

nur ein halbes Molekül Naphtylamin gerechnet, um durch einen Ueberschuss des erstern dessen mangelnde Löslichkeit zu compensiren.

Das  $\beta$ -Naphtylamin (7 g) wurde in die siedende Mischung von 15 g Salpetersäure (spec. Gewicht 1.4) und 250 g Wasser eingetragen, die Lösung rasch abgekühlt und der Brei von Naphtylaminnitrat durch Zusatz von 12 g Natriumnitrit in 40 g Wasser in eine Lösung von Diazonaphtalinnitrit übergeführt. Etwa 20 Minuten nach der Vereinigung mit dem Oxydul wurde das Gemisch mit so viel Alkohol versetzt, bis der voluminöse Schaum verschwunden war, dann noch einige Stunden in der Kälte stehen gelassen und hierauf destillirt, und zwar so lange unter zeitweiser Ersetzung des abdestillirenden Wassers, als das Wasser getrübt überging. Die aus dem Destillat abfiltrirten Krystalle wurden zur Vertreibung des zugleich gebildeten Naphtalins<sup>1)</sup> in einem Schälchen etwa zwei Stunden auf dem Wasserbad erhitzt und lieferten aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt  $\frac{1}{2}$  g reines in Nadeln krystallisirendes  $\beta$ -Nitronaphtalin mit allen von Lellmann und Remy angegebenen Eigenschaften, wie Schmelzpunkt (beobachtet 78--79°), zimmtartigen Geruch, gelbe Farbe. Nach Vorschrift der Genannten mit Zink und Essigsäure reducirt, wurde es wieder in die silberglänzenden bei 112° schmelzenden Blättchen des Ausgangsmaterials zurückgeführt.

Zürich, Chem.-analyt. Laboratorium des Polytechnikums.

### 310. Andrew Barr: Nitrophenole und Phenylhydrazin.

(Eingegangen am 12. Mai.)

V. Merz und C. Ris<sup>2)</sup> theilten vor einiger Zeit mit, dass Phenylhydrazin auf das *o*- und *p*-Nitrophenol beim Erhitzen sehr lebhaft einwirke und dabei krystallisirende Körper entstehen.

Ich habe die Reaction zuerst am

*o*-Nitrophenol

näher untersucht.

Dieser Nitrokörper und Phenylhydrazin wurden zunächst im Probirrohr erwärmt. Wenig oberhalb 100° trat eine heftige Reaction

<sup>1)</sup> Auch ohne Alkoholzusatz bildet sich dasselbe, wenn auch weniger, dafür aber auch eine geringere Menge des Nitronaphtalins.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XIX, 1754.

ein und entwich ausser Ammoniak stromweise ein in Säuren und Alkalien nicht lösliches, auch nicht brennbares Gas, welches offenbar Stickstoff war. Nebenbei machte sich eine leicht siedende Flüssigkeit, anscheinend Benzol, bemerkbar. Beim Erkalten schied der dunkle ölige Rückstand im Probirrohr zahlreiche braune Blättchen aus.

Um diese Substanz ohne allzu heftige Reaction in etwas grösserer Menge zu erhalten, habe ich zum Nitrophenol und Phenylhydrazin überschüssiges Xylol gesetzt. Die Reaction beim Erwärmen ging auch so noch lebhaft, aber immerhin regulirbar vor sich. Bei Anwendung gleicher Moleküle des Nitrophenols und Phenylhydrazins blieb viele Nitroverbindung unverändert, aber sie verschwand vollständig, als die Phenylhydrazinmenge verdoppelt wurde.

Nach circa  $1\frac{1}{2}$  Stunden hatte alle Reaction (angewandt 5–10 g Nitrophenol) aufgehört und wurde erkalten gelassen. Wiederum entstanden braune Krystallblättchen, welche mit etwas kaltem Benzol abgewaschen, dann durch Krystallisation aus einer warmen Mischung von Alkohol und Benzol (gleiche Theile) farblos und perlmutterglänzend erhalten wurden. An der Luft bräunten sich die Krystalle ziemlich rasch. Sie lösten sich nur spärlich in warmem Benzol, aber leicht in solchem Weingeist. Ihr Schmelzpunkt wurde zu  $172\text{--}173^{\circ}$  befunden, während das *o*-Amidophenol bei  $170^{\circ}$  schmelzen soll.

In der That stimmte die Elementaranalyse meines Präparates auf diese Verbindung:

	Ber. für $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)\text{OH}$	Gefunden
Kohlenstoff	66.06	66.03 pCt.
Wasserstoff	6.42	6.55 »
Stickstoff	12.84	13.02 »

Behufs weiterer Controlle habe ich aus obiger Substanz durch Erhitzen mit Benzoylchlorid das von Ladenburg beschriebene Benzenylamidophenol <sup>1)</sup> zu erhalten versucht. Das Reactionsproduct siedete, nachdem das überschüssige Chlorid abdestillirt war, bei  $314\text{--}317^{\circ}$  und krystallisirte aus schwachem Weingeist in farblosen Blättchen vom Schmelzpunkt  $103\text{--}104^{\circ}$ .

Diese Eigenschaften entsprechen denen des Benzenylamidophenols und war somit dieser Körper und also vorher das *o*-Amidophenol erhalten worden. Ausbeute an reiner Amidoverbindung circa 25 pCt. vom Gewicht des *o*-Nitrophenols.

Um speciell auf Benzol zu prüfen, wurden *o*-Nitrophenol und Phenylhydrazin mit Isobutylalkohol am Rückflusskühler erwärmt, hierauf nach stattgehabter Reaction ein Theil des Alkohols abdestillirt und zum Destillat überschüssiges Wasser gesetzt. Es schied sich ein

<sup>1)</sup> Diese Berichte IX, 1526.

aufschwimmendes Oel ab, welches (abgewaschen und mit Chlorcalcium getrocknet) den Siedepunkt  $79-80^{\circ}$ , sowie alle andern Eigenschaften des Benzols zeigte.

Noch sei erwähnt, dass eine Untersuchung der Mutterlauge vom auskrystallisirten *o*-Amidophenol auf Anilin (Versuch in Xylollösung) neben noch etwas unverändertem Phenylhydrazin kaum mehr als Spuren des obigen Amins ergab. Die nach bekanntem Verfahren ausgeschiedenen Basen wurden destillirt, die allererste Fraction verhielt sich wie Anilin (Chlorkalkreaction), aber zur Reindarstellung reichte die sehr geringe Menge nicht aus.

Das Phenylhydrazin wirkt also auf das *o*-Nitrophenol (resp. dessen Hydroxylgruppe) nicht substituierend, sondern reductionsweise ein, wobei namentlich *o*-Amidophenol, Benzol, Ammoniak und Stickstoff entstehen.

### *p*-Nitrophenol.

Die Paranitroverbindung entwickelt mit Phenylhydrazin beim Erwärmen, ganz ebenso wie das *o*-Nitrophenol, sehr reichlich Ammoniakgas und Stickstoff. Aus dem rückständigen dunklen Oel krystallisirten auch hier dunkle Blättchen, welche in derselben Weise wie das *o*-Amidophenol gereinigt wurden.

Die in Benzol nur wenig, in Weingeist leicht löslichen Krystalle zersetzten sich oberhalb  $160^{\circ}$  ohne eigentlich zu schmelzen (nach Lossen schmilzt das *p*-Amidophenol unter Zersetzung bei  $184^{\circ}$ ), ihre salzsaure Lösung färbte sich mit Chlorkalk intensiv violett, was für das *p*-Amidophenol charakteristisch sein soll.

Dass kein anderer Körper vorlag, bestätigte das mittelst Essigsäureanhydrid dargestellte und aus heissem Wasser mit Thierkohle in farblosen Krystallblättchen erhaltene Acetylderivat vom Schmelzpunkt  $150-151^{\circ}$ . Dieselbe Beschaffenheit incl. den gleichen Schmelzpunkt besitzt, nach Ladenburg, das diacetylrte *p*-Amidophenol.

Die Ausbeute an *p*-Amidophenol war ungefähr ebenso gross wie diejenige am isomeren *o*-Amidokörper.

Neben dem *p*-Amidophenol trat übrigens auch Benzol auf, welches nach früher angeführtem Verfahren isolirt wurde.

In den Mutterlauen der beiden Amidophenole war dunkle, nicht krystallisirende Substanz reichlich vorhanden.

### $\alpha$ -Dinitrophenol.

Dieser Körper ( $\text{OH}:\text{NO}_2:\text{NO}_2 = 1:2:4$ ) und das Phenylhydrazin wirken sehr leicht, unter stromweiser Entwicklung von Stickstoff und Ammoniak, auf einander ein. Die Reaction erfolgt schon beim Erwärmen mit Weingeist.

Ich nahm auf 1 Molekül der Nitroverbindung ausser Weingeist zuerst 2 Moleküle Phenylhydrazin, aber später, da viel Nitroverbindung intact geblieben war, 3 Moleküle. Der Weingeist wurde schliesslich mehrentheils abdestillirt und im Destillat mit Wasser vermischt, worauf sich Benzol abschied. Siedepunkt 79—80° und die sonst bekannten Eigenschaften.

Der noch weingeisthaltige Destillationsrückstand setzte eine dunkle, krystallinische Masse ab, welche aus heissem Wasser in feinen Nadeln anschoss, deren Analyse auf das Ammoniumsalz des Dinitrophenols stimmte. In der That wurde aus dem Präparat mit Mineralsäure diese Nitroverbindung frei gemacht.

Die Untersuchung der alkoholischen Mutterlauge des Dinitrophenol-Ammoniums (s. o.) auf das allerdings sehr leicht veränderliche Diamidophenol hatte keinen Erfolg, beziehungsweise sie ergab — abgesehen von noch ziemlich viel unverändertem, aber anilinhaltigem Phenylhydrazin — nur wenig erquickliche, nicht krystallisirende Substanzen.

Ohne Zweifel wirkt übrigens das Phenylhydrazin auch auf das Dinitrophenol, wenigstens in der Hauptsache, reducirend ein.

Zuzüglich hat sich gezeigt, dass erwähntes Hydrazin auch mit dem Nitrobenzol und noch anderen aromatischen Nitroverbindungen reagiren kann, doch habe ich diese Vorgänge nicht näher untersucht.

Universität Zürich, Laboratorium des Hrn. Prof. V. Merz.

### 311. E. Schulze: Bilden sich Nitrate im Organismus höherer Pflanzen?

(Eingegangen am 10. Mai.)

Die Mittheilung Kreusler's in No. 6 dieser Berichte (S. 999 bis 1001) veranlasst mich, aus einer Untersuchung, welche mich seit längerer Zeit beschäftigt hat, an dieser Stelle Einiges mitzuthellen.

Durch das Auffinden beträchtlicher Nitratsmengen in jungen Kartoffelpflanzen (gewachsen in Boden, welcher seit Jahren keine Salpeterdüngung erhalten hatte) wurde Kreusler bewogen, über die obige Frage einen Versuch anzustellen. Er zog Kartoffeln in Sägespähnen, welche mit einer stickstofffreien Nährstofflösung begossen wurden und untersuchte, ob auch unter diesen Umständen die jungen Triebe nitrat-haltig wurden. Das Resultat der nach Schlösing's Princip ausgeführten Bestimmungen war ein ganz negatives. Kreusler schliesst