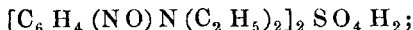


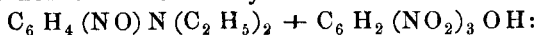
nen Prismen, die bei 84° schmelzen und bei höherer Temperatur sich zersetzen; es ist leicht in Alkohol und Aether, schwer in Wasser löslich und gleicht in seinem Verhalten ganz der Methylverbindung. Die Salze sind gelb und leichter in Wasser oder in Alkohol löslich als die der Methylbase.

Das schwefelsaure Salz hat die Zusammensetzung:



S ber. 7.0 gef. 7.4.

Das pikrinsaure Salz krystallisirt leicht. Für



C ber. 47.1 gef. 46.9; H ber. 4.2 gef. 4.2.

Die Platinverbindung $[\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO})\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2\text{PtCl}_4$; Pt ber. 25.7 gef. 25.7.

Das Nitrosodiäthylanilin giebt mit Anilin u. s. w. ebenfalls die von Schraube entdeckten Doppelverbindungen.

Das Nitrosodiäthylanilin ist von Wichtigkeit als Quelle für reines Diäthylamin. Diese Base wird nämlich ebenso und unter denselben Bedingungen wie die Methylverbindung in Nitrosophenol und Diäthylamin gespalten. Will man bloß Diäthylamin darstellen, so kocht man das schwefelsaure Salz mit sehr verdünnter Natronlauge bis kein Diäthylamin mehr entweicht, fängt alles Uebergehende in Salzsäure auf, dampft zur Trockne, erwärmt mit festem Kali und sehr wenig Wasser, leitet das Diäthylamingas durch ein mit Baumwolle gefülltes Rohr, um Spuren von Anilin u. s. w. zurück zu halten. Wird das Nitrosophenol zu gleicher Zeit gewonnen, so müssen die bei der Beschreibung des Nitrosophenols angegebenen Vorsichtsmassregeln und Verhältnisse eingehalten werden; man fängt dann das bei dem Eintragen des schwefelsauren Salzes in die Natronlauge und nachherigem kurzen Kochen entweichende Diäthylamin auf und verarbeitet dann die nach Extraction mit Aether zurückbleibende, saure Flüssigkeit in zweckentsprechender Weise. Die Platinchloridverbindung des so erhaltenen Diäthylamins gab 35.30 pCt. Pt, die Theorie erfordert 35.35 pCt.

V.

173. Edmund ter Meer: Ueber das Nitrosophenol.

Zur Darstellung des Nitrosophenols eignet sich die Zersetzung des Nitrosodimethylanilins durch Natronlauge besser als die directe Bildung aus Phenol und salpetriger Säure. Die für die erstere Methode von Baeyer und Caro gegebene Vorschrift hat sich auch bei Versuchen im Grossen vollständig bewährt, nur muss man darauf sehen, dass das salzsaure Nitrodimethylanilin möglichst rein und namentlich ganz frei von Alkohol zur Anwendung kommt. Das salzsaure Salz muss frisch bereitet, tüchtig mit Aether ausgewaschen, und

durch dreitägiges Liegen an der Luft und Umkrücken von jeder Spur Alkohol befreit sein. Man erhält dann nach der angegebenen Vorschrift ein Produkt von den Eigenschaften, wie sie Baeyer und Caro geschildert haben, dies ist aber noch kein reines Nitrosophenol, es haftet ein brauner Körper daran, der nicht durch Umkrystallisiren entfernt werden kann. Zur Reinigung empfiehlt sich folgendes Verfahren. Die heisse Lauge, welche durch Eintragen von salzsaurem Nitrosodimethylanilin in kochende sehr verdünnte Natronlauge erhalten ist, wird, schnell abgekühlt, mit verdünnter Schwefelsäure neutralisirt, mit Aether extrahirt. Der Aether wird dann mit nicht überschüssigem, verdünnten Ammoniak geschüttelt, die braune ammoniakalische Lösung mit CO_2 gesättigt und mit Thierkohle geschüttelt bis eine abfiltrirte Probe durch eine Säure weiss gefällt wird. Die abfiltrirte, schön rothbraune Flüssigkeit wird nun in eiskalte verdünnte Schwefelsäure gegossen, der weisse, schwach, gelblichgrüne Niederschlag abgesaugt und mit Aether aufgenommen. Aus der intensiv und rein gefärbten Lösung krystallisirt beim Verdunsten das Nitrosophenol in schwachbräunlichgrünen, concentrisch vereinigten, grossen Blättern. Die Ausbeute beträgt bei dem angegebenen Verfahren 35—40 pCt. der theoretischen Menge. Das reine Nitrosophenol löst sich in heissem Wasser leichter als in kaltem und zwar mit hellgrüner Farbe, beim raschen Erkalten einer heiss gesättigten Lösung scheidet es sich in fast farblosen, kleinen Nadeln, bei langsamem in dendritisch verwachsenen Blättern von bräunlichgrüner Farbe aus. Kocht man die Lösung einige Zeit, so färbt sie sich braun und giebt dann braune Krystalle, wie die von den Entdeckern beschriebenen. Die reine Substanz lässt sich unverändert aufbewahren, im unreinen Zustand zersetzt sie sich aber schnell, indem sie erst braun und dann schwarz wird. In Aether, den Alkoholen und in Aceton ist sie leicht mit rein grüner Farbe löslich, in Eisessig schwerer, noch schwerer in den Kohlenwasserstoffen. Wässrige Lösungen der Alkalien und alkalischen Erden nehmen das Nitrosophenol sehr leicht mit schön rothbrauner Farbe auf; durch Säuren wird es hieraus unverändert als amorpher, fast weisser Niederschlag gefällt.

Nitrosophenolnatrium. 1 Theil Natrium wird in Alkohol gelöst und die Lösung in eine kalte, ätherische Lösung von 7 Theilen Nitrosophenol eingetragen. Die Natriumverbindung scheidet sich dann als schön mennigrother, amorpher Niederschlag aus, der nach dem Auswaschen mit Aether und Trocknen im Vacuum die Zusammensetzung $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO})\text{ONa} + 2\text{H}_2\text{O}$ besitzt. Aus Alkohol oder Aceton krystallisirt das Salz in schön rothen, kurzen Nadeln von derselben Zusammensetzung (C ber. 39.8, gef. 39.6; H ber. 4.4, gef. 4.2; Na ber. 12.7, gef. 12.6—12.7). Wasser löst das Salz äusserst leicht mit rothbrauner Farbe, die alkoholische Lösung ist in dicken Schichten rothbraun, in dünnen gelbgrün, in Aceton löst es sich mit blaugrüner

Farbe, in Aether und den Kohlenwasserstoffen dagegen nicht. Der amorphe mennigrothe Niederschlag färbt sich an der Luft bei Gegenwart von Aether oberflächlich dunkelroth und wird krystallinisch, trocken ist derselbe beständig. Die Lösung des Salzes ist auffallender Weise beim Kochen beständig, selbst schwache Säuren fallen daraus Nitrosophenol, Kohlensäure dagegen nicht. Beim Erhitzen verpufft es gelinde.

Nitrosophenolkalium. Versetzt man eine ätherische Lösung von Nitrosophenol mit einer alkoholischen Kalilösung, so scheidet sich das Nitrosophenolkalium als amorpher, schön grüner Niederschlag ab. In feuchtem Zustande wird er leicht oberflächlich roth und krystallinisch. Das Nitrosophenolkalium krystallisirt aus Alkohol oder Aceton in blaugrünen, dünnen Tafeln, bisweilen auch in rothen Krystallen wahrscheinlich von anderem Wassergehalt. Gegen Lösungsmittel verhält es sich wie das Natronsalz, beim Erwärmen verpufft es.

Nitrosophenolammonium ist unbeständig, NH_3 fällt aus der ätherischen Lösung des Nitrosophenols einen grünen Niederschlag, der an der Luft das NH_3 ganz verliert.

Nitrosophenolbarium ist wie die Kalium- und Natriumverbindung in Wasser sehr leicht löslich und schwer daraus durch Krystallisation in reinem Zustande zu erhalten. Dies erreicht man aber leicht durch Zusatz einer concentrirten, wässrigen Lösung von 10 Th. Barythydrat zu einer alkoholischen Lösung von 8 Th. Nitrosophenol und Fällern mit Aether, wobei sich eine concentrirte, wässrige Lösung des Salzes abscheidet. Setzt man zu dieser Alkohol und fällt von neuem mit Aether, so erhält man bei Wiederholung dieses Verfahrens das Barytsalz als schön rothen, krystallinischen Niederschlag, der bei 100° getrocknet, 35.8 pCt. Ba enthält. $(\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO})\text{O})_2\text{Ba}$ verlangt 35.96 pCt. Ba. Das Salz krystallisirt aus Wasser in grossen, schön rothen Nadeln. Beim Erhitzen verpufft es.

Nitrosophenolsilber fällt beim Zusatz von salpetersaurem Silber zu einer Lösung des Natronsalzes als brauner, amorpher Niederschlag. Krystallisirt wird es erhalten, wenn man eine wässrige Lösung von 1 Th. salpetersaurem Silber zu einer Lösung von 1 Th. des Natronsalzes in 600 Th. heissen Wassers giesst. Die Flüssigkeit bleibt kurze Zeit klar, bald beginnt die Abscheidung kleiner, schwarz-violetter Krystalle, welche im Sonnenlicht grünen Reflex zeigen und unter dem Mikroskop rothes Licht durchlassen.

Zusammensetzung $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO})\text{OAg} + \text{H}_2\text{O}$.

	Berechnet.	Geunden.
Ag	43.5 pCt.	43.5 pCt.

Durch Versetzen einer wässrigen Lösung von Nitrosophenolnatrium mit Lösungen der Salze der schweren Metalle entstehen amorphe

Niederschläge von gelb- bis roth- oder schwarzbrauner Farbe. Beim Arbeiten in sehr verdünnten, heissen Lösungen erhält man häufig krystallinische Niederschläge (Silber- und Bleisalz). Salpetersaures Blei fällt in concentrirter Lösung einen gelben, Quecksilber einen rothbraunen beim Kochen braun werdenden Niederschlag; Eisen, Kobalt, Nickel und Kupfersalze geben braune Niederschläge. Basisch essigsaures Blei fällt Nitrophenol aus der wässrigen Lösung gelb.

Um zu einem Aether des Nitrosophenols zu gelangen, wurden verschiedene Wege eingeschlagen, ohne zum gewünschten Resultat zu gelangen. Meist wurden nur schmierige, nach Aldehyd riechende Produkte erhalten. Setzt man zu einer gelinde erwärmten Lösung von Nitrophenolkalium oder -Natrium in Alkohol Jodmethyl im Ueberschuss zu, so wird die Farbe der Flüssigkeit bald heller, schliesslich gelblich roth, und es scheiden sich beim Erkalten lange, prachtvoll rothe Nadeln ab, die sich in Alkalien mit rother Farbe lösen und durch Säuren als amorpher, rother Niederschlag gefällt werden. Dieser Körper, welcher übrigens in allen Lösungsmitteln schwer löslich ist, ist also nicht das gesuchte Nitrosoanisol. Das Studium desselben ist noch nicht beendet.

Sehr merkwürdig ist das Verhalten von alkoholischer Salzsäure gegen Nitrosophenol, es bildet sich dabei eine in langen Nadeln krystallisirende, unzersetzt flüchtige, chlorhaltige Base, welche noch in Untersuchung ist. Ueberhaupt ist das Nitrosophenol im höchsten Grade reactionsfähig und giebt mit beinahe allen Reagentien, so mit Brom, PCl_5 , salpetriger Säure, concentrirter Schwefelsäure bemerkenswerthe Umsetzungen, deren Untersuchung ich leider durch äussere Verhältnisse fortzusetzen, verhindert bin. Nur möchte ich noch bemerken, dass es gelungen ist, den Zusammenhang der Lex'schen Reaction mit dem Nitrosophenol aufzufinden. Lex fügt zu einer wässrigen Phenollösung ein Nitrit und dann eine Säure hinzu, versetzt dann mit Natronlauge und einem reducirenden Körper, z. B. Zinkstaub, worauf erst Entfärbung und dann bei Luftzutritt Blaufärbung eintritt. Diese Erscheinung rührt nicht von dem nach Lex's Verfahren nothwendiger Weise gebildeten Nitrosophenol allein her, dies giebt nämlich unter den angegebenen Umständen nur eine braune Farbe, fügt man aber von vornherein einen Ueberschuss von Phenol hinzu, so erscheint die blaue Farbe mit Leichtigkeit.

VI.

174. F. Fuchs: Ueber das Nitrosonaphtol.

Hr. Baeyer hat beobachtet, dass bei Einwirkung von salpetriger Säure unter ähnlichen Bedingungen, unter welchen aus Phenol Nitrosophenol entsteht, sich aus Naphtol Nitrosonaphtol bildet.