

94. E. Nölting und O. Kohn: Ueber Nitrosoorthokresol.

(Eingegangen am 11. Februar; mitgeteilt in der Sitzung von Hr. A. Pinner.)

Man erhält Nitrosoorthokresol leicht nach dem Verfahren zur Darstellung von Nitrosoverbindungen, das Stenhouse und Groves¹⁾ vor einigen Jahren angegeben haben.

Orthokresol wird in der 30—40 fachen Menge Wasser gelöst und die theoretische Menge einer titrirten Lösung von Nitrosylsulfat unter Köhlen und stetem Umrühren tropfenweise einfließen gelassen. Nach einiger Zeit hat sich am Boden des Gefässes ein grauweisser Niederschlag von rohem Nitrosokresol abgeschieden, während auf der Oberfläche der Flüssigkeit eine kleine Menge theerige Substanz schwimmt, die man leicht abheben kann. Das abfiltrirte Nitrosokresol wird nach der von Ter Meer²⁾ für Nitrosophenol angegebenen Methode (Auflösen in Ammoniak, Fällen der Unreinigkeiten mittelst Kohlensäure und Eingiessen der ammoniakalischen Lösung in eiskalte verdünnte Schwefelsäure) gereinigt, und endlich aus Wasser oder Benzol umkrystallisirt.

Aus Benzol erhält man es in lichtgrauen Wäzchen, aus Wasser in schönen, langen, weissen Nadeln. In kaltem Wasser ist es schwer löslich, leicht in siedendem, ebenso in Alkohol, Aether, Chloroform, schwieriger in Benzol. Verdünnte Alkalien lösen es mit rothbrauner Farbe; Säuren fällen es als weissen flockigen Niederschlag wieder aus. Es schmilzt bei 134—135° unter Zersetzung:

	Berechnet	Gefunden
C	61.31	61.55 pCt.
H	5.11	5.46 »
N	10.21	10.28 »

Das Natriumsalz, $C_6H_4 \begin{matrix} \diagup O Na \\ \diagdown OH_3 \\ \diagdown NO \end{matrix} + 3 H_2O$, erhält man durch

Zusatz einer Lösung der theoretischen Menge von Natrium in absolutem Alkohol zu einer Lösung des Nitrosokörpers in absolutem Aether als dunkelgrünen Niederschlag, der aus Aceton umkrystallisirt, kurze braune Nadeln bildet. In Wasser und Alkohol ist es leicht mit rothbrauner Farbe löslich. Beim Erhitzen verpufft es. Das Krystallwasser entweicht vollständig im Exsiccator über Schwefelsäure.

	Berechnet	Gefunden
H ₂ O	25.35	25.03 pCt.
Na	14.46	14.36 »

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. CLXXXVIII, 360.

²⁾ Diese Berichte VIII, 623.

Das Kaliumsalz, $C_6H_3 \begin{array}{l} \nearrow OK \\ -CH_3 \\ \searrow NO \end{array}$, wird in analoger Weise als

gelbgrüner Niederschlag erhalten und krystallisirt aus Aceton ebenfalls in braunen Nadeln. Es ist ebenfalls in Wasser und Alkohol leicht löslich, verpufft beim Erhitzen und enthält kein Krystallwasser.

	Berechnet	Gefunden
K	22.28	21.99 pCt.

Das Silbersalz wird aus der wässerigen Lösung der Alkalisalze als brauner, gelatinöser Niederschlag gefällt, der sich beim Kochen in grau-violette Krystalle umwandelt. Die Salze der Schwermetalle geben mit den Alkalisalzen amorphe Niederschläge verschiedener Farbe; z. B. Bleiacetat gelb, Ferrichlorid braun etc.

Oxydation des Nitrosoorthokresols.

Mit Ferricyankalium erhält man leicht das bei 94—95° schmelzende Nitroorthokresol von Nevile und Winther¹⁾, mit Salpetersäure von 1.33 das Dinitroorthokresol vom Schmelzpunkt 85—86°, dessen leicht lösliches gelbes Baryumsalz²⁾ analysirt wurde.

	Berechnet	Gefunden
Ba	25.80	25.73 pCt.

Reduktion des Nitrosoorthokresols.

Wir erhielten das bei 174—175° schmelzende Amidokresol, welches wir auch bei der Reduktion der Azoverbindungen des Orthokresols erhalten hatten (siehe die vorherige Abhandlung) und durch Oxydation aus diesem Toluchinin.

Es folgt sowohl aus der Oxydation wie aus der Reduktion des Nitrosoorthokresols, dass in demselben die Nitrosogruppe dem Hydroxyl gegenüber die Parastellung einnimmt³⁾.

Mülhausen i/E. Ecole de Chemie.

¹⁾ Diese Berichte XV, 2978.

²⁾ Nölting und von Salis; diese Berichte XIV, 987.

³⁾ Aus dem Parakresol gelang es uns, wie schon erwähnt, bislang nicht eine Nitrosoverbindung zu erhalten. Ueberhaupt scheint bei den Benzolderivaten die Nitrosogruppe nur ungern dem Hydroxyl oder dem substituirten Amid gegenüber eine andere Stelle als Para einzunehmen. Es ist mir immerhin vor längerer Zeit schon gelungen aus der Phenolparasulfonsäure eine Nitrosoverbindung darzustellen, die aber noch nicht näher untersucht und analysirt worden ist. In der Naphtalinreihe erhält man bekanntlich Nitrosoverbindungen von anderer als Parastellung sehr leicht; ich erinnere nur an das gelbe Nitroso- α -Naphtol, das Nitroso- β -Naphtol (Orthoverbindungen) und die Nitroso- β -Naphtolsulfonsäure von Meldola. N.