

dukte, während bei letzterer Reaktion eine schön krystallisirende, wohl charakterisirte Verbindung mit hohem Stickstoffgehalte — vermuthlich den Azimidokörpern zugehörend — erhalten würde.

Indessen sind auch diese vor der Hand noch nicht zum Abschluss gebracht und soll daher durch diese kurze Mittheilung nur die unge störte Bearbeitung derselben gesichert werden.

Göttingen, den 13. März 1885.

171. Otto N. Witt: Ueber Nitrosoderivate aromatischer Diamine.

(Eingegangen am 17. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Nitrosodimethylanilin und das demselben entsprechende Nitrosophenol wurden gleichzeitig entdeckt¹⁾ und auf das Genaueste studirt. Für das Resorcin wurde später nachgewiesen, dass es sowohl ein Mono-²⁾ wie ein Dinitrosoderivat³⁾ zu erzeugen im Stande ist. Die diesen Nitrosoresorcinen entsprechenden Nitrosoamine aber sind bis jetzt meines Wissens nicht beschrieben worden. Ich habe daher zur Ausfüllung dieser Lücke einige Versuche angestellt, deren Resultate ich als vorläufige Notiz der Gesellschaft vorlegen möchte.

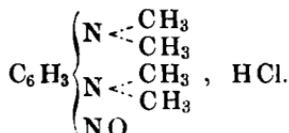
Löst man rohes Tetramethylmetaphenyldiamin, welches durch Erhitzen salzsauren Metaphenyldiamins mit überschüssigem Methylalkohol auf 160—170° dargestellt wurde, in überschüssiger verdünnter Salzsäure und tröpfelt zu dieser Lösung unter guter Kühlung eine mässig verdünnte Auflösung von Natriumnitrit, so färbt sich die Flüssigkeit dunkelbraunroth und scheidet einen krystallinischen, aus feinen Nadeln bestehenden Niederschlag ab, welcher abgesaugt, mit kaltem Wasser gewaschen und aus heissem, etwas angesäuerten Wasser umkrystallisirt wird. Nach einmaliger Wiederholung dieses Verfahrens ist der Körper ganz rein und bildet dann tiefgranatrotte, fast schwarze Nadeln von lebhaftem Glanze, welche in reinem Wasser mit schön weinrother Farbe löslich sind. Dieselben wurden der Analyse unter-

¹⁾ Baeyer und Caro, diese Berichte VII, 809.

²⁾ Fèvre, Comptes rendus 96, 790; Bindschedler und Busch, D. R.-P. 14622, diese Berichte XIV, 1589.

³⁾ Fitz, diese Berichte VIII, 631.

worfen und erwiesen sich als einfach salzsaures Salz eines Mononitrosotetramethylmetaphenylendiamins:



Berechnet		Gefunden				
für $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_3\text{OCl}$		I.	II.	III.	IV.	V.
C	52.30	52.84	52.78	—	—	— pCt.
H	6.54	6.88	6.95	—	—	»
N	18.74	—	—	18.73	18.50	»
Cl	15.46	—	—	—	—	15.56 »

Versetzt man die wässrige Lösung dieses Körpers mit kohlen-saurem Natron oder besser mit wenig Natronlauge, so wird sie orange-gelb. Aether schüttelt aus dieser alkalischen Flüssigkeit die freie Nitrosobase aus und hinterlässt dieselbe beim Verdampfen als tiefbraunes, allmählich erstarrendes Oel, welches mit Säuren wieder die rothen Salze liefert. Das salpetersaure Salz zersetzt sich in wässriger Lösung allmählich, namentlich, wenn freie Salpetersäure zugegen ist, unter Entfärbung der Flüssigkeit und Abscheidung eines rothgelben Niederschlages, welcher vermuthlich ein Nitrotetramethylphenylendiamin darstellt.

Die rothen Lösungen des neuen Salzes werden durch Reduktionsmittel rasch und dauernd entfärbt. Das dabei jedenfalls entstehende Amidotetramethylphenylendiamin ist nicht isolirt worden.

Aminen und Phenolen gegenüber erweist sich die neue Nitrosoverbindung als ungemein reaktionsfähig. Es entstehen unter allen Umständen Farbstoffe von sehr verschiedenen Nuancen. Die Derivate des Naphthylamins und der Naphtole, sowie diejenigen des Resorcins sind durch sehr starke Fluorescenz ausgezeichnet. Eine nähere Mittheilung über diese Reaktionen behalte ich mir für später vor.

Ich erhielt das beschriebene rothe Salz auch dann, wenn ich zwei Moleküle Natriumnitrit auf ein Molekül des Diamins einwirken liess. Ein Dinitrosokörper wird auf diese Weise gar nicht, oder doch nur in sehr geringer Menge erhalten.

Durch den Eintritt der Nitrosogruppe werden die basischen Eigenschaften des Diamins gemildert. Denn während aromatische Diamine fast stets beständige Salze mit 2 Molekülen Salzsäure bilden, enthält dieses Nitrosodiamin nur 1 Molekül Salzsäure. Bemerkenswerth ist ferner die rothe Farbe des neuen Körpers; es entspricht dieselbe den tiefrothen Metallsalzen des Mononitrosoresorcins, dessen basisches Analogon das Nitrosotetramethylphenylendiamin ist.

Tetramethyltoluylendiamin färbt sich, in saurer Lösung mit Natriumnitrit versetzt, ebenfalls sehr dunkel. Das entstehende Produkt scheint aber sehr leicht löslich zu sein; ich habe es bis jetzt nicht in fester Form abscheiden können.

Mannheim, den 15. März 1885.

172. G. Ciamician und P. Silber: Ueber eine Sulfosäure
des Pyrrylmethylketons.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 20. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Vor kurzer Zeit haben wir in diesen Berichten ¹⁾ ein Nitropyrrylmethylketon beschrieben, das wir bei der Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf ψ -Acetylpyrrol erhalten haben. Gleichzeitig haben wir damals die Einwirkung von Schwefelsäure auf letzteren Körper studirt, ohne jedoch sogleich günstige Resultate zu erhalten. ψ -Acetylpyrrol löst sich in der Kälte in concentrirter Schwefelsäure, ohne Veränderung zu erleiden, auf; auch wenn man die Lösung während langer Zeit sich selbst überlässt, erhält man auf Zusatz von Wasser nur unverändertes ψ -Acetylpyrrol. Bei längerem Erhitzen der Flüssigkeit hingegen wird letzteres völlig zerstört. — Man erhält indessen leicht eine Sulfosäure des ψ -Acetylpyrrols, wenn man dieses bei gewöhnlicher Temperatur mit rauchender Schwefelsäure behandelt. Die Reaction vollzieht sich sogleich unter geringer Wärmeentwicklung und ohne bemerkenswerthe Zersetzung. Wir haben 5 g ψ -Acetylpyrrol allmählich in ein Kölbchen, das 50 g rauchende Schwefelsäure (Dichte = 1.88) enthielt und durch Wasser gekühlt wurde, eingetragen. Die leicht gelbbraun gefärbte Lösung gaben wir sogleich in Wasser und sättigten mit kohlen saurem Baryt ab. Die Barytsalzlösung wurde nach einigem Einengen mit der nöthigen Menge kohlen sauren Kalis versetzt und nach dem Entfernen des kohlen sauren Baryts die erhaltene Lösung auf dem Wasserbade concentrirt. Es wurde das Kalisalz als ein wenig gefärbter, krystallinischer Rückstand erhalten; dasselbe wurde zunächst aus Wasser, in dem es leicht löslich ist, sodann aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Aus letzterem Lösungsmittel er-

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 413.