

Trotzdem muss man nach den Versuchen von A. W. Hofmann und Zincke annehmen, dass das Chinonanilid zwei Imidogruppen enthält.

Wir bemerken noch, dass wir die Versuche über die Naphtochinonanilide nicht fortsetzen werden, da Hr. Zincke dies Gebiet mit so schönem Erfolge bearbeitet.

Auch bei dieser Untersuchung erfreuten wir uns wieder der ausgezeichneten Unterstützung des Herrn Dr. Sigmund Hegel.

118. Otto Fischer und Eduard Hepp: Paranitrosoanilin.

(Eingegangen am 28. Februar.)

Die Darstellung dieser Substanz ist bereits früher beschrieben (diese Berichte XX, 2477); wir wollen noch hinzufügen, dass die Ausbeute ca. 50 pCt. beträgt. Ebenso wurde bereits mitgeteilt, dass das Nitrosoanilin sich beim Kochen mit Natronlauge in Ammoniak und Nitrosophenolnatrium zersetzt. Die Salze der Nitrosobase mit Mineralsäuren lösen sich leicht in Wasser mit gelber Farbe.

In einer alkoholisch-ätherischen Lösung von Nitrosoanilin erzeugt salpetersaures Silber einen rothbraunen Niederschlag.

Natriumsalz. Analog dem *p*-Nitrosomonomethylanilin giebt auch das Nitrosoanilin eine Natriumverbindung. Wird dasselbe in Alkohol gelöst und zu der concentrirten Lösung eine Auflösung von 1 Molekül Aetznatron in absolutem Alkohol hinzugefügt, so schlägt die Farbe der Lösung sofort in dunkelgelb um und durch vorsichtigen Zusatz von Aether erhält man eine gelbe krystallinische Masse des Natriumsalzes. Dasselbe besitzt die Zusammensetzung:



	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	
C	40.3	—	40 pCt.
H	5.5	—	5 »
Na	12.8	12.8	12.7 »

Dass die Verbindung wirklich Krystallwasser enthält, wurde auch durch die Thatsache bestätigt, dass vollkommen wasserfreies Natriumalkoholat die Verbindung nicht erzeugt, wohl aber auf Zusatz einiger Tropfen Wasser zu der alkoholischen Lösung.

p-Phenylendiamin. Reducirt man Nitrosoanilin mit Zinn und Salzsäure, so entsteht glatt *p*-Phenylendiamin vom Schmelzpunkt 140°.

Nitrosoanilin und salzsaures Hydroxylamin.

Versetzt man Nitrosoanilin in nicht zu verdünnter alkoholischer Lösung mit überschüssigem salzsaurem Hydroxylamin, welches in stark verdünntem Alkohol gelöst ist, und lässt diese Lösung etwa 1 Stunde kalt stehen, so ist die grüne Farbe verschwunden. Man giesst nun die helle Lösung in Wasser, woraus sich dann feine weisse Nadeln abscheiden. Dieselben erwiesen sich als identisch mit dem von Nietzki und Kehrman dargestelltten Chinondioxim (diese Berichte XX, 612). Die Identität ergab sich durch die Uebereinstimmung in allen den für Chinondioxim charakteristischen Eigenschaften; durch Ferricyankalium wurde in alkalischer Lösung das Dinitrosobenzol erhalten. *)

Nitrosoanilin und salzsaures Phenylhydrazin.

3 g Nitrosoanilin, in Alkohol gelöst, wurden mit 5 g salzsaurem Phenylhydrazin, in Wasser gelöst, zusammengebracht und in der Kälte stehen gelassen. Die grüne Farbe der Lösung verschwindet allmählich und es beginnt, besonders auf Zusatz von Wasser, die Ausscheidung von gelben Nadeln; dieselben sind in Wasser und in Alkalien fast unlöslich. Verdünnte Säuren färben den Körper roth, ohne ihn zu lösen. Beim Kochen mit Wasser, sowie mit Säuren und Alkalien tritt Zersetzung unter Stickstoffentwicklung ein. Beim Erhitzen im Capillarröhrchen schmilzt die Substanz unter lebhafter Zersetzung gegen 125°. Beim raschen Erhitzen explodirt der Körper. Der Analyse gemäss scheint die Verbindung durch Addition von 1 Molekül Nitrosoanilin mit 1 Molekül Phenylhydrazin entstanden zu sein. Leider gab der Körper in Folge seiner spontanen Zersetzung keine scharfen Zahlen.

	Gefunden		Berechnet für $C_{12}H_{14}N_4O$
	I.	II.	
C	63.4	—	62.6 pCt.
H	5.1	—	6.0 »
N	—	24.6	24.3 »

Auch diese Reaction scheint allen Nitrosobasen zuzukommen; untersucht wurden Nitrosomonomethylanilin, Nitrosomonoäthylanilin, Nitrosodiphenylamin und Nitrosodimethylanilin; bei dem aus letzterer Substanz entstehenden Phenylhydrazinproduct, welches auch von H. v. Pechmann (diese Berichte XX, 2544) flüchtig erwähnt wird,

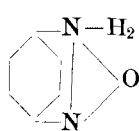
*) Anmerkung. Wie es scheint, lassen sich nach dieser Reaction alle *p*-Nitrosobasen in Chinondioxime überführen; so erhielten wir nach circa 8 tägigem Stehen der Lösung von Nitrosodimethylanilin und salzsaurem Hydroxylamin in verdünntem Alkohol ebenfalls Chindionoxim, wenn auch nicht in besonders guter Ausbeute; ferner gaben *p*-Nitrosomonomethylanilin sowie *p*-Nitrosodiäthylanilin erhebliche Quantitäten desselben Chinondioxims.

wurden gut stimmende Analysen für ein Additionsproduct aus 1 Mol. Nitrosodimethylanilin und 1 Mol. Phenylhydrazin erhalten. Es wird hierüber später berichtet werden.

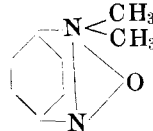
Azophenin aus Nitrosoanilin.

Nitrosoanilin giebt mit 1 Theil salzsaurem Anilin und 5 Theilen Anilin bei 80—100° einige Stunden erhitzt reichliche Mengen von Azophenin vom Schmelzpunkt 240°. Dieses Azophenin ist in allen Eigenschaften identisch mit dem zuerst von Kimich aus Nitrosophenol und Nitrosodimethylanilin erhaltenen Product.

Wie man aus den beschriebenen Thatsachen ersieht, besteht eine vollkommene Analogie zwischen Nitrosoanilin und dem von Baeyer und Caro entdeckten Nitrosodimethylanilin:



Nitrosoanilin



Nitrosodimethylanilin.

Den Uebergang, den das Nitrosophenol beim Erwärmen mit Ammoniaksalzen in Nitrosoanilin zeigt, fanden wir auch bestätigt bei einer ganzen Reihe anderer Nitrosophenole, z. B. von Nitroso-*o*- und *m*-kresol, ferner auch bei den Nitrosonaphtolen. Von diesen letzteren reagirt das α -Nitroso- β -naphtol nach den Versuchen von M. Ilinski am leichtesten mit Ammoniak. Wir bemerkten schon früher, dass das von Ilinski beschriebene Product als α -Nitroso- β -naphtylamin zu betrachten sei. Dies ergibt sich aus der vollkommenen Identität des Productes, welches aus α -Nitroso- β -naphtol mit Aethylamin entsteht, mit der secundären Basis, welche man aus β -Aethylnaphtylnitrosamin mit alkoholischer Salzsäure erhält. Man braucht nur Nitroso- β -naphtol mit verdünntem überschüssigem Aethylamin in wässriger Lösung einige Stunden stehen zu lassen, so scheiden sich schöne grüne Blättchen ab, vom Schmelzpunkt 120—121°, welche vollkommen identisch sind mit dem (diese Berichte XX, 2471) beschriebenen Product.

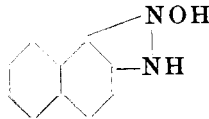
Dass dieser Körper wirklich eine secundäre Base ist, ergibt sich aus der Bildung des entsprechenden Nitrosoamins. Letzteres erhält man durch Versetzen der Auflösung der grünen Substanz in verdünnter Schwefelsäure mit überschüssiger Natriumnitritlösung als gelblich weisse Nadeln von wollartiger Beschaffenheit. Derselbe giebt die charakteristische Liebermann'sche Reaction und zersetzt sich bei 105°.

Gefunden
N 18.48

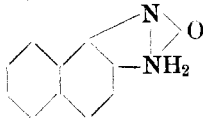
Ber. für $C_{12}H_{11}N_3O_2$
18.34 pCt.

Das von M. Ilinski aus α -Nitroso- β -naphtol mit Ammoniak erhaltene Product muss demgemäss primäre Base sein, womit auch

das Verhalten der Substanz vollkommen im Einklang steht. Die von Ilinski aufgestellte Formel



muss daher durch die Form



ersetzt werden.

Bei der Ausführung der obigen Versuche erfreuten wir uns der ausgezeichneten Unterstützung des Hrn. Dr. S. Hegel.

119. W. Grünwald und Victor Meyer: Untersuchungen über die Dampfdichte des Eisenchlorids bei verschiedenen Temperaturen.

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

Vor Kurzem hat der Eine von uns¹⁾ die Gründe dargelegt, aus welchen die älteren Dichtebestimmungen des Eisenchloriddampfs als entscheidend für die Formel Fe_2Cl_6 nicht mehr angesehen werden können. Wir haben deshalb eine ausführliche Untersuchung über die Molecularformel des Eisenchlorids angestellt.

Das zu den Versuchen benutzte Eisenchlorid wurde erhalten, indem wir feinen Eisendraht im trockenen Chlorstrom in einer Glasröhre schwach erhitzen und das Product alsdann sublimirten, wobei sich das gebildete Eisenchlorid in hexagonalen Blättchen von cantharidengrüner Farbe im auffallenden Lichte und purpurrother Farbe im durchfallenden Lichte in dem kälteren Theil der Röhre absetzte. Vermittelst eines Glashakens wurde das sublimirte Eisenchlorid aus der Glasröhre in ein heisses trockenes Präparatenröhrchen gestossen, das durch einen Gummischlauch fest an die Glasröhre geschlossen war. Das so erhaltene Präparat war nach dem Ergebniss der Analyse völlig trocken und rein.

0.1404 g Eisenchlorid gaben 0.0695 g Eisenoxyd entsprechend 34.65 pCt. Eisen, und 0.3732 g Chlorsilber entsprechend 65.76 pCt. Chlor.

	Ber. für FeCl_3	Gefunden
Fe	34.46	34.65 pCt.
Cl	65.54	65.76 „

¹⁾ Biltz und V. Meyer, diese Berichte XXI, 23.