

muthmaasst werden, dass hier wirklich Verbindungen von so hohem Molekulargewichte vorliegen, wie auf Grund der Analysenergebnisse anzunehmen wäre. Auch lassen sich für die unmittelbar abgeleiteten Formeln der Basen keine Reaktionsgleichungen entwickeln, welche die Entstehung solcher Körper erklären würden.

Obwohl es mir noch nicht gelungen ist, diese eigenthümlichen Verhältnisse aufzuklären, habe ich mir doch erlaubt, die bis jetzt erhaltenen Resultate mitzuthellen, auf deren Erlangung die grösste Sorgfalt verwendet wurde.

Universität Zürich, Laboratorium des Hrn. Prof. V. Merz.

---

**551. M. Ilinski: Ueber die Nitrosonaphtole und einige Derivate derselben.**

[Aus dem chemischen Laboratorium der königlichen Akademie zu Münster.]

II. Mittheilung.

(Eingegangen am 1. Novbr.; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In meiner früheren Mittheilung<sup>1)</sup> versprach ich das Nähere über die Reinigungsmethoden, Charakterisirung der Salze und Aether der Nitrosonaphtole, sowie über einige andere Derivate der drei bis jetzt bekannten Isomeren zu berichten. Die Untersuchung ist zur Zeit noch nicht abgeschlossen und ich würde von der Veröffentlichung des von mir bis jetzt Festgestellten vorläufig Abstand nehmen, wenn dasselbe nicht bereits von anderer Seite gefährdet wäre. Die Untersuchungen von H. Goldschmidt<sup>2)</sup>, Goldschmidt und Schmid<sup>3)</sup> über die Einwirkung des Hydroxylamins auf Chinone ergaben das unerwartete Resultat, dass die bis jetzt als Nitrosophenole betrachteten Körper in die Klasse der Isonitrosoverbindungen zu verweisen sind. So bekamen die letzterwähnten Forscher u. A. das bis jetzt sehr wenig untersuchte  $\alpha$ -Nitroso- $\alpha$ -naphtol (von ihnen  $\alpha$ -Isonitroso- $\alpha$ -naphton genannt) und berichteten, dass die Verbindung ein rothbraunes Silbersalz zu liefern im Stande ist. Den Methyläther dieses Körpers konnten sie bis jetzt nicht erhalten. Nun habe ich bereits das Verhalten des  $\alpha$ -Nitroso-

---

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVII, 391.

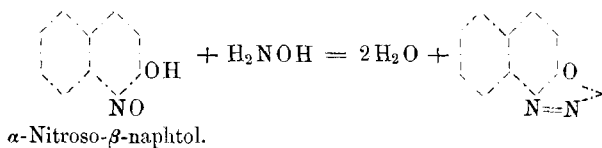
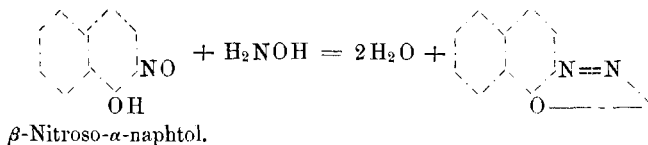
<sup>2)</sup> Diese Berichte XVII, 213 und 801.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XVII, 2060 und 2066.

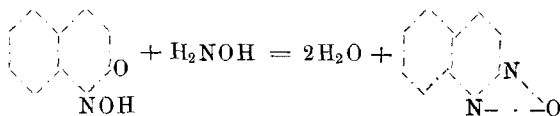
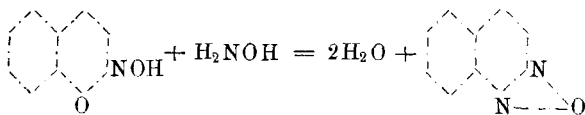
$\alpha$ -naphthols genauer studirt, ebenso sehr wahrscheinlich dessen Methyl-äther (es fehlt zur Zeit die Elementaranalyse) erhalten.

Bevor ich zu der Beschreibung des Verhaltens der isomeren Nitrosonaphthole übergehe, sei mir noch gestattet, darauf hinzuweisen, dass die von Goldschmidt sicher als Chinonoxime betrachteten Körper, dennoch wahre Nitrosoverbindungen sein können. Goldschmidt zeigte, dass das  $\beta$ -Nitroso- $\alpha$ -naphthol, sowie auch das  $\alpha$ -Nitroso- $\beta$ -naphthol im Stande sind, gegen ein weiteres Molekül Hydroxylamin zu reagiren und in identische Körper, in die Verbindung  $C_{10}H_8N_2O_2$  resp. deren Anhydrid,  $C_{10}H_6N_2O$ , überzugehen. Nun schreibt Goldschmidt: »Je nachdem den Nitrosonaphtholen die bisherigen Formeln zukommen, oder aber dieselben als Chinonoxime aufzufassen sind, mussten die entstehenden Substanzen isomer oder identisch sein. Dies geht aus den folgenden schematischen Darstellungen der Einwirkung von Hydroxylamin auf die beiden Nitrosonaphthole hervor:

I. Unter Annahme der alten Formeln:

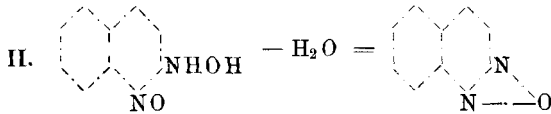
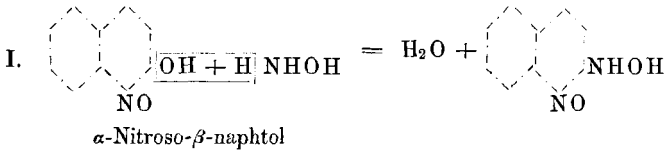


II. Unter Annahme der neuen Formeln:



Diese Schlussfolgerung ist vollkommen richtig, wenn man annimmt, dass bei dieser Reaktion das Sauerstoffatom der Nitrosogruppe mit

den Wasserstoffatomen des Hydroxylamins als Wasser austritt. Wenn auch, wie bekannt, die Hydroxylgruppe an und für sich nicht im Stande ist, gegen Hydroxylamin zu reagiren, so erscheint doch die Möglichkeit einer grösseren Reaktionsfähigkeit derselben in den aromatischen Nitrosophenolen als nicht ausgeschlossen. Nimmt man aber an, dass das Hydroxyl des Nitrosonaphtols mit dem Wasserstoff des Hydroxylamins als Wasser austritt, so kann wohl der so frei gewordene Rest —NHOH direkt an den Kohlenstoff angelagert werden, und dann erst sich das zweite Molekül Wasser abspalten. Ist das der Fall, so ist es klar, dass auch die wirklichen Nitrosonaphtole mit Hydroxylamin ein und dasselbe Anhydrid liefern können.



und ebenso für das *β*-Nitroso-*α*-naphtol.

Was die Verbindung C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> anbetrifft, so muss man freilich annehmen, dass in diesem Falle der Wasserstoff der Gruppe  $\text{---N} \begin{smallmatrix} \text{H} \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$  sich an die Gruppe  $\text{---N} \equiv \text{O}$  lagert, was an und für sich als nicht unmöglich erscheint. Will man keine wahre Umlagerung gelten lassen, so lässt sich dieselbe mittelst Annahme der Abspaltung der Elemente des Wassers und Anlagerung derselben im entgegengesetzten Sinne wohl umgehen. Zu der nämlichen Erklärung greift auch Goldschmidt, um die Bildung eines Nitrophenols aus einem Chinonoxim plausibel zu machen. Ich sehe aber durchaus keinen Grund dafür ein, dass die wahren Umlagerungen im Molekül als so selten oder gar unmöglich zu betrachten seien. Manche Atomgruppierung mag wohl auf kurze Zeit möglich sein; die molekularen Kräfte befinden sich aber dann im Zustande des labilen Gleichgewichts, und es kann wohl eine neue gegenseitige Lage der Atome, welche mehr dem stabilen Gleichgewicht entspricht, entstehen. Diese Betrachtung soll nicht die alte Ansicht befürworten, da die Wahrscheinlichkeit auf der Seite der neuen ist; sie soll nur darauf aufmerksam machen, dass eine definitive Lösung dieser Frage zur Zeit noch nicht besteht.

$\alpha$ -Nitroso- $\beta$ -naphthol.

$\alpha$ -Nitroso- $\beta$ -naphthol wird sehr bequem aus  $\beta$ -Naphthol nach Stenhouse und Groves<sup>1)</sup> mittelst Nitrosylsulfatlösung dargestellt. Ich verfuhr dabei folgendermaassen:

Je 10 g  $\beta$ -Naphthol werden in einem etwa  $1\frac{1}{2}$  L fassenden Kolben mit etwas Wasser unter vorsichtigem Zusatz von Natronlauge in Lösung gebracht und dann mit viel Eis<sup>2)</sup> und etwa  $\frac{1}{2}$  L Wasser versetzt. Andererseits mischt man je 20 g 15procentiger Nitrosylsulfatlösung in einem etwa  $3\frac{1}{2}$  L fassenden Kolben mit  $1\frac{1}{2}$  L Wasser und viel Eis zusammen. Nachdem die Temperatur auf  $0 - 1^{\circ}$  gesunken ist, giesst man die alkalische  $\beta$ -Naphthollösung in die Nitrosylsulfatlösung unter stetem Schwenken des Gefässes in starkem Strahle ein. Man schreitet nun zu der zweiten Portion u. s. w., indem man von Zeit zu Zeit das bereits zusammengegossene durchschüttelt. Die Bildung des Nitrosokörpers erfolgt nicht momentan. Es scheiden sich zuerst weisse Schuppen ( $\beta$ -Naphthol) aus, welche dann eigenthümlich schmutzig, flockig und grün werden. Beim weiteren Schütteln nehmen die grünen Flocken eine gelbe Farbe und entschieden krystallinische Beschaffenheit an. Das erfordert 15 – 20 Minuten. Vollständig scheidet sich das Nitrosonaphthol erst bei längerem Stehen (über Nacht) aus. Man filtrirt ab, wäscht mit Wasser aus und trocknet auf porösem Porzellan. 40 g  $\beta$ -Naphthol geben etwa 50 g des lufttrocknen Rohproduktes. Dasselbe wird in  $\frac{1}{2}$  L Alkohol heiss gelöst, filtrirt und mit einer genügenden Menge alkoholischen Natrons in der Siedehitze versetzt<sup>3)</sup>. Es scheidet sich momentan das grüne, feinkörnige, krystallinische Natriumsalz aus. Nach dem Erkalten filtrirt man ab, wäscht mit kaltem Alkohol aus, bringt die grüne Masse in einen geräumigen Kolben, giebt etwa  $\frac{1}{2}$  L Wasser hinzu, entfernt den Ueberschuss an Natronlauge durch Salzsäure bis zur beginnenden Ausscheidung des freien Nitrosonaphthols und setzt dann Kalilauge bis zur Lösung hinzu. (Das Natriumsalz wird von kaltem Wasser auch bei Gegenwart von wenig freier Natronlauge schwer aufgenommen.) Nach einiger Zeit filtrirt man die olivenbraune Lösung ab und versetzt das Filtrat mit Salzsäure. Das freie Nitrosonaphthol scheidet sich jetzt in Form feiner, gelber, wasserhaltiger Nadeln aus. Der Niederschlag nimmt

1) Ann. Chem. Pharm. 189, 145.

2) Die Kühlung mit Eis wurde bereits bei sonst ganz analoger Darstellung von  $\beta$ -Nitroso- $\alpha$ -naphthol aus  $\alpha$ -Naphthol von Worms (diese Berichte XV, 1813) empfohlen.

3) Stenhouse und Groves erhielten durch Versetzen einer alkoholischen Lösung des rohen  $\alpha$ -Nitroso- $\beta$ -naphthols mit Natronlauge kein befriedigendes Resultat.

aber bei weiterem Stehen bräunliche Farbe an, und es gesellen sich braune, wohl ausgebildete Nadeln hinzu. Bringt man nun das ganze auf das Filter und wäscht aus, so bekommt man zwei Schichten. Die braunen Nadeln sinken stets zu Boden, die reingelbe Verbindung bleibt dann oben. Näher untersucht erwiesen sich die braunen Nadeln ebenfalls als das  $\alpha$ -Nitroso- $\beta$ -naphthol. Beim Wiederholen der beschriebenen Reinigung tritt die Erscheinung nicht mehr ein, und das gesammte ausgeschiedene Nitrosonaphthol bleibt nun reingelb. Die Ursache der besseren Krystallisation des sich bräunenden Theiles sei vorläufig dahingestellt. Die Ausbeute an reinem Nitrosonaphthol beträgt etwa 75 pCt. des angewendeten  $\beta$ -Naphthols (Stenhouse und Groves erhielten etwa 50 pCt.).

Das erste alkoholische Filtrat des Natriumsalzes scheidet, mit dem 4 — 5fachen Volumen Wasser versetzt, auf Zusatz von Salzsäure amorphe, blaue Flocken aus. Dieselben tragen den Charakter einer Säure; sie lösen sich, wenn auch unvollständig, in Alkalien auf und fallen mit Säuren wieder aus. Baryumchlorid schlägt aus einer solchen alkalischen Lösung braune Flocken nieder.

Zu den bereits von Fuchs<sup>1)</sup> und Stenhouse und Groves<sup>2)</sup> citirten Eigenschaften des  $\alpha$ -Nitroso- $\beta$ -naphthols füge ich hinzu, dass dasselbe im reinen Zustande leicht und vollständig mit Wasserdämpfen flüchtig ist. Unrein verharzt dasselbe zum grössten Theil beim Kochen mit Wasser und nur eine geringe Menge geht in die Vorlage über, worin es sich sofort in Form reingelber, lockerer Nadeln, von dem Schmelzpunkt 106<sup>0</sup>, ausscheidet.

$\alpha$ -Nitroso- $\beta$ -naphtholkalium. Durch Lösen des  $\alpha$ -Nitroso- $\beta$ -naphthols in Kaliumcarbonat, Eindampfen zur Trockne und Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol dargestellt. Prachtvolle, grüne, metallglänzende Blättchen. Leicht löslich in Wasser, ziemlich löslich in Alkohol. Beim Erhitzen verpufft das Salz. Die Kaliumbestimmung ergab 18.57 pCt. Kalium (berechnet für die Formel  $C_{10}H_6NO_2K$  18.48 pCt.).

$\alpha$ -Nitroso- $\beta$ -naphtholnatrium. Durch Fällen einer alkoholischen Lösung des  $\alpha$ -Nitroso- $\beta$ -naphthols mit alkoholischem Natron und Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol unter Zusatz von Aether dargestellt. Ziemlich schwer löslich in Wasser; doch einmal aufgenommen, bleibt das Salz gelöst auch beim Einengen der Lösung. Unlöslich in Alkohol und verdünnter Natronlauge. Beim Erhitzen

<sup>1)</sup> Diese Berichte VIII, 1026.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 189, 145.

tritt Verpuffung ein. Die Natriumbestimmung ergab 11.74 pCt. Natrium (berechnet für die Formel  $C_{10}H_6NO_2Na$  11.79 pCt.).

$\alpha$ -Nitroso- $\beta$ -naphtholammonium. Versetzt man eine alkoholische Lösung des  $\alpha$ -Nitroso- $\beta$ -naphthols mit alkoholischem Ammoniak in der Wärme, so scheiden sich beim Erkalten grüne, metallglänzende Blättchen aus. Dieselben sind in ammoniakfreier Atmosphäre nicht beständig und verwittern schon beim Liegen an der Luft. Das  $\alpha$ -Nitroso- $\beta$ -naphthol löst sich in ammoniakalischem Wasser langsam mit grüner Farbe auf. Die ammoniakalische Lösung wird durch Chlorammonium niedergeschlagen. Der grüne Niederschlag (Ammoniumsalz?) lässt sich mit Chlorammonium auswaschen, wird aber von Wasser vollständig aufgenommen. Aus dem chlorammoniumhaltigen Filtrate auf Zusatz von Salzsäure scheiden sich höchstens Spuren von freiem Nitrosonaphthol aus. Kocht man das durch Chlorammonium niedergeschlagene Salz in der Flüssigkeit längere Zeit, so verwandelt sich dasselbe in das bereits von mir<sup>1)</sup> dargestellte Amidoderivat, welches sonst erst beim Aufkochen der ammoniakalischen Lösung im zugeschmolzenen Rohr gebildet wird. Spurenweise wird dieselbe Verbindung auch bei längerem Kochen der ammoniakalischen Lösung in offenen Gefäßen (unter zeitweiligem Zusatz von Ammoniak) erzeugt. Die Gegenwart von Chlorammonium begünstigt aber diese Reaktion sehr wesentlich. Eine neutrale Lösung des Natriumsalzes wird durch Zusatz von neutral bis schwach ammoniakalisch reagirendem Chlorammonium niedergeschlagen. Die Fällung ist gelbgrün und besteht zum Theil aus freiem Nitrosonaphthol. Eine äquivalente Menge Ammoniak genügt also nicht, um das  $\alpha$ -Nitroso- $\beta$ -naphthol als Ammoniumsalz zu binden. Eigenthümlich ist das Verhalten des Ammoniumsalzes gegen Aether. Schüttelt man eine wässerig-ammoniakalische Lösung mit Aether, so gehen nur Spuren vom freien Nitrosonaphthol in die ätherische Lösung über; in Gegenwart von Salmiak aber wird das Salz ziemlich leicht von Aether zerlegt, indem die Gesamtmenge des Nitrosonaphthols in die ätherische Lösung übergeht.

$\alpha$ -Nitroso- $\beta$ -naphtholsilber. Durch Fällen einer neutralen Lösung des Natriumsalzes mit einem kleinen Ueberschuss von Silbernitratlösung in der Wärme dargestellt. Rothbraunes Pulver, unlöslich in Wasser und Alkohol. Geschieht die Fällung in der Kälte oder mit einer ungenügenden Menge Silbernitrat, so scheidet sich eine grüne krystallinische Verbindung, wahrscheinlich ein Doppelsalz, aus. Die Analyse des rothbraunen Salzes ergab 37.13 pCt. Silber (die Formel  $C_{10}H_6NO_2Ag$  verlangt 38.57 pCt.). Bei 130° verpufft die Substanz.

$\alpha$ -Nitroso- $\beta$ -naphtholsilberammonium. Versetzt man eine heisse, alkoholische Lösung des  $\alpha$ -Nitroso- $\beta$ -naphthols mit alkoholisch-

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVII, 391.

wässrig-ammoniakalischer Silbernitratlösung, so fallen feine, grüne Nadelchen aus. Dieselben enthalten ausser Silber auch Ammoniak. Die Verbindung ist beständig und verwittert nicht. Sie ist unlöslich in Wasser und Alkohol. Bei gelindem Erwärmen mit verdünnter Natronlauge entweicht Ammoniak in reichlicher Menge. Zur Analyse wurde die mit Wasser und Alkohol ausgekochte und über Schwefelsäure getrocknete Substanz angewandt. Silberbestimmungen in Portionen verschiedener Darstellungen fielen etwas schwankend aus, und zwar zwischen 24.40 und 25.77 pCt. Silber. Die Formel  $C_{10}H_6NO_2Ag$ .  $C_{10}H_6NO_2NH_4$  verlangt 22.98 pCt. Es wird offenbar neben einer grösseren Menge des Doppelsalzes auch das normale Silbersalz in geringer Quantität niedergeschlagen. Die Gesamtstickstoffbestimmung ergab 8.35 pCt. Stickstoff; berechnet für die obige Formel 8.93 pCt. (Das normale Salz verlangt 5.00 pCt. Stickstoff.) Es wurde versucht, die Bestimmung des Ammoniumstickstoffs für sich auszuführen und zwar durch Austreiben des Ammoniaks mittelst Kalilauge und Auffangen der Dämpfe in titrirte Salzsäure. Dabei ergab sich aber das höchst überraschende Resultat, dass die Kalilauge nicht nur den Ammoniumstickstoff (berechnet 2.9 pCt.), sondern auch den Nitrosostickstoff als Ammoniak abspaltet. Man bekam gewöhnlich weit über 6 pCt. Stickstoff als Ammoniak, und doch war die Reaktion in keinem Falle vollendet, da bei weiterem Erhitzen weitere Ammoniakentwicklung, wenn auch langsam, stattfand. Es wurde dann die Einwirkung der Kalilauge auf freie Nitrosonaphtole beim Kochen in offenen Gefässen studirt, wobei dieselben Erscheinungen beobachtet wurden. Ich gedenke gelegentlich Ausführlicheres darüber mitzuthellen.

Saures  $\alpha$ -Nitroso- $\beta$ -naphtolsilber. Versetzt man eine alkoholische Lösung des  $\alpha$ -Nitroso- $\beta$ -naphtols in der Wärme mit alkoholischer Silbernitratlösung, so scheidet sich fast augenblicklich ein brauner, mikroskopisch-krySTALLINISCHER Niederschlag aus. Derselbe wird von heissem Alkohol fast vollständig aufgenommen und scheidet sich beim Erkalten unmittelbar aus. Nach dem Trocknen verliert aber die Verbindung die Fähigkeit, sich in Alkohol aufzulösen so gut wie vollkommen. Die Analyse der über Schwefelsäure getrockneten Substanz ergab 22.22 und 22.55 pCt. Silber, 6.22 pCt. Stickstoff. (Berechnet für die Formel  $C_{10}H_6NO_2Ag$ .  $C_{10}H_7NO_2$  23.84 pCt. Silber und 6.17 pCt. Stickstoff<sup>1)</sup>).

$\alpha$ -Nitroso- $\beta$ -naphtolmethyläther. Durch Einwirkung von Jodmethyl auf das normale trockene Silbersalz in ätherischer Lösung

<sup>1)</sup> Die analogen  $\beta$ -Nitroso- $\alpha$ -naphtol-Verbindungen habe ich ebenfalls bereits erhalten. Das Silberammoniumsalz stellt braune, in Alkohol und Wasser unlösliche, das saure Silbersalz gelbe, in heissem Alkohol lösliche Kryställchen dar.

im Wasserbade dargestellt. Das Rohprodukt lässt sich am besten durch Waschen mit verdünnter Natronlauge, Trocknen und Umkristallisieren aus heissem Ligroin reinigen<sup>1)</sup>. Die Ausbeute ist fast quantitativ. Der Körper ist leicht löslich in Alkohol, Benzol, Aether; ziemlich löslich in heissem Wasser, schwer in kaltem Ligroin. Aus heissem Ligroin schiessen beim Erkalten centimeterlange, prismatische, rein gelbe Nadeln aus. Der Körper schmilzt unzersetzt bei 75°. Die Elementaranalyse ergab C = 70.55 pCt., H = 5.05 pCt., N = 7.27 pCt. (berechnet für die Formel  $C_{10}H_6NO_2CH_3$  C = 70.59 pCt., H = 4.81 pCt. und N = 7.48 pCt.). In concentrirter Schwefelsäure löst sich der Körper mit tief rother Farbe auf. Fügt man eine Lösung von  $\beta$ -Naphtholmethyläther in concentrirter Schwefelsäure hinzu, so tritt eine tief grüne Färbung ein. Concentrirte Natronlauge verharzt den Aether. Alkoholisches Kali bewirkt eine schmutzig grüne Färbung der Flüssigkeit und Ausscheidung grüner Flocken, welche sich durch Salzsäure braun färben.

Es wurde auch das Verhalten des  $\alpha$ -Nitroso- $\beta$ -naphtholmethyläthers gegen Ammoniak studirt. Bekanntlich gehen die Nitrophenoläther dabei unter Abspaltung der Oxyalkylgruppe in Nitramine über. Der oben genannte Nitrosonaphtholäther reagirt gegen Ammoniak in einer ganz anderen, von mir bis jetzt noch nicht aufgeklärten Weise. Beim Erhitzen mit wässrigem sowie alkoholischem Ammoniak verharzt der Körper. Lässt man die mit möglichst wenig Alkohol gelöste und mit viel Wasser milchig ausgefällte Substanz mit wässrigem Ammoniak ein paar Tage stehen, so wird der Aether verändert. Die emulsionsartige Flüssigkeit nimmt zuerst eine grüne Farbe an, wird allmählich schmutzig grün, violett, dann schmutzig gelb. Zuletzt scheiden sich bräunliche Flocken aus. Der braune Körper ist völlig indifferenten Natur, unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether, löslich in Benzol, woraus er durch Ligroin in Form schmutziggelber Flocken niedergeschlagen wird. Concentrirte Schwefelsäure und rauchende Salpetersäure lösen den Körper auf; Wasser scheidet daraus gelbbraune Flocken aus. Der Körper verpufft beim Erhitzen ohne zu schmelzen. Die durch mehrmaliges Auflösen in heissem Benzol und Ausfällen mit Ligroin, Auswaschen mit Alkohol und Aether gereinigte Substanz ergab C = 71.19, H = 7.05 pCt., N = I 7.38 pCt., II 7.11 pCt. (andere Darstellung). Der Körper ist äusserst schwer verbrennlich und giebt den Stickstoff erst bei starker Glühhitze vollständig (?) ab. Aus den oben angeführten Zahlen lässt sich eine Formel um so weniger ab-

<sup>1)</sup> Den von Fuchs (diese Berichte XIII, 625) beschriebenen  $\beta$ -Nitroso- $\alpha$ -naphtholmethyläther reinigte ich ebenfalls durch Umkristallisieren aus heissem Ligroin.



leiten, als die Reinheit der analysirten Substanz überhaupt fraglich ist. 1 g Aether gab etwa 1 g dieser Verbindung (roh).

Es wäre interessant, das Verhalten der Nitrosonaphtoläther gegen Hydroxylamin kennen zu lernen. Die Isonitrosoäther würden dabei sich anders als die Nitrosoäther verhalten müssen. Die ersteren könnten Verbindungen von der Zusammensetzung  $C_{10}H_6 \left\langle \begin{array}{l} NOCH_3 \\ NOH \end{array} \right.$ , die anderen, im Falle sie gegen Hydroxylamin reagiren würden, solche der Constitution  $C_{10}H_6 \left\langle \begin{array}{l} N::NOH \\ OCH_3 \end{array} \right.$  liefern. Durch Verseifen der ersteren käme man eventuell zu dem bereits von Goldschmidt entdeckten Körper  $C_{10}H_6(NO_2)_2$  resp. dessen Anhydrid  $C_{10}H_6N_2O$ , aus der anderen könnte vielleicht die Verbindung  $C_{10}H_6 \left\langle \begin{array}{l} N::NOH \\ OH \end{array} \right.$  erhalten werden.

#### $\beta$ - und $\alpha$ -Nitroso- $\alpha$ -naphtol.

$\alpha$ -Naphtol wurde in gleicher Weise, wie bei der Darstellung des  $\alpha$ -Nitroso- $\beta$ -naphtols für das  $\beta$ -Naphtol angegeben ist, behandelt. Das rohe Gemisch von beiden Isomeren wurde zuerst aus siedendem Wasser umkrystallisirt. Man bringt etwa ein Drittel des Rohproduktes aus 40—50 g  $\alpha$ -Naphtol mit 2—2½ L Wasser zum lebhaften Sieden und giesst die klare Flüssigkeit ohne zu zögern durch ein Faltenfilter von dem ungelöst gebliebenen ab. Die Hauptmenge der gelösten Nitrosonaphtole scheidet sich im Filtrate in schönen, gelben Blättchen unmittelbar aus. Man filtrirt noch ziemlich heiss ab und benutzt das Filtrat zum Umkrystallisiren weiterer Antheile. Man hat diese Operation etwa 5 mal zu wiederholen, indem man nach und nach die ganze Quantität des Rohproduktes in den Kolben einträgt. Die Trennung der beiden Isomeren durch Umkrystallisiren aus Benzol geht nicht so leicht vor sich, da das schwerer lösliche  $\alpha$ -Nitroso- $\alpha$ -naphtol darin noch immer ziemlich löslich ist. Ich habe deshalb die von Worms<sup>1)</sup> vorgeschlagene Methode durch Umkrystallisiren aus verdünnter Natronlauge auf ihre Brauchbarkeit geprüft und gefunden, dass dieselbe (wie auch Worms behauptet) rasch die Hauptmenge des  $\beta$ -Nitroso- $\alpha$ -naphtols rein zu erhalten gestattet. Da aber das Natronsalz desselben durchaus nicht in dem Maasse in der Natronlauge unlöslich ist, wie dasjenige des isomeren  $\alpha$ -Nitroso- $\beta$ -naphtols, so bleiben in der Mutterlauge neben dem  $\alpha$ -Nitroso- $\alpha$ -naphtol immer noch grössere Mengen des  $\beta$ -Nitroso- $\alpha$ -naphtols zurück.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XV, 1813.

Eine einfache und vollständige Trennung gestattet nun folgende Methode: Man löst das einmal aus Wasser umkrystallisirte trockene Gemisch der beiden Isomeren in heissem Alkohol auf, filtrirt ab und fügt eine genügende Menge heisser, alkoholischer Kalilösung hinzu. Der ganze Inhalt des Gefässes wird dann fast fest, indem sich ein voluminöser, gelber Niederschlag ausscheidet. Nun schüttelt man in der Wärme ordentlich durch, bis die Fällung sich durch und durch in goldbraune, krystallinische Schuppen verwandelt. Nach völligem Erkalten und einigem Stehen filtrirt man das  $\beta$ -Nitroso- $\alpha$ -naphthol ab und wäscht mit kaltem Alkohol aus. Das Filtrat versetzt man mit dem 4–5fachen Volumen Wasser und fällt das  $\alpha$ -Nitroso- $\alpha$ -naphthol mit Salzsäure aus. Dasselbe stellt so schöne, rauchgelbe, bronceglänzende Schuppen dar. Das  $\beta$ -Nitroso- $\alpha$ -naphthol löst man durch zweimaliges Aufgiessen von heissem Wasser auf dem Filter selbst auf und fällt das freie Nitrosonaphthol im Filtrate mit Salzsäure aus. 20 g des Gemisches geben 15 g  $\beta$ - und 5 g  $\alpha$ -Nitroso- $\alpha$ -naphthol.

Das  $\alpha$ -Nitroso- $\alpha$ -naphthol schmilzt, wie auch Goldschmidt vor kurzem beobachtet hat, in völlig reinem Zustande unter gleichzeitiger Zersetzung bei 190°. Aus alkoholisch-ätherischer Lösung krystallisirt es in feinen, federartigen Büscheln. Mit Wasserdämpfen ist es nur spurenweise flüchtig.

Die Salze des  $\alpha$ -Nitroso- $\alpha$ -naphthols sind wenig beständig und werden beim Schütteln mit viel Aether mehr oder weniger leicht zersetzt, indem freies  $\alpha$ -Nitroso- $\alpha$ -naphthol in die ätherische Lösung übergeht. Alkohol wirkt ebenfalls leicht zersetzend auf die Salze mit schweren Metallen ein. Das Kalium-, Natrium-, Calcium-, Baryum- und Magnesiumsalz sind leicht löslich in Wasser. Die Alkalisalze sind auch in Alkohol leicht löslich. Reibt man  $\alpha$ -Nitroso- $\alpha$ -naphthol mit Calciumhydroxyd unter Wasser zusammen, so geht das Calciumsalz in Lösung. Eine neutrale Lösung des Magnesiumsalzes, welche mir zu Doppelumsetzungen gedient hat, stellte ich durch Zusammenreiben von  $\alpha$ -Nitroso- $\alpha$ -naphthol mit Magnesiumhydroxyd unter Wasser und Ausziehen der Masse mit heissem Wasser dar. Die so erhaltene gelbrothe Lösung wird durch die löslichen Salze der schweren Metalle gelb bis gelbbraun gefällt. Salzsäure regenerirt aus allen diesen Niederschlägen das  $\alpha$ -Nitroso- $\alpha$ -naphthol mit Leichtigkeit. Das Ammoniumsalz ist in fester Form nicht zu erhalten. Die Lösung des Magnesiumsalzes wird durch Chlorammonium sofort niedergeschlagen. Die Fällung besteht aus reinem  $\alpha$ -Nitroso- $\alpha$ -naphthol. Löst man das  $\alpha$ -Nitroso- $\alpha$ -naphthol in ammoniakalischem Wasser und fügt Chlorammonium hinzu, so scheidet sich ebenfalls nur freies Nitrosonaphthol aus. Enthält die Lösung viel freies Ammoniak, so ist die Fällung keine vollständige, das Niedergeschlagene besteht aber auch in diesem

Falle nur aus freiem Nitrosonaphtol<sup>1)</sup>. Die Darstellung der Alkalisalze in fester Form wollte mir nicht glücken. Beim Eindampfen sowohl wässriger, wie auch alkoholischer Lösungen resultirten unreine Produkte, welche sich nicht umkrystallisiren liessen, was vielleicht bei Anwendung grösserer Quantitäten gelingen würde. Durch Versetzen alkoholischer Lösungen mit Aether resultirten ebenfalls keine reinen Fällungen. Ebenso erfolglos erwies sich das Auflösen des  $\alpha$ -Nitroso- $\alpha$ -naphtols in Alkalicarbonaten, Eindampfen zur Trockne und Ausziehen mit Alkohol. Eine einigermaassen ansehnliche Krystallisation bekommt man beim freiwilligen Verdunsten der alkoholischen Lösung; doch liess dieser Weg, da die Krystallisation erst nach dem Verdunsten des Alkohols eintritt, bei den zur Verfügung stehenden geringen Mengen ebenfalls keine befriedigende Reinigung zu.

Versetzt man die auf oben beschriebene Weise dargestellte neutrale Magnesiumsalzlösung mit Silbernitrat, so erstarrt der ganze Inhalt des Gefässes zu einer rothbraunen Gallerte. Es lag offenbar ein Silbersalz vor. Um dasselbe behufs weiterer Verarbeitung auf den Methyläther des  $\alpha$ -Nitroso- $\alpha$ -naphtols greifbar zu machen, schüttelte ich die Gallerte mit Kaliumsulfat- und fügte dann eine völlig neutrale Baryumnitratlösung unter Umrühren hinzu. Das Silbersalz wurde durch das niedergeschlagene Baryumsulfat umhüllt und vollständig mit niedergezogen. Der Niederschlag filtrirt sich leidlich und lässt sich auswaschen. Nach dem Trocknen wird derselbe mit Jodmethyl in benzolischer Lösung in der Kälte stehen gelassen. Nach einigen Stunden ist die Reaction vollendet. Man filtrirt und destillirt das Benzol ab. Die resultirende, gelbe, krystallinische Masse wird mit verdünnter Natronlauge gewaschen und das Rohprodukt dann aus Petroleumäther mehrmals umkrystallisirt. Der so gereinigte  $\alpha$ -Nitroso- $\alpha$ -naphtolmethyläther schmilzt unzersetzt bei 98—100°, doch kann der Schmelzpunkt nach weiterer Reinigung vielleicht etwas höher zu liegen kommen. Der Körper ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol u. s. w., unlöslich in Wasser. In concentrirter Schwefelsäure löst sich die Verbindung mit schwach gelber Farbe auf.<sup>2)</sup> Aus Aether krystallisirt die Substanz in langen, schön ausgebildeten Nadeln. Die Menge der erhaltenen Substanz reichte nicht zur Elementaranalyse

<sup>1)</sup> Das Ammoniumsalz des  $\beta$ -Nitroso- $\alpha$ -naphtols verhält sich dem des  $\alpha$ -Nitroso- $\beta$ -naphtols gegen Chlorammonium ganz analog, nur bildet sich auch bei längerem Kochen des mit Chlorammonium niedergeschlagenen Salzes in der Flüssigkeit kein Amidokörper und beim Erkalten krystallisirt das reine Ammoniumsalz (in schönen braunen Nadeln) wieder aus.

<sup>2)</sup> Der von Fuchs (diese Berichte VIII, 625) beschriebene  $\beta$ -Nitroso- $\alpha$ -naphtolmethyläther löst sich, wie ich beobachtet habe, in concentrirter Schwefelsäure mit intensiv rother Farbe auf.

aus. Die Ausbeute an Aether war keine befriedigende, doch mag der Grund dafür vielleicht darin liegen, dass die nicht besonders getrocknete Verdünnungsflüssigkeit aus dem Silbersalz freies  $\alpha$ -Nitroso- $\alpha$ -naphthol regenerirte, bevor ersteres mit dem Jodmethyl in Reaktion trat. Ich beabsichtige nächstens einen Versuch in ligroinischer Lösung anzustellen.

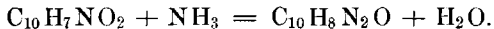
Alle drei Nitrosonaphthole lösen sich in einfach kohlen-sauren Alkalien mit Leichtigkeit auf. Leitet man in eine solche Auflösung Kohlensäure ein, so scheidet sich die Säure quantitativ aus. Beim Erhitzen dieser sauren Alkalicarbonatlösung mit dem darin suspendirten Nitrosonaphthol tritt, wie es zu erwarten war, wieder eine vollständige Auflösung ein.

Interessant ist das Verhalten einer alkoholischen Lösung von  $\alpha$ -Nitroso- $\beta$ - und  $\beta$ -Nitroso- $\alpha$ -naphthol gegen Kobaltchlorür. Es resultiren dabei höchst eigenthümliche, kobalthaltige, chlorfreie Verbindungen, welche gegen concentrirte Säuren, Alkalien, Oxydations- und Reduktionsmittel beständig sind und das Kobalt erst beim Digeriren mit Schwefelammonium unter gleichzeitiger Reduktion des organischen Restes abgeben. Das nähere darüber gedenke ich gelegentlich mittheilen zu können.

$\alpha$ -Nitroso- $\alpha$ -naphthol ist nicht im Stande, gegen Kobaltchlorür in demselben Sinne zu reagiren.

#### Einwirkung des Ammoniaks auf $\alpha$ -Nitroso- $\beta$ -naphthol.

Beim Erhitzen des  $\alpha$ -Nitroso- $\beta$ -naphthols mit Ammoniak im zugeschmolzenen Rohre wird, wie ich bereits gezeigt habe<sup>1)</sup>, Stickstoff aufgenommen unter gleichzeitiger Wasserabspaltung nach der Gleichung:



Unter Annahme der alten Constitutionsformel der Nitrosonaphthole fasste ich die entstehende Verbindung als Nitrosoamidonaphthalin,  $\text{C}_{10}\text{H}_6(\text{NO})(\text{NH}_2)$ , auf. Da aber die Nitrosonaphthole mit grosser Wahrscheinlichkeit als Chinonoxime zu betrachten sind, so erscheint die Constitution dieser Base sehr fraglich.

Die Verbindung  $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{O} \cdot \text{NOH}$  kann gegen Ammoniak auf zweierlei Art reagiren. Entweder tritt das Hydroxyl der Oximgruppe oder der Chinonsauerstoff mit dem Wasserstoff des Ammoniaks als Wasser aus. Im ersten Falle würde man den Körper  $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{O} \cdot \text{N} \cdot \text{NH}_2$ , im anderen die Verbindung  $\text{C}_{10}\text{H}_6 \cdot \text{NH} \cdot \text{NOH}$  erhalten. Es

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVII, 391.

ist klar, dass der neue Körper sich ganz anders verhalten muss, je nachdem ihm die erste, zweite oder dritte Constitutionsformel zukommt. Ich habe bereits eine grössere Zahl von Derivaten dieses Körpers dargestellt, wie Salze, Produkte der Einwirkung der salpetrigen Säure, Reduktions- und Oxydationsprodukte. Die Untersuchung ist leider zur Zeit noch nicht so weit, dass ich daraus bestimmte Schlüsse ziehen könnte. Ich gedenke auch das Verhalten dieses Körpers gegen Hydroxylamin zu untersuchen.

Berlin, im Oktober 1884.

#### 552. Gerhard Krüss: Einige Beobachtungen über die höheren Sauerstoffverbindungen des Kupfers.

[Mittheilung aus dem chem. Labor. d. Akad. d. Wissensch. in München.]  
(Eingegangen am 3. November; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Im letzten Hefte dieser Berichte <sup>1)</sup> veröffentlichte R. Haass seine Untersuchungen »über Peroxyde in der Zinkmagnesium-Gruppe«, und spricht am Schluss derselben seine Absicht aus, auch noch die Thénard'schen Peroxyde des Kupfers und Nickels einer neuen Bearbeitung zu unterwerfen.

Ich theile hier die Resultate mit, welche ich vor einiger Zeit bei dem Studium der höheren Sauerstoffverbindungen des Kupfers erhielt, da dieselben Hrn. R. Haass beim weiteren Studium der Peroxyde vielleicht von Interesse sein könnten.

Ueber die höheren Sauerstoffverbindungen des Kupfers liegen bis jetzt nur wenige und zum Theil sich widersprechende Angaben vor. Den bisherigen Untersuchungen gemäss scheinen ein »Kupferoxyd  $\text{CuO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ «, sowie kupfersaure Salze existenzfähig zu sein, welch' Letzteren entsprechend ein Kupfersäureanhydrid von der hypothetischen Zusammensetzung  $\text{Cu}_2\text{O}_3$  in grösseren anorganischen Lehrbüchern aufgeführt wird.

Nach Thénard <sup>2)</sup> wird frisch gefälltes Kupferhydroxyd durch Schütteln mit einem grossen Ueberschuss einer sehr verdünnten Lösung von Wasserstoffsperoxyd bei 0° in einen olivengrünen Körper verwandelt, von dem Thénard sagt, dass derselbe »fast noch zweimal

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVII, 2249.

<sup>2)</sup> Gmelin, III, 605.