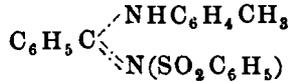
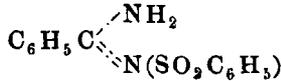


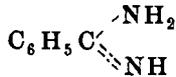
Aehnlich entstand mit Paratoluidin das bei 145—146° schmelzende Toluidid



und mit Ammoniumcarbonat das schon von Gerhardt gewonnene, bei 135° schmelzende, vor dieser Temperatur erweichende Amid

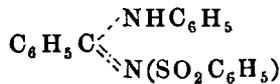


Alle drei Produkte können als Derivate des Benzenylamidins



angesprochen werden.

Von besonderem Interesse ist das Verhalten dieser Amidine bei der trocknen Destillation, welches eingehender studirt werden soll. So tritt beim Erhitzen des Amidins



neben schwefelhaltigen organischen Produkten Benzonitril, schweflige Säure und Diphenylamin auf. Letztere Base wurde an ihrem Schmelzpunkt (54°) und ihren Eigenschaften erkannt. Der Zerfall des Moleküls greift also zum Theil nach folgender Gleichung Platz:



und es liegt auf der Hand, dass man es hier mit einer Bildungsweise von secundären Aminen zu thun hat, welche für die Gewinnung einzelner dieser Verbindungen von Werth werden kann und welche den Versuch nahe legt, auf dem entsprechenden Wege auch zu den bis jetzt so schwer zugänglichen aromatischen tertiären Aminen zu gelangen.

189. Otto N. Witt: Ueber aromatische Nitrosamine.

III. Mittheilung.

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Durch Einwirkung rohen Aethylnitrites, wie man dasselbe durch Einleiten salpetriger Dämpfe in Alkohol erhält, auf Diphenylamin erhält man, wie bereits früher von mir mitgetheilt ¹⁾ schön krystallisirende Körper, aus deren Analysen sich jedoch keine einfachen Con-

¹⁾ Diese Berichte VIII, 857; meine Inaug.-Diss. Zürich 1875, S. 43.

stitutionsformeln ableiten lassen. Eine sehr grosse Anzahl von Verbrennungen, die ich mit verschiedenen, alle Kriterien der Reinheit tragenden Proben meiner Substanzen ausgeführt habe, überzeugten mich, dass ein Zusammentreffen ungünstiger Eigenschaften meine Körper untauglich macht, die üblichen scharf stimmenden analytischen Zahlen zu liefern. Beim Verbrennen findet zunächst ganz plötzlich Entwicklung salpetriger Dämpfe statt, welche sich selbst durch eine lange Reihe von Kupferspiralen nicht völlig unschädlich machen lässt. Die nöthige Anwendung so vieler Kupferspiralen ist an sich schon ein grosser Uebelstand, wie Lietzenmayer bewiesen hat. So kommt es, dass die erhaltenen Zahlen zwar unter sich wohl stimmen, für Kohlenstoff aber statt der üblichen zu geringen zu hohe Werthe gefunden werden; dasselbe gilt für Wasserstoff.

Die Erkenntniss dieses Umstandes liess mich an der Auffindung rationeller Formeln aus den analytischen Daten verzweifeln und ich habe deshalb gesucht, mir über den Vorgang bei der Einwirkung rohen Aethylnitrites auf secundäre Amine Rechenschaft zu geben. Ich habe zunächst die Natur der in den Alkohol eingeleiteten salpetrigen Dämpfe festzustellen gesucht und mich überzeugt, dass dieselben stets, seien sie aus arseniger Säure oder aus Stärke oder anderen organischen Substanzen durch Oxydation mittelst Salpetersäure erzeugt, nur wenig Salpetrigsäureanhydrid, N_2O_3 , enthalten, vielmehr der Hauptmenge nach aus Stickstofftetraoxyd, N_2O_4 , bestehen. Diese Verbindung, welche als ein Salpeter-Salpetrigsäureanhydrid angesehen werden kann, spaltet sich in Berührung mit Wasser oder Alkohol in salpetrige und Salpetersäure und es ist die Anwesenheit der letzteren, welche die Einwirkung rohen Aethylnitrites so ganz verschieden von der des reinen Körpers gestaltet. Es wirkt nämlich die Salpetersäure unter diesen Umständen nitrirend auf schon gebildetes Nitrosamin ein und diese Wirkung wird selbst durch grosse Verdünnung des Reaktionsgemisches durchaus nicht beeinträchtigt.

Nach Erkenntniss dieses Umstandes habe ich die Verwendung rohen Nitrites unterlassen, statt desselben bekannte Gemische von Amylnitrit und Salpetersäure verwandt und die Reaction durch Anwendung verschiedener Lösungsmittel verlangsamt oder beschleunigt.

Mononitrodiphenylnitrosamin.

Zu seiner Bereitung werden 20 Gr. Diphenylamin mit einer Mischung von

15 Cc. Salpetersäure v. 1.424 Dichte

35 Gr. reinem Amylnitrit,

100 Cc. Alkohol

übergossen und stark umgeschüttelt. Das Diphenylamin löst sich sofort unter Erwärmung. Dieselbe wird gelinde unterstützt, bis eine

krystallinische Ausscheidung beginnt. Nun wird so rasch als möglich gekühlt. Eine reichliche Abscheidung von Krystallen findet statt. Wenn dieselben sich nicht vermehren, so wird filtrirt und mit wenig kaltem Alkohol nachgewaschen. Eine Krystallisation aus Chloroform genügt alsdann zur Erzielung eines ganz reinen Produktes, dessen Schmelzpunkt, $133^{\circ}.5$, auch durch oft wiederholte Krystallisation unverändert bleibt. Der Körper ist in den meisten Lösungsmitteln löslich, am leichtesten in Chloroform, aus welchem auch die besten Krystalle erhalten werden. Die rein violette Färbung und gleichzeitige NO-Entwicklung mit concentrirter Schwefelsäure characterisiren den Körper als Nitrosamin, die Analyse und noch sicherer die sogleich zu beschreibende Zersetzung desselben erweisen ihn als Mononitrodiphenylnitrosamin

	Berechnet für $C_{12}H_9N_3O_3$	Gefunden in Präparaten verschiedener Darst.						
C	59.30	59.9	59.70	60.03	59.84	59.60	—	—
H	3.70	4.2	4.30	4.40	4.30	4.40	—	—
N	17.30	—	—	—	—	—	18.60	18.60
O	19.70	—	—	—	—	—	—	—
	<u>100.00.</u>							

Durch Einwirkung von Brom auf die Eisessiglösung dieses Körpers lassen sich, je nachdem dieselbe in der Kälte oder Wärme vor sich geht, zwei verschiedene Produkte erhalten. Eins derselben schmilzt bei 208.5 — 209° und stellt seidenweiche, lange, gelbe Nadeln dar; das andere, in kleinen, schweren, gelben Prismen krystallisirende schmilzt bei 214.5 — 215° . Diese Produkte werden zur Zeit näher untersucht.

Ich habe früher ¹⁾ im Anilin ein bequemes Mittel zur Abspaltung des Nitrosogruppe aus aromatischen Nitrosaminen kennen gelehrt; die Anwendung desselben führte auch hier zur Auffindung der Muttersubstanz und gleiche Dienste leistete die Anwendung alkoholischer Kalilauge. Der durch diese Reagentien erhaltene neue Körper krystallisirt aus verdünntem Alkohol in hübschen, orangegelben, goldschimmernden Blättchen; er schmilzt bei 132° , seine Lösung in alkoholischer Kalilauge ist scharlachroth, Wasser fällt aus derselben canariengelbe Flocken des unveränderten Körpers. Die Analysen desselben stimmen scharf zu der berechneten Formel.

	Berechnet für $C_{12}H_{10}N_2O_2$	Gefunden	
C	67.20	67.20	67.32
H	4.70	5.06	5.55
N	13.10	—	—
O	14.95	—	—
	<u>99.95.</u>		

¹⁾ Diese Berichte X, 1309.

Ändert man die Verhältnisse des Amylnitrites und der Salpetersäure zum Diphenylamin, und ersetzt man gleichzeitig den die Reaction hemmenden Alkohol durch Eisessig, so tritt eine weitere Nitrogruppe in das Molekül des Nitrosamins.

17 Gr. Diphenylamin werden mit einer Mischung von

- 50 Cc. Eisessig,
- 40 - Salpetersäure 1.424,
- 50 - Alkohol,
- 48 Gr. Amylnitrit

übergossen. Sofortige Lösung findet statt. Das Gemisch erwärmt sich und bald beginnt die Ausscheidung feiner, schwerer, sandiger Kugelaggregate eines neuen Körpers. Derselbe wird von der Mutterlauge getrennt und mit Alkohol und Aether gewaschen. Er ist fast unlöslich in den meisten Lösungsmitteln, sehr schwer löslich in Chloroform. Versucht man, ihn aus letzterem wiederholt umzukrystallisiren, und so zu reinigen, so tritt langsame Zersetzung ein. Die Verbrennungen des bloß mit Aether gewaschenen und des einmal aus Chloroform krystallisirten Körpers ergaben Zahlen, die das Vorhandensein von Verunreinigungen anzeigten.

Berechnet für		Gefunden		
$C_{12}H_8N(NO)(NO_2)_2$	$C_{12}H_7N(NO)(NO_2)_3$	Umkryst.	Roh.	
50.00	43.25	47.01	46.95	—
2.75	2.10	3.18	3.99	—
19.45	21.05	—	—	19.04
27.80	33.60	—	—	—
<hr/> 100.00	<hr/> 100.00			

Die Nitrosamin-Natur des Körpers wurde durch sein Verhalten zu conc. H_2SO_4 , in der sich die Verbindung mit rother Farbe unter NO-Entwicklung löst, erkannt.

Nach fruchtlosen Versuchen ein reines Produkt zu erzielen, wurde zur Abspaltung der Nitrosogruppe geschritten. Dieselbe gelingt gleich gut bei Anwendung von Anilin und von alkoholischem Kali.

In ersterem Falle verwende ich auf 20 Gr. des neuen Körpers

- 30 Gr. reines salzsaures Anilin,
- 25 - freies Anilin und
- 150 - Alkohol

erbitze die Mischung $\frac{1}{2}$ Stunde auf dem Wasserbade und entferne das gebildete Amidoazobenzol durch wiederholtes Auskochen mit sehr verdünnter Salpetersäure.

Im zweiten Falle erwärme ich 20 Gr. des Nitrosamines mit

100 Cc. Alkohol und

50 - 20procentiger alkal. Kalilauge

bis zur vollständigen Lösung und fälle durch Zusatz von viel stark verdünnter Salzsäure. Das Endresultat ist in beiden Fällen dasselbe,

eine orangerothe Masse, die sich durch Behandeln mit kochendem Methylalkohol (400 Cc. auf die aus 20 Gr. erhaltene Menge) in zwei Theile, einen in diesem Lösungsmittel unlöslichen (A) und einen löslichen, beim Erkalten der Lösung krystallisirenden (B) scheiden lässt.

B ist noch unrein; durch Auskochen mit wenig Alkohol und Eisessig werden die Verunreinigungen entfernt. Was zurückbleibt, kann durch Krystallisation aus viel Aethyl- oder Isobutylalkohol in Form langer, dicker glänzender, blau schimmernder, gelber Nadeln vom Schmelzpunkt 214° erhalten werden. Dieselben lösen sich in alkoholischer Kalilauge mit prachtvoll carminrother Farbe, wenig Wasser fällt die Lösung canariengelb, beim Kochen erscheint die rothe Färbung wieder. Der Körper besitzt die Natur einer schwachen Säure und eines Farbstoffes. Die Analyse giebt zur Formel des Dinitrodiphenylamins stimmende Zahlen

	Berechnet für $C_{12}H_9N_3O_4$		Gefunden		
C	55.60	56.50	54.90	56.39	—
H	3.47	4.08	4.09	4.07	—
N	16.20	—	—	—	16.64
O	24.70	—	—	—	—
	<hr/>				
	99.97.				

Der in Methylalkohol unlösliche Körper (A) kann durch Krystallisation aus reinem Xylol in schön zinnoberrothen warzigen Krystallen erhalten werden. Ihr Schmelzpunkt liegt 211.5° Ihre Lösung in alkoholischer Kalilauge ist scharlachroth. Ihre Zusammensetzung ist dieselbe wie die des gelben Körpers.

	Berechnet für $C_{12}H_9N_3O_4$		Gefunden		
C	55.60	56.80	56.52	—	—
H	3.47	4.25	3.17	—	—
N	16.20	—	—	—	16.29
O	24.70	—	—	—	—
	<hr/>				
	99.97.				

Es ist dieser Körper ein isomeres Dinitrodiphenylamin. Da von den Nitroverbindungen die Orthokörper meistens tiefer gefärbt erscheinen, da ferner bei gleicher Behandlung von Diparatolylamin ebenfalls ein rother Körper entsteht, so dürfte das in gelben Nadeln krystallisirende Produkt als Para-, das in rothen Warzen erhaltliche als Orthodinitrodiphenylamin anzusprechen sein.

Die hier beschriebenen Thatsachen bieten einen interessanten Fall von Nitration in stark verdünnten Lösungen. Diese neue Methode dürfte sich unter Umständen nützlich erweisen, in denen Nitrirung auf gewöhnlichem Wege an zu grosser Empfindlichkeit der Substanzen

scheiterte. Andererseits bieten die beobachteten Thatsachen eine vollkommene Stütze für die Ansicht, dass in vielen Fällen die Bildung von Nitroverbindungen der von Nitrokörpern vorangeht.

Weitere Versuche sind im Gange.

190. Ad. Claus u. Fr. Mallmann: Zur Geschichte der Orthoazobenzoesäure.

(Mitgetheilt von Ad. Claus; eingegangen am 11. April.)

Schon vor einigen Jahren hatte ich in Gemeinschaft mit Hrn. Mertitsch diese Säure (vergl. diese Berichte VIII, 41) in den Kreis unserer Untersuchungen gezogen. Damals war namentlich die Frage nach der Zusammensetzung der Azobenzoesäure, welche durch die Entstehung des Azophenylens aus denselben zweifelhaft erscheinen musste, von Interesse; und als diese Frage durch den Nachweis, dass bei der trocknen Destillation des azobenzoesauren Kupfers Azobenzol gebildet wird, entschieden war, da unterliess ich die Publikation unserer Untersuchungen über die Orthoazobenzoesäure um so mehr, als wir eigentlich keine ganz glatten Resultate — namentlich immer wesentlich verschieden gefärbte Produkte, unter Umständen Ammoniakentwicklung bei der Einwirkung des Amalgams — erhalten hatten. Ich glaubte damals die von uns beobachteten Abweichungen in dem Verlauf der Reaction dem Umstand zuschreiben zu sollen, dass die von uns angewandte Orthonitrobenzoesäure nicht ganz rein gewesen sei, vielleicht noch von den gelben Produkten, die sich ja immer bei der Nitrirung der Benzoesäure bilden, enthalten habe. — Ich wollte daher die Versuche vor der Veröffentlichung erst nochmals wiederholen lassen, wozu ich denn erst diesen Winter gelangt bin, nachdem Hr. Mallmann es übernommen hatte, grössere Mengen absolut reiner Orthonitrobenzoesäure¹⁾ darzustellen. Obwohl nun mittlerweile von Hrn. Griess²⁾ eine Mittheilung über die Orthoazobenzoesäure erschienen ist, haben wir doch unsere Arbeit weiter fortgesetzt, namentlich da wir gefunden hatten, dass die verschiedenen Farbenreactionen unter Umständen auch mit der reinen Säure erhalten werden können, also in den früheren Versuchen nicht durch Verunreinigungen bedingt waren.

¹⁾ Der Schmelzpunkt der reinen Orthonitrobenzoesäure liegt etwas abweichend von den Angaben Griess's bei 146.5° C. (nicht bei 145° C.) In diesen Tagen ist mir das Manuscript einer in Erlenmeyer's Laboratorium ausgeführten Arbeit des Herrn Wiedmann zugegangen, in welcher eine genaue Untersuchung der 3 Nitrobenzoesäuren niedergelegt ist, und der gegenüber ich weitere Angaben über die Orthosäure unterlasse. — Hr. Wiedmann notirt den Schmelzpunkt der Säure zu 147° C.

²⁾ Diese Berichte X, 1868.