

340. Otto N. Witt: Ueber die Einwirkung primärer Amine auf Diphenylnitrosamin.

(II. Mittheilung über aromatische Nitrosamine.)

(Eingegangen am 4. Juli.)

Die Wechselwirkung von Anilin und Diphenylnitrosamin ist eine äusserst heftige. Sie beginnt bei etwa 70° , die Temperatur steigt alsbald weit über 100° ; es entweichen Ströme von Wasserdampf, denen sich alsbald sehr übel riechende Zersetzungsprodukte beigesellen. Im Rückstande verbleibt eine zähe, schmierige, dunkle Masse.

Mässigt man die Reaction durch Anwendung grossen Anilinüberschusses, so kann man mitunter in dem mit verdünnter Essigsäure vom Anilin befreiten Produkt Diazoamidobenzol nachweisen. Dasselbe enthält stets Amidoazobenzol und Diphenylamin neben ansehnlichen Mengen dunkler Schmier. Wird die Schmelze sofort mit dem gleichen Volum Alkohol versetzt, so findet man nach einiger Zeit an den Wänden des Gefässes geringe Mengen einer neuen Substanz in prächtigen, rubinrothen, federigen Krystallen.

Dieser complicirte Zersetzungsprocess verläuft offenbar in zwei Phasen. Die erste ist die Bildung von Diazoamidokörpern, die zweite die Bildung von Amidoazokörpern durch Einwirkung des überschüssigen Anilins auf das Diazoamidoprodukt. Ueber die Natur des in Alkohol schwer löslichen Körpers aber fehlte mir zunächst jeder Aufschluss. Um das Verständniss des Processes zu erleichtern, habe ich versucht, durch Anwendung des Paratoluidins statt Anilin die Reactionen der zweiten Phase unmöglich zu machen; denn bekanntlich ist dem Paratoluidin durch Besetzung des Parapunktes die Fähigkeit, Amidoazokörper zu bilden, entzogen.

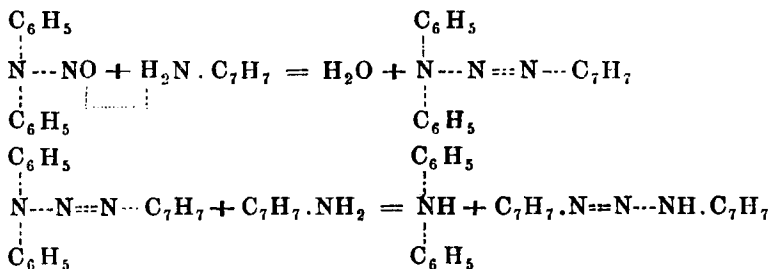
Diphenylnitrosamin wurde mit der vierfachen Menge Paratoluidin unter beständigem Umrühren zusammengeschmolzen und auf 100° erhitzt. Alsbald entweichen Ströme von Wasserdampf. Das Reactionsprodukt wurde mit warmer, verdünnter Essigsäure gewaschen, in warmem Ligroin gelöst, getrocknet und filtrirt. Nach kurzer Zeit schieden sich grosse Mengen seidenglänzender Nadeln aus, die durch Waschen mit kaltem und Krystallisation aus gelinde erwärmtem Ligroin analysenrein erhalten wurden. Ihr Schmelzpunkt lag bei $115.5\text{--}116^{\circ}$. Reines Paradiazoamidotoluol schmolz bei 116.5° . Auf heissem Platinblech verpufften sie. In concentrirte Schwefelsäure lösten sie sich mit gelber Farbe. Ihre farblose alkoholische Lösung wurde durch Salzsäure nicht verändert. Mit salzsaurem Anilin erwärmt, entstand ein in Säuren mit rother Farbe löslicher Amidoazokörper. Vor allem aber gaben sie die nachfolgende äusserst empfindliche Reaction aller Diazoamidokörper. In alkoholischer Lösung mit einer alkoholischen

Lösung von Phenylendiamin versetzt, wird keine Farbenänderung wahrgenommen (Unterschied von Diazokörpern); dieselbe tritt aber sofort ein auf Zusatz von Essigsäure; die Flüssigkeit färbt sich durch Bildung eines Chrysoïdins tief orangeroth. Alle diese Reactionen stimmen mit denen des Paradiazoamidobenzols überein. Die Analyse bestätigte dieses Resultat.

Berechnet für $C_{14} N_3 H_{15}$.	Gefunden.
C 74.66	74.64
H 6.66	7.06
N 18.66	—
99.99.	

Aus der Mutterlauge dieser Krystalle konnte ich bei weiterem Verdunsten grosse Mengen von Diphenylamin erhalten, welches durch seinen Schmelzpunkt (55°) und seine charakteristische Reaction mit Salpeter- und Schwefelsäure identificirt wurde.

Diese Resultate zeigen, dass der Sauerstoff der Nitrosylgruppe in den Nitrosaminen seine leichte Verschiebbarkeit beibehalten hat. Er verbindet sich mit dem Wasserstoff der Amidgruppe; der wahrscheinlich intermediär entstehende neue Körper setzt sich mit dem überschüssigen primären Amin in Diphenylamin und den entsprechenden Diazoamidkörper um.



Beim Studium der zweiten Phase bot die Bildung von Amidoazobenzol nichts Auffallendes. Dieselbe erfolgte fast quantitativ, wenn ich eine Lösung gleicher Moleküle Diphenylnitrosamins und salzsauren Anilins in dem doppelten Gewichte reinen Anilins mehrere Stunden stehen liess und die begonnene Reaction durch gelindes Erwärmen beendete. Das durch Waschen mit verdünnter Salzsäure und Krystallisation aus Ligroin und später aus Alkohol gereinigte Amidoazobenzol zeigte den Schmelzpunkt ($121.5-122^{\circ}$) und alle Reactionen des reinen Amidoazobenzols.

Es erübrigte nun noch die Untersuchung des granatrothen, in Alkohol völlig unlöslichen Körpers. Nach vielen vergeblichen Versuchen, denselben in ansehnlicher Menge zu erhalten, schlug ich folgenden Weg als den besten ein.

10 Gr. Nitrosamin, 10 Gr. salzsaures Anilin werden in 200 Gr. reinen trockenen Anilins gelöst und das Gemisch auf 120—125° erwärmt. Bei dieser Temperatur erhält man etwa 1½ Stunden; man lässt alsdann auf etwa 60° erkalten, versetzt mit dem gleichen Volum Alkohol und lässt 24 Stunden stehen. Der vereinigte Inhalt einer Anzahl so bereiteter Kolben wird abfiltrirt und die auf dem Filter gesammelte Krystallmasse mit Alkohol gewaschen. Diese getrockneten Krystalle werden in ihrem zehnfachen Gewichte reinen Anilins gelöst, die Lösung filtrirt, erkalten gelassen und die erhaltenen Krystalle abgesaugt und mit Alkohol so lange nachgewaschen, bis derselbe völlig farblos abläuft.

Die Substanz ist nun rein. Sie schmilzt bei 236° und erstarrt weit unter ihrem Schmelzpunkt. Sie bildet prächtig rubinrothe, platte Nadeln von ausserordentlichem Glanze. Dieselben lösen sich in concentrirter Schwefelsäure mit sehr intensiver, charakteristischer, violetter Färbung. Auch Salzsäure färbt die Krystalle beim Erwärmen dunkelviolett, ohne sie indess zu lösen.

Eine Verbrennung ergab die folgenden Zahlen:

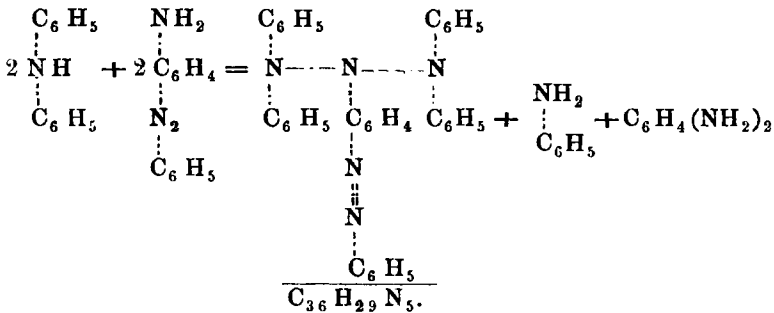
C	80.696
H	5.727.

Offenbar war dieser Körper durch die Wechselwirkung der in der Nitrosaminschmelze vorhandenen Produkte entstanden. Ich versuchte daher, ehe ich zur Aufstellung einer Formel schritt, den Körper in einer weniger complicirten Reaction zu erzeugen. Nach einer grossen Zahl vergeblicher Versuche fand ich, dass derselbe höchst wahrscheinlich der Einwirkung des Diphenylamins auf Amidoazobenzol seine Entstehung verdankt. Erhitzt man nämlich salzsaures Amidoazobenzol mit Anilin in der beschriebenen Weise auf 120°, so lassen sich Spuren des neuen Körpers erhalten. Setzt man aber der Mischung von vornherein Diphenylamin zu, so kann man eine sehr beträchtliche Ausbeute des gesuchten Productes erzielen. Zu seiner Darstellung erhitzte ich 10 Gr. Amidoazobenzol, 10 Gr. Diphenylamin, 10 Gr. salzsaures Anilin und 200 Gr. Anilin während 1½ Stunden auf 120—125° und verfuhr im Uebrigen genau wie vorher. Das so erzeugte Product schmolz bei fast derselben Temperatur (237°) und zeigte genau dieselben Reactionen. Die analytische Bestimmung seiner sämtlichen Bestandtheile führte zu der Formel $C_{36}H_{29}N_5$.

Berechnet für $C_{36}H_{29}N_5$.		Gefunden.	
C	81.3	81.07	—
H	5.5	5.85	—
N	13.0	—	13.17
100.0		100.09.	

Aus diesen Analysen, sowie aus der Art und Weise der Entstehung des neuen Körpers geht mit Wahrscheinlichkeit hervor, dass der-

selbe sich aus zwei Molekülen Diphenylamin und einem Molekül Amidoazobenzol unter Reduction eines zweiten Moleküles dieses letzteren in derselben Weise bildet, wie ich es für das Saffranin vor Kurzem nachgewiesen habe.



Bewahrheitet sich diese Voraussetzung, so haben wir in dem neuen Körper den ersten Repräsentanten einer neuen Körperklasse, die ich wegen der in ihren Angehörigen enthaltenen, aus drei gleichmässig gebundenen Stickstoffatomen bestehenden Kette, als Triazoverbindungen bezeichnen möchte. Mit dem weiterem Studium dieser Körper und ihrer Abkömmlinge bin ich zur Zeit beschäftigt und hoffe in Bälde der Gesellschaft weiteres Beweismaterial für meine Vermuthungen vorlegen zu können.

Star Works, Brentford bei London, 26. Juni 1877.

341. Fr. Landolph: Ueber die Einwirkung des Fluorbors auf organische sauerstoffhaltige Substanzen u. auf Kohlenwasserstoffe.

Vorläufige Mittheilung.

(Eingegangen am 6. Juli; verlesen in der Sitzung von Hrn. Ferd. Tiemann.)

Das grosse Vereinigungsbestreben des Fluorbors zu den Elementen des Wassers hat mich veranlasst, die Einwirkung dieses Gases auf organische, sauerstoffhaltige Substanzen, die unter dem Einflusse der gewöhnlichen wasserentziehenden Mittel leicht Wasser verlieren, einem eingehenderen Studium zu unterziehen.

1) Campher. Wird durch zerkleinerten und erwärmten Campher Fluorbors geleitet, so erhält man eine krystallinische, unter 200° schmelzende Masse, die bei der Destillation das absorbirte Gas vollständig verliert und so wieder in reinem Campher übergeht. Wird aber die betreffende Verbindung, wenn man sie so nennen kann, in zugeschmolzenen Röhren während 24 Stunden auf 250° erhitzt, so erhält man als Hauptprodukt der Einwirkung einen Kohlenwasserstoff neben einer bedeutenden Menge von Borsäure.