

wonnen. Die Schmelze wurde zunächst aus Benzol, dann nochmals aus Alkohol umkrystallisiert, wobei ein aus kleinen Prismen bestehendes, gelbes Krystallpulver gewonnen wird. Leicht löslich in warmem Benzol und Alkohol, auch in Äther. Schmp. 104—106°. Von konz. Schwefelsäure wird die Substanz mit brauner Farbe aufgenommen, die bald in schmutzig violett übergeht.

0.1511 g Subst.: 19.1 ccm N (15°, 729 mm).

$C_{20}H_{24}O_5N_4$. Ber. N 14.00. Gef. N 14.33.

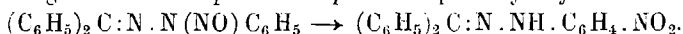
Auch dieses Tetrazan läßt sich in normaler Weise in das entsprechende Tetrazin, den *o*-Oxyphenyl-*o*-tolyl-keto-tetrahydrotetrazin-carbonsäure-äthylester überführen, der aus Alkohol, von dem er leicht aufgenommen wird, in farblosen Nadeln vom Schmp. 178° anfällt. Fügt man zur wäßrigen Suspension des Esters einige Tropfen Kalilauge, so wird er glatt gelöst.

241. M. Busch und S. Schöffner: Über Nitroso-hydrazone (II).

[Aus d. Institut für Angewandte Chemie d. Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 23. April 1923.)

In der ersten Abhandlung¹⁾ konnte gezeigt werden, daß in den Nitroso-hydrazonen entgegen der damaligen Anschauung²⁾ Nitrosamine vorliegen und ihre Umwandlung in Nitro-aldehydazone, $R \cdot C(NO_2):N \cdot NH \cdot R$, durch eine Wanderung der Nitrosogruppe vom Stickstoff zum Kohlenstoff bedingt ist. Ferner wurde gefunden, daß auch in den Nitroso-keton-hydrazonen die NO-Gruppe in ähnlicher Weise das Bestreben zeigt, unter gleichzeitiger Aufnahme von Sauerstoff ihren Platz in der Molekel zu vertauschen, daß aber hierbei eine Kern-Nitrierung erfolgt; so geht Nitroso-benzophenon-phenylhydrazon schon bei längerem Verweilen in Äther- oder Benzol-Lösung in Benzophenon-*p*-nitrophenylhydrazon über:



Die Reaktion führt also nicht zu dem damals von uns erwarteten Benzolazo-nitro-diphenyl-methan, $(C_6H_5)_2C(NO_2):N:N \cdot C_6H_5$, das von Bamberger, Schmidt und Levinstein³⁾ auf anderen Wegen bereits erhalten worden war; die dort beschriebenen Eigenschaften sind aber denen des Benzophenon-nitrophenyl-hydrazons so ähnlich, daß wir beide für identisch hielten, oder mit anderen Worten: da die Konstitution unseres Reaktionsproduktes als *p*-Nitro-phenylhydrazon hinlänglich sichergestellt war, mußten wir die Existenz der fraglichen Nitro-azoverbindung bezweifeln.

Die schon damals geäußerte Absicht, den Nachweis der Identität der beiden Verbindungen noch zu erbringen, wurde zur Pflicht, nachdem Hr. Prof. Bamberger privatim mir gegenüber den Wunsch geäußert, seine früheren Versuche zu wiederholen, da er selbst nicht mehr dazu in der Lage sei, und endgültig festzustellen, ob bei der Einwirkung von Benzoldiazotat auf Isonitro-methan-natrium, bzw. von Diazoniumsalz auf Diphenyl-nitro-methan anstatt des vermeintlichen Nitro-azokörpers wirklich das Nitro-phenylhydrazon entstehe, ein Vorgang, der um so auffallender sei, als er eine Kern-Nitrierung in stark alkalischer Lösung in sich schließen würde.

¹⁾ Busch und Kunder, B. 49, 317 [1916].

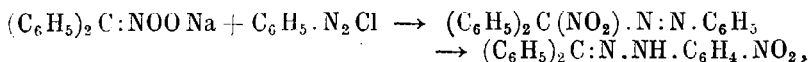
²⁾ Bamberger und Pemsel, B. 26, 57, 347 u. 359 [1893].

³⁾ B. 33, 2055 [1900].

Als wir nach den Angaben von Bamberger, Schmidt und Levinstein (l. c., S. 2054) alkalische Diazotat-Lösung und Isonitro-methan-natrium zusammenbrachten, mußten wir bald erfahren, daß die Bemerkung Bambergers, es handle sich hier um eine »recht launische Reaktion«, sehr zutreffend ist, immerhin gelang es schließlich, zum gewünschten Ziel zu kommen.

19.3 g Anilin wurden in 125 ccm Wasser und 60 ccm konz. Salzsäure diazotiert und die Lösung in eine gekühlte Lauge aus 58 g KOH in 580 ccm Wasser gegossen. Diese Flüssigkeit ließ man unter guter Kühlung in dünnem Strahl in die Lösung von 12.6 g Nitro-methan in 11.8 g Ätzkali und 250 g Wasser fließen. Unter starkem Aufschäumen der Flüssigkeit kam dabei eine braunrote, harzige Masse zur Abscheidung, aus der wir jedoch den Körper vom Schmp. 151—151.5°, das vermeintliche Phenylazo-nitro-diphenyl-methan, nicht isolieren konnten. Da wir auf anderem Wege zum Ziel gelangten, haben wir das Produkt bald verworfen. In das alkalische Filtrat wurde nun überschüssige Kohlensäure eingeleitet, wobei wieder ein rotes Harz ausfiel; nach dessen Entfernung wurde die Flüssigkeit unter guter Kühlung mit verd. Schwefelsäure angesäuert, alsdann mehrmals ausgeäthert und der ätherische Auszug mit konz. Natronlauge durchgeschüttelt, wobei wir in Übereinstimmung mit der Angabe der oben genannten Autoren eine reichliche Fällung von Diphenyl-nitro-methan-natrium erhielten. Auf dieses Natriumsalz ließen wir nun eine essigsäure, eiskalte Lösung der äquimolekularen Menge Phenyldiazoniumsalz einwirken, wobei ein hellgelbes, dickflüssiges Öl ausfiel, das bei längerem Aufbewahren sich mehr und mehr rot färbte. Wurde dieses Öl mit Alkohol in der Kälte behandelt, bzw. in Lösung gebracht, so kam es stets wieder ölig zur Abscheidung, kochte man dagegen die alkohol. Lösung — zweckmäßig unter Zusatz von etwas Tierkohle — kurz auf, so krystallisierten aus der nötigenfalls mit etwas Wasser und Äther versetzten Flüssigkeit die von den genannten Autoren beschriebenen, bronzeglänzenden, goldgelben Nadeln aus. Durch vorsichtiges — d. h. unter Vermeidung längeren Erhitzens — nochmaliges Umkrystallisieren wurden ziemlich hellgelbe Nadeln gewonnen, die bei 154°, also etwas höher schmolzen, als Bamberger und Mitarbeiter angeben. Sie erwiesen sich in Aussehen und ihrem ganzen Verhalten (Löslichkeit, Schmp. der Mischprobe, schön himbeerrote Lösung in alkohol. Kali) identisch mit Benzophenon-*p*-nitrophenylhydrazon.

Der fragliche Prozeß verläuft derart, daß aus Diazoniumsalz und Diphenyl-nitro-methan-natrium intermediär Phenylazo-diphenyl-nitro-methan entsteht, das sich in Benzophenon-nitrophenyl-hydrazon umlagert im Sinne der Formeln:



und zwar glauben wir, daß in dem ersten, öligen Reaktionsprodukt die Nitro-azoverbindung enthalten ist und deren Umlagerung beim Behandeln mit siedendem Alkohol erfolgt. Bei dieser Annahme entfällt auch die Schwierigkeit in der Erklärung der Tatsache, daß Bamberger und seine Mitarbeiter das Nitro-hydrazon aus Diazotat und Nitro-methan bekommen haben, also eine Kern-Nitrierung in stark alkalischer Lösung stattfindet; die Wanderung der Nitrogruppe setzte unseres Erachtens erst ein, als das zunächst ausfallende, ölige Reaktionsprodukt mittels siedenden Alkohols gereinigt wurde. Phenylazo-nitro-diphenyl-methan ist also einstweilen — wenigstens in reinem Zustande — nicht bekannt.

Schließlich haben wir bei dieser Gelegenheit noch einige Keto-hydrazone nitrosiert, um zu prüfen, welchen Einfluß Kernsubstitution im Phenylhydrazin-Rest sowohl auf den Verlauf der Nitrosamin-Bildung

wie auf den der Oxydation und Umlagerung zum Nitro-hydrizon ausübe. Schon bei der Umlagerung des Benzophenon-phenylhydrazons hatte sich ergeben, daß neben der als Hauptprodukt anfallenden *p*-Nitroverbindung das *o*-Nitro- und sogar das *o*, *p*-Dinitro-Derivat gebildet wird. Wir haben nun — allerdings erst in einigen wenigen Fällen — feststellen können, daß die Nitrosierung glatt verläuft, daß aber bei besetzter *p*-Stellung und vollends, wenn diese und eine *o*-Stellung substituiert sind, die Umlagerung der Nitrosamine in die Nitro-hydrizone erheblichem Widerstand begegnet.

Beschreibung der Versuche.

Benzophenon-*p*-tolylhydrazon.

9 g *p*-Tolyl-hydrazin und 13.4 g Benzophenon wurden in 50 ccm Alkohol unter Zusatz von 1 ccm Eisessig 2 Stdn. auf dem Wasserbade unter Rückfluß erhitzt. Da beim Erkalten das niedrig schmelzende Hydrazon leicht ölig anfällt, fügt man vorher einige ccm Äther hinzu, bei dessen Abdunsten nun eine gelbe oder rötlich-gelbe Krystallmasse zur Abscheidung kommt. Ausbeute 17 g. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol gewinnt man das Hydrazon in gelblichen Blättchen vom Schmp. 88°. Leicht löslich in Äther, Aceton und Benzol, erheblich schwerer in Alkohol und Eisessig, die erst in der Wärme größere Mengen aufnehmen. Aus der Lösung in Eisessig krystallisieren schöne, große Tafeln aus.

0.1079 g Subst.: 9.6 ccm N (15.5°, 720 mm).

$C_{20}H_{18}N_2$. Ber. N 9.79. Gef. N 9.97.

Nitrosamin, $(C_6H_5)_2C:N.N(NO).C_7H_7$: 5 g Benzophenon-*p*-tolylhydrazon wurden in ca. 40 ccm Eisessig gelöst und unter Kühlung mit Leitungswasser überschüssiges Natriumnitrit (2.5 g) in konz. wäßriger Lösung zuge tropft. Dabei fällt das Nitrosamin als gelber Krystallbrei aus; der Rest kann durch Wasser gefällt werden. Ausbeute fast quantitativ. Leicht löslich in Alkohol, Äther wie Benzol. Aus Benzol-Petroläther krystallisiert die Substanz in schön citronengelben Nadeln, die gegen 98° sich bräunen, über 100° unter Entwicklung nitroser Gase zu erweichen beginnen und bei 108° zu einem roten Öl geschmolzen sind; dieses oder ähnliches Verhalten beim Erhitzen ist charakteristisch für die Nitroso-hydrizone, die in übrigen sämtlich deutlich die Liebermannsche Reaktion gaben.

0.1043 g Subst.: 12.7 ccm N (17°, 720 mm).

$C_{20}H_{17}ON_3$. Ber. N 13.33. Gef. N 13.58.

Suspendiert man das Nitrosamin (5 g) in Äther (ca. 50 ccm) mit einigen Tropfen Eisessig und läßt bei Zimmertemperatur stehen, so geht die Substanz im Verlauf von mehreren Tagen in Lösung, die sich hierbei dunkelrot färbt, und beim Verdunsten des Solvens krystallisiert das Benzophenon-*o*-nitro-*p*-tolylhydrazon, $(C_6H_5)_2C:N.NH.C_7H_6.NO_2$, in roten Blättchen aus. Diese werden von Alkohol selbst bei Siedetemperatur ziemlich schwer aufgenommen, leicht von heißem Benzol und Aceton. Zum Umkrystallisieren löst man die Substanz in wenig Aceton und gibt etwa $\frac{1}{4}$ Vol Alkohol hinzu; beim Verdunsten des Acetons im geneigten Erlenmeyer-Kolben setzt sich dann die Nitroverbindung in hellroten, durchsichtigen Blättern ab, die bei 164° ohne Zersetzung schmelzen.

0.1288 g Subst.: 14.8 ccm N (17°, 721 mm).

$C_{20}H_{17}O_2N_3$. Ber. N 12.69. Gef. N 12.83.

Die Umwandlung des Nitrosamins in die Nitroverbindung vollzieht sich merklich schwerer als bei dem Nitroso-benzophenon-phenylhydrazon. Bei

einem größeren Versuch waren nach 6 Tagen noch ca. 40% unangegriffen, auch in Äther mit alkohol. Salzsäure war nach 3 Tagen noch ein erheblicher Teil des Nitrosamins unverändert, während Busch und Kunder (l. c., S. 336) unter dieser Bedingung beim Nitrosamin des entsprechenden Phenylhydrazons die Umlagerung schon nach Verlauf eines Tages beendet fanden.

Durch Reduktion mit Zinkstaub-Eisessig kann man aus der Nitroverbindung das Benzophenon-aminotolylhydrazon gewinnen. 2 g Nitrohydrazon wurden in 40 ccm heißem Eisessig gelöst, schnell abgekühlt, um die Ausscheidung in feiner Verteilung zu bekommen, und nun bei einer Temperatur von etwa 5° Zinkstaub in kleinen Portionen zugegeben; die Flüssigkeit färbt sich dabei vorübergehend braun und nimmt gegen Ende der Operation, nachdem die Nitroverbindung in Lösung gegangen, eine grünliche Färbung an. Nach Entfernung des Zinkstaubs kann man die entstandene, schwach basische Aminoverbindung durch reichlich Wasser ausfällen. Der hierbei anfallende, gelbliche, voluminöse Niederschlag wurde mit Äther aufgenommen, die Lösung konzentriert und etwas Alkohol zugegeben, wodurch meist nach kurzer Zeit eine kleine Menge dunkelrotes Harz abgeschieden wird, von dem man abgießt; bei weiterem Verdunsten des Äthers krystallisiert nun die Base in gelben Blättchen vom Schmp. 202° aus. Aus Benzol-Petroläther fielen citronengelbe Drusen an, die den gleichen Schmp. aufweisen. Leicht löslich in Äther und Benzol, schwerer in Alkohol.

0.1202 g Sbst.: 14.9 ccm N (12°, 720 mm).

$C_{20}H_{19}N_3$. Ber. N 13.95. Gef. N 14.07.

Benzophenon-*o*-tolylhydrazon

wurde analog der *p*-Tolylverbindung dargestellt. Das Hydrazon scheidet sich aus Alkohol in gelblichen, würfelähnlichen Krystallen ab. Schmp. 102°. Leicht löslich in Äther, Benzol und Aceton, schwerer in Alkohol und Eisessig.

0.119 g Sbst.: 10.3 ccm N (11°, 719 mm).

$C_{20}H_{18}N_2$. Ber. N 9.79. Gef. N 9.84.

Bei der Nitrosierung vorstehenden Hydrazons in Eisessig zeigte sich, daß das Reaktionsprodukt nicht einheitlicher Natur war, es fiel mehr oder weniger harzig an und aus seiner Lösung in Äther krystallisieren braungelbe Blättchen, die schon durch ihren hohen Schmelzpunkt und ihr Verhalten beim Erhitzen vermuten ließen, daß kein Nitrosamin vorliege, dieses vielmehr schon in die entsprechende Nitroverbindung umgelagert worden sei. Nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Äther wurden strohgelbe, prismatische Säulen vom Schmp. 176° erhalten, die keine Nitrosoreaktion gaben und in denen zweifellos das Benzophenon-*p*-nitro-*o*-tolylhydrazon vorliegt. Die Substanz wird von Äther, Aceton und Benzol in der Wärme leicht aufgenommen, von Alkohol auch beim Sieden ziemlich schwer.

0.1252 g Sbst.: 14.4 ccm N (10°, 717 mm).

$C_{20}H_{17}O_2N_3$. Ber. N 12.69. Gef. N 12.86.

Benzophenon-*asymm. m*-xylylhydrazon

entsteht in guter Ausbeute aus Benzophenon und *asymm. m*-Xylylhydrazin in siedendem, mit Eisessig angesäuertem Alkohol. Es läßt sich aus Alkohol umkrystallisieren und bildet dann schwach gelbe, seidenglänzende Nadeln vom Schmp. 84°. Sehr leicht löslich in Äther, Aceton und Benzol, auch leicht in siedendem Alkohol und Eisessig.

0.1045 g Subst.: 8.6 ccm N (14°, 727 mm).

$C_{21}H_{30}N_2$. Ber. N 9.33. Gef. N 9.36.

Nitrosamin, $(C_6H_5)_2C:N.N(NO).C_6H_9$. Wird das Hydrazon in Eisessig mit Nitrit behandelt, so fällt das Nitrosamin auf Zusatz von Wasser als mehr oder weniger rotgefärbte, zähflüssige Masse an, deren ätherische Lösung nach einiger Zeit zunächst ein farbiges Produkt in geringer Menge abschied, das Salzcharakter zeigte und sich durch sein Verhalten gegen alkalische β -Naphthol-Lösung — Farbstoffbildung — als Diazoniumsalz erwies; es dürfte einer partiellen Spaltung des Hydrazons seine Entstehung verdanken. Aus dem ätherischen Filtrat des Salzes krystallisierte beim Verdunsten des Solvens das Nitrosamin aus; dieses kann bei einiger Vorsicht — Kochen ist wegen der sonst beginnenden Gasentwicklung zu vermeiden — aus Benzol-Petroläther umkrystallisiert werden und bildet, so gereinigt, orangegelbe, glänzende Prismen vom Schmp. 104°. Leicht löslich in Benzol, schwieriger in Alkohol, schwer in Äther und Petroläther.

0.1037 g Subst.: 11.5 ccm N (10°, 726 mm).

$C_{21}H_{19}ON_3$. Ber. N 12.77. Gef. N 12.78.

Das vorliegende Nitrosamin lagert sich unter der Einwirkung von Essigsäure oder Salzsäure bei gewöhnl. Temperatur erheblicher schwerer um als die bisher beschriebenen analogen Derivate. Da die Substanz in Äther zu wenig löslich, wurden die Versuche in Benzol angestellt; diese Lösung färbte sich auf Zugabe von alkohol. Salzsäure bald dunkelrot, aber selbst nach 4 Tagen war ein erheblicher Teil des Nitrosamins noch unverändert; beim völligen Verdunsten der Lösung — nach etwa 6 Tagen — waren rote Krystalle, eingebettet in gleichfarbigem Öl, zurückgeblieben. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol-Äther ließen sich aus dem Reaktionsprodukt schön blutrote, glänzende Nadeln gewinnen, die bei 119–120° unter Aufschäumen schmolzen und die Liebermannsche Reaktion gaben. Wie die N-Bestimmung ergab, liegt das Nitrosamin des Benzophenon-nitroxylhydrazons, $(C_6H_5)_2C:N.N(NO).C_6H_2(CH_3)_2.4(NO_2)_6$ vor. Vermutlich kommt die Bildung dieser Verbindung dadurch zustande, daß salpetrige Säure, die einer partiellen Spaltung des Nitrosohydrazons entstammt, hier kern-nitrierend gewirkt hat; freilich ist auch denkbar, daß primär die Umlagerung des Nitrosamins und dann Nitrosierung erfolgt. Das Nitroso-nitro-hydrazon, das unter den obwaltenden Verhältnissen naturgemäß nur in sehr mangelhafter Ausbeute anfallen kann, wird von den gebräuchlichen Solvenzien mit Ausnahme von niedrig siedendem Petroläther leicht aufgenommen; seine rote Farbe weist auf die *o*-Stellung der Nitrogruppe hin.

0.1326 g Subst.: 17.1 ccm N (10°, 718 mm).

$C_{21}H_{18}O_3N_4$. Ber. N 14.97. Gef. N 14.7.