

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

774. Otto, Rob. Anleitung zur Ausmittelung der Gifte. 7. Aufl. 2. Hälfte. Braunschweig 1896.  
 773. Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge. Hrggdn. von Felix B. Ahrens. I. Band. Heft 6: Die Einführung einheitlicher Analysenmethoden von Hans Freiherrn von Jüptner. Heft 7—8: Die Abwässer der Fabriken von Hans Benedikt. Stuttgart 1896.  
 789. Mangold, Carl. Die Stearinindustrie. Weimar 1896.  
 790. Festschrift der Naturforschenden Gesellschaft in Zürich 1746 bis 1896. 2 Thle. Zürich 1896.

Der Vorsitzende:  
H. Landolt.

Der Schriftführer:  
A. Pinner.

## Mittheilungen.

### 425. Carl Bülow: Ueber das Verhalten des *o*-Nitro-*p*-phenylendiamins gegen salpetrige Säure.

[Erste vorläufige Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der  
Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 10. August; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. Harries.)

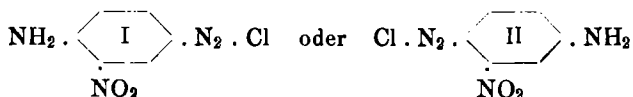
Ladenburg<sup>1)</sup> erhielt durch Einwirkung von Nitrit auf eine schwefelsaure Lösung von *o*-Nitro-*p*-phenylendiamin schon in der Kälte ein braunes amorphes Pulver, welches indessen nicht näher untersucht wurde, da es ihm wichtiger erschien, den ähnlichen aus *p*-Phenylendiamin entstehenden Körper zu isoliren.

Beschäftigt mit der Einwirkung von Nitrit auf Diamine der verschiedensten Art, habe ich das Ladenburg'sche Mononitro-*p*-phenylendiamin hergestellt. Es liefert bei der Behandlung mit einem grossen Ueberschuss von wässriger Salzsäure keine zweisäurigen, sondern nur einsäurige Salze — Ber. für  $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot (\text{NH}_2)_2 \cdot \text{HCl}$ : Cl 18.70 pCt.; gefunden aus 0.0975 g Substanz: AgCl 0.074 g = Cl 18.77 pCt. — und gleicht in dieser Beziehung also vollkommen dem Gottlieb'schen *p*-Nitro-*o*-Phenylendiamin. Hier wie dort ist eine Erklärung der Veränderung der Sättigungscapacität, gegenüber den nicht nitrirten Basen, nur in dem Vorhandensein der Nitrogruppe zu suchen, welche in hervorragender Weise die Basicität aromatischer Amine abschwächt. Mononitranilin z. B. ist eine sehr schwache

<sup>1)</sup> Diese Berichte 17, 147.

Base, die sich indessen immerhin noch ziemlich leicht — namentlich in stark saurer, wässriger Lösung — diazotiren lässt; beim Dinitranilin ist der basische Charakter schon so völlig aufgehoben, dass es nur durch besondere Methoden in seine Diazoverbindung übergeführt werden kann.

Unter Berücksichtigung dieser Thatsachen erklärt sich auch, wenigstens bis zu einem gewissen Grade, das eigenthümliche Verhalten des *o*-Nitro-*p*-phenylendiamins gegen salpetrige Säure. Das von Ladenburg a. a. O. beobachtete »braune amorphe Pulver« ist eine secundäre Erscheinung; es wird vielmehr das Nitrodiamin unter geeigneten Bedingungen — bis zu einigen 90 pCt. — selbst bei einem Ueberschuss von Nitrit nicht in eine Tetrazoverbindung oder in anderweitige braune amorphe Zersetzungsproducte übergeführt, sondern in eine Diazoverbindung, als deren Constitution entweder



anzunehmen ist.

Die Wahrscheinlichkeit lässt auf die erste Formel schliessen; denn da die NH<sub>2</sub>-Gruppe ähnlich wie bei den entsprechenden Nitrosoverbindungen der Amine und Phenole unter dem Einfluss der benachbarten NO<sub>2</sub>-Gruppe steht, so ist anzunehmen, dass die einsäurigen Salze der Nitrobase durch Anlagerung an die in meta-Stellung befindliche Amidogruppe entstanden sind, dass also auch hier das Nitrit in erster Linie einwirkt und die Diazoverbindung erzeugt. Ausserdem ist beachtenswerth, dass das aus dem Diacetylproduct durch Verseifung entstehende Monoacetylmononitro-*p*-phenylendiamin eine schwache Base ist, die sich, entgegen der Ladenburg'schen Angabe, in der Kälte nur schwierig in verdünnten Säuren löst. Im Einklang damit steht die Kleemann'sche<sup>1)</sup> Beobachtung, wonach durch Einwirkung von conc. Kalilauge (1:2) auf Diacetylmononitro-*p*-phenylendiamin schon in der Kälte die in ortho-Stellung befindliche Acetylgruppe mit grösster Leichtigkeit abgespalten wird, der in meta-Stellung befindliche Acetamidrest dagegen unter den gleichen Bedingungen unverändert bleibt.

In noch glatterer Weise als in mineralsaurer Lösung, erhält man die Diazoverbindung des Nitrodiamins, ohne dass nebenbei auch nur die allergeringste Menge von Tetrazoverbindung entstände, wenn man sein salzsaures Salz unter Zusatz eines starken Ueberschusses von Essigsäure in Wasser löst und nun bei 5–10° C. 20procentige Nitritlösung in reichlicher Menge hinzufügt. Dass dabei die zweite

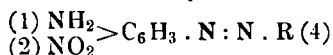
<sup>1)</sup> Diese Berichte 19, 339.

Amidogruppe nicht angegriffen wird, erklärt sich vielleicht am besten, wenn man zwischen der *o*-Nitro- und Amido-Gruppe Atomverschiebung annimmt.

Die Diazoverbindung ist in der essigsäuren Lösung auffallend beständig; denn selbst nach vierwöchentlichem Stehen (vom 11ten Juni bis 11ten Juli), ohne Kühlung von aussen, war die Diazoreaction — Farbstoffbildung mit bestimmten Mengen  $\beta$ -Naphtholdisulfosäure R in alkalischer Lösung — nur um wenig abgeschwächt. Dementsprechend hatte sich auch das braune amorphe Pulver Ladenburg's, ein Zersetzungsproduct des Diazokörpers, im Laufe dieser Zeit in relativ geringer Menge abgeschieden.

Combinirt man die Diazolösung des *o*-Nitro-*p*-phenyldiamins mit sodaalkalischer Lösung von R-Salz, so tritt eine für die neue Verbindung sehr charakteristische Erscheinung ein: nach wenigen Augenblicken beginnt der entstandene Azofarbstoff aus der schmutzighrothbraunen Lösung in grünschillernden nadelförmigen Kryställchen sich auszuscheiden, welche in durchfallendem Licht dunkelblau aussehen, eine Erscheinung, welche sehr leicht zu der irrigen Annahme verleiten kann, dass man es mit einem Tetrazofarbstoff zu thun habe.

Wenn schon die glatte Bildung der Diazoverbindung aus dem Mononitro-*p*-phenyldiamin, trotz der Anwendung eines Ueberschusses von Nitrit, eine an sich höchst auffallende Erscheinung ist, so ist es nicht minder auffallend, dass nunmehr die Amidogruppe der (1)-Amido-(2)-nitro-benzol-(4)-azo- $\beta$ -naphtholdisulfosäure ein Verhalten zeigt, welches völlig abweicht von demjenigen der Muttersubstanz: Während sich die Amidogruppe vorher gegen Nitrit indifferent verhielt, lässt sie sich jetzt leicht in die Diazogruppe überführen. Man braucht den gelösten Nitroamidoazofarbstoff nur anzusäuern, um die frühere Relation zwischen der *o*-Nitro-*p*-amidogruppe zu überwinden und letztere gegen Nitrit reactionsfähig zu machen. Die Diazotirung der löslichen *p*-Amido-*m*-nitroazokörper von der allgemeinen Formel



wird am besten in schwach salzsaurer Lösung bei 10–15° C. mit einem kleinen Ueberschuss von Natriumnitrit ausgeführt.

Der sich bildende Diazonitroazokörper scheidet sich in blauröthen, schwer löslichen Flocken aus, selbst dann, wenn die salzsäure Lösung des Monoazofarbstoffes leicht löslich ist. Er lässt sich mit Aminen, Phenolen, Amidophenolen, deren Sulfosäuren und Carbonsäuren zu violetten Tetrazofarbstoffen vereinigen, die aber, wegen ihrer Unechtheit gegen Licht und gegen chemische Reagenzien, von ganz untergeordnetem technischen Interesse sind.

Sowohl *p*-Amido-*m*-nitrodiazobenzol als auch das *p*-Amido-*m*-nitrobenzoloazo- $\beta$ -naphtholdisulfosäure Natrium lassen sich durch Aetz-

alkali in die entsprechenden Nitrosamine umwandeln, welche mit einer alkalischen Lösung von R-Salz nicht reagiren. Durch Mineralsäuren werden sie leicht wieder in die reactionsfähigen Diazoverbindungen zurückverwandelt.

Ich bearbeite die vorstehend geschilderten eigenartigen Erscheinungen nach verschiedenen Richtungen hin mit Hrn. Eugen Mann und hoffe darüber in Bälde Weiteres berichten zu können.

#### 426. Otto W. Schultze: Ueber die Einwirkung von Hydroxylamin auf Nitrokörper.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 11. August; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. E. Täuber.)

Im letzten Hefte dieser Berichte<sup>1)</sup> ist von Angelo Angeli eine Abhandlung über die Bildung von Nitrosophenylhydroxylamin aus Nitrobenzol und Hydroxylamin erschienen. Da auch ich über die Einwirkung von Hydroxylamin auf Nitrokörper gearbeitet habe, so will ich über das Resultat meiner bisherigen Beobachtungen schon jetzt kurz berichten, obwohl dieselben noch nicht abgeschlossen sind.

#### Einwirkung von Hydroxylamin auf aromatische Nitrokörper.

Als erstes Versuchsobject habe ich aus der Reihe der aromatischen Nitrokörper zuerst das symmetrische Trinitrobenzol gewählt, und zwar deshalb, weil dieser Nitrokörper zufolge den Untersuchungen von Lobry de Bruyn<sup>2)</sup> sich durch besonders grosse Reactionsfähigkeit einer Nitrogruppe auszeichnet. In der That tritt dieselbe Reaction, welche Angelo Angeli beim gewöhnlichen Nitrobenzol, indess nur in alkoholischer Lösung und bei Anwendung von Natriumäthylat beobachtet hat, bei dem symmetrischen Trinitrobenzol schon in wässrig-alkalischer Lösung auf's Glatteste direct ein.

Uebergiesst man Trinitrobenzol mit Kalilauge, so gehen, wie bekannt, nur minimale Spuren unter Rothfärbung in Lösung. Auf Zusatz von etwas überschüssiger, durch Natriumcarbonat neutralisirter Lösung von Hydroxylaminchlorhydrat verschwindet die rothe Farbe der Lösung, und das Trinitrobenzol löst sich allmählich vollständig auf. Durch vorsichtiges Ansäuern mit Salzsäure in der Kälte fällt ein gelber Niederschlag aus, der in Alkohol, Aether, Benzol und Ligroin, sowohl in der Kälte, als auch in der Wärme schwer löslich ist. In heissem Essigäther löst er sich leicht und scheidet sich beim Er-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 29, 1884.

<sup>2)</sup> Chem.-Zeitg. 1895, Repert. 290.