

gab, und es geht, neben viel NH_3 , eine kleine Menge Butylamin über, dessen Platinsalz von Platinsalmiak getrennt und analysirt wurde:

Berechnet für Butylaminplatinchlorid.	Gefunden.
Pt 35.35	34.99.

Wie vorausszusehen, giebt das tertiäre Nitrobutan, auf bekannte Art behandelt, weder Bromderivat, noch Nitrolsäure. Ich beabsichtige, grössere Mengen desselben darzustellen und werde dann Näheres über physikalische Eigenschaften und chemisches Verhalten mittheilen.

Prof. V. Meyer's Laboratorium, Zürich, den 3. Juli 1874.

277. Adolph Baeyer und Heinrich Caro: Ueber die Einwirkung der salpetrigen Säure auf Dimethylanilin und über Nitrosophenol.

(Zweite Mittheilung.)

(Eingegangen am 7. Juli; verl. in der Sitzung von Hrn. Liebermann.)

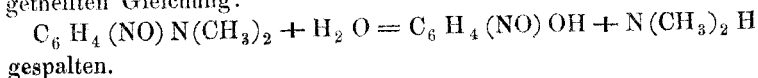
Zur Darstellung des salzsauren Nitrosodimethylanilins bringt man zweckmässig 50 Theile Dimethylanilin, 100 concentrirte Salzsäure und 750 Theile eines Gemisches von 1 vol. Salzsäure mit 2 vol. Alkohol zusammen, kühlt stark mit Eis ab und setzt dann 100 Theile salpetrigsaures Amyl hinzu. Nach kurzer Zeit beginnt die Ausscheidung von gelben Nadeln, welche die Flüssigkeit breiartig erfüllen; nimmt die Menge derselben nicht mehr zu, so bringt man sie auf ein Luftpumpenfilter und wäscht mit Aether-Alkohol aus.

Man erhält so ohne Weiteres, und zwar so gut wie quantitativ, reines salzsaures Nitrosodimethylanilin in Gestalt kleiner, schwefelgelber Nadeln. Es schmilzt bei 177° und scheint sich dabei zu zersetzen.

Rührt man die salzsaure Base mit Wasser an und setzt kohlensaures Kali hinzu, so scheidet sich die reine Base in grünen Blättern ab. Zur Isolirung derselben extrahirt man mit Aether und verdunstet diesen, das Nitrosodimethylanilin bleibt dann in grossen, grünen Blättern zurück, die bei 92° schmelzen und mit Wasserdämpfen etwas flüchtig sind.

Die andern Salze lassen sich mit der freien Base sehr leicht bereiten, setzt man z. B. zu einer ätherischen Lösung derselben Salpetersäure oder Schwefelsäure, so fallen die betreffenden Salze in feinen gelben Nadeln nieder.

Durch Kochen mit Natronlauge wird das Nitrosodimethylanilin quantitativ in Nitrosophenol und Dimethylanilin nach der schon mitgetheilten Gleichung:



Man verfährt zweckmässig so, dass man 90 Theile Wasser mit 10 Natronlauge vom sp. G. 1.25 in einem mit Kühler versehenen Kolben zum Sieden erhitzt und dann unter Lüftung des Stopfens 2 Theile der salzsauren Base in kleinen Portionen einträgt, indem man immer wartet, bis die in Oeltropfen ausgeschiedene Base sich zum grössten Theil gelöst hat. Das Kochen wird fortgesetzt, bis die dunkelgrün-gelbe Farbe ganz verschwunden und in rothgelb übergegangen ist, was nach kurzer Zeit stattfindet. Während des Kochens geht der grösste Theil des gebildeten Dimethylanilins mit den Wasserdämpfen über, man legt deshalb Salzsäure vor. Zur Reinigung des Dimethylanilins braucht das so erhaltene salzsaure Salz nur durch Kali zersetzt zu werden. Obgleich aus der Natur der Reaktion hervorgeht, dass das Dimethylamin rein sein muss, oder höchstens durch auf secundärem Wege entstehendes Ammoniak verunreinigt sein könnte, wurden doch die üblichen Controlversuche gemacht. Die wasserfreie Base mischt sich ohne Abscheidung einer Spur von einem festen Körper mit Oxaläther, das Product löst sich leicht und vollständig in Wasser und siedet bei $250 - 260^{\circ}$, ist also Dimethyloxaminsäureäthyläther. Die daraus abgeschiedene Base giebt prachtvolle lange Prismen des Platingehalts des Dimethylamins vom richtigen Platingehalt.

Man kann sich auf diese Weise das Dimethylamin leicht pfundweise in absoluter Reinheit verschaffen, da die Operation in jedem Maassstabe ausgeführt werden kann.

Um das Nitrosophenol zu gewinnen, kühlt man die zurückgebliebene Flüssigkeit stark ab, säuert schwach mit verdünnter Schwefelsäure an, extrahirt mit Aether und destillirt die dunkelgrüne Lösung beinahe vollständig ab. Es scheidet sich dabei noch in der Wärme das Nitrosophenol als braune, blättrige Krystallmasse ab, die von der geringen Menge der ätherischen Mutterlauge getrennt wird. Beim langsamen Verdunsten der ätherischen Lösung scheidet es sich in grossen braunen Blättern ab, welche Hr. Dr. C. Hintze gemessen hat. Wir verdanken seiner Güte folgende Mittheilungen darüber:

„Krystallsystem: Rhombisch.

Axenverhältniss: Brachydiagonale (a)

zu Makrodiagonale (b)

zu Vertikale (c)

$$a : b : c = 0.59264 : 1 : 2.4691.$$

Beobachtete Flächen: $p = \infty$ $P = (a : b : \infty c)$

$$o = P = (a : b : c)$$

$$c = oP = (\infty a : \infty b : c)$$

$$b = \infty \check{P} \infty = (\infty a : b : \infty c)$$

$$p : p = 118^{\circ} 41' 40''$$

$$o : o = 120^{\circ} 5' 40''.$$

Die Krystalle, von bräunlicher Farbe und ziemlich durchsichtig, sind nach der Basis *c* dünn tafelförmig ausgebildet und fast immer zu Zwillingen nach dem Prisma *p* verwachsen.⁴

Das Nitrosophenol schmilzt nicht unzersetzt, zwischen 120 und 130° zerfällt es sich plötzlich unter schwacher Verpuffung. In Wasser ist es ziemlich, in verdünnter Natronlauge leicht löslich, aus letzterer fallen Säuren das Nitrosophenol als hellbräunlichen Niederschlag, concentrirte Natronlauge dagegen das Natronsalz in rothbraunen Nadeln.

Das Nitrosophenol geht durch Oxydation in Isonitrosophenol, durch Reduction in Amidophenol über.

Uebergiesst man Nitrosophenol mit wenig concentrirter Salpetersäure unter starker Abkühlung, so löst es sich im ersten Moment mit rothbrauner Farbe; die Flüssigkeit entfärbt sich aber sofort wieder und erstarrt unter Ausstossung von rothen Dämpfen zu einem Brei von farblosen Nadeln, die aus absolut reinem Isonitrosophenol bestehen. Das Nitrosophenol löst sich in heissem Wasser sehr leicht zu einer farblosen Flüssigkeit und scheidet sich daraus zuerst in Öeltropfen aus, die zu einer aus Nadeln bestehenden Masse erstarren, während sich in der darüber stehenden Flüssigkeit lange, spinnwebartige, farblose Nadeln bilden, kurz ganz das Verhalten des Isonitrosophenols. Der Stickstoffgehalt ist berechnet 10 pCt, gef. 9.8 pCt. Der Schmelzpunkt, wie gefordert, 114°. Es löst sich in Kalilauge mit goldgelber Farbe und scheidet auf Zusatz einer grösseren Menge das Kalisalz in gelben Nadeln ab.

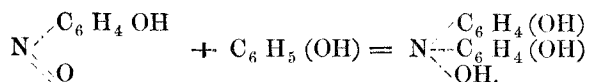
Bei der beschriebenen Bildung des Isonitrosophenols kann man zweifelhaft sein, ob die Salpetersäure die Nitrosogruppe verdrängt, oder ob sie dieselbe zur Nitrogruppe oxydirt. Bei der folgenden Reaction findet aber unzweifelhaft ein Uebergang der Nitroso- in die Nitrogruppe statt. Trägt man in eine kochende Lösung von Nitrosophenol in Kalilauge eine wässrige Lösung von Ferricyankalium ein, so geht nach hinreichendem Zusatz die rothbraune Farbe in Gelb über. Extrahirt man nun die verdünnte und nach dem Abkühlen mit Schwefelsäure angesäuerte Flüssigkeit mit Aether, so erhält man eine reichliche Quantität von Isonitrosophenol mit allen charakteristischen Eigenschaften.

Nitrosophenol wird andererseits durch Zinn und Salzsäure sehr leicht in Amidophenol übergeführt. Uebergiesst man Nitrosophenol und granulirtes Zinn mit Wasser und setzt dann ein wenig Salzsäure hinzu, so wird es beim Umschütteln ohne jede Gasentwicklung unter starker Erwärmung zu Amidophenol reducirt. Um die Reaction ganz zu Ende zu führen, setzt man zuletzt mehr Salzsäure hinzu und erwärmt kurze Zeit bis zum Kochen, entfernt dann das Zinn auf die übliche Weise und erhält so grosse, farblose Krystalle von salzsaurem

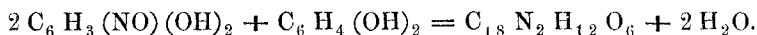
Isoamidophenol. In Wasser gelöst, fällt kohlen-saures Kali daraus das Amidophenol in farblosen glänzenden kleinen Krystallen, die sich sehr schnell bräunen.

Das Nitrosophenol verhält sich also genau so, wie die einzigen mit Sicherheit bekannten Nitrosoverbindungen, in denen NO an Kohlenstoff gebunden ist, nämlich wie die von dem Einen von uns beschriebene Violursäure und Nitrosomalonsäure. In der That geht die Violursäure (Nitrosomalonylharnstoff) durch Behandeln mit Salpetersäure in Dilitursäure (Nitromalonylharnstoff) und durch Reduction in Uramil (Amidomalonylharnstoff) über.

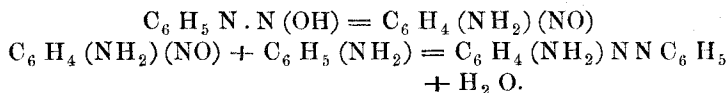
Ausser diesen beiden typischen Reactionen giebt das Nitrosophenol noch Veranlassung zu vielen anderen interessanten Erscheinungen. Am auffallendsten ist sein Verhalten gegen Phenol. Löst man es in Ueberschuss von letzterem auf und bringt dann wenig concentrirte Schwefelsäure hinzu, so färbt sich die Masse schön dunkelkirschroth und giebt dann mit Wasser und Kalilauge versetzt eine prachtvoll blaue Flüssigkeit: die Liebermann'sche Reaction. Auf diesem Wege wird es unzweifelhaft gelingen, die schönen von Liebermann entdeckten Farbstoffe aufzuklären, für jetzt sei nur bemerkt, dass die Reaction höchst wahrscheinlich so vor sich geht:



Der so entstandene farblose Körper giebt dann vermuthlich durch Oxydation oder weitere Condensation den Farbstoff. Weselsky's Diazoresorcin entsteht offenbar in ähnlicher Weise aus Nitrosoresorcin und Resorcin:



Auch die Bildung des Amidazobenzols aus Diazoamidobenzol lässt sich leicht durch das Auftreten eines Nitroso-substitutionsproduktes erklären, wenn man annimmt, dass das Diazobenzol sich in das isomere Nitrosoanilin umlagert, welches dem oben beschriebenen dimethylirten Nitrosoanilin entspricht, und nachher auf das vorhandene Anilin einwirkt. Dem Stande unserer Kenntnisse entsprechen folgende Formeln:



In der vorigen Mittheilung haben wir gesagt: „Nitrosophenol kann also bei Gegenwart von Salpetersäure nicht existiren, und es erklärt sich dadurch der eigenthümliche Umstand, dass salpetrigsäurehaltige Salpetersäure mit Phenol nicht Nitrosophenol liefert.“ Dem ist

jetzt noch hinzuzufügen: „Nitrosophenol kann bei Gegenwart von starken Säuren auch nicht neben Phenol existiren“, um die Bedingungen zu erhalten, unter denen Nitrosophenol direct mit Phenol und salpetriger Säure dargestellt werden kann.

In der That gelingt es nach folgender Vorschrift leicht, aus Phenol Nitrosophenol zu machen und zwar so gut wie quantitativ, wenn man die nothwendigen Verluste berücksichtigt.

5 Theile Phenol und 20 salpetrigsaures Kali werden in 1000 Theilen Wasser gelöst, mit Eiswasser möglichst abgekühlt und mit 10—12 Theilen mit dem 10fachen Volum Wasser verdünnter gewöhnlicher Essigsäure in kleinen Portionen unter Umschütteln versetzt. Nach 12—16stündigem Stehen filtrirt man die braune Flüssigkeit von einer geringen Menge ausgeschiedener Harztröpfchen ab und extrahirt mit Aether. Die dunkelgrünliche ätherische Lösung hinterlässt beim Verdunsten reichliche Mengen von Nitrosophenol. Würde man den Aether abdestilliren, so könnte noch unzersetzt vorhandenes Phenol und vom Aether aufgenommene salpetrige Säure zersetzend einwirken, wie oben angegeben ist, und dies ist offenbar auch der Grund gewesen, weshalb frühere Versuche verschiedener Experimentatoren kein Resultat gegeben haben. Es wurde daher der ätherische Auszug mit concentrirter Natronlauge geschüttelt, die breiartige, rothbraune Nadeln enthaltende Masse auf Thonplatten gebracht und darauf gelassen, bis alle Flüssigkeit eingesaugt war. Etwa vorhandenes Phenol, salpetrige und Salpetersäure werden auf diese Weise entfernt, und es hinterbleibt beinahe reines Nitrosophenolnatrium. Das Natronsalz wird darauf in Wasser gelöst, mit Schwefelsäure das Nitrosophenol ausgefällt und etwas ausgewaschen. Der Niederschlag wird in heissem Wasser schnell gelöst, die Flüssigkeit abfiltrirt, erkaltet und mit Aether extrahirt. Beim Abdestilliren desselben hinterbleibt eine reichliche Menge von reinem Nitrosophenol.

Die Vorgänge, welche bei der Einwirkung concentrirter Salpetersäure auf Phenol in der Kälte stattfinden, erklären sich jetzt auch vollständig. Bekanntlich entstehen dabei drei Produkte: flüchtiges Nitrophenol, Isonitrophenol und harzartige Materien, welche von kochender Salpetersäure schliesslich in Pikrinsäure übergeführt werden können. Nach dem Obigen ist es wahrscheinlich, und es soll durch den Versuch controlirt werden, dass salpetrigsäurefreie Salpetersäure nur flüchtiges Nitrophenol liefert, während die salpetrige Säure Nitrosophenol, das der Hydrochinonstellung entspricht, erzeugt. Dieses Nitrosophenol wird einerseits von Salpetersäure in Isonitrophenol umgewandelt, andererseits giebt es unter gleichzeitiger Einwirkung von noch unzersetztem Phenol harzartige, braune Substanzen, die vermuthlich mit den Liebermann'schen Farbstoffen in Zusammenhang stehen.

Wir sind damit beschäftigt, das Nitrosophenol einer gründlichen Untersuchung zu unterwerfen und beabsichtigen auch die Nitrosoderivate der andern Phenole darzustellen.

Strassburg, den 4. Juli 1874.

278. Adolf Baeyer und Heinrich Caro: Synthese von Anthrachinonabkömmlingen aus Benzolderivaten und Phtalsäure.

(Erste Mittheilung.)

(Eingegangen am 8. Juli; verl. in der Sitzung von Hrn. Liebermann.)

Die synthetische Bildung von Anthracenderivaten ist in letzter Zeit so vielfältig beobachtet worden, dass die Auffindung neuer Wege zu diesem Ziele nicht mehr überraschen kann; indessen bieten die folgenden Mittheilungen doch einiges Interesse dar, weil sie die von Grimm und dem Einen von uns¹⁾ als vereinzelte Thatsache beobachtete Entstehung des Chinizarins aus Hydrochinon und Phtalsäure zu einer allgemeinen Reaction erheben und dadurch erlauben, in die Natur der Anthrachinonderivate tiefer einzudringen, als es bisher möglich war.

Die Phtalsäure wirkt, wie a. a. O. auseinandergesetzt ist, in zwei verschiedenen Verhältnissen auf Phenole ein, indem ein Molekül Phtalsäure sich entweder mit 2 Molekülen Phenol zu einem Phtalein oder mit einem Phenol zu einem Anthrachinonabkömmling verbindet. Diese beiden Reactionen waren damals nur beim Hydrochinon beobachtet, während von den übrigen Phenolen nur die Phtaleine bekannt waren; jetzt ist die Anthrachinonbildung auch beim Phenol und auch beim Brenzkatechin festgestellt. Die Bedingungen, unter denen diese Erscheinungen vor sich gehen, sind: höhere Temperatur, mit oder ohne Anwendung wasserentziehender Mittel; bei mässigem Gebrauche dieser Agentien entstehen Phtaleine, bei gesteigertem Anthrachinone. Die Phenole theilen sich indessen ihrem Verhalten nach in 2 Klassen; Resorcin und Pyrogallussäure geben schon ohne Anwendung von Schwefelsäure Phtaleine, es ist aber bisher nicht möglich gewesen, daraus Anthrachinon herzustellen; Phenol, Hydrochinon und Brenzkatechin dagegen wirken auf Phtalsäure erst nach Zusatz von Schwefelsäure ein, erzeugen dann aber je nach den Verhältnissen sowohl Phtaleine, als auch Anthrachinone.

I. Phtalsäure und Phenol.

Erwärmt man Phenol mit Phtalsäureanhydrid und concentrirter Schwefelsäure gelinde, so färbt sich die Flüssigkeit rothgelb, unter

¹⁾ Diese Berichte VI, 506.