

327. Friedrich J. Alway und Ross A. Gortner:  
 Ueber zwei aromatische Nitrosoverbindungen.

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der Nebraska-Wesleyan-Universität.]  
 (Eingegangen am 1. Mai 1905.)

In einer früheren Mittheilung<sup>1)</sup> hat der Eine von uns die Darstellung von *m*-Nitronitrosobenzol aus *m*-Dinitrobenzol beschrieben. Auf ähnlichem Wege, aber unter anderen Temperaturbedingungen, haben wir jetzt gleichzeitig einen anderen Nitrosokörper erhalten. Der Analyse, der Molekulargewichtsbestimmung und den zwei Bildungsmethoden nach, ist der neue Körper als *m*-Dinitrosobenzol zu betrachten.

*m*-Dinitroso-benzol,  $C_6H_4(NO)_2$ .

Zu einer Lösung von 5 g *m*-Dinitrobenzol in 50 ccm gewöhnlichem Alkohol fügt man 6 ccm Eisessig und dann, während die Temperatur unterhalb 0° durch Eis und Kochsalz gehalten wird, portionenweise 2 g Zinkstaub. Das Zink wird grösstentheils gelöst, und die Lösung nimmt eine braune Farbe an. Zu dem rohen Reductionsproduct fügt man 100 ccm Wasser und 200 ccm 10-procentige Eisenchloridlösung. Diese Mischung wird sofort der Dampfdestillation unterworfen. Das Destillat wird in Portionen von je 10 ccm gesammelt. Aus den ersten zwei Portionen, welche eine smaragdgrüne Farbe besitzen, scheidet sich rasch ein gelbes Pulver, welches bei 146.5° (Bad 180°) zu einer grünen Flüssigkeit schmilzt, die sich schnell unter Bräunung zersetzt.

0.1286 g Sbst.: 0.2503 g CO<sub>2</sub>, 0.0376 g H<sub>2</sub>O. — 0.1092 g Sbst.: 0.2118 g CO<sub>2</sub>, 0.0328 g H<sub>2</sub>O. — 0.1795 g Sbst.: 34.6 ccm N (21°, 728 mm). — 0.0776 g Sbst.: 15.0 ccm N (25°, 730 mm).

$C_6H_4N_2O_2$ . Ber. C 53.0, H 2.9, N 20.6.  
 Gef. » 53.1, 52.9, » 3.3, 3.3, » 20.9, 20.7.

Kryoskop. Molekulargewichtsbestimmung in Benzol,  $K = 49$ .

1. 0.1984 g Sbst. in 19.7210 g Benzol: 0.36° Erniedrigung. — 2. 0.3090 g Sbst. in 19.7210 g Benzol: 0.55° Erniedrigung.

Mol.-Gew. Ber. 136. Gef. 137, 139.

Der Körper ist in Wasser unlöslich, in Aether äusserst schwer löslich, in Ligroin und in kaltem Eisessig ziemlich leicht und in Alkohol, Amylalkohol, Benzol und heissem Eisessig leicht löslich. Die Lösungen besitzen eine grüne Farbe und färben sich allmählich braunroth. Beim andauernden Erhitzen mit kochendem Wasser erleidet der Körper die gleiche Zersetzung. Aus Eisessig und aus einer Mischung von Alkohol und Aether wurde er in mikroskopischen Krystallen erhalten.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 36, 2530 [1903]

Wenn man *m*-Nitronitrosobenzol in ähnlicher Weise reducirt, das Reductionsproduct oxydirt und dann mit Wasserdampf destillirt, so erhält man gleichfalls *m*-Dinitrosobenzol.

*m*-Nitro-nitroso-benzol,  $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}$ .

Bei der oben beschriebenen Dampfdestillation hatten wir 26 Portionen von je 10 ccm gesammelt. Aus den Portionen 3 und 4 schieden sich Mischungen von *m*-Nitronitrosobenzol und *m*-Dinitrosobenzol, aus Portion 5 beinahe reines *m*-Nitronitrosobenzol, aus den Portionen 6, 7, 8 und 9 abnehmende Mengen eines Pulvers (*m*-Nitronitrosobenzol) und zunehmende Mengen langer, blaugrüner Nadeln, aus den Portionen 10—16 nur blaugüne Nadeln und aus den Portionen 17—26 nur Nadeln mit regelmässig abnehmender, schwach grüner Farbe aus. Die Krystalle aus der letzten Portion waren fast farblos. Die Nadeln aus den Portionen 6—26 bestanden aus festen Lösungen<sup>1)</sup> von *m*-Nitronitrosobenzol in *m*-Dinitrobenzol, diejenigen aus den letzten Portionen enthielten nur sehr wenig von der Nitrosoverbindung. Die Elementaranalysen lieferten Resultate zwischen den Zahlen, die für beide Componenten berechnet sind. Zu einer Lösung von 2 g der grünen Nadeln (aus den Portionen 10—16) in heissem Eisessig haben wir überschüssiges Anilin gefügt, das rothbraune Reactionsproduct mit verdünnter Salzsäure versetzt und endlich mit Wasserdampf destillirt. So haben wir 0.8 g *m*-Dinitrobenzol und 0.2 g *m*-Nitroazobenzol erhalten. Der letzte Körper ist aus *m*-Nitronitrosobenzol und Anilin sowohl von Bamberger<sup>2)</sup>, als auch von dem Einen von uns<sup>3)</sup> erhalten worden. Endlich haben wir eine Mischung von reinem *m*-Dinitrobenzol mit reinem *m*-Nitronitrosobenzol mit Wasserdampf destillirt. So haben wir eine Reihe von Fractionen erhalten, aus denen ähnliche blaugüne Nadeln sich abschieden. Die verschiedenen Präparate der grünen Nadeln schmolzen von 68—83°, je nach der Zusammensetzung der festen Lösung. Beim Erwärmen dieser Nadeln wurde die grüne Farbe allmählich tiefer; beim Schmelzen war keine scharfe Farbenänderung zu bemerken, wie dies bei reinen Nitrosokörpern gewöhnlich der Fall ist.

Wenn die Reduction des *m*-Dinitrobenzols bei 50—80° ausgeführt wird, so erhält man nur Spuren des Dinitrosobenzols, zusammen mit dem *m*-Nitronitrosobenzol. In Berührung mit kochendem Wasser wird der letzte Körper unter Bildung von *m,m*-Dinitroazoxybenzol allmählich zersetzt. Die Farbe des blaugrünen Pulvers, welches man manchmal

<sup>1)</sup> Bruni und Callegari, Gazz. chim. Ital. 34, II, 1 [1904].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 36, 3812 [1903].    <sup>3)</sup> Diese Berichte 36, 2531 [1903].

bei der Darstellung von *m*-Nitronitrosobenzol erhält, hängt von der Anwesenheit von Spuren von *m*-Dinitrosobenzol ab. Wird der erste Körper durch Dampfdestillation gereinigt, so ist er farblos und schmilzt bei 90<sup>0</sup>).

University Place, Nebraska, U. S. A., den 15. April 1905.

328. O. Hinsberg: Hrn. K. A. Hofmann zur Erwiderung<sup>2)</sup>.

(Eingegangen am 29. April 1905.)

Am Schlusse meiner kürzlich in diesen Berichten erschienenen Abhandlung<sup>3)</sup> »Ueber die Einwirkung von Schwefel auf Anilin und salzsaures Anilin« schrieb ich den Satz nieder: »Nach dem vorstehend Mitgetheilten entstehen in der Schmelze von Anilin, Anilinchlorhydrat und Schwefel mindestens vier krystallisirte Körper, nämlich« etc. Da in der ganzen Abhandlung nur von einer bei 170—180<sup>0</sup> ausgeführten Anilin-Anilinchlorhydrat-Schwefel-Schmelze die Rede ist, war ich der Ansicht, der Leser werde den eben angeführten Satz ohne weiteres auf diesen bei 170—180<sup>0</sup> ausgeführten Versuch beziehen.

Diese Voraussetzung hat sich nicht bewährt, denn in einer im vorletzten Heft dieser Berichte erschienenen Veröffentlichung hält sich K. A. Hofmann an den strikten Wortlaut des beregten Satzes.

Ich sehe mich daher veranlasst, denselben wie folgt zu präcisiren:

Nach dem vorstehend Mitgetheilten entstehen in der Schmelze von Anilin, Anilinchlorhydrat und Schwefel bei 170—180<sup>0</sup><sup>4)</sup> mindestens vier krystallisirte Körper, nämlich Diphenylamin, Dithioanilin vom Schmp. 76—77<sup>0</sup>, Merz'sches Thioanilin und ein Thioanilin vom Schmp. 58<sup>0</sup>. Von diesen Körpern hat Hofmann bei seinem unter denselben Bedingungen angestellten Versuche<sup>5)</sup> keinen isolirt etc.

Gegen diese Fassung dürfte Hofmann nichts mehr einzuwenden haben. Recht erstaunt bin ich darüber, dass K. A. Hofmann ein von ihm vor 11 Jahren durch Kochen von Anilin und Schwefel mit wässriger Salzsäure erhaltenes Dithioanilin<sup>6)</sup> als identisch mit dem

<sup>1)</sup> Diese Berichte 36, 3806 [1903].

<sup>2)</sup> K. A. Hofmann: Ueber die Einwirkung von Schwefel auf Anilin und salzsaures Anilin. Diese Berichte 38, 1432 [1905].

<sup>3)</sup> Diese Berichte 38, 1130 [1905].

<sup>4)</sup> Bei genauer Einhaltung der mittleren Temperatur von 175<sup>0</sup> wird das Resultat nicht geändert.

<sup>5)</sup> Diese Berichte 27, 2810 [1894].

<sup>6)</sup> loc. cit. 2812.