

0.1816 g Sbst.: 0.5362 g CO₂, 0.0943 g H₂O. — 0.3374 g Sbst.: 40.1 ecm N (23°, 750 mm).

(C₆H₅.CH₂)₂N₂. Ber. C 80.77, H 5.77, N 13.46.
Gef. » 80.54, » 5.81, » 13.5.

Nach Beendigung der Versuche fand ich in Erdmann's Lehrb. d. anorg. Chemie die Angabe, dass Hydrazin durch Reduction der hyposalpetrigen Säure gewonnen werden kann. Da aber weder dort noch sonst in der Literatur sich weitere Angaben darüber finden und ich auf eine briefliche Anfrage von Hrn. Prof. Dr. Erdmann die Mittheilung erhielt, er habe sich mit der Reduction der hyposalpetrigen Säure zu Hydrazin beschäftigt, die näheren Angaben darüber würden in der nächsten Auflage seines Lehrbuches erscheinen, veröffentliche ich den Versuch.

335. Ernst Täuber und Franz Walder: Directe Nitrosirung eines primären aromatischen Amins

(Eingegangen am 12. Juli.)

Die directe Nitrosirung eines primären aromatischen Amins ist bisher noch nicht ausgeführt, wahrscheinlich nicht einmal ernstlich versucht worden, weil derartige Versuche kaum einen Erfolg erwarten liessen.

Gelegentlich unserer Arbeiten über das Bismarckbraun haben wir nun zufällig die Beobachtung gemacht, dass das *m*-Phenyldiamin, trotz seiner beiden primären Amidogruppen, sich unter gewissen Bedingungen durch salpetrige Säure direct nitrosiren lässt, unter Bildung des bisher unbekannten Mononitroso-*m*-phenyldiamins.

Die Nitrosirung verläuft allerdings niemals glatt in der ange deuteten Richtung, vielmehr entsteht dabei stets als Hauptprodukt das Bismarckbraun, aber es gelingt doch, 20 p.Ct. des verarbeiteten Diamins an reiner Nitrosobase zu gewinnen, wenn man bestimmte Bedingungen innehält, die durch eine lange Reihe von Versuchen ermittelt wurden.

Zur Gewinnung der Nitrosoverbindung verfährt man im Grossen und Ganzen ebenso wie bei der Darstellung des Bismarckbrauns, jedoch mit dem Unterschiede, dass man die Nitritlösung so plötzlich wie möglich in die säurehaltige Lösung des *m*-Phenyldiamins einfließen lässt.

Die relative Menge der vorhandenen Säure ist von grösstem Einfluss auf die Ausbeute an Nitrosoverbindung; ein gewisser Ueberschuss an Säure bindert die Nitrosirung gänzlich. Schon diejenige Menge Säure, welche für die glatte Nitrosirung des Phenylendiamins

theoretisch erforderlich wäre, d. h. 2 Mol. Säure auf 1 Mol. Diamin und 1 Mol. Natriumnitrit, ergiebt nur Spuren von Nitrosoverbindung. Die Mengen von Base, Mineralsäure und Natriumnitrit, welche uns die besten Ausbeuten an Nitrosobase ergeben haben, stehen nicht in einem einfachen Molekularverhältniss, annähernd aber in dem Verhältniss von 3 zu 4 zu 2 Molekülen.

Wir haben für unsere Versuche allerdings niemals absolut reines *m*-Diamin angewendet, sondern uns mit technischem Product von sehr guter Beschaffenheit begnügt. Da sich gezeigt hat, dass das verwendete Material gewisse, nicht zu vernachlässigende Quantitäten an *o*-Diamin enthielt, so dürfte unsere weiter unten gegebene Vorschrift zur Darstellung der Nitrosobase nicht ohne Weiteres für jedes technische Product, oder für absolut reines *m*-Diamin zu empfehlen sein, sondern sie wird in der Regel kleine Abänderungen erfahren müssen, die erst durch Vorversuche zu ermitteln wären.

Die entstandene Nitrosoverbindung findet sich in den Mutterlaugen des Bismarckbrauns, wenn man den Farbstoff mit etwa 10 pCt. der Lösung an festem Kochsalz ausgesalzen hat. Man kann aus diesen Mutterlaugen die Base direct fast rein und krystallisiert erhalten, wenn man die Lösung mit viel Aether überschichtet und davon zerkleinerte Krystalsoda in kleinen Portionen bis zum reichlichen Ueberschuss zufügt. Der Aether, in welchem die Nitrosobase vollständig unlöslich ist, fördert ihre Abscheidung und dient gleichzeitig zu ihrer Reinigung, da er ihr kleine Mengen noch beigemengter Farbstoffbase entzieht.

Das Nitroso-*m*-phenyldiamin lässt sich als solches wie auch in Form seiner Salze leicht umkrystallisiren und in reinem Zustande gewinnen, aber trotz der sorgfältigsten Reinigung lieferte die Analyse stets etwas zu hohe Kohlenstoffzahlen, was wohl durch den reichlichen Stickstoffgehalt der Substanz veranlasst wird. Es besteht indessen kein Zweifel, dass wirklich die bezeichnete Verbindung vorliegt, nachdem folgende Thatsachen festgestellt sind: Die Base besitzt die für das einfache Molekül berechnete Molekulargrösse, die nach der Siedepunktmethode ermittelt wurde; sie geht bei der Reduction in saurer Lösung in 1.2.4-Triamidobenzol über; sie spaltet beim Erwärmen mit Natronlauge Ammoniak ab, unter Bildung einer schön krystallisirenden Substanz, die die Zusammensetzung und Eigenschaften eines Nitrosoamidophenols besitzt; sie liefert nicht die Liebermann'sche Nitrosaminreaction; sie reagirt beim Erhitzen r Salze mit β -Naphtol unter Bildung eines Farbstoffs, ähnlich wie das Nitrosodimethylanilin.

Die nähere Untersuchung der Substanz ist im hiesigen Laboratorium von Hrn. Kurt Bertels in Angriff genommen.

Es wird ferner beabsichtigt, die Reaction auf andere *m*-Diamine auszudehnen und schliesslich den Versuch zu machen, ob auch primäre aromatische Monamine einer directen Nitrosirung fähig sind. Wir bitten daher, uns dieses Arbeitsgebiet für einige Zeit zu überlassen.

Experimentelles.

Die Darstellung des Nitroso-*m*-phenylenediamins geschah in folgender Weise:

324 g *m*-Phenylenediaminbase (destillirt) wurden in 2.5 L Wasser und 444 g 33-prozentiger Salzsäure gelöst und 3 kg Eis in wallnussgrossen Stücken zugefügt. Nachdem die Temperatur der Mischung auf 0° oder darunter gesunken war, wurde unter kräftigem Rühren eine kalte Lösung von 156 g Natriumnitrit in 600 ccm Wasser auf einmal hinzugefügt und dann noch etwa 5 Minuten weitergerührt. Nach einigen Stunden wurde das Reactionsgemisch auf ca. 50° erwärmt und das entstandene Bismarckbraun mit 800 g Kochsalz ausgesalzen. Bei 30° wurde der Farbstoff abfiltrirt und mit 1 L 10-prozentiger Kochsalzlösung ausgewaschen.

Das Filtrat wurde nun mit 3 L Aether überschichtet und 800 g pulverisierte Krystalsoda portionenweise zugefügt. Nach einiger Zeit begann die Nitrosobase sich in Krystallen, die an der Grenze der beiden Flüssigkeitsschichten schwammen, auszuscheiden. Nach etwa 12 Stunden, während welcher Zeit die Masse öfter kräftig durchgeschüttelt wurde, wurden die Krystalle abgesaugt und mit Aether ausgewaschen. Durch Umkrystallisiren aus der 20-fachen Gewichtsmenge siedenden Wassers wurde die Verbindung rein, in gut ausgebildeten Krystallen erhalten.

Das Nitroso-*m*-phenylenediamin bildet granatrote, glänzende Blättchen oder Nadeln, die dem monoklinen System angehören. Es ist in Aether und in Benzol völlig, in kaltem Wasser fast unlöslich, in heißem Wasser löst es sich reichlich, ebenso in Alkohol. Die Base schmilzt bei 210° und blätzt sich nach dem Schmelzen stark auf. Das salzaure Salz bildet lange, rothbraune, leicht lösliche Nadeln oder glänzende, nahezu schwarze Prismen.

$C_6H_7N_3O$. Ber. C 52.56, H 5.11, N 30.66.

Gef. > 53.16, 53.51, 53.37, 5.26, 5.38, 5.33, > 30.26, 31.19, 30.99.

Molekulargewichtsbestimmungen:

$C_6H_7N_3O$. Ber. 137.

Gef. 123, 132, 136, 140, 139, 116.

Die Bestimmungen sind theils in absolutem Alkohol, theils in Wasser als Lösungsmittel ausgeführt worden.

Mittheilungen über die Abkömmlinge der neuen Nitrosobase und über analoge Verbindungen werden später erfolgen.

Technolog. Institut der Universität Berlin.