

## EUGEN MÜLLER und HERMANN HAISS

Über Diazoverbindungen, XVIII<sup>1)</sup>**Synthese aromatischer n- und iso-Diazotate  
über primäre Nitrosamine**

Aus dem Chemischen Institut der Universität Tübingen

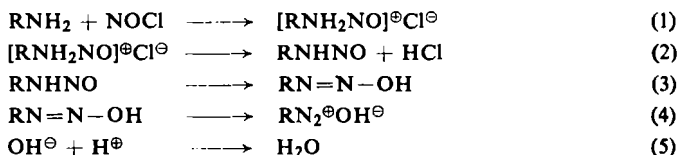
(Eingegangen am 11. August 1962)

Bei geeigneter Arbeitsweise erhält man durch Einwirkung von Nitrosylchlorid auf aromatische Amine die primären Nitrosamine. Durch Umsetzung mit Kaliumäthylat können diese in die entsprechenden Diazotate übergeführt werden, wobei je nach Charakter des Kernsubstituenten die n- oder iso-Verbindungen anfallen. Ihre Eigenschaften, der Einfluß der Versuchsbedingungen auf ihre Bildung, der Substituenteneinfluß im aromatischen Kern sowie einige Reaktionen werden besprochen. — Die instabilen primären aromatischen Nitrosamine selbst sind nur bei tiefen Temperaturen haltbar und werden bei  $-70^{\circ}$  UV-spektrographisch identifiziert.

Nach der Darstellung reinen Methyldiazotats<sup>2)</sup> über das Monomethylnitrosamin, lag der Gedanke nahe, analog auch die Synthese aromatischer Diazotate der Benzolreihe zu versuchen.

Die Methode, aromatische Amine in indifferenten Lösungsmitteln mit Nitrosylchlorid zu diazotieren, ist nicht neu. E. BAMBERGER<sup>3)</sup> erhielt durch Einleiten von gasförmigem Nitrosylchlorid in eine ätherische Anilidlösung ( $25^{\circ}$ ) ein Gemisch von *Benzoldiazoniumchlorid*, *Anilinhydrochlorid* und *Diazoaminobenzol* (ca. 30%). Durch Anwendung eines großen Anilinüberschusses oder durch Zugabe einer stärkeren organischen Base ließ sich der Reaktionsablauf weitgehend zugunsten der Triazenbildung beeinflussen<sup>4)</sup>.

Es ist naheliegend, auch diese im schwach polaren Medium ausgeführte Diazotierungsreaktion nach dem für wäßrige<sup>5)</sup> bzw. stark polare<sup>6)</sup> Medien aufgestellten



Reaktionsschema zu formulieren.

<sup>1)</sup> XVII. Mittell.: E. MÜLLER und H. HUBER-EMDEN, Liebigs Ann. Chem. **660**, 54 [1963].

<sup>2)</sup> E. MÜLLER, H. HAISS und W. RUNDEL, Chem. Ber. **93**, 1541 [1960].

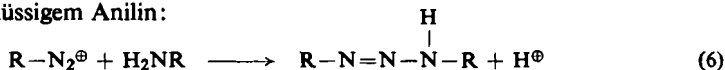
<sup>3)</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. **27**, 668 [1894].

<sup>4)</sup> SOLVAY PROCESS CO. (W. W. MOYER), Amer. Pat. 2133037, C. A. **33**, 642 [1939]; L. J. BECKHAM, W. A. FESSLER und M. A. KISE, Chem. Reviews **48**, 336 [1951].

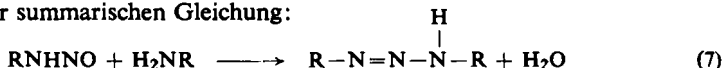
<sup>5)</sup> H. SCHMID und C. ESSLER, Mh. Chem. **91**, 484 [1960]; dort weitere Literatur; E. D. HUGHES, C. K. INGOLD und J. H. RIDD, J. chem. Soc. [London] **1958**, 58.

<sup>6)</sup> H. SCHMID und G. MUHR, Mh. Chem. **93**, 102 [1962]; Diazotierung in  $\text{CH}_3\text{OH} \cdot \text{HCl}$ .

Die beobachtete Bildung von Diazoniumsalzen läßt dies gerechtfertigt erscheinen. Diazoaminobenzol kann durch Reaktion des intermediär auftretenden Diazoniumions mit überschüssigem Anilin:

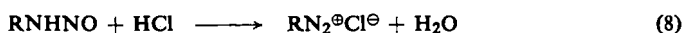


aber auch durch eine Art Aldolkondensation zwischen primärem Nitrosamin und Anilin<sup>7)</sup> nach der summarischen Gleichung:



entstehen.

Da (6) bzw. (7) eine Konkurrenzreaktion zur Bildung des Diazoniumsalzes entsprechend (8)



darstellt, muß Zugabe überschüssigen Amins die Ausbeute an Diazoaminobenzol steigern. Dies entspricht den beobachteten Ergebnissen.

Nimmt man für die Reaktionsgeschwindigkeit der Schritte (3) bis (5) und (6) bzw. (7) eine gewisse Temperaturabhängigkeit an, so sollte sich in Analogie zum Monomethylnitrosamin auch das primäre aromatische Nitrosamin bei tiefen Temperaturen sowohl durch seine UV-Absorption als auch durch Fällung, in Form eines entsprechenden Diazotates, nachweisen lassen.

Dies ist tatsächlich der Fall. Die gemessenen UV-Spektren beweisen, daß bei tiefen Temperaturen ( $-60$  bis  $-78^{\circ}$ ) ein großer Teil des primären Nitrosamins unverändert vorliegt<sup>8)</sup>.

Systematische Reihenversuche lassen neben der erwarteten Temperaturabhängigkeit auch einen Einfluß des Amingehaltes und der Polarität des Lösungsmittels auf die Stabilität der primären aromatischen Nitrosamine erkennen.

#### I. ISOLIERUNG UND EIGENSCHAFTEN DER AROMATISCHEN DIAZOTATE

Die Darstellung aromatischer Diazotate über die entsprechenden primären Nitrosamine wurde bisher nur in der Reihe der Heterocyclen verwirklicht. J. GOERDELER und K. DESELAERS<sup>9)</sup> erhielten durch Einwirkung von Kalilauge auf die in Substanz isolierbaren primären Nitrosamine substituierter Thiodiazole wäßrige Lösungen der iso-Diazotate und durch Einleiten von trockenem Ammoniakgas in absolut ätherische Lösungen die entsprechenden Ammonium-iso-diazotate. Das Auftreten der Isoverbindungen wurde auf die Wirkung der Heteroatome zurückgeführt. Diese üben auf das Kerngerüst eine ähnliche positivierende Wirkung aus wie stark elektronenziehende Substituenten ( $-\text{NO}_2$ ,  $-\text{COR}$ ) auf den Phenylkern.

<sup>7)</sup> Siehe Diskussion in Abschnitt IV.

<sup>8)</sup> Eine Andeutung für den teilweisen Übergang des primären Nitrosamins in die umstrittene Diazohydroxydstufe konnte nicht gefunden werden. Zur Frage der Existenz der Diazohydroxyde in wäßrigen Medien siehe H. ZOLLINGER, Chemie der Azofarbstoffe, S. 56, Birkhäuser Verlag, Basel 1958.

<sup>9)</sup> Chem. Ber. 91, 1025 [1958].

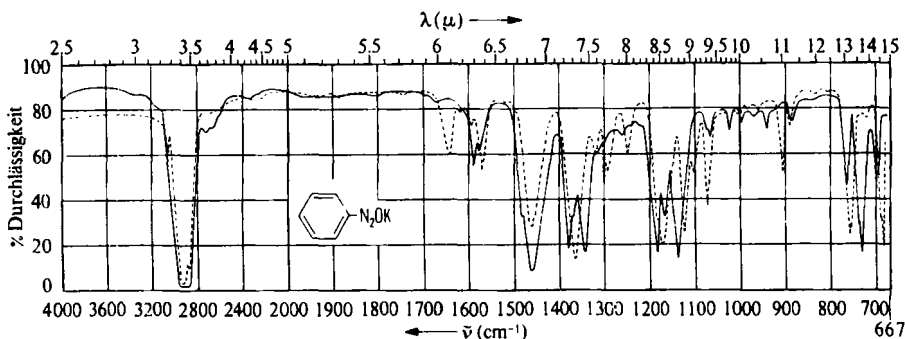
Während jedoch in der heterocyclischen Reihe der starke induktive Effekt der Heteroatome gleichzeitig die Beständigkeit der primären Nitrosamine so erhöht, daß ihre Isolierung in Substanz möglich ist, sind nach unseren Versuchen die Phenyl-nitrosamine nur in Lösung bei  $-78^\circ$  längere Zeit existent.

Versetzt man solche Lösungen — erhalten durch Vereinigung ätherischer Amin- und Nitrosylchloridlösungen — nach Abtrennung der als Nebenprodukte anfallenden Diazoniumsalze und Aminhydrochloride mit ätherischem Kaliumäthylat, so fallen augenblicklich die voluminösen Kaliumdiazotate aus.

Nach dieser Methode können aus *p*-Chlor-anilin, *p*-Toluidin und *p*-Anisidin (Gruppe 1) die *n*-Diazotate, aus *p*-Nitrilanilin, *p*-Amino-acetophenon und *p*-Aminobenzophenon (Gruppe 2) dagegen die *iso*-Diazotate erhalten werden.

Die Zuordnung und gleichzeitige Gehaltsbestimmung der erhaltenen Produkte erfolgte durch Umsetzung mit wäßrig-alkalischer  $\beta$ -Naphtholatlösung, wobei die *n*-Diazotate augenblicklich den entsprechenden roten Azofarbstoff liefern, während die Kupplungsgeschwindigkeit der *iso*-Diazotate stark vom pH der  $\beta$ -Naphtholatlösung abhängig ist.

Zur weiteren Sicherung der Konstitution haben wir die IR-Absorption unserer Präparate mit der von entsprechenden, nach herkömmlicher Methode<sup>10)</sup> über die Diazoniumsalze dargestellten Diazotaten verglichen. Die jeweils erhaltenen Spektrenpaare waren im Falle der *iso*-Diazotate (Gruppe 2) sowie des *p*-Chlor- und *p*-Methoxybenzol-*n*-diazotates identisch, während die nach verschiedenen Methoden gewonnenen Benzol- und *p*-Toluol-*n*-diazotate starke Abweichungen bezüglich der Bandenlage aufwiesen. In weiteren Versuchen waren jedoch — ausgehend vom Phenylnitrosamin — durch Variation des Kaliumäthylatüberschusses ebenfalls beide IR-spektrographisch unterschiedlichen Formen des Benzol-*n*-diazotates analytisch rein erhältlich<sup>11)</sup> (s. Abbild. 1 und Tab. 3, S. 582).



Abbild. 1. Nadelförmige Modifikation A (—) und blättchenförmige Modifikation B (---) des Kalium-benzol-*n*-diazotats, IR-Spektren in Nujol

<sup>10)</sup> Darstellung der *n*-Diazotate durch Einrühren einer konz. Diazoniumsalzlösung in 60-proz. Kalilauge bei  $0^\circ$  (s. Versuchsteil). Darstellung der *iso*-Diazotate durch Vereinigung von Diazoniumsalzlösungen und halbkonz. Kalilauge bei  $50-100^\circ$ .

<sup>11)</sup> Nitrosamin : Kaliumäthylat = 1:1  $\rightarrow$  Modifikation A; Nitrosamin : Kaliumäthylat = 1:3  $\rightarrow$  Modifikation B.

Die analoge Isolierung zweier *p*-Toluol-*n*-diazotate gelang nicht, da ein größerer Kaliumäthylatüberschuß zu Zersetzungserscheinungen der ätherischen Nitrosaminlösung führt. Hier konnte das reine blättchenförmige Diazotat B nur über die Umfällung der Form A aus Äthanol/Äther gewonnen werden<sup>12)</sup> (Tab. 3, S. 582).

Das vollkommen identische chemische Verhalten der Substanzen A und B, die Ähnlichkeit der jeweiligen IR-Absorptionskurven sowie die Möglichkeit der reversiblen Umwandlung (s. Versuchsteil) durch entsprechende Wahl der Fällungsbedingungen sprechen für das Vorliegen verschiedener kristalliner Modifikationen.

Insgesamt zeigen die beschriebenen qualitativen Versuchsergebnisse, daß sämtliche aus der Umsetzung primärer Phenylnitrosamine resultierenden Diazotate mit den bisher bekannten Produkten identisch sind. In Übereinstimmung mit allen bisherigen Erfahrungen können auch nach diesem Verfahren, trotz der schonenden Bedingungen, von stark elektronenanziehend substituierten Aminen nur die iso-Diazotate isoliert werden.

Die erzielten Gesamtausbeuten an Diazotaten liegen in der Gruppe 2 zwischen 50 und 65 % (bez. auf das eingesetzte Nitrosylchlorid), während sie bei den *n*-Diazotaten (Gruppe 1) vom *p*-Chlorbenzol- (ca. 60 %) über das Benzol-*n*-diazotat (ca. 45 %) zum methylierten und methoxylierten Produkt (jeweils ca. 10 %) stark abfallen.

Da diese Zahlen nun aber nicht unbedingt mit dem jeweiligen Nitrosamingehalt der ätherischen Reaktionslösungen gleichzusetzen sind, eine Kenntnis dieser Nitrosaminkonzentration in Abhängigkeit vom Substituenten jedoch wertvolle Aufschlüsse über den Reaktionsmechanismus geben kann, wurden zum Vergleich die kalten ätherischen Lösungen mit 20-proz. Kalilauge extrahiert und die wäßrig-alkalische Phase nach entsprechender Verdünnung bzw. Pufferung (s. Versuchsteil) mit  $\beta$ -Naphtholatlösung gekuppelt. Ein Vergleich der Farbstoffwerte (s. Tab. 2, S. 575) zeigte, daß nur die Nitrosamine der Gruppe 2 sowie die des Anilins und *p*-Chlor-anilins durch ätherisches Kaliumäthylat quantitativ gefällt werden, während bei der Umsetzung des *p*-Methoxy- und *p*-Tolylnitrosamins Verluste von 10 bis 12 % auftreten. Gleichzeitig sinkt der Reinheitsgrad der Diazotate von ca. 98 % auf ca. 70 bis 75 % ab. Eine Erklärung für diese Beobachtung muß in der geringen Acidität der betreffenden Nitrosamine gesucht werden, die eine quantitative Überführung in das Salz erst mit starkem wäßr. Alkali ermöglicht (s. Substituenteneffekt, Abschnitt III).

## II. EINFLUSS DER VERSUCHSBEDINGUNGEN

Wie ein Vergleich der eingangs erwähnten BAMBERGERSchen Versuche mit unseren Ergebnissen zeigt, bestimmen das Verhältnis Anilin zu Nitrosylchlorid und die Reaktionstemperatur weitgehend die Zusammensetzung des anfallenden Reaktionsgemisches. Systematische Veränderungen dieser Parameter unter zusätzlicher Variation des Lösungsmittels sollten deshalb weiteren Einblick in den Ablauf der Reaktion gewähren. Der beabsichtigte quantitative Vergleich sämtlicher anfallenden Produkte erfordert über die anfangs allein bestimmte Ausbeute an primärem Nitrosamin hinaus die zusätzliche Bestimmung des Diazoniumchlorid- und Diazoaminobenzol-Anteils.

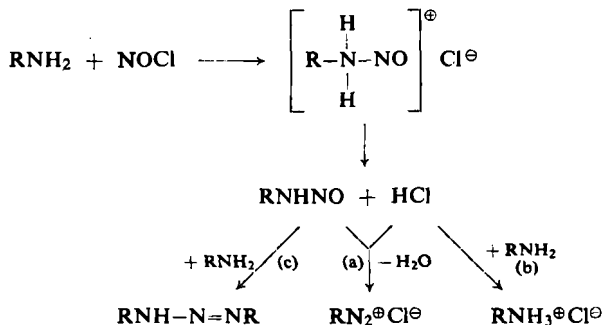
<sup>12)</sup> Von *p*-Chlorbenzol-*n*-diazotat und *p*-Methoxybenzol-*n*-diazotat war bisher nur eine kristalline Modifikation isolierbar.

Tab. 1. Zusammensetzung der Reaktionsmischung unter Variation der Parameter Temperatur, Verhältnis Anilin:Nitrosylchlorid und Lösungsmittel

Lösungs- mittel	Verhältnis NOCl : Amin	Temp. °C	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> N <sub>2</sub> <sup>⊕</sup> (%)	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> N <sub>2</sub> O <sup>⊖</sup> (%)	Triazen (%)	Neben- produkte
Äther	1 : 4	-78	34-35	55	8	
Äther	1 : 3	-78	40	53	4	
Äther	1 : 2	-78	48	47	3	braune Harze
Äther	1 : 1.6	-78	56	31	—	braune Harze
Äther	1 : 1	-78	78.5	7	—	braune Harze
Äther	1 : 2	-25	57	—	38	—
Äther	1 : 1	-25	82	—	9	braune Harze
Petroläther	1 : 2	-78	78	—	15	braune Harze

Die in Tab. 1 zusammengefaßten, unter systematischer Variation der Versuchsbedingungen erhaltenen prozentualen Ausbeuten an primärem Nitrosamin, Diazoniumsalz und Triazen<sup>13)</sup> beweisen, daß ein Aminüberschuß die Bildung von Diazoniumsalz zurückdrängt. Steigende Reaktionstemperatur sowie die Verwendung eines unpolaren Lösungsmittels zeigen entgegengesetzte Wirkung und beschleunigen noch zusätzlich den Übergang des primären Nitrosamins in Triazen und Diazoharze. Ein stark verminderter Amingehalt führt in jedem Falle zu verstärkter Harzbildung.

Eine eindeutige Begründung für die Konservierung der Nitrosaminstufe durch ein schwach polares Lösungsmittel wie Diäthyläther ist nicht ohne weiteres zu finden. Eventuell kann die Ausbildung einer Solvathülle, die Folgereaktionen des eingeschlossenen Nitrosamins erschwert, dafür verantwortlich gemacht werden. Der Einfluß des Amingehaltes auf das Ausmaß der Diazoniumsalzbildung wird dagegen verständlich, wenn man sich vor Augen hält, daß die Protonierung des primären Nitrosamins, als Einleitung der Diazoniumsalzbildung (s. Schema, Weg a) und die Protonierung des Amins (Weg b) als Konkurrenzreaktionen zu betrachten sind.



Ein Überangebot an Base begünstigt somit Reaktionsschritt (b) und (c) zuungunsten der Diazoniumsalzbildung (a).

Eine mit zunehmender Temperatur erleichterte Spaltung der Ammoniumsalze in Amin und freie Säure (rückläufige Reaktion b) würde dann auch die bevorzugte Bildung von Diazoniumsalz bei höheren Reaktionstemperaturen erklären. Für eine

<sup>13)</sup> Jeweils auf das eingesetzte Nitrosylchlorid bezogen.

derartige Möglichkeit spricht auch die allmähliche Zunahme des Diazoniumanteils in Reaktionsmischungen beim Aufbewahren (selbst bei  $-78^\circ$ ).

### III. SUBSTITUENTENEINFLUSS AUF DAS VERHÄLTNIS DER REAKTIONSPRODUKTE

Wie bereits erwähnt, übt die Einführung verschiedener Kernsubstituenten nicht nur auf die Art des entstehenden Diazotates (n-Diazotat mit  $R = H, Cl, CH_3, OCH_3$ , iso-Diazotat mit  $R = NO_2, COR$ ), sondern auch auf die Gesamtausbeuten an Nitrosamin bzw. Diazotat einen starken Einfluß aus. In Tab. 2 sind die bei der Nitrosierung verschieden substituierter Aniline anfallenden prozentualen Anteile an Nitrosamin, Diazoniumsalz und Triazen zusammengestellt. Gleichzeitig wurde bei diesen Versuchen das Verhältnis Amin : Nitrosylchlorid variiert.

Tab. 2. Zusammensetzung der Reaktionsprodukte in Abhängigkeit vom Substituenten und vom Verhältnis Amin : Nitrosylchlorid

Substituent	Diazoniumsalz (%)		Nitrosamin (%)		Triazen (%)		Basizitäts- konstante $K_B$ ( $H_2O/25^\circ$ )
	NOCl : Amin =		NOCl : Amin =		NOCl : Amin =		
	1 : 2	1 : 4	1 : 2	1 : 4	1 : 2	1 : 4	
OCH <sub>3</sub>	63	26	18	30	8	33	$1.96 \cdot 10^{-9}$
CH <sub>3</sub>	71	44	22	39	3	13	$1.18 \cdot 10^{-9}$
H	47	31	47	55	3	8	$3.8 \cdot 10^{-10}$
Cl	36	15	63	70	1	9	$5.8 \cdot 10^{-11}$
NO <sub>2</sub>	17	13	67	72	—	2	$1.3 \cdot 10^{-13}$

Die Zahlen belegen klar, daß ein zunehmender Amingehalt in jedem Falle die Bildung von Diazoniumsalz zurückdrängt. Nimmt man aber gleichzeitig an, daß bei konstantem Amingehalt auch die unterschiedliche Basizität der Amine (s.  $K_B$ -Werte Tab. 2) einen Einfluß auf die Zusammensetzung der Reaktionsmischung hat, so müßte sich dieser mit zunehmender Positivierung des Aminostickstoffs ( $\cong$  abnehmender Basizität vom *p*-Anisidin zum *p*-Nitrilanilin) an einer vermehrten Diazoniumsalzbildung erkennen lassen. Tatsächlich zeigen die experimentellen Werte jedoch nahezu das gegenteilige Bild, d. h. die unterschiedliche Protonenaffinität der Amine kann nicht oder zumindest, wie wir noch sehen werden, nicht primär zur Deutung der obigen Ergebnisse herangezogen werden. Eine plausible Erklärung kann in der Beeinflussung der Stabilitätseigenschaften primärer aromatischer Nitrosamine und der entsprechenden Diazoniumsalze durch den jeweiligen Substituenten gefunden werden.

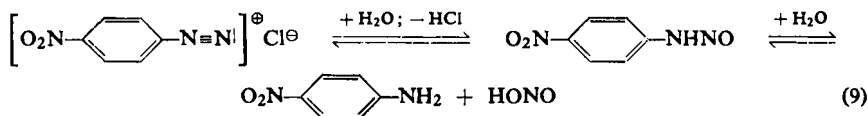
Wie die Versuche von J. GOERDELER und K. DESELAERS<sup>9)</sup> beweisen, stabilisieren Ringatome mit großer Elektronenaffinität die entsprechenden primären heterocyclischen Nitrosamine. In gleicher Weise dürften dies hier positivierende Kernsubstituenten, wie z. B. die Nitrogruppe, bewirken. Ihr starker elektromerer Effekt verursacht eine relative Elektronenverarmung in der Nitrosogruppe und erschwert dadurch die Protonanlagerung und nachfolgende Wasserabspaltung zum Diazoniumsalz.

Die verminderte Stabilität entsprechend substituierter Diazoniumsalze zeigt sich deutlich am Beispiel der Nitrobenzoldiazoniumsalze<sup>14)</sup> und der diazotierten Amino-thiodiazole<sup>15)</sup>, die, ohne Säureüberschuß gelöst, wieder teilweise im Sinne einer Um-

<sup>14)</sup> H. H. HODGSON und W. H. H. NORRIS, J. chem. Soc. [London] 1949, 87; E. MÜLLER und H. HAISS, Chem. Ber. 95, 1255 [1962].

<sup>15)</sup> J. GOERDELER und K. DESELAERS, Chem. Ber. 91, 1030 [1958].

kehr der Diazotierungsreaktion über die Nitrosaminstufe in das Amin übergehen können.



Sowohl die theoretisch erklärbare erschwerte Diazoniumsalzbildung als auch die experimentell verfolgbare „Labilität“ der entsprechenden Diazoniumsalze erklären die weitgehende Erhaltung entsprechend substituierter primärer aromatischer Nitrosamine.

Der stabilisierende Einfluß des Substituenten fällt in der obigen Reihe vom *p*-Nitro- zum unsubstituierten primären Phenylnitrosamin und wird dann durch den entgegengesetzt wirkenden, kernnegativierenden Effekt der Methylgruppe abgelöst, der ein sprunghaftes Ansteigen der Diazoniumchloridbildung zur Folge hat. Überraschend ist allerdings das erneute Absinken des Diazoniumchloridanteils nach Einführung einer Methoxygruppe. Hier macht sich offensichtlich der bisher nicht berücksichtigte und, wie erwähnt, zum oben beschriebenen Stabilisierungseffekt sich entgegengesetzt auswirkende Basizitätsanstieg der Amine bemerkbar. Besonders bei weiterer Erhöhung des Aminüberschusses (Amin : Nitrosylchlorid = 4:1) spielt die protonenbindende Ammoniumsalzbildung eine entscheidende Rolle, indem sie, wie man am Beispiel des Anilins sieht, die Bildung der Diazoniumsalze erschwert. Die in Tab. 2 nach Variation des Amingehaltes auftretenden Differenzen in der Diazoniumchloridausbeute wachsen demzufolge mit zunehmender Basizität der Amine. Gleichzeitig führt allerdings die Instabilität der sozusagen „wider Willen“ entstandenen primären Nitrosamine, besonders im Falle der *p*-Methoxyverbindung, zu verstärkter Triazenbildung und Verharzung.

#### IV. EINIGE REAKTIONEN DER PRIMÄREN AROMATISCHEN NITROSAMINE

Über die Existenz primärer aromatischer Nitrosamine ist schon viel diskutiert worden. Der exakte chemische Nachweis durch Analyse und entsprechende Reaktionen sowie die UV-spektrographische Identifizierung war bisher nur in der Reihe der Heterocyklen gelungen<sup>9)</sup>. Über primäre Nitrosamine der Phenylreihe findet man dagegen in der Literatur sehr widersprechende Angaben. A. HANTZSCH und W. POHL<sup>16)</sup> berichten z. B. über die Darstellung einer Reihe ein- und mehrfach substituierter Phenylnitrosamine (*R* = Br, NO<sub>2</sub>, COR). Diese aus wäßrigen Lösungen der entsprechenden iso-Diazotate durch gasförmiges CO<sub>2</sub> ausgefällten gelben Produkte wurden jedoch von anderen Autoren<sup>17)</sup> teils als verunreinigte Chinondiazide, teils als Diazoanhydride identifiziert.

Das Verhalten unserer Reaktionslösungen, so vor allem das Verharzen der primären Nitrosamine nach Reduzierung des Amingehaltes ließ eindeutig auf ihre große Instabilität schließen.

<sup>16)</sup> Ber. dtsh. chem. Ges. **35**, 2964 [1902].

<sup>17)</sup> K. J. P. ORTON, J. chem. Soc. [London] **83**, 796 [1903]; **87**, 99 [1905]; J. W. GRATSCHEW, G. G. GUSSEW und D. S. SAWELSKI, J. allg. Chem. (russ.) **27**, 2820 [1957]; C. A. **52**, 8068<sup>a</sup> [1958].

An chemischen Umsetzungen, die eventuell Aufschluß über das reaktive Verhalten der primären Arylnitrosamine geben konnten, wurden von uns, neben der Ausfällung mit Kaliumäthylat (10) und der Triazenbildung (11) die Umsetzungen mit Phenylhydrazin (12) und Phenylhydroxylamin (13) untersucht. Dazu kommt noch als Sonderfall die Reaktion zweier *p*-Chlor-phenylnitrosaminmoleküle unter Bildung des *p,p'*-Dichlor-diazoanhydrids (14).

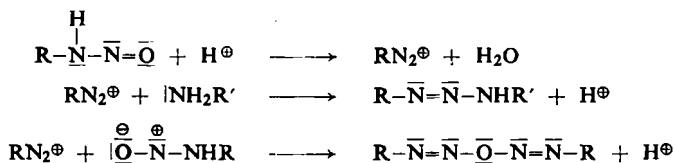


Reaktion (11), die bei  $-78^\circ$  nur zu einem geringen Prozentsatz abläuft, läßt sich durch Anwendung eines großen Aminüberschusses nach mehrtägigem Aufbewahren der filtrierten Reaktionslösungen bei  $-60^\circ$  in der Mehrzahl der Fälle<sup>18)</sup> quantitativ gestalten. So konnten Phenyl-, *p*-Tolyl- und *p*-Methoxyphenylnitrosamin zu jeweils 85–90% in das entsprechende Triazen übergeführt werden. Schrittweise Verringerung des Gehaltes an freiem Amin bewirkt ein Absinken der Triazenausbeute und zunehmende Verharzung der Nitrosamine.

Eine entsprechende Versuchsreihe führt im Falle des *p*-Chlor-phenylnitrosamins zu einem überraschenden Ergebnis. Während hier mit überschüssigem Amin quantitativ das Triazen entsteht, fällt nach Verminderung des Amingehaltes das nach Reaktion (14) entstehende, in kaltem Äther praktisch unlösliche Diazoanhydrid aus. Insgesamt können wiederum 98% des vorliegenden primären Nitrosamins in die Folgeprodukte Triazen und Diazoanhydrid übergeführt werden. Da das *p,p'*-Dichlor-diazoanhydrid hinsichtlich seiner Stabilität eine Sonderstellung in dieser Substanzklasse einnimmt<sup>19)</sup>, kann man wohl das Auftreten harziger Zersetzungsprodukte in aufgetauten ätherischen Reaktionslösungen allgemein über die intermediäre Bildung von Diazoanhydriden und deren nachfolgende Verharzung erklären.

Die Umsetzung kalter ätherischer *p*-Chlor-phenylnitrosaminlösungen mit *p*-Chlor-phenylhydrazin (12) bzw. *p*-Chlor-phenylhydroxylamin (13) führt ebenfalls nach mehrtägigem Stehenlassen bei  $-60^\circ$  zur Bildung von 1.3-Bis-[*p*-chlor-phenyl]-tetrazen (ca. 65%) bzw. 1.3-Bis-[*p*-chlor-phenyl]-3-hydroxy-triazen (25%).

Die Bildung der Produkte nach (11) bis (14) läßt sich durch eine protonkatalysierte Wasserabspaltung aus dem primären Nitrosamin erklären, die unter Bildung des



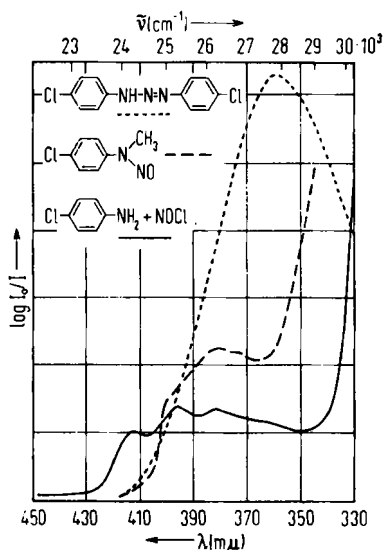
<sup>18)</sup> Bei stark negativ substituierten Verbindungen wie *p*-Nitro-phenylnitrosamin wurden nur 12–25% Triazen erhalten.

<sup>19)</sup> TH. KAUFMANN, H. O. FRIESTAD und H. HENKLER, Liebigs Ann. Chem. **634**, 64 [1960].

Diazoniumions und dessen Angriff am nucleophilen Stickstoff der Reaktionspartner bzw. am (elektronegativeren) Sauerstoff<sup>20)</sup> einer zweiten Molekel Nitrosamin verläuft.

#### V. UV-SPEKTROGRAPHISCHER NACHWEIS DER PRIMÄREN AROMATISCHEN NITROSAMINE

Unsere Versuchsergebnisse machten es wahrscheinlich, daß die primären aromatischen Nitrosamine in ihrer Stabilität dem von uns bereits UV-spektrographisch nachgewiesenen Monomethylnitrosamin gleichen<sup>21)</sup>. Aus diesem Grunde nahmen wir UV-Absorptionsmessungen unter entsprechenden Bedingungen vor, d. h. bei  $-78^\circ$  unter Verwendung einer Durchflußküvette. Zum Vergleich dienten wiederum die UV-Spektren der entsprechenden *N*-Methyl-*N*-phenyl-nitrosamine<sup>21)</sup> (Abbild. 2, Tab. 4, S. 583).



Abbild. 2.

UV-Spektren von Methyl-*[p*-chlor-phenyl]-nitrosamin ( $c = 2 \cdot 10^{-3}$  Mol/l), *p,p'*-Dichlor-diazoaminobenzol ( $c = 4 \cdot 10^{-5}$  Mol/l) und *p*-Chlor-phenylnitrosamin ( $c = 1.5 \cdot 10^{-3}$  Mol/l, jeweils bez. auf das eingesetzte Nitrosylchlorid)

Das UV-Spektrum der tiefgekühlten *p*-Chlor-phenylnitrosaminlösung (Abbild. 2) zeigt im nahen UV, in weitgehender Analogie zum Absorptionsspektrum des *N*-Methyl-*N*-*[p*-chlor-phenyl]-nitrosamins ( $\lambda_{\max}$  380.5 mμ,  $\epsilon = 225$ ) eine breite Bande, die sich von der des sekundären Nitrosamins nur durch eine ausgeprägtere Feinstruktur ( $\lambda_{\max}$  411, 396 und 381.5 mμ,  $\epsilon = 170 - 225$ ) und eine schwache bathochrome Verschiebung unterscheidet.

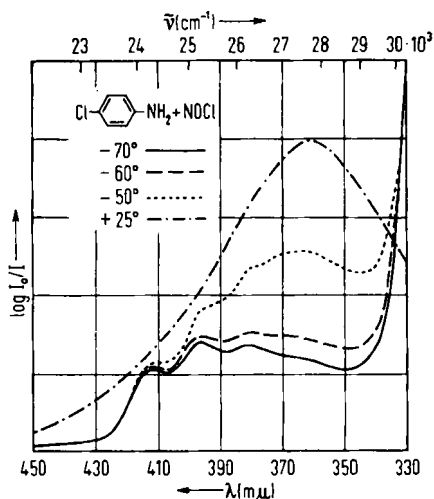
<sup>20)</sup> Ein Angriff am Aminstickstoff des Nitrosamins würde zur Bildung des entsprechenden Nitrosotriazens führen, das jedoch in keinem Falle nachweisbar war.

<sup>21)</sup> Hierbei mußte jedoch auf eine günstige Konzentration der ätherischen Lösung geachtet werden, da die sekundären Nitrosamine in dem uns interessierenden nahen UV-Bereich (330–430 mμ) eine relativ schwache Vorbande aufweisen, deren Maxima bei einer Konzentration  $> 6 \cdot 10^{-3}$  Mol/l im Anstieg zur weit intensiveren Hauptbande im kurzwelligen Bereich (270–290 mμ) verschwinden. Die UV-spektrographische Untersuchung des kurzwelligen Bereiches lieferte bezüglich der Hauptbande des primären aromatischen Nitrosamins keine eindeutigen Ergebnisse. Näheres darüber s. Dissertat. H. Haiss, Univ. Tübingen 1960.

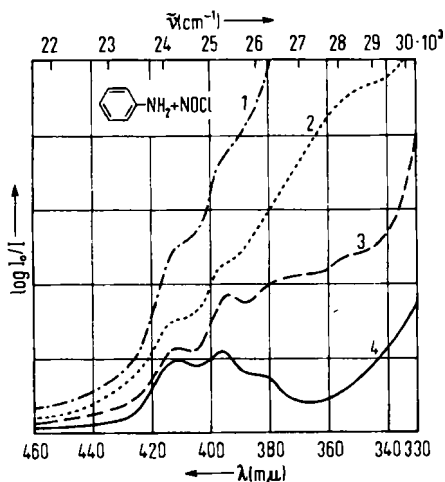
Diese Bande weist in ihrem Charakter somit eine gewisse Ähnlichkeit mit der feinstrukturierten langwelligen Absorptionsbande des Monomethylnitrosamins ( $\lambda_{\max}$  371, 359.5, 349 m $\mu$ ) auf. Der Versuch, die Absorptionsspektren weiterer einfach substituierter Nitrosamine ( $R = H, CH_3, OCH_3$ ) aufzunehmen, scheiterte zunächst an dem relativ hohen Triazengehalt dieser Lösungen (4–8%). Die große Intensität der Triazenbanden sowie ihre ungünstige Lage ( $\lambda_{\max}$  350–360 m $\mu$ ,  $\epsilon = 20000$ –25000) bewirken, daß bereits ein Triazengehalt von 5% der Nitrosaminkonzentration genügt, um die Bande des Nitrosamins vollkommen zu überdecken.

Abbild. 3.

UV-Spektrum einer auftauenden *p*-Chlor-phenylnitrosaminlösung. Konz. der ätherischen Lösung von  $-50$  bis  $-70^\circ$ :  $1.5 \cdot 10^{-3}$  Mol/l, bei  $+25^\circ$ :  $10^{-4}$  Mol/l, jeweils bez. auf das eingesetzte Nitrosylchlorid



Beim *p*-Chlor-phenylnitrosamin (Triazengehalt bei  $-78^\circ$  ca. 0.5%) läßt sich die mit steigender Temperatur zunehmende Triazenbildung an Hand einer Kurvenschar (Abbild. 3) UV-spektrographisch verfolgen, während sich die Anwesenheit des Nitros-



Abbild. 4.

UV-Spektrum der Phenylnitrosamin enthaltenden Reaktionslösung (1). Kompensation des Triazengehaltes mit aufgetauter Reaktionslösung (2), (3) und (4).  $c = 2 \cdot 10^{-3}$  Mol/l, bez. auf eingesetztes Nitrosylchlorid

amins bereits bei  $-50^{\circ}$  nur noch an den leichten Schultern der Triazenabsorptionskurve erkennen läßt.

Wird der Triazengehalt der teilweise aufgetauten Substanzlösung durch Zugabe verdünnter ätherischer Triazenlösung in die Vergleichsküvette schrittweise kompensiert (s. Versuchsteil), so erhält man eine analoge Kurvenschar in umgekehrter Reihenfolge. Auf diese Weise war schließlich durch empirische Kompensation mit aufgetauter Reaktionslösung auch die UV-Absorptionskurve des Phenylnitrosamins erhältlich (Abbild. 4,  $\lambda_{\max}$  412, 395, 380.5 m $\mu$ ).

Die hier wiedergegebenen Beobachtungen zeigen, daß die primären aromatischen Nitrosamine der Phenylreihe bei tiefen Temperaturen über Tage hinweg existent und nachweisbar sind. Für eine dem Nitrosamin tautomere Diazohydroxydform haben sich keine experimentellen Anhaltspunkte ergeben. Ferner machen es unsere Befunde, in Übereinstimmung mit den Ergebnissen anderer Autoren, äußerst unwahrscheinlich, daß es sich bei den von A. HANTZSCH als Nitrosamine angesprochenen Produkten wirklich um solche gehandelt hat.

Der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT und dem FONDS DER CHEMIE sowie der GESELLSCHAFT DER FREUNDE DER UNIVERSITÄT TÜBINGEN danken wir herzlich für die Unterstützung unserer Arbeit.

Im ersten Teil der Arbeit erfreuten wir uns auch dankenswerterweise der Hilfe der RESEARCH CORPORATION, New York.

Ferner danken wir auch den Direktionen der BADISCHEN ANILIN- & SODA-FABRIK AG, Ludwigshafen/Rhein, und der FARBENFABRIKEN BAYER AG, Leverkusen, für die Unterstützung mit Chemikalien.

## BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Sämtliche Reaktionen, die Feuchtigkeitsausschluß erfordern, wurden unter Reinstickstoff durchgeführt. Die IR-Spektren wurden mit einem Perkin-Elmer-Infrarotspektrographen, Modell 21, die UV-Spektren mit dem Spektrophotometer DK2 der Firma Beckman Instruments aufgenommen.

### I. Darstellung und Identifizierung der Diazotate

a) *Synthese und Isolierung*: In eine kalte Lösung von 40–80 mMol *Amin* ( $-78^{\circ}$ ; Verhältnis *Amin* : NOCl s. Tab. 1 und 2) in 200 ccm absol. Äther läßt man im Laufe weniger Min. unter heftigem Rühren eine ebenfalls vorgekühlte Lösung von 20 mMol *Nitrosylchlorid* in 50 ccm absol. Äther eintropfen, filtriert von Diazoniumchlorid und Aminhydrochlorid in der Kälte ab und versetzt das hellgelbe äther. Filtrat mit einer Lösung von 10–15 mMol *Kalium*<sup>22)</sup> und 20 bis 30 mMol *Alkohol* in 50 ccm absol. Äther.

Das sofort in voluminösen Flocken anfallende Diazotat wird nach dem Auftauen der Reaktionsmischung auf einer Fritte gesammelt, mit absol. Äther gewaschen und i. Vak. getrocknet. Die Ausb. an reinem *n*- bzw. *iso*-Diazotat wird durch den angewendeten Aminüberschuß und den jeweiligen Kernsubstituenten des Amins bestimmt (s. Tab. 1 und 2).

Nach obiger Vorschrift erhält man unter Anwendung von Anilin und *p*-Methyl-anilin jeweils die Diazotatmodifikation A. Gibt man dagegen einen größeren Kaliumäthylatüberschuß (ca. 30–45 mMol) in die äther. Reaktionslösungen, so fallen die *iso*-Diazotate sofort,

<sup>22)</sup> Entsprechend der nach Tab. 1 bzw. 2 berechneten stöchiometrischen Menge Kaliumäthylat.

Benzol-*n*-diazotat (Modifikation B) und *p*-Chlorbenzol-*n*-diazotat dagegen erst nach ca. 15–20 Min. aus, wobei die Ausbeute an Diazotat gegenüber der oberen Arbeitsmethode jeweils um ca. 10–15% sinkt. Die äther. Lösungen des *p*-Methyl- und *p*-Methoxy-phenylnitrosamins bleiben nach Zugabe eines Kaliumäthylatüberschusses vollkommen klar und färben sich beim Auftauen unter Bildung undefinierter Harze braunrot.

b) *Umsetzung der n-Diazotate mit  $\beta$ -Naphthol*: 10 mMol Diazotat, gelöst in wenig wäbr. Kalilauge (ca. 2*n*), werden mit einer alkalischen  $\beta$ -Naphtholatlösung (15 mMol  $\beta$ -Naphthol in verd. Kalilauge) vereinigt, der sofort ausfallende Farbstoff nach  $\frac{1}{2}$  stdg. Stehenlassen abfiltriert, mit verd. Kalilauge und Wasser mehrmals ausgewaschen und über Phosphor-pentoxyd getrocknet. Die Ausbeute beträgt bei Benzol- und *p*-Chlorbenzol-*n*-diazotat 96–98% d. Th., bei *p*-Methyl- und *p*-Methoxybenzol-*n*-diazotat 70 bzw. 75% d. Th., jeweils bez. auf das eingesetzte Diazotat.

c) *Umsetzung der iso-Diazotate mit  $\beta$ -Naphthol*: Eine Lösung von 10 mMol Diazotat in 50 ccm Wasser wird in eine schwach alkalische  $\beta$ -Naphtholatlösung — erhalten durch Schütteln von 30 mMol  $\beta$ -Naphthol (4.3 g) mit 100 ccm 0.3*n* KOH — eingegossen und der anfallende Farbstoff nach ca. 10 stdg. Stehenlassen isoliert, wie unter b) beschrieben.

Farbstoffausb., jeweils ca. 75–80% d. Th., bez. auf das eingesetzte iso-Diazotat.

d) *n-Diazotate über Diazoniumsalze*<sup>23)</sup>: Jeweils ca. 5 g der in Substanz isolierten und aus Äthanol/Äther umgefällten *Diazoniumchloride* werden in wenig Eiswasser gelöst und sofort unter heftigem Rühren in eine auf ca. 5° gekühlte Lösung von 120 g KOH in 80 ccm Wasser eingetragen. Die anfallenden gelblichen Kristalle werden auf einer Fritte gesammelt und in dünner Schicht auf Ton ausgestrichen. Nach ca. 3 stdg. Stehenlassen unter Luftausschluß wird das trockene Rohprodukt in ca. 50 ccm 1*n* Äthanol. Kaliumäthylat bei Raumtemperatur gelöst und von eventuell zurückbleibender KOH abfiltriert. Aus den hellgelben, längere Zeit unverändert haltbaren Lösungen können die *Diazotate* durch Zugabe des 5- bis 10fachen Vol. absol. Äthers ausgefällt werden.

Nach dieser gegenüber der Originalliteratur<sup>23)</sup> abgeänderten Arbeitsvorschrift<sup>24)</sup> erhält man sämtliche in Tab. 2 aufgeführten *n*-Diazotate nahezu analysenrein (Farbstoffausb. 97–99%, Kaliumgehalt bei Benzol-*n*-diazotat: gef. 24.24%, ber. 24.40%).

e) *Darstellung der Diazotatmodifikationen A und B*: Vermischt man die nach I. d) erhaltenen alkoholischen Lösungen von Kalium-benzol-*n*-diazotat bzw. Kalium-*p*-toluol-*n*-diazotat möglichst rasch mit der 10fachen Äthermenge, so fällt jeweils die voluminöse nadelförmige Modifikation A der Diazotate aus. Im Falle des *p*-Toluolderivates ist während der Trennung heftiges Schütteln zu vermeiden, da dies nach kurzer Zeit zur Bildung der grobkristallinen blättchenförmigen Modifikation B führt.

Kühlt man andererseits die Lösung des Benzol-*n*-diazotates auf ca. –40° ab und vermischt sie mit dem 3- bis 4fachen Vol. kalten Äthers, so kristallisiert beim Auftauen der Mischung Modifikation B aus.

f) *Zur Aufnahme der IR-Spektren*: Die IR-Aufnahme der in Nujol suspendierten Diazotate erfolgte zwischen Natriumchloridscheiben. Die Hauptbanden der verschiedenen Modifikationen des Benzol- und *p*-Toluol-*n*-diazotats gibt Tab. 3.

<sup>23)</sup> Darstellung der iso-Diazotate s. C. SCHRAUBE und C. SCHMIDT, Ber. dtsh. chem. Ges. 27, 518 [1894]; A. HANTZSCH und W. POHL, ebenda 35, 2971 [1902]; Originalvorschriften für die Synthese der *n*-Diazotate s. E. BAMBERGER, Ber. dtsh. chem. Ges. 29, 446 [1896]; A. HANTZSCH, ebenda 33, 2158 [1900].

<sup>24)</sup> In der Originalliteratur werden die Amine meist in verd. salzsaurer Lösung (ca. 15-proz.) diazotiert und die erhaltene Lösung sofort mit hochproz. Kalilauge umgesetzt. Zur Umfällung der Rohprodukte wird Äthanol/Äther verwendet, wobei sich geringe Zersetzungserscheinungen nicht vermeiden lassen.

Tab. 3. IR-Banden von Benzol- und *p*-Toluol-*n*-diazotat<sup>25)</sup>  
(jeweils Modifikation A und B) in cm<sup>-1</sup>

Benzol- <i>n</i> -diazotat	A: 1588; 1577; 1343; 1184; 1163; 1140; 764; 732; 695 B: 1645; 1575; 1364; 1170; 1125; 1075; 907; 758; 683
<i>p</i> -Toluol- <i>n</i> -diazotat	A: 1661; 1577; 1497; 1337; 1212; 1188; 1170; 1137; 810; 800; 792; 720; 685 B: 1486; 1355; 1212; 1170; 1124; 1108; 816; 709; 693

## II. Quantitative Aufarbeitung der Reaktionsgemische

a) *Bestimmung des Nitrosamingehaltes*: Aus den nach I. a) dargestellten Reaktionslösungen (jeweils ca. 250 ccm) werden die Nitrosamine (ca. 4–6 mMol) mit 100 ccm 20-proz. Kalilauge extrahiert. Die abgetrennten wäßrig-alkalischen Phasen können bei Vorliegen der *n*-Diazotate sofort mit 10 mMol  $\beta$ -Naphthol (ca. 1.45 g) versetzt werden. Nach Verdünnen mit 100 ccm Wasser fällt der Azofarbstoff kristallin aus. Aufarbeitung wie unter I. b) beschrieben. Ausbeuten s. Tab. 1 und 2.

Enthält die alkalische Phase ein iso-Diazotat, so wird sie mit Wasser auf das ca. 10fache Vol. verdünnt und nach Pufferung mit Borax/Natriumhydrogencarbonat mit  $\beta$ -Naphthol umgesetzt (Ausbeuten s. Tab. 2).

b) *Bestimmung des Triazengehaltes in der Ätherphase*<sup>26)</sup>: Die nach II. a) mit wäßr. Alkali extrahierte Ätherphase wird eingedunstet, der Rückstand in ammoniakgesättigtem Äthanol gelöst und das Triazen mit ammoniakal. Silbernitratlösung (ca. 1 mMol) als Silbersalz gefällt. Der Niederschlag wird nach mehrmaligem Waschen mit Wasser, Äthanol und Äther ausgewogen (Ausbeuten s. Tab. 1 und 2).

c) *Bestimmung des Diazoniumchloridanteils im ätherunlöslichen Rückstand*: Das nach I. a) abgetrennte Gemisch von Diazoniumchlorid und Aminhydrochlorid wird in Wasser gelöst und mit einer wäßr.  $\beta$ -Naphtholatlösung (ca. 10 mMol  $\beta$ -Naphthol in 1 *n* KOH) versetzt wobei ein Gemisch von Azofarbstoff und Amin ausfällt. Nach Auswaschen mit verd. Salzsäure, verd. Kalilauge und Wasser kann der Farbstoff getrocknet und ausgewogen werden (Ausbeuten s. Tab. 1 und 2).

## III. Reaktionen der aromatischen Nitrosamine (am Beispiel des *p*-Chlor-phenylnitrosamins)

a) *Umsetzung mit *p*-Chlor-phenylhydrazin*: Die entsprechend I. a) unter Verwendung von 20 mMol *p*-Chlor-anilin und 10 mMol Nitrosylchlorid dargestellte äther. Reaktionslösung (Nitrosamingehalt nach Tab. 2 = 6.3 mMol) wird mit 20 mMol *p*-Chlor-phenylhydrazin (2.84 g), gelöst in 50 ccm absol. Äther (–60°), versetzt. Nach 3-tägigem Aufbewahren bei –60° wird der Äther abdestilliert und der gelbe Rückstand zur Entfernung von überschüss. *p*-Chlor-anilin und *p*-Chlor-phenylhydrazin mit 20-proz. Essigsäure extrahiert. Das so gereinigte 1,3-Bis-[*p*-chlor-phenyl]-tetrazen schmilzt bei 71°. Ausb. 65% d. Th., bez. auf den Nitrosamingehalt der Reaktionslösung.

<sup>25)</sup> Starke Substanzbanden ausschließlich der IR-Banden des Nujols bei 2900; 1460 und 1378/cm.

<sup>26)</sup> Die Aufarbeitung der bei –60° aufbewahrten Reaktionslösungen erfolgt analog. Die zu verwendende Silbernitratmenge wird in diesem Falle entsprechend dem berechneten Nitrosamingehalt der Ausgangslösung gewählt.

b) Die Umsetzung des *p*-Chlor-phenylnitrosamins mit *p*-Chlor-phenylhydroxylamin wird analog zu III. a) vorgenommen. Man erhält nach Abdunsten des Lösungsmittels und Extraktion des Rückstandes mit 20-proz. Essigsäure ein Gemisch von *p,p'*-Dichlor-azoxybenzol und 1,3-Bis-[*p*-chlor-phenyl]-3-hydroxy-triazen. Durch mehrfaches Umkristallisieren aus Benzol konnten 25% Hydroxytriazen, bez. auf den Nitrosamingehalt der Ausgangslösung, isoliert werden (Schmp. 126°).

c) Die Bildung von Diazoanhydrid beginnt in einer entsprechend III. a) dargestellten Nitrosaminlösung (Nitrosamingehalt 6.3 mMol) erst, wenn sich das gesamte noch vorhandene *p*-Chlor-anilin mit einer entsprechenden Menge des primären Nitrosamins (jeweils 3.7 mMol) zum Triazen umgesetzt hat (Reaktionsdauer bei -60° ca. 5 Std.). Nach 2 tägigem Stehenlassen bei -60° kann das in Äther nahezu unlösliche *p,p'*-Dichlor-diazoanhydrid unter Einhaltung der entsprechenden Vorsichtsmaßnahmen abfiltriert und in Substanz ausgewogen bzw. in den entsprechenden Azofarbstoff übergeführt werden<sup>19)</sup>. Ausb. 1.2 mMol (93% d. Th., bez. auf 2.6 mMol verbliebenes Nitrosamin).

Die Ätherphase lieferte 3.65 mMol (98% d. Th.) an Triazen.

#### IV. UV-spektrographischer Nachweis der primären aromatischen Nitrosamine

Die UV-Absorption der nach I. a) dargestellten, tief gekühlten äther. *p*-Chlor-phenylnitrosaminlösung ( $c = 1.5 \cdot 10^{-3}$  Mol/l, bez. auf das eingesetzte Nitrosylchlorid) sowie sämtlicher in Tab. 4 aufgeführter Vergleichssubstanzen und Nebenprodukte wurde unter Zuhilfenahme der bereits früher beschriebenen<sup>2)</sup> kühlbaren Durchflußküvette gemessen.

Die UV-Absorption des Phenylnitrosamins (Kompensationsmethode): Nach Aufnahme des UV-Absorptionsspektrums der tiefgeköhlten Reaktionslösung (Tab. 4,  $c = 2 \cdot 10^{-3}$  Mol/l, bez. auf eingesetztes Nitrosylchlorid) wurde eine kalte verdünnte Triazenlösung (ca.  $10^{-3}$  m) in steigender Konzentration dem durch die Vergleichsküvette strömenden absol. Äther beigemischt, wobei die allmählich eintretende Kompensation des Triazengehaltes in der Nitrosaminlösung durch wiederholte Aufnahme der Absorptionskurve verfolgt werden konnte.

Tab. 4. UV-Spektren von *p*-Chlor-phenylnitrosamin, Phenylnitrosamin und einiger Vergleichssubstanzen in absol. Äther

Substanz	Maxima (m $\mu$ ) bei +25°	Maxima (m $\mu$ ) bei -78°
<i>p</i> -Chlor-phenylnitrosamin		381.5; 396; 411
Methyl-[ <i>p</i> -chlor-phenyl]-nitrosamin	375; 380.5	381.5
<i>p,p'</i> -Dichlor-diazoaminobenzol	358	360.5
Phenylnitrosamin		380.5; 395; 412
Methyl-phenylnitrosamin	380.5	381.5
Diazoaminobenzol	349.5	354