

471. Adolf Baeyer: Nitrosobenzol und Nitrosonaphtalin.

(Eingegangen am 3. December.)

Die Entdeckung einer grösseren Anzahl aromatischer Nitrosoverbindungen (es werden augenblicklich in dem hiesigen Laboratorium Nitrosodimethylanilin, Nitrosophenol, Nitrosonaphtol und Nitrosoresorcin untersucht) hat die Existenz der einfachsten Glieder dieser Gruppe, des Nitrosobenzols und des Nitrosonaphtalins, in hohem Grade wahrscheinlich gemacht. Obgleich es mir nun beim ersten Anlaufe nicht gelungen ist, das Nitrosobenzol zu isoliren und das Nitrosonaphtalin im Zustande vollständiger Reinheit darzustellen, habe ich mich doch zu einer vorläufigen Mittheilung der unfertigen Untersuchung entschlossen, weil ich glaube, dass schon die Nachricht von der Existenz dieser Verbindungen für Viele von Interesse sein wird.

Das Nitrosobenzol kann nicht durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Benzol dargestellt werden, weil diese Körper nicht auf einander reagiren; auch die Gegenwart von concentrirter Schwefelsäure ist ohne Nutzen, weil sich dabei Sulfosäuren bilden. Man hat daher schon mehrfach zu den Chlor- und Bromverbindungen des Stickoxyds seine Zuflucht genommen, jedoch ohne ein besseres Resultat zu erzielen.

Das Gelingen dieses Versuchs setzt voraus, dass das Nitrosobenzol weder von Brom, noch von Bromwasserstoff angegriffen wird, eine Annahme, die mir nach den sonstigen Erfahrungen auf dem Gebiete der Nitrosokörper ziemlich unwahrscheinlich erschien. In der That konnte ich durch Einwirkenlassen von NOBr auf Benzol ebensowenig, wie frühere Forscher Nitrosobenzol darstellen, machte dabei aber eine Beobachtung, die auf den richtigen Weg geführt hat. NOBr wirkt auf Benzol nur sehr langsam ein, in der Wärme schneller, unter Bildung von Brombenzol, ebenso im Sonnenlicht, wobei eine starke NO-Entwicklung, vermuthlich auf Dissociation beruhend, stattfindet; operirt man aber in der Kälte und nimmt von Zeit zu Zeit eine Probe, so tritt ein Punkt ein, wo nach dem Verdunsten des Broms ein starker, senfölgartiger Geruch auftritt, der nach einiger Zeit wieder verschwindet, um dem des Brombenzols Platz zu machen. In Folge dieser Beobachtung wurden Bedingungen gewählt, unter denen weder Br noch Br H auftreten können.

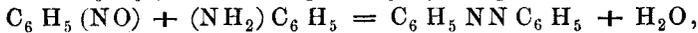
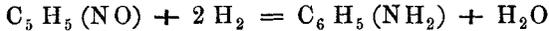
Nitrosobenzol.

Bringt man eine Lösung von NOBr in Benzol in eine Lösung von Quecksilberphenyl in Benzol, im Verhältniss von je einem Molekül, so färbt sich die Flüssigkeit unter Abscheidung von farblosen Krystallen — wahrscheinlich Quecksilberphenylbromür — grün und nimmt den oben erwähnten senfölgartigen Geruch an. Die abfiltrirte

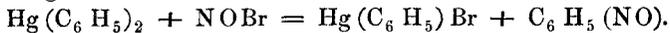
Lösung gab nach dem Ueberdestilliren mit Wasserdampf eine schön grüne Flüssigkeit von scharfem Geruch, aus der die grüne Substanz aber nicht isolirt werden konnte, weil ein Theil mit dem Benzol überdestillirt, während der Rest sich zu zersetzen scheint.

Die grüne Flüssigkeit zeigte nun folgende Reactionen.

Mit Zinn und Salzsäure bildet sich Anilin. Mit essigsäurem Anilin kurze Zeit gelinde erwärmt, tritt rothgelbe Färbung ein, und man erhält verhältnissmässig beträchtliche Mengen von Azobenzol. Verdünnte Alkalien zerstören die grüne Farbe und den Geruch nicht, concentrirte Salzsäure zersetzt den Körper unter gelbrother, concentrirte Schwefelsäure unter intensiv rothvioletter Färbung. Aus der Bildung des Anilins und des Azobenzols, welche folgenden Gleichungen entspricht:



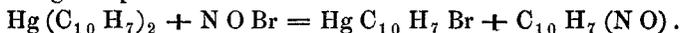
geht allein schon mit grosser Wahrscheinlichkeit hervor, dass in der grünen Flüssigkeit Nitrosobenzol enthalten ist, welches nach folgender Gleichung entstanden sein kann:



Dass das als Lösungsmittel dienende Benzol hierbei keine Rolle gespielt hat, wurde dadurch constatirt, dass die beschriebenen Vorgänge ebenso bei Anwendung von Chloroform oder Schwefelkohlenstoff stattfinden. Auch das Brom ist unwesentlich, wie daraus hervorgeht, dass NOCl auf Quecksilberphenyl genau ebenso einwirkt. Zu diesem Versuche eignet sich die Verbindung $\text{SnCl}_4 + 2\text{NOCl}$ vorzüglich, welche sich bekanntlich mit der grössten Leichtigkeit durch Ueberleiten der Dämpfe von Königswasser über Zinnchlorid in grossen, gelben Krystallen darstellen lässt. Dieser Körper löst sich ohne Zersetzung in Schwefelkohlenstoff, Benzol, Chloroform und ähnlichen Lösungsmitteln, allerdings nur in geringer Menge. Um damit Nitrosobenzol darzustellen, giebt man eine Auflösung desselben zu einer Lösung von Quecksilberphenyl, bis ein weiterer Zusatz die entstandene grüne Farbe in Braun umändert. Die Wirkung ist glatter, als die des NOBr ; indessen geht dabei ein Theil des Quecksilberphenyls verloren, da das in der Verbindung enthaltene Zinnchlorid ebenfalls auf diesen Körper einwirkt.

Nitrosonaphtalin.

Zur Darstellung des Nitrosonaphtalins wurde Quecksilbernaphthyl in 50 Theilen Schwefelkohlenstoff in der Wärme gelöst und nach dem Abkühlen mit einem bei -20° mit NO gesättigten Gemisch von Brom mit Schwefelkohlenstoff versetzt, und zwar in einem folgender Gleichung entsprechenden Verhältniss:



Die braune Farbe des NO Br geht dabei sogleich in eine bräunlich-grüne über, und nach dem Abdestilliren des grössten Theils des Schwefelkohlenstoffs scheidet sich eine grosse Menge von Krystallen — vermüthlich $\text{C}_{10} \text{H}_7 \text{Hg Br}$ — ab. Die Mutterlauge liefert nach dem Verdunsten des Schwefelkohlenstoffs gelbe, schnell rothbraun werdende Warzen, die von einem wahrscheinlich aus $\text{C}_{10} \text{H}_7 \text{Br}$ bestehenden Oele abgepresst, mit Aether gewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt wurden. Die so erhaltenen braunen, zu Warzen vereinigten Krystalle enthalten noch eine beträchtliche Menge von Quecksilberverbindungen und wurden, um sie davon zu befreien, in sehr wenig heissem Benzol gelöst und die Lösung mit Ligroin versetzt, bis Nichts mehr gefällt wurde. Die abfiltrirte Flüssigkeit hinterliess beim Verdunsten gelbe, an der Luft sich sehr schnell roth färbende Warzen, die kein Quecksilber enthielten. Die Analyse ergab folgende Zahlen: C 78.3 pCt., berechnet 76.4; H 5.7 pCt., berechnet 4.5; N 8.18 pCt., berechnet 8.9, welche, wie man sieht, auf eine Verunreinigung mit einem wasserstoffreichen Kohlenwasserstoff, vielleicht mit festgehaltenem Ligroin, deuten, indessen, zusammengehalten mit den Eigenschaften, keinen Zweifel aufkommen lassen, dass der Körper Nitrosonaphtalin ist. Die Substanz schmilzt bei 84° , zersetzt sich bei etwa 134° unter starker Gasentwicklung und verflüchtigt sich mit Wasserdämpfen unter Verbreitung eines scharfen Geruches, der dem des Nitrosobenzols täuschend ähnlich ist und auch an den Geruch des sich mit Wasserdämpfen verflüchtigenden Nitrosodimethylanilins erinnert. Mit Anilin verbindet sich das Nitrosonaphtalin sofort zu einer rothen Substanz, in concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit kirschrother Farbe, von Alkalien und Säuren wird es beim Erwärmen zersetzt, in Phenol gelöst, giebt es auf Zusatz von Schwefelsäure eine blaue Färbung, kurz lauter Erscheinungen, welche auf ein Nitroso-derivat deuten. Ich bin mit der weiteren Verfolgung des Gegenstandes beschäftigt und hoffe, bald genauere Angaben über diese merkwürdigen Körper machen zu können.

Strassburg, den 1. December 1874.

Correspondenzen.

472. H. Schiff aus Florenz, den 21. November 1874.

Das sogenannte Rousseau'sche Aräometer mit oberständigem Napf wird gewöhnlich nur zur Bestimmung des specifischen Gewichts von Flüssigkeiten angewandt. Zu diesem Zwecke wird der Napf bis zur Marke mit 1 oder 2 CC. Wasser beladen, und die hierdurch bewirkte Einsenkung dient als Basis für die Graduirung des Instruments.