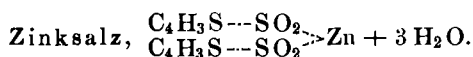


Gefunden		Berechnet	
		für $\begin{matrix} \text{C}_4\text{H}_3\text{S} \cdots \text{SO}_2 \\ \text{C}_4\text{H}_3\text{S} \cdots \text{SO}_2 \end{matrix} \rightarrow \text{Ba} + 2 \text{H}_2\text{O}$	
H_2O	7.6	7.7 pCt.	
Ba	31.67	31.78 » (Im wasserfreien Salz.)	



Das rohe Salz wurde auf die bereits bei der Darstellung der Sulfinsäure beschriebene Weise gewonnen. Isolirt wurde dasselbe in der Art, dass das Gemisch von thiophensulfinsäurem Zink und überschüssigem Zinkstaub nach der Entfernung von Chlorzink mit siedendem Wasser ausgezogen wurde. Nachdem der wässrige Auszug auf dem Wasserbade genügend eingeengt war, krystallisirte das Salz in schönen, weissen Blättchen; dasselbe ist in Wasser ziemlich löslich.

Gefunden		Berechnet	
		für $\begin{matrix} \text{C}_4\text{H}_3\text{S} \cdots \text{SO}_2 \\ \text{C}_4\text{H}_3\text{S} \cdots \text{SO}_2 \end{matrix} \rightarrow \text{Zn} + 3 \text{H}_2\text{O}.$	
H_2O	12.94	13.07 pCt.	
Zn	17.93	18.10 » (Im wasserfreien Salz.)	

Wie alle bisher bekannten Thiophenderivate zeigen auch die hier beschriebenen die grösste Aehnlichkeit mit den entsprechenden Benzolabkömmlingen. Aber sie sind dadurch charakterisirt, dass sie, mit Isatin und Schwefelsäure erhitzt, die tief blaue Farbe der Indophenolösung annehmen.

Zürich, Laboratorium des Prof. V. Meyer.

203. Heinrich Goldschmidt: Ueber die Nitrosophenole.

[II. Mittheilung.]

(Eingegangen am 7. April.)

Vor Kurzem habe ich, gestützt auf die von mir gefundene Bildung der Nitrosophenole aus Chinonen und Hydroxylamin, auf die Möglichkeit hingewiesen¹⁾, dass die Constitution derselben nicht wie bisher üblich anzunehmen sei, sondern dass die Nitrosophenole als Chinonoxime aufgefasst werden müssten. Für zwei »Nitrosophenole«, nämlich für das β -Nitroso- α -naphtol und für das α -Nitroso- β -naphtol, bin ich nun heute in der Lage, entscheidende Argumente zu erbringen, wonach diese Körper sicher als Oximidverbindungen anzusehen sind.

¹⁾ Diese Berichte XVII, 215.

Bezüglich der ersteren Verbindung habe ich schon in der letzten Mittheilung gezeigt, dass sich dieselbe aus β -Naphtochinon erhalten lässt. Ferner hatte sich ergeben, dass das Nitrosonaphtol beim Erhitzen mit Hydroxylamin im zugeschmolzenen Rohr unter Aufnahme einer zweiten Isonitrosogruppe und Wasserabspaltung in einen Körper $C_{10}H_6N_2O$ über-

geht. Dieser Verbindung habe ich die Constitutionsformel $C_{10}H_6 \begin{matrix} \diagup & N & \diagdown \\ & O & \\ \diagdown & N & \diagup \end{matrix}$

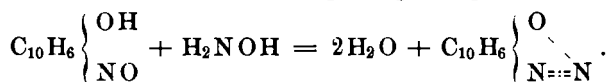
gegeben. Dieselbe ist unter der Annahme abgeleitet, dass das Nitrosonaphtol seiner Bildung aus Naphtochinon gemäss ein Naphtochinon-

oxim $C_{10}H_6 \begin{matrix} O \\ \diagdown & NOH \end{matrix}$ sei. Man könnte nun aber auch annehmen, bei

der Einwirkung von Hydroxylamin auf Naphtochinon finde eine Umlagerung statt und die resultierende Substanz habe die bisher ange-

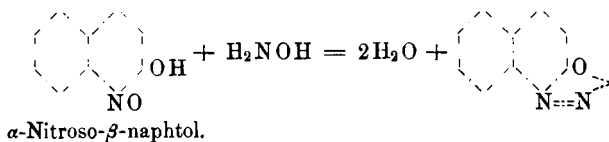
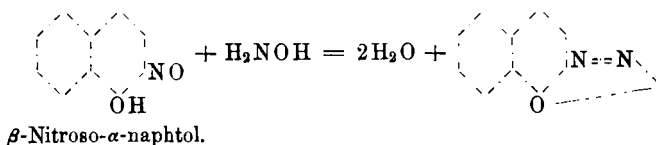
nommene Constitution $C_{10}H_6 \begin{matrix} OH \\ \diagdown & NO \end{matrix}$. Unter Annahme dieser Formel

müsste man sich die Bildung des Anhydrids $C_{10}H_6N_2O$ so erklären, dass der Sauerstoff der Nitrosogruppe durch die Isonitrosogruppe ersetzt wird und dann eine Wasserabspaltung erfolgt:



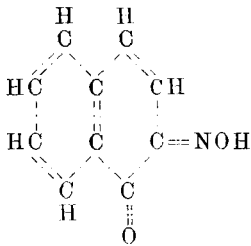
Um die Frage nach der Constitution des β -Nitroso- α -naphtols zu lösen, habe ich nun eines seiner Isomeren, das α -Nitroso- β -naphtol, der Einwirkung von Hydroxylamin unterworfen. Es war auch hier die Entstehung eines Körpers $C_{10}H_6N_2O$ zu erwarten. Je nachdem aber den Nitrosonaphtolen die bisherigen Formeln zukommen, oder aber dieselben als Chinonoxime aufzufassen sind, musste die entstehende Substanz mit dem früher beschriebenen Anhydrid isomer oder identisch sein. Dies geht aus den folgenden schematischen Darstellungen der Einwirkung von Hydroxylamin auf die beiden Nitrosonaphtole hervor:

I. Unter Annahme der alten Formeln der Nitrosonaphtole:

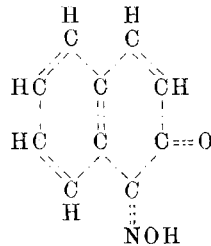


In ihrem Verhalten zu Lösungsmitteln glich die Substanz vollständig dem Anhydrid. Alle Eigenschaften des Körpers deuteten darauf hin, dass er identisch mit demselben sei. Der endgültige Beweis dafür wurde durch die krystallographische Untersuchung der aus beiden Nitrosonaphtolen dargestellten Verbindungen geliefert, welche zu übernehmen Hr. Dr. Treadwell die grosse Freundlichkeit hatte. Nach seiner Mittheilung stellten beide Präparate monosymmetrische Nadeln von ganz gleichem Habitus vor. Sie zeigten eine schiefe Auslöschung von 42—44°. Weitere Messungen waren, da gut ausgebildete Flächen fehlten, nicht möglich.

Nachdem es sich nun gezeigt hat, dass das Einwirkungsprodukt von Hydroxylamin auf die beiden Nitrosonaphtole ein und dieselbe Verbindung ist, muss man nach der oben gebrachten Ableitung die bisherigen Constitutionsformeln der beiden Körper verlassen und dieselben als β -Naphtochinonoxime auffassen:



β -Nitroso- α -naphthol



α -Nitroso- β -naphthol.

Die erstere der beiden Verbindungen könnte man nun als β -Naphtochinon- β -oxim, die zweite als β -Naphtochinon- α -oxim bezeichnen. An Stelle dieser zwar sehr deutlichen, aber doch etwas schleppenden Namen liesse sich noch eine andere Bezeichnungsweise einführen. Bekanntlich nennt Liebermann ¹⁾ die Gruppe $C_{14}H_{10}O$ Anthron. In analoger Weise könnte man den Complex $C_{10}H_8O$ Naphton nennen und hierbei je nach der Stellung des Sauerstoffs α - und β -Naphton unterscheiden. Die Körper $C_{10}H_6$ $\left\{ \begin{array}{l} O \\ NOH \end{array} \right.$ leiten sich von diesen Naphton

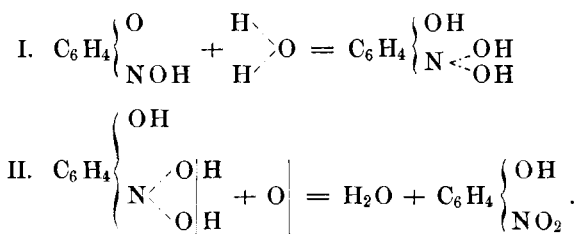
tonen ab durch Ersatz zweier Wasserstoffatome durch die Isonitrosogruppe, und daher wäre das β -Nitroso- α -naphthol als β -Isonitroso- α -naphton, das α -Nitroso- β -naphthol als α -Isonitroso- β -naphton zu bezeichnen.

Mit den neuen Constitutionsformeln der Nitrosonaphtole harmonirt noch eine kürzlich von mir gemachte Beobachtung, dass nämlich die beiden Nitrosonaphtole beim Kochen mit starker Salzsäure Hydroxylamin abspalten, wie dies bei den meisten Isonitrosokörpern der Fall ist.

¹⁾ Diese Berichte XIII, 1587.

Nachdem die Constitution der vom β -Naphthochinon derivirenden Nitrosonaphthole festgestellt ist, gewinnt die Anschauung, dass auch die übrigen Nitrosophenole Oximidkörper sind, grosse Wahrscheinlichkeit. Doch ist es mir bis jetzt nicht gelungen, für das Nitrosophenol selbst einen direkten Beweis zu erbringen. Ich arbeite in dieser Richtung fort.

Noch möchte ich bemerken, dass es auf den ersten Blick schwer erscheint, unter Annahme der neuen Constitutionsformeln die Oxydation der Nitrosophenole zu Nitrophenolen zu erklären. Diese Schwierigkeit entfällt aber, wenn man sich diese Oxydation in 2 Phasen verlaufend denkt, wie es Ceresole¹⁾ bei dem Uebergang der Violursäure in Dilitursäure annimmt. Ich gebe hier als Beispiel die Oxydation des Nitrosophenols zu *p*-Nitrophenol:



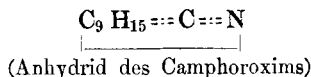
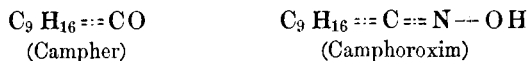
Zürich, Laboratorium des Prof. V. Meyer.

204. E. Nägeli: Ueber das Camphoroxim.

(Eingegangen am 7. April.)

In einer früheren Mittheilung²⁾ habe ich die Darstellung und die Eigenschaften des Camphoroxims beschrieben und später³⁾ diejenigen eines interessanten Derivates desselben, das ich mit Anhydrid bezeichnete.

Der Zusammenhang dieser Körper unter einander, sowie mit dem Campher wird durch die Formeln:



ausgedrückt.

¹⁾ Diese Berichte XVI, 1135.

²⁾ Diese Berichte XVI, 494.

³⁾ Diese Berichte XVI, 2981.