

373. Adolf Lehne: Ueber Paradiitolylnitrosamin.

[Auszug aus der Inauguraldissertation; chemisches Laboratorium d. Akad. d. Wissenschaften in München.]

(Eingegangen am 24. Juli; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Durch Einwirkung von salpetriger Säure auf eine essigsäure Lösung von Paradiitolylin erhielt N. Gerber¹⁾ kleine, orange-farbene Nadelchen, „vielleicht ein Nitrosoprodukt“.

J. Cosack, welcher in einem der letzten Hefte²⁾ dieser Berichte das Nitrosamin genauer beschreibt, erhielt es durch Zusatz von salpetrigsaurem Kalium zu einer salzsauren Lösung von Paradiitolylin.

Unabhängig von ihm habe ich dieselbe Verbindung auf Veranlassung von Hrn. E. Fischer dargestellt und näher untersucht. Ich bediente mich der von E. Fischer³⁾ zur Darstellung der Nitrosamine empfohlenen Methode und erhielt mit grösster Leichtigkeit stets quantitative Ausbeute.

Eine Lösung von 20 g Diitolylin in Alkohol wird mit 20 g Salzsäure (spec. Gew. 1.21) und sodann allmählig mit einer concentrirten, wässrigen Lösung von 18 g salpetrigsauren Natriums versetzt. Das gebildete Nitrosamin, welches in Weingeist sehr schwer löslich ist, scheidet sich zum grössten Theil als gelbe, glänzende Krystallmasse ab. Wenn alles salpetrigsaure Natrium zugegen ist, fällt man mit Wasser vollständig, bringt auf's Colirtuch und wäscht gut mit heissem Wasser aus.

Durch einmaliges Umkrystallisiren aus Ligroïn erhält man das Nitrosamin völlig rein in Form goldgelber, hohler Krystalle des rhombischen Systems, welche oft centimeterlang werden.

Den Schmelzpunkt fand ich bei 100—101°; Cosack giebt 103° an. Mit concentrirter Schwefelsäure und Phenol erhält man die für alle Nitrosamin charakteristische Farbreaction.

	Berechnet f. $(C_7H_7)_2N_2O$	Gefunden
C	74.3 pCt.	74.2 pCt.
H	6.2 -	6.3 -
N	12.3 -	12.2 -

Die Verbindung ist in Aether, Benzol und Ligroïn leicht, in Alkohol schwer löslich.

Brom wirkt sehr heftig auf das Nitrosamin ein; wenn man zu einer alkoholischen Lösung desselben sehr vorsichtig Brom hinzufügt, so scheiden sich schwachbräunlich gefärbte, gut ausgebildete Krystallnadelchen ab. Diese wurden durch Auswaschen mit Weingeist, in

1) Inauguraldissertation, Zürich 1874, S. 29.

2) Diese Berichte XIII, 1092.

3) Ueber die Hydrazinverbindungen, München 1877, S. 87, 100.

welchem sie fast unlöslich sind, von überschüssigem Brom befreit und aus Alkohol umkrystallisirt. Der Schmelzpunkt wurde bei 162° gefunden. Schmelzpunkt und Analyse führten auf das von Gerber¹⁾ beschriebene Tetrabromditolylamin.

Berechnet für $(C_7H_5Br)_2NH$		Gefunden
N	2.8 pCt.	3.0 pCt.
Br	62.3 -	61.9 -

Zur genaueren Vergleichung wurde die Verbindung auch aus Ditolylamin dargestellt. Wenn man sich dabei des oben angeführten Verfahrens bedient, so erhält man das Tetrabromderivat mit grosser Leichtigkeit sofort krystallisirt und fast rein, nicht wie Gerber angiebt als dunkles Oel.

Hexanitroditolylamin.

Rauchende Salpetersäure spaltet ebenfalls die Nitrosogruppe ab; man erhält ein Hexanitroderivat des Paraditolylamins.

In einen bedeutenden Ueberschuss der gut gekühlten Säure wird das Nitrosamin sehr vorsichtig eingetragen, das Nitroprodukt sodann mit Wasser als gelbe, amorphe Masse ausgefällt und auf dem Filter ausgewaschen.

Durch Behandlung mit geringen Mengen heissen Eisessigs wird die Verbindung sehr rasch in ausgezeichnet ausgebildete, gelbe Kryställchen übergeführt, welche allem Anecheine nach dem rhombischen Systeme angehören und vorzüglich die Form der Doppelpyramide zeigen, in welcher der Schwefel häufig krystallisirt.

Berechnet f. $C_{14}H_8(NO_2)_6NH$		Gefunden
N	20.9 pCt.	21.1 pCt.

Die Verbindung schmilzt bei 258° und ist in den meisten Lösungsmitteln sehr schwer löslich. Frisch gefällt, wird sie von Kalilauge mit rothgelber Farbe aufgenommen und aus dieser Lösung durch Säuren wieder ausgeschieden.

Gerber²⁾ erhält aus Ditolylamin durch rauchende Salpetersäure ein gelbes Nitroprodukt, von welchem er aber nur die Löslichkeitsverhältnisse angiebt. Zur Vergleichung wurde diese Verbindung durch Eintragen von Ditolylamin in rauchende Salpetersäure dargestellt; sie verhält sich in Allem genau wie die aus Nitrosamin gewonnene.

Die essigsäure Lösung des Hexanitroditolylamins nimmt bei der Reduktion mit Zinkstaub sofort eine tiefrothe Färbung an.

Hexanitroditolylamin entspricht dem Nitroderivat des Diphenylamins, welches unter dem Namen „Aurantia“ als gelber Farbstoff in den Handel kommt.

¹⁾ Dissertation S. 34.

²⁾ L. c. S. 29.