

Niederschlag gefällt wird. — Die Säure ist in Alkohol sehr leicht löslich, wird aber durch längeres Kochen ihrer alkoholischen Lösung, wie auch beim Erhitzen mit Wasser, verhältnissmässig leicht zersetzt; sie ist bis jetzt im krystallisirten Zustande nicht erhalten worden.

Freiburg i/B., Juni 1900.

334. Frhr. von Brackel: Ueber die Umwandlung von untersalpetriger Säure in Hydrazin.

(Eingegangen am 13. Juli.)

Im Verlaufe einiger Versuche über das Verhalten der hyposalpetrigen Säure zur schwefligen Säure wurde aus der hyposalpetrigen Säure Hydrazin dargestellt. Silberhyponitrit wurde aus Oxyamidosulfonsäure nach Kirschner gewonnen, indem eiskalte concentrirte Natronlauge unter Abkühlung auf hydroxylamindisulfonsaures Kalium, das mit wenig Wasser gekocht und wieder erkaltet war, zur Einwirkung gebracht wurde. Nachdem die Stickoxydulentwicklung beendet war, wurde die in einem Liter Wasser gelöste Salzmasse mit gelbem Quecksilberoxyd versetzt und nach dem Filtriren und starken Verdünnen der Lösung die untersalpetrige Säure mit Silbernitrat als Silberhyponitrit gefällt. Das oxyamidosulfonsaure Salz erhielt ich theils durch die Liebenswürdigkeit der Bad. Anilin- und Soda-Fabrik zu Ludwigshafen, theils wurde dasselbe nach dem von Raschig angegebenen Verfahren (Ann. d. Chem. 241, 183) durch Einwirkung von Natriumnitrit auf Natriumbisulfit und Ausfällen des Kaliumsalzes durch die äquivalente Menge Chlorkalium dargestellt. Durch Einwirkung von Natriumbisulfit auf eine durch Umsetzen von äquivalenten Mengen Silberhyponitrit und Salzsäure erhaltene wässrige Lösung von hyposalpetriger Säure in saurer Lösung bei niedriger Temperatur wurde ein Reactionsproduct erhalten, das Fehling'sche Lösung schon in der Kälte stark reducirte. Die im Vacuumexsiccator eingedampfte Lösung wurde der Reduction mit Zinkstaub und Eisessig unter Kühlung unterworfen; die vom Zink befreite Lösung reducirte Fehling'sche Lösung in der Kälte. Dieselbe ergab mit Benzaldehyd geschüttelt einen gelben Niederschlag von Benzalazin, wobei die Temperatur der Lösung stets möglichst tief gehalten werden musste.

Aus heissem Alkohol umkrystallisirt, hatten die feinen Nadeln den richtigen Schmp. 93°. Die Analyse ergab:

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

(C₆H₅.CH₂)₂N₂. Ber. C 80.77, H 5.77, N 13.46.

Calc. » 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. veröffentlichte 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*-Phenylendiamin, trotz seiner beiden primären Amidogruppen, sich unter gewissen Bedingungen durch salpetrige Säure direct nitrosiren lässt, unter Bildung des bisher unbekanntes Mononitroso-*m*-phenylendiamins.

Die Nitrosirung verläuft allerdings niemals glatt in der ange-deuteten Richtung, vielmehr entsteht dabei stets als Hauptproduct das Bismarckbraun, aber es gelingt doch, 20 pCt. 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*-Phenylendiamins einfliessen lässt.

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