

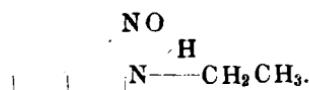
523. Otto Fischer und Eduard Hepp: Zur Kenntniss
der Nitrosamine und Nitrosobasen. III.

(Eingegangen am 13. August.)

I. Einwirkung von alkoholischer Salzsäure auf β -Naphthyl-
äthynitrosamin.

Wie bereits mitgetheilt¹⁾, entstehen bei der Einwirkung von alkoholischer Salzsäure auf dieses Nitrosamin, je nachdem man verfährt, zwei verschiedene Substanzen; eine in schönen grünen Tafeln krystallisirende Nitrosobase und eine stark basische farblose Verbindung, welche zu der Klasse der Anhydrobasen gerechnet werden muss. Wir wollen jetzt die Darstellung beider Körper etwas genauer beschreiben.

α -Nitroso- β -äthynaphthylamin,



5 g β -Aethynaphthylnitrosamin wurden mit 5 g absolutem Alkohol versetzt; die Mischung mit Eis gekühlt und dazu in zwei Portionen 5 g alkoholische Salzsäure hinzugefügt und unter häufigem Umrühren etwa 3 Stunden auf Eis stehen gelassen. Rascher, in etwa 1½ Stunden, verläuft der Prozess, wenn man die Mischung auf 5—8° erwärmt; dann giesst man in Wasser, filtrirt von der tief gelbrothen Mutterlauge das unveränderte Nitrosamin ab und versetzt kalt mit Ammoniak; es fällt die Nitrosobase in Form von schönen, grünen Prismen aus, welche aus Benzol krystallisiert in prachtvollen, gut ausgebildeten, flachen Tafeln vom Schmelzpunkt 120—121°²⁾ erhalten werden.

Gefunden	Ber. für $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}$
C 71.7	72.0 pCt.
H 6.4	6.0 »

Die Salze dieser Base sind leicht löslich; das schwefelsaure und salzsäure Salz zeigen in Lösung die Farbe des sauren, chromsauren Kalis; versetzt man die Lösung in verdünnter Schwefelsäure mit Nitritlösung, so fällt ein gelblich weisses Nitrosamin aus, welches aus Aether in langen haarfeinen Nadeln krystallisiert.

Bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure geht die Substanz in die schon beschriebene Anhydrobase über. Lässt man das Nitroso-äthynaphthylamin mit alkoholischer Salzsäure bei 10—15° stehen, so

¹⁾ Diese Berichte XX, 1248.

²⁾ In der letzten Abhandlung war der Schmelzpunkt dieser Verbindung irrtümlich bei 109° angegeben.

verwandelt es sich häufig spontan unter lebhafter Erwärmung und Reaction in das salzaure Salz der Anhydrobase.

II. Aethenyl- α - β -naphtylendiamin,



Die Entstehungsweise dieser Base aus dem β -Aethylnaphtyl-nitrosamin ist bereits mitgetheilt. Sie entsteht, wie eben beschrieben, nicht direct, sondern aus der zuerst gebildeten Nitrosobase.

Zur Darstellung dieser Hydrobase aus dem Nitrosamin verfährt man so:

10 Theile Nitrosamin werden mit 5 Theilen absolutem Alkohol übergossen, dann 10 Theile alkoholische Salzsäure zugefügt und die Masse bei gewöhnlicher Temperatur längere Zeit stehen gelassen.

Das Gemisch färbt sich intensiv gelbroth; das Nitrosamin geht allmählich in Lösung und nach etwa 4 Stunden scheiden sich gefärbte kugelige Krystallaggregate aus, die unter dem Mikroskop sich als büschelförmig vereinigte Nadeln erweisen.

Die abfiltrirte Krystallmasse wurde in heissem Wasser gelöst; hierbei bleibt eine Menge braun gefärbter Krystalle zurück, welche aus zwei verschiedenen Substanzen besteht, die sich durch heissen Alkohol trennen lassen; der alkohol-lösliche Theil zeigt eine prächtige, blaue Fluorescenz, während der in Alkohol unlösliche Rückstand dadurch ausgezeichnet ist, dass er sich in concentrirter Schwefelsäure mit prachtvoll cyanblauer Farbe löst.

Das Hauptproduct ist das salzaure Salz der Anhydrobase, welches in kaltem Wasser schwer löslich ist und in feinen, farblosen Nadeln krystallisiert; dasselbe enthält 2 Moleküle Krystallwasser, wie wir neuerdings gefunden haben; das frisch bereitete lufttrockne Salz gab uns nämlich einen etwas höheren Wassergehalt als in der citirten Abhandlung angegeben.

	Gefunden		Berechnet für
	I.	II.	$C_{12}H_{10}N_2HCl + 2H_2O$
H_2O	14.06	14.0	14.1 pCt.

Aus Alkohol krystallisiert das Salz wasserfrei.

Im Uebrigen haben wir unserer früheren Beschreibung der Anhydrobase und ihrer Salze nichts Sachliches mehr beizufügen. Da wir in der Litteratur ein α - β -Aethylnaphtylendiamin bereits von Liebermann und Jacobson vorfanden, welches etwas andere Eigenschaften, wie unsere Substanz zu haben schien, so hatten wir unter Reserve

mitgetheilt, dass unsere Anhydrobase vielleicht das β - β -Aethenyl-naphtylendiamin sei. Wir haben nun das von den genannten Forschern entdeckte Anhydroproduct nach deren Angaben dargestellt und mit unserem Körper verglichen; es stellte sich dabei die Identität der beiden Basen vollkommen sicher heraus.

Wir stellten uns nach den Angaben von Liebermann und Jacobson¹⁾ α -Nitro- β -acetnapthalid dar, gelangen aber bei der Reduction dieser Substanz mit Zinnchlorür und Salzsäure zu etwas anderen Thatsachen als genannte Forscher. Wir erhielten nämlich dabei als Hauptproduct ein in Wasser leicht lösliches Salz einer in alkoholischer Lösung prächtig violett fluorescirenden Base, welche durchaus verschieden ist von der Anhydrobase; während bei der Reduction mit Zinn und Eisessig ganz glatt die Anhydrobase erhalten wurde; dieselbe bildete, aus Holzgeist krystallisiert, dicke, prächtige Säulen, welche bei 75° schmolzen und ebenso wie die von uns beschriebene Base Krystallmethylalkohol enthalten: die Krystalle verwittern leicht und bilden dann ein krystallinisches Pulver, welches bei 168° schmilzt.

Es ist damit sicher nachgewiesen, dass die aus Nitrosoäthyl- β -naphtylamin entstehende Anhydrobase die α - β -Stellung besitzt. Zur weiteren Identificirung wurden sowohl die Base von Liebermann und Jacobson, wie die unselige in ein und dasselbe Bromproduct übergeführt; letzteres entsteht in charakteristischen aus runden, concentrisch gruppierten feinen Nadeln bestehenden Aggregaten, wenn man die Base in 15 Theilen 80 procentigem Alkohol löst und in die auf circa 40° erwärmte Lösung in kleinen Portionen eine alkoholische Bromlösung hinzugiebt. Die Operation ist beendigt, wenn sich die Lösung durch weitere Bromzufuhr nicht mehr entfärbt; man verdünnt mit Wasser und neutralisiert mit Natronlauge. Beide Bromderivate zersetzen sich bei derselben Temperatur 339°.

III. Naphtophenazin aus β -Phenylnaphtylnitrosamin.

Wie bereits in der vorigen Abhandlung angedeutet, hofften wir aus gewissen Nitrosobasen durch wasserentziehende Mittel Phenazine zu gewinnen; der Versuch hat diese Ansicht vollkommen bestätigt, indem es gelang, aus β -Phenylnaphtylnitrosamin mittelst alkoholischer Salzsäure das von O. N. Witt²⁾ und von Th. Zincke und Lawson³⁾ entdeckte Naphtophenazin zu gewinnen.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 211, S. 67.

²⁾ Diese Berichte XX, 574.

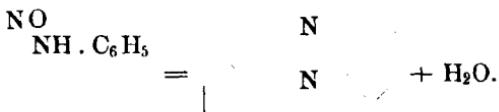
³⁾ Diese Berichte XX, 1169.

20 g β -Phenylnaphtylnitrosamin wurden feingepulvert mit 200 g absolutem Alkohol versetzt, dann zu der gut gekühlten Mischung 40 g alkoholische Salzsäure zugesetzt und die Masse, welche sich rasch tief rothgelb färbt, über Nacht stehen gelassen. Die tief dunkelrothe Lösung wird allmählich hellgelb; dies dürfte darauf zurückzuführen sein, dass sich im ersten Stadium eine Nitrosobase bildet, welche dann unter dem Einfluss der Wasser entziehenden Salzsäure in das Phenazin übergeht; man giesst die Masse in Wasser, wodurch sich ein dunkelbraunroth gefärbtes Harz abscheidet; letzteres lässt man mit verdünnter Schwefelsäure (1 : 3) einige Stunden kalt stehen, giesst von der schwefelsauren Lösung ab und kocht noch einigemale mit verdünnter Schwefelsäure aus; die filtrirten, schwefelsauren Lösungen giesst man in Wasser, wobei sich ein gelblich weisser Niederschlag des Phenazins abscheidet. Letzterer wird mehreremale aus heissem, absolutem Alkohol umkristallisiert, wobei man prachtvolle gelblich weisse Prismen erhält, welche bei 142° schmelzen.

	Gefunden	Ber. für $C_{18}H_{10}N_2$
C	83.4	83.48 pCt.
H	4.6	4.35 »
N	12.3	12.17 »

Auch die übrigen Eigenschaften unserer Substanz lassen keinen Zweifel an der Identität mit dem zuerst von O. N. Witt entdeckten Naphtophenazin. Die Ausbeute nach unserem Verfahren ist jedoch keine günstige. Man erhält etwa 10 pCt. des angewandten Nitrosamins.

Der Process stellt sich also folgendermaassen dar:



IV. Nitrosoanilin.

Wie früher angedeutet, hofften wir durch Einwirkung von alkoholischer Salzsäure auf Nitrosoacetanilid zum Nitrosoanilin zu gelangen; der Versuch führte leider nicht zum Resultat. Neuerdings gelang es jedoch, diese interessante Verbindung direkt aus Nitrosophenol zu gewinnen. Die Einwirkung von Ammoniak auf Nitroso- α -naphtol ist bereits von M. Ilinski¹⁾ mit sehr schönem Erfolg studirt worden. Ilinski gelangte zu einer Nitrobase, welche sich in ihrem Verhalten vollkommen dem Nitrosodimethylanilin an die Seite stellen lässt; durch eine eingehende Untersuchung gelangte Ilinski zu der Ansicht,

¹⁾ Diese Berichte XVII, 391 u. 2581: XIX, 340.

dass seine Substanz als *o*-Naphtalin- α -oxim- β -imid zu betrachten sei. Wir glauben, dass diese Substanz vielmehr als α -Nitroso- β -Naphthylamin zu bezeichnen ist von folgender Formel:



Die von Ilinski beschriebenen Salze, die aus dieser Verbindung mit salpetriger Säure entstehen, sind wahrscheinlich Diazosalze; hierfür spricht auch der Umstand, dass bei der Einwirkung von Aethylaminlösung auf α -Nitrosonaphthol beim Erhitzen auf 100° dasselbe α -Nitroso- β -äthynaphthylamin entsteht, welches wir oben beschrieben haben. Hr. Ilinski hat offenbar dieselbe Reaction mit negativem Erfolg beim Nitrosophenol probirt; auch wir erhielten beim Kochen von Nitrosophenol mit Ammoniak keine Spur von Nitrosoanilin.

Trotzdem gelingt es aus Nitrosophenol Nitrosoanilin zu erzeugen, wenn man folgendermaassen verfährt:

1 Theil Nitrosophenol wurde mit 5 Theilen Salmiak und 10 Theilen trocknem essigsaurem Ammoniak gemischt, und die Masse 1/2 Stunde zweckmässig unter Zusatz von wenig kohlensaurem Ammoniak auf dem Wasserbad digerirt. Die Mischung färbt sich tief dunkelgrün und scheidet beim Eintragen in kaltes Wasser das gebildete Nitrosoanilin in dunkelgrünen Krystallen ab; der wässrigen, schwach ammoniakalischen Lösung entzieht Aether noch eine kleine Menge derselben Verbindung. Dieselbe wird zur Reinigung in heissem Benzol gelöst, mit wenig Thierkohle gekocht und filtrirt, die hellgrüne Lösung scheidet dann nach dem Concentriren das Nitrosoanilin in prächtigen, stahlblauen gekrümmten Nadeln ab, welche bei 173 — 174° schmelzen. Die Verbindung wurde im Toluolbad getrocknet und gab dann folgende Zahlen:

	Gefunden	Ber. für C ₆ H ₆ N ₂ O
C	59.3	59.1 pCt.
H	5.18	4.9 "
N	23.1	22.95 "

Das Verhalten dieses Körpers rechtfertigt die Auffassung als Nitrosoanilin. Kocht man die Verbindung mit Natronlauge, so treten dieselben Erscheinungen ein wie beim Nitrosodimethylanilin, es entwickelt sich Ammoniak und es bildet sich eine rothbraune Lösung von Nitrosophenolnatrium. In Wasser löst sich die Verbindung mit grasgrüner Farbe. Versetzt man eine Auflösung des Körpers in verdünnter Schwefelsäure mit Nitritlösung, so färbt sich die gelbe Lösung tief dunkelbraun; nach einigen Sekunden entwickelt sich Stickstoff. Die nähere Untersuchung behalten wir uns vor.

V. Einwirkung von alkoholischer Salzsäure auf Nitrosophenylglycin.

Sehr merkwürdig wirkt alkoholische Salzsäure auf das von Schwebel¹⁾ entdeckte Nitrosophenylglycin ein. Dieses Nitrosamin erleidet unter dem Einfluss von alkoholischer Salzsäure eine weiter gehende Zersetzung, welche zur Bildung einer sehr interessanten Diazoverbindung führt.

1 Theil Nitrosamin wurde in 2 Theilen absolutem Aether gelöst und dazu 3 Theile alkoholischer Salzsäure gegeben.

Die Mischung färbt sich rasch roth und scheidet nach etwa zwölfstündigem Stehen eine blaurothe, blättrige Krystallmasse aus; die Menge des neuen Körpers beträgt 20 pCt. vom angewandten Phenylglycinnitrosamin. Die Krystallmasse wurde zur Reinigung mit Aether gewaschen, in kaltem Alkohol gelöst und von wenig rothem Farbstoff abfiltrirt. Die hellgelbe alkoholische Lösung wurde kalt mit Aether versetzt, wobei sich gelbe Blättchen abscheiden. Dieselben explodiren beim Erhitzen und werden bereits durch kaltes Wasser unter lebhafter Stickstoffentwicklung zersetzt. In concentrirter Salzsäure lösen sie sich ohne Zersetzung auf und selbst beim Kochen dieser Lösung tritt nur spurenweise Zersetzung ein. Diese Eigenschaften charakterisiren die Verbindung als Diazoverbindung. Wir glaubten anfangs, Nitroso-diazobenzol in Händen zu haben; doch gab die Analyse einen höheren Wasserstoffgehalt. Beim Kochen mit Wasser nach der P. Griess'schen Methode entweichen 2 Atome Stickstoff in Gasform, während die Verbindung 3 Atome Stickstoff insgesammt enthält.

	Gefunden	Berechnet
	beim Kochen mit Wasser	für N ₂ aus C ₆ H ₆ N ₃ O Cl
N	15.7	16.3 pCt.

Bei der Verbrennung wurden folgende Zahlen erhalten:

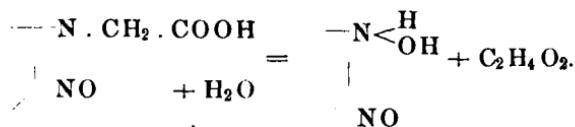
	Gefunden			Berechnet für C ₆ H ₆ N ₃ O Cl
	I.	II.	III.	
C	42.0	42.4	—	41.9 pCt.
H	3.5	3.7	—	3.49 "
N	—	—	24.6	24.4 "
Cl	—	—	20.5	20.7 "

Das Platinsalz wurde erhalten, indem eine kalte Auflösung der Substanz in concentrirter Salzsäure mit Platinchlorid versetzt wurde; es schieden sich alsbald gelbe Blättchen aus, welche sich beim Kochen mit Wasser unter Abscheidung von Platin zersetzen.

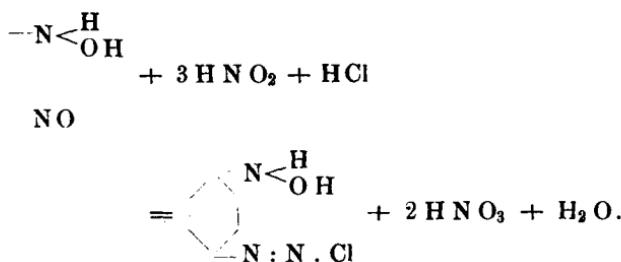
	Gefunden		Berechnet für (C ₆ H ₆ N ₃ O Cl) ₂ PtCl ₄
	I.	II.	
Pt	28.63	28.65	28.61 pCt.

¹⁾ Diese Berichte XI, 1132.

Aller Wahrscheinlichkeit nach liegt hier ein Diazosalz des Phenylhydroxylamins vor, welches man sich nach folgendem Schema entstanden denken kann:



Das entstandene Nitrosophenylhydroxylamin wird dann durch salpetrige Säure, welche sich stets reichlich aus dem Nitrosoamin abspaltet, in derselben Weise diazotirt, wie das Nitrosophenol, welch Letzteres nach den Versuchen von Baeyer und Jäger¹⁾ durch salpetrige Säure in Diazophenolnitrat übergeht.



Für diese Auffassung unserer Substanz als Hydroxylaminderivat sprechen noch folgende Gründe. Kocht man die wässrige Lösung mit Wasser, so wird ein braunrother Körper gebildet, welcher Silberoxyd und Kupferoxydsalze lebhaft reducirt.

Leider gelang es noch nicht das freie Phenylhydroxylamin zu gewinnen, jedoch erhielten wir beim Kochen des Diazosalzes mit Alkohol eine Verbindung, die unzweifelhaft als Diphenyldihydroxylamin zu betrachten ist. Trägt man die gepulverte Substanz in kochenden absoluten Alkohol ein, so tritt alsbald lebhafte Stickgasentwicklung ein, während die Lösung den Geruch des Aldehyds annimmt. Nachdem die Reaction beendet, wurde der Alkohol abdestillirt, dann durch den schwach sauren Rückstand ein Wasserdampfstrom geleitet, welch Letzterer ein schwach gelbfärbtes aromatisch riechendes Öl mitnahm. Letzteres wurde mit Aether aufgenommen, die Lösung getrocknet und im Vacuum destillirt. Wir erhielten so ein im Vacuum bei 200° destillirendes Öl. Das Öl destillirt nur theilweise unzersetzt. Sowohl das Product, welches destillirt, als auch das ursprüngliche zeigte die Eigenschaften einer schwachen Base. Es löste sich in concentrirter Salzsäure auf, beim Verdampfen der Lösung schied sich ein leicht lösliches salzaures Salz in dicken Kry-

¹⁾ Diese Berichte VIII, 894.

stallen ab. Letzteres Salz wird einfacher gewonnen durch Versetzen der Lösung der Base mit alkoholischer Salzsäure. Es scheidet sich dann in weissen Prismen ab.

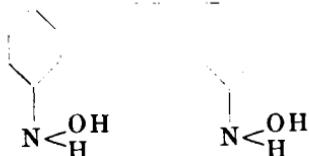
Bei der Analyse des Oeles wurden folgende Zahlen erhalten:

	Gefunden	Ber. für C ₁₂ H ₁₂ N ₂ O ₂
C	66.4	66.6 pCt.
H	6.2	5.5 "
N	13.5	12.9 "

Die Substanz reducirt eine ammoniakalische Silberlösung sofort unter Abscheidung eines Silberspiegels. Fehling'sche Lösung wird sofort grün gefärbt, aber erst nach längerem Kochen scheidet sich Kupferoxydul ab.

Durch Zinn und Salzsäure wird die Base ohne jedes Nebenprodukt in Benzidin übergeführt.

Nach diesem Verhalten muss die Verbindung folgende Constitution besitzen:



Diese Verbindung ist aber keineswegs das einzige Reactionsproduct des obigen Diazosalzes auf Alkohol. Macht man nämlich die Lösung nach dem Abtreiben des Hydroxylaminnderivats alkalisch, so scheidet sich ausser Anilin auch etwas Diphenylamin ab. Ausserdem scheinen noch andere Basen vorhanden zu sein.

Wir setzen unsere Bemühungen zur Gewinnung des Phenylhydroxylamins aus Phenylglycin fort. Letzteres wird auch durch alkoholische Salzsäure bei etwa 170° zersetzt, wobei eine reducirende Substanz entsteht.

Ebenso enthält die rothgefärbte Mutterlauge des oben beschriebenen Diazosalzes noch eine sehr stark reducirende Base, welche wir demnächst untersuchen wollen.

Schliesslich ist es uns eine angenehme Pflicht Hrn. Dr. S. Hegel, der uns auch bei dieser Arbeit wieder unterstützt hat, unseren herzlichen Dank auszusprechen.

Erlangen und Biebrich a/Rh.