

glauben, dass der Anwendung der vorgeschlagenen Bezeichnungweise keine erheblichen Schwierigkeiten im Wege stehen, verhehlen uns indes keineswegs, dass die Einführung einer, sämtliche bisher bekannten Azinderivate umfassenden Nomenclatur zur Zeit noch nicht gut möglich ist.

Aachen, im Februar 1891.

Anorganisches Laboratorium der technischen Hochschule.

102. C. Willgerodt: Nitrosirung von Nitroverbindungen durch Reduction der in ihnen enthaltenen Nitrogruppen.

(Eingegangen am 24. Februar.)

I. Dinitrosonitrophenol, $C_6H_2(NO)_2(NO_2)OH$.

Das Dinitrosonitrophenol lässt sich auf verschiedenen Wegen darstellen:

1. Kocht man Pikrylchlorid mit Eisessig in Gegenwart von Jodkalium, so erhält man 31—32 pCt. Dinitrosonitrophenol, wenn man auf 1 Molekül (1 g) Pikrylchlorid 2 Moleküle (1.34 g) Jodkalium zur Einwirkung bringt. Die Umsetzung der auf einander reagirenden Substanzen vollzieht sich unter Abspaltung von Jod. Eisessiglösungen, die 3 g Pikrylchlorid und 4 g Jodkalium, das vor dem Zusatz in wenig Wasser gelöst wurde, enthielten, wurden für gewöhnlich 2 Stunden am Rückflusskühler gekocht, darauf mit viel Wasser versetzt und dadurch das entstandene Dinitrosonitrophenol als solches zum grössten Theil ausgefällt. Die Mutterlaugen desselben, vollständig zur Trockne verdampft, hinterlassen einen Rückstand von Dinitrosonitrophenol und Kaliumsalzen, die aus Wasser in langen, gelben explosiven Nadeln krystallisiren; dieselben scheinen ein Gemisch von Dinitrosonitro-, Dinitronitroso- und Trinitrophenolkalium zu repräsentiren, denn mit Schwefelsäure versetzt, liess sich aus ihnen reines Dinitrosonitrophenol überdies aber auch eine Substanz darstellen, die sich leicht mit gelber Farbe in Wasser löste und auf Zusatz von Kalilauge eine blutrothe Farbe annahm, die nach kurzer Zeit vollständig verschwand und einer hellgelben Platz machte.

2. Sehr leicht entsteht das Dinitrosonitrophenol, wenn man Pikrylchlorid mit Ameisensäure, der man die nöthige Menge Jodkalium einverleibt hat, zum Sieden erhitzt.

3. Weiter sei noch erwähnt, dass das Dinitrosonitrophenol neben anderen Verbindungen entsteht, wenn man alkoholische Pikrylchloridlösungen mit Jodkalium am Rückflusskühler kocht.

Das Dinitrosonitrophenol ist in seinen physikalischen Eigenschaften der Pikrinsäure ähnlich, es schmilzt bei 122° (uncorr.); es löst sich in kochendem Wasser, concentrirten Säuren, sowie in allen organischen Lösungsmitteln. Aus siedendem Wasser krystallisirt es zunächst in Nadeln, die sich indessen bald zu federförmigen Krystallen ausbilden, die mit denen der Pikrinsäure viel Aehnlichkeit haben. Aus Eisessig krystallisirt das Dinitrosonitrophenol, wenn das Lösungsmittel langsam verdunstet, in langen, gerieften Prismen. Die Farbe der reinen Verbindung ist blassgelb, fast weiss; man erhält sie in einem solchen Zustande, wenn man die aus Wasser durch Umkrystallisiren erhaltenen Massen sublimirt oder auch mit Salpeter-Schwefelsäure kocht.

Das Dinitrosonitrophenol unterscheidet sich wesentlich von der Pikrinsäure dadurch, dass seine alkoholischen und wässerigen Lösungen blaues Lackmuspapier nicht zu röthen vermögen und dass dieselben, mit Laugen versetzt, eine blutrothe Farbe annehmen. Das Dinitrosonitrophenol hat einen phenolartigen, nicht einen sauren Charakter, seine wässerigen Lösungen werden von Potaschelösungen nicht gefärbt in der Kälte, beim Kochen tritt indessen Rothfärbung unter Kohlensäureentwicklung ein. Leitet man in die rothe Lösung der Kaliumverbindung Kohlensäure ein, so wird das Phenol durch dieselbe frei gemacht. Das Dinitrosonitrophenol hat nur noch einen schwach bitteren Geschmack und ebenso steht sein Färbvermögen hinter dem der Pikrinsäure weit zurück; Wolle wird von demselben gelblich gefärbt.

Das Dinitrosonitrophenol giebt die Nitrosoaction nicht und harmonirt mit den von mir bereits bekannt gegebenen Nitrosoverbindungen auch darin, dass seine Nitrosogruppen gegen Oxydationsmittel sehr widerstandsfähig sind. Um dasselbe in Pikrinsäure überzuführen, wurde es erstens $\frac{1}{2}$ Stunde mit Eisessigchromsäure gekocht; aus der mit Wasserstoff verdünnten und mit wenig Kalilauge versetzten Lösung wurde das unveränderte Ausgangsmaterial wiedergewonnen. Zweitens wurde das Dinitrosonitrophenol, um es zu oxydiren, 4 Stunden mit verdünnter Salpetersäure (specifisches Gewicht 1.15) gekocht. Aus der erkalteten, farblosen Lösung liess sich mit Aether nur die unveränderte Substanz ausziehen. Drittens wurde die Dinitrosoverbindung 3 Stunden mit Salpeterschwefelsäure gekocht; es trat dabei weder Oxydation noch Nitration ein. Viertens wurde das Dinitrosonitrophenol mit einem grossen Ueberschuss von Ferricyankalium in alkalischer Lösung gekocht, wodurch es in der That verändert wurde. Der entstandene Körper giebt mit Kalilauge eine gelbe Lösung; es scheidet sich aus derselben aber kein pikrinsaures Kali ab.

Zur Bestätigung dafür, dass die oben beschriebene Verbindung der Formel $C_6H_3N_3O_5$ entspricht, wurde dieselbe analysirt und die Moleculargrösse derselben nach Raoult's Methode mittelst Eisessig bestimmt.

Die erhaltenen Resultate sind:

	Berechnet	Gefunden	
	für $C_6H_3N_3O_5$	I.	II.
C	36.55	37.0	36.2 pCt.
H	1.52	1.8	1.5 »
N	21.42	20.6	— »
Mol.	197	226	—

Das Dinitrosonitrophenol verbindet sich mit aromatischen Kohlenwasserstoffen; die bis jetzt dargestellten additionellen Verbindungen sind:

1. Dinitrosonitrophenol-Anthracen,
 $C_{14}H_9(NO_2)_2(OH)$, $C_{14}H_{10}$.

Dasselbe entsteht, wenn man 0.853 g Anthracen in kochendem Alkohol löst, darauf mit 1 g Dinitrosonitrophenol versetzt und so lange erwärmt, bis vollständige Lösung eingetreten ist. Aus der erkaltenden Flüssigkeit scheiden sich sehr lange, gelbrothe Nadeln vom Schmelzpunkt 160° (uncorr.) aus. Eine Verbrennung der Verbindung lieferte folgende Daten:

	Berechnet	Gefunden
C	64.00	63.6 pCt.
H	3.47	4.2 »

2. Dinitrosonitrophenol-Acenaphten,
 $C_{12}H_9(NO_2)_2(OH)$, $C_{12}H_{10}$.

Diese Verbindung wird erhalten, wenn man 1 g Dinitrosonitrophenol und 0.78 g Acenaphten in Alkohol löst; sie krystallisirt in reingelben Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 168° (uncorr.) liegt. Bei einer Stickstoffbestimmung wurden 12.09 pCt. statt 11.9 pCt. Stickstoff gefunden.

3. Dinitrosonitrophenol-Naphtalin,
 $C_{10}H_7(NO_2)_2(OH)$, $C_{10}H_8$,

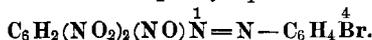
krystallisirt in langen, blassgelben Nadeln vom Schmelzpunkt $150-151^{\circ}$ (uncorr.); dieselben zersetzen sich bei längerem Erwärmen auf 100° . Beim Kochen mit Laugen destillirt das Naphtalin quantitativ über, das Dinitrosonitrophenol dagegen bleibt gänzlich in Form des Phenolates zurück. Eine Stickstoffbestimmung dieser Verbindung lieferte 13.9 statt 12.9 pCt. Stickstoff. (Die Verbindung hatte sich beim Trocknen bei 100° bereits etwas zersetzt.)

4. Dinitrosonitrophenol-Benzol

krystallisirt in grossen, flächenreichen, wohlausgebildeten Krystallen, die fast farblos sind; schon beim Stehen an der Luft verlieren dieselben das Benzol und werden opak.

II. Dinitrosonitrophenylazobenzol, $C_6H_2(NO)_2(NO)N=N-C_6H_5$.

Diese Verbindung konnte bislang nur dadurch gewonnen werden, dass man Pikrylphenylhydrazin mit Alkohol kochte oder in Röhren einschloss und erhitzte; jetzt ist es mir gelungen, dieselbe mit Leichtigkeit dadurch zu erzeugen, dass ich 1. Pikrylphenylhydrazin mit Eisessig-Jodkaliumlösung, 2. Pikrylphenylhydrazin mit Eisessig-Bromkaliumlösung, 3. Trinitrophenylazobenzol mit Eisessig-Jodkaliumlösung kochte. Bei allen diesen Versuchen wurde Dinitrosonitrophenylazobenzol vom Schmelzpunkt $215 - 218^{\circ}$ erhalten. 4. Kocht man E. Fischer's Trinitroazobenzol mit einer Eisessig-Jodlösung, so wirkt auch dieses Element stark reducirend; es wurde in diesem Falle eine goldgelbe, glänzende, in Blättchen krystallisirende Verbindung erhalten, die bei 225° schmolz; ich halte dieselbe für das zweite¹⁾ Dinitrosonitrophenylazobenzol, das noch etwas verunreinigt ist.

III. Dinitro-nitrosophenyl-*p*-bromazobenzol

Das Dinitro-nitrosophenyl-*p*-bromazobenzol entsteht, wie ich zuerst nachgewiesen habe, wenn man Pikrylphenylhydrazin (1 Mol.) mit Brom (1 Mol.), gelöst in Chloroform, behandelt. Die Constitution dieser Verbindung habe ich im Verein mit Hrn. Ellon dadurch eruiert, dass wir dieselben aus dem Pikryl-*p*-bromphenylhydrazin dargestellt haben. Nunmehr ist es mir auch gelungen, die obige Substanz dadurch zu erzeugen, dass ich erstens Pikrylhydrazin, zweitens Trinitrophenylazobenzol mit einer concentrirten, rauchenden Eisessig-Bromwasserstofflösung behandelte. Vorzüglich das Trinitroazobenzol liefert schon nach kurzem Digeriren ein vollständig reines, gebromtes Trinitroazoprodukt vom Schmelzpunkt 269° . Analysirt, lieferte das Dinitro-nitrosophenyl-*p*-bromazobenzol folgende Daten:

	Berechnet	Gefunden
C	37.9	37.6 pCt.
H	1.5	1.6 „

Freiburg i./B., den 21. Februar 1891.

1) Tageblatt der Naturforscher und Aerzte zu Bremen 1890.