhreninhalt wurde in Wasser gegossen und die sich ausscheidende Masse aus kochendem Wasser umkrystallisirt. So wurden feine, blassgelbe Nadelchen vom Schmelzpunkt 78° erhalten. Dass der Körper ein Anhydrid war und keine Hydroxylgruppe mehr besass, ging schon daraus hervor, dass er in Alkalien ganz unlöslich ist. Aus der Analyse ging die Formel $C_{10}H_6N_2O$ hervor.

	Gefunden	Berechnet
N	16.50	16.47 pCt.

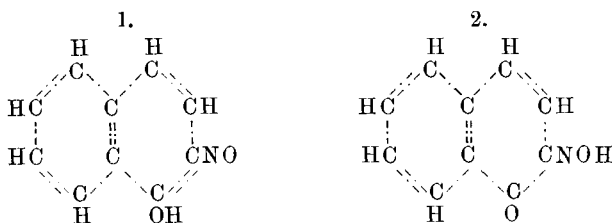
Das β -Naphtochinonoxim stimmt in seinen Eigenschaften fast vollständig mit dem von Fuchs¹⁾ entdeckten β -Nitroso- α -Naphtol überein. Für diese Verbindung wird der Schmelzpunkt $145 - 150^{\circ}$ angegeben, ihr Aussehen ist genau dasselbe, auch giebt sie, wie ich mich überzeugt habe, mit Schwefelsäure eine rothe Lösung. Sind nun die beiden Verbindungen wirklich identisch, so musste das auf gewöhnliche Weise aus α -Naphtol bereitete β -Nitroso- α -Naphtol bei der Einwirkung von Hydroxylamin in das oben beschriebene Anhydrid übergehen. Diesen Versuch habe ich ausgeführt, indem ich mir nach Fuchs aus α -Naphtol Nitrosonaphtol darstellte, und dieses in alkoholischer Lösung mit salzsaurem Hydroxylamin und Salzsäure mehrere Stunden auf $130^{\circ}C$. erhitze. Hierbei resultirte ein Körper, der sich in nichts von dem aus dem β -Naphtochinonoxim gewonnenen Anhydrid

¹⁾ Diese Berichte VIII, 626.

unterschied. Der Schmelzpunkt lag bei 78° C., eine Stickstoffbestimmung bestätigte die Formel $C_{10}H_6N_2O$.

	Gefunden	Berechnet
N	15.92	16.47 pCt.

Dieses Versuchsergebniss bestätigt die Identität des Naphtochinonoxims mit dem Nitrosonaphtol und es liegt hier also ein zweiter Fall der Entstehung eines Nitrosophenols aus einem Chinon vor. Der Versuch giebt aber zugleich Anhaltspunkte für die Beurtheilung der Constitution des s. g. Nitrosonaphtols, resp. Entscheidung der Frage, ob dasselbe, wie bisher, als Nitrosonaphtol, oder aber als Keton aufzufassen sei; ob ihm also die Formel 1 oder 2 zukomme.



Die Verbindung ist im Stande mit Hydroxylamin zu reagiren, und das lässt auf das Vorhandensein einer Carbonylgruppe schliessen, wie sie Formel 2 enthält. Hoffentlich gelingt es bald, die Frage zu definitiver Entscheidung zu bringen.

Zürich, Laboratorium des Prof. V. Meyer.

61. O. Pufahl: Die Arsenmolybdänsäure.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 1. Februar.)

Durch Zerlegung von molybdänsaurem Baryt, der in einer wässrigen Lösung von Arsensäure suspendirt ist, mit der erforderlichen Menge von Schwefelsäure erhält man (analog dem Verfahren, nach welchem R Finkener die Phosphormolybdänsäure und M. Sprenger die Phosphorwolframsäure darstellten) eine gelbe Lösung, die nach sehr starker Concentration Krystalle von Arsenmolybdänsäure liefert.

Die Säure krystallisirt aus einer und derselben Lösung sowohl in orangerothern, doppelbrechenden, meist zu Gruppen vereinigten, luftbeständigen Nadeln, als auch in rein gelben, wahrscheinlich monoklinen, tafelförmig ausgebildeten Krystallen, welche in trockener Luft schnell verwittern. Diese Verbindung scheint sich von der erstgenann-