

alsbald eine ziegelrothe Trübung; nach einiger Zeit hatten sich rothe Flocken der Kobaltverbindung ausgeschieden.

Dass diese Methode auch mit Vortheil in der qualitativen Analyse angewandt werden kann, bedarf wohl keiner Erörterung.

Zur Zeit sind wir damit beschäftigt, das Verhalten der Nitrosonaphtole gegen die übrigen Metalle näher zu untersuchen.

Berlin, Technische Hochschule.

#### 141. Rob. Henriques und M. Ilinski: Zur Darstellung der Nitrosonaphtole.

(Vorgetragen in der Sitzung am 9. März von Herrn Ilinski.)

Die in der vorstehenden Arbeit beschriebene Trennung von Nickel und Kobalt vermittelst Nitroso- $\beta$ -naphtol macht es wünschenswerth, eine einfache und billige Methode zur Darstellung des letzteren Körpers zu besitzen. Es dürfte deshalb nicht ganz überflüssig erscheinen, den Weg anzugeben, auf dem wir zu diesem Ziel gelangten, und der es gestattet, beliebige Mengen Naphtol in vollkommen glatter Weise zu nitrosiren. Die bis jetzt angegebenen Methoden leiden bekanntlich noch an manchen Uebelständen. Die von Walker<sup>1)</sup> beschriebene verbietet sich bei einer Darstellung im Grossen von selbst, und auch die gewöhnlich angewandte von Stenhouse und Groves<sup>2)</sup> verlangt einerseits die Anwendung sehr grosser Flüssigkeitsmengen und verläuft andererseits nicht ohne erhebliche Verluste.

Vor einiger Zeit nun hat Köhler<sup>3)</sup> ein Verfahren zur Darstellung von Nitrosophenolen patentiren lassen (das betreffende Patent ist seither erloschen), das auf der Wechselwirkung von Phenolen und Metallnitriten in neutraler, wässriger Lösung beruht.

Auch diese Methode hat sich für die Gewinnung der Nitrosonaphtole nicht recht bewährt. Erwärmt man nach Köhler's Angaben  $\beta$ -Naphtol in wässriger Lösung mit einem Gemisch von Natriumnitrit und Zinkvitriol auf 60—70°, so wird das Naphtol nur langsam angegriffen; je länger man indessen den Process fortführt, desto mehr Harz erhält man neben unreinem Nitrosonaphtol. Erhitzt man gar zum Sieden, so verschmiert bald die ganze Masse. Noch ungünstigere Resultate erhält man beim Nitrosiren von  $\alpha$ -Naphtol.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVII, 399.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 189, 145 und Ilinski, diese Berichte XVII, 2584.

<sup>3)</sup> D. R.-P. 25469 und diese Berichte XVI, 3080.

Der Grund der leichten Harzbildung bei dieser Methode sowohl, wie bei der von Stenhouse und Groves liegt in der gegenseitigen Empfindlichkeit der Naphtole und der Nitrosonaphtole in wässriger Lösung. Löst man reines Nitroso- $\beta$ -naphtol in Alkali, giebt etwas  $\beta$ -Naphtol hinzu und versetzt die alkalische Lösung dann mit Salzsäure, so scheidet sich ein öliges, erst allmählich erstarrendes Harz aus. Ein Gleiches gilt für  $\beta$ -Nitroso- $\alpha$ -naphtol und  $\alpha$ -Naphtol; dagegen ist  $\alpha$ -Nitroso- $\alpha$ -naphtol gegen  $\alpha$ -Naphtol nur wenig empfindlich.

Durch eine geringe Modification des Köhler'schen Verfahrens nun ist es uns gelungen, diese Harzbildung vollkommen zu umgehen und damit die Gewinnung der Nitrosonaphtole zu einer sehr einfachen zu machen. Ja, man hat nicht einmal nöthig, von chemisch reinem Naphtol auszugehen; die im Handel befindlichen, sehr billig zu beziehenden Naphtole genügen vollkommen zur Darstellung der reinen Nitrosonaphtole. Operirt man nämlich statt in wässriger in alkoholischer Lösung, so kann man Naphtol tagelang mit Metallnitriten kochen, ohne dass eine irgend erhebliche Harzbildung eintritt. Im Einzelnen verfahren wir, wie folgt:

#### $\beta$ -Naphtol.

1 Theil käufliches  $\beta$ -Naphtol wird mit 0.75 Theilen Chlorzink in 6 Theilen Sprit gelöst. Setzt man zu dieser siedenden Lösung eine concentrirte wässrige Lösung von 0.5 Theilen Natriumnitrit, so färbt sich die Flüssigkeit bald roth, und nach kurzem Kochen beginnt sich das rothbraune Zinksalz des Nitrosonaphtols auszuschcheiden. Man lässt zweckmässig längere Zeit, etwa über Nacht, stehen, filtrirt dann das ausgeschiedene Salz ab, und wäscht mit wenig Alkohol nach. In der Lauge befinden sich nur ganz geringe Mengen harziger Produkte, unzersetztes Naphtol und dgl. Das Zinksalz wird mit etwa 10 Theilen Wasser angerührt und mit einer Lösung von 0.8—1 Theilen Natron kurze Zeit digerirt, bis sich alles in das grüne krystallinische Natriumsalz verwandelt hat, während das Zink in Lösung gegangen ist. Nach dem Erkalten wird das Natriumsalz abfiltrirt, mit wenig Wasser gewaschen und dann direkt mit nicht zu verdünnter Salzsäure in der Kälte zersetzt. Man erhält so nach dem Filtriren und Waschen fast chemisch reines Nitrosonaphtol, das für die meisten Zwecke einer weiteren Reinigung nicht mehr bedarf. Wird eine solche beliebt, so braucht man nur das Produkt in Soda zu lösen und nach dem Filtriren mit Schwefelsäure zu fällen. Die Ausbeute beträgt 110—115 pCt. des angewandten Naphtols.<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> Die Fabrik C. A. F. Kahlbaum hat die Darstellung des Nitroso- $\beta$ -naphtols gütigst übernommen. Nach einer freundlichen Mittheilung von Hrn. Dr. Bannow stellt sich der Preis des reinen Präparates auf vorläufig 4 M. pro 100 g.

$\alpha$ -Naphthol.

Weniger leicht als das  $\beta$ - wird das  $\alpha$ -Naphthol von Metallnitriten angegriffen. Da sich aber ein zu langes Kochen der alkoholischen Lösungen als nicht zweckmässig erwiesen hat, so verzichtet man besser auf eine vollkommene Zersetzung des Naphthols, um die gebildeten Nitrosonaphthole leichter rein zu erhalten.

Eine Lösung von 1 Theil käuflichem  $\alpha$ -Naphthol und 1 Theil Chlorzink in 6 Theilen Alkohol wird zum Sieden erhitzt, mit einer wässrigeren Lösung von 0.5 Theilen Natriumnitrit versetzt, 2—3 Stunden in lebhaftem Sieden erhalten und dann längere Zeit sich selbst überlassen. Das ausgeschiedene rothe Zinksalz des  $\beta$ -Nitroso- $\alpha$ -naphthols ist durch und durch mit feinen gelblichen Nadeln des freien  $\alpha$ -Nitroso- $\alpha$ -naphthols durchsetzt, dessen Zinksalz durch Kochen mit Alkohol sich zersetzt. Man saugt ab, wäscht mit wenig kaltem Alkohol nach (A) und trennt die beiden im Rückstande vorhandenen Nitrosonaphthole mit alkoholischem Kali (ohne das Zinksalz mit Salzsäure vorher zu zerlegen), wie es der Eine von uns<sup>1)</sup> früher angegeben hat. Das alkoholische Filtrat (A) enthält neben  $\alpha$ -Nitroso- $\alpha$ -naphthol das unzersetzte Naphthol. Versetzt man es mit dem 3—4fachen Volum Wasser, so fällt sofort nur das erstere aus, während das Naphthol erst allmählig auskrystallisirt. Saugt man deshalb sogleich ab und wäscht mit Wasser nach, so erhält man das Nitrosonaphthol fast so rein, wie das aus dem Rückstand gewonnene. Von etwas färbenden Verunreinigungen und von etwaigen Spuren von Naphthol kann man es durch Waschen mit Benzol befreien, indem es in der Kälte nur schwer löslich ist. Im Ganzen wurden erhalten aus 100 g Naphthol: 50 g gelbes ( $\beta$ ) und 40 g weisses ( $\alpha$ ) Nitrosonaphthol.

Berlin, Organisches Laboratorium der Technischen Hochschule.

142. S. Haller: Ueber  $\psi$ -Cumylchinizinderivate.

(Eingegangen am 13. März.)

Mit der Untersuchung einiger Derivate des  $\psi$ -Cumidins<sup>2)</sup> beschäftigt, habe ich auch die Chinizinderivate dieser Base darzustellen gewünscht. Herrn Dr. L. Knorr sage ich für die freundliche Bereitwilligkeit, mit welcher er mir die Bearbeitung dieses Theils seines Gebiets auf meine Bitte gestattete, meinen besten Dank.

<sup>1)</sup> Ilinski, diese Berichte XVII, 2590.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XVIII, 89.