

265. Otto Fischer und Eduard Hepp: Zur Kenntniss der Nitrosamine II.

(Eingegangen am 25. April.)

In der ersten Abhandlung über diesen Gegenstand (diese Berichte XIX, 2991) haben wir eine Methode angegeben, die Nitrosamine aromatischer Basen durch alkoholische Salzsäure in *p*-Nitrosoverbindungen umzuwandeln, welche durchaus dem bekannten *p*-Nitroso-dimethylanilin entsprechen. Wir haben diese Versuche fortgesetzt und beeilen uns die gewonnenen Resultate hier kurz mitzutheilen.

Zunächst sei über die Reaction noch bemerkt, dass die Umlagerung der Nitrosamine durch alkoholische Bromwasserstoffsäure ebenfalls leicht zu bewerkstelligen ist, während Alkohol und concentrirte Schwefelsäure nur kleine Mengen der *p*-Nitrosobasen bilden; es gelang niemals mit Schwefelsäure eine glatte Umwandlung zu erzielen, und nach 3—4 wöchentlichem Stehen war noch der grösste Theil des Nitrosamins unverändert.

6. Nitrosobase des Phenyl- α -naphtylamins. Die Untersuchung der Nitrosamine der α -Naphtylaminabkömmlinge ergab als Resultat die vollständige Analogie mit den Nitrosaminen, welche wir in der ersten Abhandlung beschrieben. Der äussere Unterschied der α -Naphtylaminnitrosobasen besteht darin, dass diese Verbindungen nicht grün, sondern gelb, braun oder roth sind, während ihre salzsauren Salze grün gefärbt sind.

Phenyl- α -naphtylamin wurde in Eisessig gelöst mit der berechneten Menge feingepulvertem Natriumnitrit geschüttelt und die Lösung längere Zeit an einem kühlen Orte stehen gelassen. Es schieden sich gelblich rothe Tafeln des Phenyl- α -naphtylnitrosamins vom Schmelzpunkt 92° ab, während ein kleiner Theil der Substanz noch aus der Mutterlauge durch vorsichtiges Verdünnen mit Wasser gewonnen wurde. Durch Umkristallisiren aus Holzgeist gereinigt, wurden schwach gelbroth gefärbte Tafeln oder Prismen erhalten, welche sehr schön die Liebermann'sche Reaction zeigen.

Zur Umwandlung in das *p*-Nitrosoproduct wurde 1 Theil Nitrosamin mit 5 Theilen abs. Aether und 2 Theilen abs. Alkohol versetzt, dann kalt mit 1 Theil alkoholischer Salzsäure vermischt und kräftig geschüttelt. Die Lösung färbt sich rasch dunkelroth und scheidet nach einem Stehen grüne Blättchen ab, die nach etwa 2 Stunden die ganze Flüssigkeit breiartig durchsetzen. Man saugt ab und wäscht mit Aether so lange, bis derselbe farblos abläuft.

Das so erhaltene salzsaurer Salz zersetzt sich theilweise schon mit Wasser, vollständig mit verdünnter Sodalösung oder besser noch

mit Ammoniak. Die Base krystallisiert aus verdünntem Holzgeist in prächtigen gelbbraunen Blättchen oder auch in flachen Nadeln; sie schmilzt bei 150° und löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit brauner Farbe.

| | Gefunden | Ber. für $C_{16}H_{12}N_2O$. |
|---|----------|-------------------------------|
| C | 77.3 | 77.4 pCt. |
| H | 5.2 | 4.8 > |
| N | 11.15 | 11.28 > |

Durch Reduction mit Zinn- und Salzsäure entsteht eine Amidoverbindung.

7. *p*-Nitroso- α -dinaphthylamin. Das Nitrosamin des α -Dinaphthylamins wurde nach den Angaben von Landshoff (diese Berichte XI, 639) dargestellt. 1 Theil des Nitrosamins versetzten wir mit 4 Theilen Aether und 2—3 Theilen alkoholischer Salzsäure; es schieden sich nach einigem Stehen grüne Nadeln des salzauren Salzes der Nitrosobase ab, welche nach 4—5 Stunden abfiltrirt und tüchtig mit Aether und alkoholischer Salzsäure gewaschen wurden.

Die daraus durch Neutralisation mit Ammoniak gewonnene Base krystallisiert aus verdünntem Alkohol oder Holzgeist in rothen, dünnen Blättchen oder auch in braunrothen Nadeln vom Schmelzpunkt 169°.

Durch Reduktionsmittel entsteht eine Amidoverbindung.

Nach einer Analyse des Herrn Wacker besitzt die Base die Zusammensetzung $C_{20}H_{14}N_2O$.

| | Gefunden | Berechnet |
|---|----------|-----------|
| C | 80.7 | 80.5 pCt. |
| H | 5.2 | 4.8 > |
| N | 9.4 | 9.4 > |

8. Einwirkung von alkoholischer Salzsäure auf β -Naphtylähylnitrosamin.

Verschieden von den Nitrosaminen des α -Naphthylamins verhalten sich die β -Naphtylaminabkömmlinge. Es entstehen hier unter dem Einfluss von alkoholischer Salzsäure zunächst Nitrosokörper, welche auch in ihrem äusseren Habitus dem Nitrosodimethylanilin entsprechen, und bei weiterer Einwirkung verwandeln sich dieselben in farblose kräftige Basen. Wir haben bisher hauptsächlich das β -Naphtylähylnitrosamin untersucht, welches nach den Angaben von Henriques (diese Berichte XVII, 2668) gewonnen wurde. Der Schmelzpunkt wurde von uns bei 56° gefunden (H 49°).

Behandelt man das Nitrosamin mit stark verdünnter alkoholischer Salzsäure bei möglichst niedriger Temperatur, so färbt sich die Lösung nach einiger Zeit intensiv rothgelb und es entsteht das leicht lösliche salzaure Salz der Nitrosobase. Letztere wurde durch Ein-

tragen der Lösung in kalt gehaltenes Ammoniak in Form von grünen Krystallen erhalten. Sie krystallisiert aus Benzol in schönen grünen Prismen, die bei 108° schmelzen. Der Körper soll später ausführlich beschrieben werden.

Lässt man alkoholische Salzsäure weiter auf das Nitrosoderivat einwirken oder arbeitet man von vornherein in concentrirter Lösung, so gesteht die Mischung nach einiger Zeit zu einem Krystallbrei von feinen, farblosen Nadeln, indem sich das salzaure Salz der Base $C_{12}H_{10}N_2$ bildet. Dasselbe wurde durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol gereinigt und auf diese Weise in Form von zolllangen Nadeln, welche krystallwasserhaltig sind, erhalten.

| | Gefunden | Berechnet für |
|--------|-----------------------|--|
| | (bei 110° getrocknet) | $C_{12}H_{10}N_2 \cdot HCl + 1\frac{1}{2}$ aq. |
| H_2O | 10.7 | 10.9 pCt. |

Das wasserfreie Salz gab:

| | Gefunden | Ber. für $C_{12}H_{10}N_2 \cdot HCl$ |
|----|----------|--------------------------------------|
| Cl | 16.06 | 16.2 pCt. |

Das Platinsalz ist schwerlöslich in Wasser, leichter in Alkohol und krystallisiert aus stark verdünntem Alkohol in feinen gelben Nadeln, welche 3 Moleküle Krystallwasser enthalten.

| | Gefunden | Berechnet |
|--------|----------|--|
| I. | II. | für $(C_{12}H_{10}N_2HCl)_2PtCl_4 + 3$ aq. |
| H_2O | 6.48 | 6.5 pCt. |

Das Wasser wurde durch Erhitzen der Substanz bis 110° bestimmt.

| | Gefunden | Ber. für das wasserfreie Salz |
|----|----------|-------------------------------|
| Pt | 25.08 | 25.07 |

Versetzt man die wässrige Lösung des salzauren Salzes mit Natronlauge, so scheidet sich eine harzige Base ab, die mit Aether aufgenommen nach dem Verdunsten des Lösungsmittels als dickes Oel zurückblieb, welches unzersetzt in der Nähe der Thermometergrenze destillirt. Das Destillat erstarrt zu einer kolophoniumartigen Masse, welche beim Zerreissen allmählich krystallinisch wird. Die Base löst sich schwer in heißem Wasser. Diese Lösung scheidet langsam kleine, weisse Krystallaggregate in Form von warzenförmigen Gebilden ab, welche bei 168° schmelzen. Prachtvoll krystallisiert die Base aus Methylalkohol in dicken, diamantglänzenden, kurzen Prismen. Diese Krystalle enthalten Krystallholzgeist und schmelzen bei 75°.

| | Gefunden | Ber. für $C_{12}H_{10}N_2 + CH_4O$ |
|---|----------|------------------------------------|
| C | 74.0 | 72.9 pCt. |
| H | 6.7 | 6.5 > |
| N | 13.3 | 13.0 > |

Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt entweicht Holzgeist. Nachdem bis zum constanten Gewicht getrocknet war, gab der Rückstand die folgenden Zahlen:

| | Gefunden | Ber. für C ₁₂ H ₁₀ N ₂ |
|---|----------|---|
| C | 79.1 | 79.1 pCt. |
| H | 5.7 | 5.5 > |
| N | 16.0 | 15.4 > |

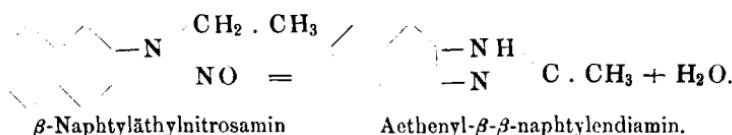
Das schwefelsaure Salz ist ziemlich leicht löslich in Wasser. Aus der concentrirten Lösung scheidet es sich in weissen Nadeln ab, welche häufig sich kugelig vereinigen. In Alkohol löst es sich sehr schwer.

Ebenso ist das Pikrat in kaltem Alkohol, sowie auch in Wasser sehr schwer löslich, aus heissem Alkohol scheiden sich sehr zarte, schwefelgelbe, haarförmige Nadeln ab. Das Chromat ist ebenfalls schwer löslich.

Die Base ist sehr beständig gegen Reductionsmittel. Zinnchlorür sowie Zinn und Salzsäure verändern dieselbe nicht.

Die kräftige Basicität, ihre Auflösbarkeit in heissem Wasser, sowie ihre Beständigkeit gegen Hitze und gegen Reductionsmittel lassen es als sehr wahrscheinlich erscheinen, dass die Base in die Klasse der Anhydrobasen gehört.

Wahrscheinlich bildet sie sich daher in folgender Weise:



Beim Durchblättern der Literatur fanden wir, dass ein Aethenyl- α - β -naphtylendiamin bereits bekannt ist. Dasselbe wurde von Liebermann und Jacobson (Ann. Chem. Pharm. 211, 68) als eine schwach gelbe, krümelige Masse beschrieben, die nicht im krystallinischen Zustande erhalten werden konnte. Wir beabsichtigen beide Körper mit einander zu vergleichen, da eine Identität derselben immerhin möglich sein kann.

Diese leichte Bildung einer Anhydrobase aus dem Nitrosoethyl- β -naphtylamin lässt vermuten, dass solche Condensationen der Nitrosobasen auch bei andren Gruppen möglich sind. Wir haben bereits begonnen, die Einwirkung wasserentziehender Mittel auf Di-*p*-tolyl-nitrosamin zu studiren. Man sollte dabei Dimethylphenazin erwarten.

9. Nitrosobase aus Tetrahydrochinolin. Bekanntlich sind bereits eine grosse Anzahl von Nitrosaminen der Piperidin- resp. Hydrochinolinbasen erhalten worden. Einige von diesen, namentlich diejenigen, welche der Eine von uns bei seinen Versuchen über Kairin

und dessen Abkömmlinge gewonnen hat, verhalten sich sehr eigen-thümlich gegen concentrirte Salzsäure; so färbt sich z. B. α -Oxy-hydrochinolinnitrosamin mit concentrirter Salzsäure oder Schwefelsäure zunächst intensiv roth, beim Erwärmten tritt Farbenwechsel ein und es bildet sich die ursprüngliche Hydrobase zurück. Wir haben nunmehr nach Auffindung der merkwürdigen Umlagerung der Nitrosamine unsre Aufmerksamkeit wiederum auf diesen Punkt gerichtet und zunächst das Verhalten von alkoholischer Salzsäure gegen das von Königs und Hoffmann (diese Berichte XVI, 727) erhaltene Tetrahydrochinolinnitrosamin zu studiren begonnen.

Dieses Product gewannen wir nach den Angaben der genannten Forscher. Das Nitrosamin muss vor der Behandlung mit alkoholischer Salzsäure absolut rein sein, da sonst grosse Mengen unerquicklicher Producte gebildet werden. Es ist unbedingt erforderlich dasselbe mit Wasserdampf zu destilliren.

Das Tetrahydrochinolinnitrosamin wurde in 1 Theil Alkohol gelöst und kalt mit 1 Theil alkoholischer Salzsäure in kleinen Portionen versetzt. Die Lösung färbt sich sofort gelbroth und scheidet nach längerem Stehen braune Krystalle ab. Dieselben wurden vorsichtig mit Alkohol gewaschen, dann in heissem Wasser gelöst und kalt mit Ammoniak versetzt. Die Base scheidet sich in gelbgrünen Flocken ab, welche von Aether mit grüner Farbe aufgenommen werden und zur Reinigung aus Benzol krystallisiert wurden. Man erhält so stablblaue, derbe Krystalle vom Schmelzpunkt 134°.

Die Analyse gab folgende Zahlen:

| | Gefunden | Ber. für C ₉ H ₁₀ N ₂ O |
|---|----------|--|
| C | 67.3 | 66.6 pCt. |
| H | 6.3 | 6.2 , |
| N | 17.15 | 17.2 , |

Durch Reduction entsteht ein Amidohydrochinolin, welches wir demnächst genauer untersuchen wollen. Am Nitrosopiperidin konnten wir bisher mit alkoholischer Salzsäure nur regenerirtes Piperidin gewinnen.

Zum Schluss wollen wir noch einige Bemerkungen über die Constitution der Nitrosobasen anfügen. Wie bereits in der ersten Abhandlung erwähnt, löst sich das *p*-Nitrosomonomethylanilin leicht in verdünnter Natron- oder Kalilauge und wird aus dieser Lösung durch Einleiten von Kohlensäure wieder abgeschieden. Dasselbe Verhalten zeigen nun auch andre Nitrosobasen. So z. B. das Nitrosodiphenylamin. Ja man kann sich dieser Methode zuweilen mit Vortheil bedienen, um die Nitrosokörper zu reinigen. Wir waren nun darauf bedacht, die hierbei entstehenden Natriumsalze zu isoliren.

Dies gelingt unschwer beim *p*-Nitrosomethylanilin, *p*-Nitrosoäthylanilin und *p*-Nitrosodiphenylamin, wenn man die concentrirte, alkoholische Lösung mit der berechneten Menge von alkoholischer Natronlauge oder von Natriumalkoholat versetzt.

Das Natriumsalz des Nitrosomethylanilins scheidet sich dabei auf vorsichtigen Zusatz von Aether in schönen, gelben Nadeln ab, welche die Zusammensetzung $C_7H_8N_2O + NaOH$ besitzen, in Wasser sehr leicht löslich sind und dabei momentan die Nitrosobase zurückbilden.

| | Gefunden | Berechnet |
|----|----------|-----------|
| Na | 12.9 | 13.1 |

13.06 pCt.

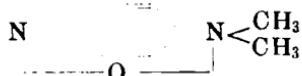
Das Natriumsalz des *p*-Nitrosoäthylanilins ist gelb, das des *p*-Nitrosodiphenylamins gelbroth; beide konnten nicht in deutlichen Krystallen erhalten werden.

Nitrosodimethylanilin und Nitrosodiäthylanilin geben unter denselben Bedingungen sofort Tetramethyl- resp. Tetraäthyldiamidoazoxymethanol und eine Natriumverbindung, welche nicht rein erhalten werden konnte.

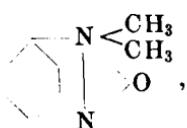
Die Existenz dieser Natriumsalze ist nicht gut in Uebereinstimmung zu bringen mit der für die Nitrosobasen von Baeyer und Caro aufgestellten Formel. Man müsste denn annehmen, dass der Imidwasserstoff sehr leicht durch Natrium ersetzt werde. Dass dem jedoch nicht so ist, ergiebt sich daraus, dass metallisches Natrium auf die ätherische Lösung des *p*-Nitrosomonomethylanilins auch bei mehrstündigem Kochen nicht einwirkt; auch in Benzollösung tritt eine Einwirkung erst nach langem Kochen ein.

Gegenüber der Baeyer-Caro'schen Formel des Nitrosophenols hat H. Goldschmidt¹⁾ eine andere Formel plausibel zu machen versucht, da er das Nitrosophenol als Chinonoxim betrachtet wissen will.

Roscoe und Schorlemmer haben nun auch für das Nitrosodimethylanilin in ihrem ausführlichen Lehrbuche die Chinonformel adoptirt und schreiben folgendes Bild:



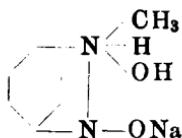
Nach der alten Chinonformel müsste man folgende Formel schreiben:



¹⁾ Diese Berichte XVII, 213 und 801.

wonach diese Nitrosokörper als innere Azoxyderivate zu bezeichnen wären.¹⁾ Mit einer solchen Formel würden sich allerdings die oben beschriebenen Natriumverbindungen leichter erklären lassen, als nach der alten Constitutionsannahme.

Das Natriumnitrosomonomethylanilin wäre dann durch Addition von Natronlauge unter Lösung einer Bindung zwischen Stickstoff und Sauerstoff entstanden zu denken:



Vielleicht hat man es jedoch bei den Nitrosobasen auch mit veränderlichen, labilen Molekülen zu thun, welche nach den neuesten Versuchen Baeyer's gar nicht so selten zu sein scheinen.

Jedenfalls müsste die Azoxyform leicht in die Nitrosoform übergehen können, da eine grosse Anzahl von Reactionen des Nitroso-dimethylanilins und Nitrosophenols sich viel einfacher durch die Annahme einer Nitrosogruppe im Molekül erklären lassen.

Die Arbeiten über die Nitrosamine und Nitrosobasen werden fortgesetzt. Interessant ist namentlich das Nitrosodiphenylamin, welches mit salzaurem Anilin in alkoholischer Lösung schon bei 100° Indulin bildet und mit überschüssigem Anilin erhitzt, grosse Mengen Azo-phenin giebt. Wir hoffen bald darüber berichten zu können.

Auch bei dieser Arbeit erfreuten wir uns der reichlichen Unterstützung des Hrn. Dr. S. Hegel, welchem wir unseren besten Dank aussprechen wollen.

Erlangen und Biebrich a. Rh.

**266. A. Piutti: Antwort auf die Bemerkung
des Hrn. W. Wislicenus. Ueber die Vereinigung verschiedener
Ester durch Natrium.**

(Eingegangen am 18. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Auf die auf Seite 744 des letzten Heftes dieser Berichte enthaltene Bemerkung des Hrn. W. Wislicenus, welcher mir vorwirft, ich hätte seine Arbeit über den Oxalessigester nicht gekannt, kann ich nur antworten, dass meine Abhandlung über die Synthese des Trimesinsäureesters, durch Vereinigung des Ameisen- und Essigesters mittelst

¹⁾ Siehe auch V. Meyer, diese Berichte XX, 532.