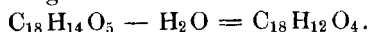


der Bildung der erstgenannten Verbindung $C_{18}H_{12}O_4$; wenn man die Säure nämlich einige Zeit über ihren Schmelzpunkt erhitzt, so schäumt sie auf, und es hinterbleibt eine Masse, welche nunmehr schwer löslich in Eisessig und Alkohol und unlöslich in Alkali ist und aus siedendem Eisessig in kleinen, derben, bei $215-217^{\circ}$ schmelzenden Kryställchen anschießt, welche denjenigen der Verbindung $C_{18}H_{12}O_4$ völlig gleichen.

Diese Umwandlung findet ihren Ausdruck in folgender Gleichung:



Indem ich diese vorläufigen Mittheilungen publicire und mir die weitere Ausarbeitung des Gegenstandes vorbehalte, möchte ich zugleich bemerken, dass sich aus der Eisessigmutterlauge der rohen Phtalylessigsäure eine schwefelgelbe, sehr schön krystallisirende, in Kali mit tief rothgelber Farbe lösliche Substanz isoliren lässt, über deren Formel (gefunden $C = 76.48 - 76.76$, $H = 3.17 - 3.32$) und Derivate weitere Versuche Aufklärung geben sollen.

Ueber die Einwirkungsproducte des Ammoniaks auf Acetophenoncarbonsäure, Benzoylessigcarbonsäure und Benzylidenphtalid gedенke ich gleichfalls bald zu berichten.

575. Rob. Henriques: Ueber eine neue Darstellungsweise secundärer Amidoazokörper.

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Ueber die Einwirkung primärer Amine auf die aromatischen Nitrosamine ist bisher nur sehr wenig bekannt. Witt¹⁾ erhitzte Nitrosodiphenylamin mit Anilin auf höhere Temperatur und erhielt dabei neben überwiegend auftretenden schwarzen Schmierem Amidoazo-, Diazoamidobenzol, Diphenylamin und einen complicirt zusammengesetzten rothen Körper. Von anderen Nitrosaminen, so von denen des Mono- und Dinitrodiphenylamins, giebt er einfach an, dass Anilin aus ihnen die Nitrosogruppe abspalte.

Bei einer Untersuchung von vorwiegend technischem Interesse kam ich nun dazu, das Nitrosamin des bisher unbeschriebenen Monoäthyl- β -Naphtylamins in Eisessiglösung mit Anilin zu behandeln, und fand, dass hier die Reaktion vollkommen anders verläuft.

Aethyl- β -Naphtylamin lässt sich aus β -Naphtylamin nach den bekannten Methoden leicht in Form eines dicken, in der Nähe der Quecksilberthermometergrenze unzersetzt siedenden Oeles erhalten, das in der Kältemischung nicht erstarrt. Charakteristisch ist sein

¹⁾ Diese Berichte X, 1309.

salzsaures Salz, das, in heissem Wasser ziemlich leicht, schwer in kaltem löslich, sich aus diesem Lösungsmittel in schönen blättrigen Krystallen erhalten lässt. Es schmilzt bei 235° und destillirt fast unzersetzt (nur eine geringe Salzsäureabspaltung tritt ein); Säuren fällen es aus seiner wässerigen Lösung.

| | | |
|----|----------|---|
| | Gefunden | Ber. für C ₁₂ H ₁₃ N, HCl |
| Cl | 17.38 | 17.11 pCt. |

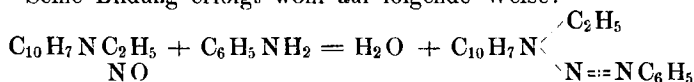
Mit Nitrit in saurer Lösung behandelt, giebt es ein bei 49° schmelzendes Nitrosamin, das sich aus Alkohol oder Essig leicht in rein weissen Krystallen erhalten lässt. Mit concentrirter Schwefelsäure giebt dasselbe eine gelbe Färbung.

Die Analyse ergab:

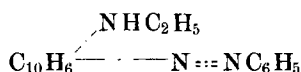
| | | |
|---|----------|---|
| | Gefunden | Ber. für C ₁₂ H ₁₂ N ₂ O |
| N | 14.48 | 14.00 pCt. |

Erhitzt man molekulare Mengen von diesem Nitrosoäthyl-naphtylamin und von Anilin in Eisessiglösung, so tritt bei etwa 100° eine lebhaftere Reaction ein. Die Flüssigkeit färbt sich tief roth, geräth ins Sieden und erhält man sie darin einige Zeit, so krystallisirt beim Erkalten, falls man nicht zu viel Lösungsmittel angewendet hat, in fast quantitativer Weise ein Körper aus, der alle Eigenschaften eines secundären Amidoazokörpers zeigt und als Benzolazoäthyl-β-naphtylamin anzusprechen ist.

Seine Bildung erfolgt wohl auf folgende Weise:



Diese hypothetische Diazoamidoverbindung lagert sich dann (wohl momentan) um zu:



Dass dem Körper in der That diese Constitution zukommt, konnte ich dadurch nachweisen, dass ich dieselbe Verbindung aus Diazobenzol und Aethylnaphtylamin darstellte. Die Combination tritt in saurer wässriger Lösung rasch und glatt ein; die auf verschiedene Art gewonnenen Körper erwiesen sich als absolut identisch.

Das Benzolazoäthyl-naphtylamin bildet rothe, bei 102—103° schmelzende Nadeln, die, in Wasser unlöslich, sich in Alkohol und anderen gebräuchlichen Lösungsmitteln mit orangerother Farbe lösen. Es giebt mit concentrirten Säuren blauviolette Salze, die sich mit Wasser zersetzen.

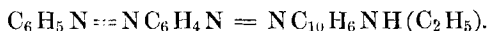
Die Analyse ergab folgende Zahlen:

| | | |
|---|----------|---|
| | Gefunden | Ber. für C ₁₈ H ₁₇ N ₃ |
| C | 79.09 | 78.54 pCt. |
| H | 6.11 | 6.18 » |

Mit Nitrit in saurer Lösung behandelt gab es ein aus Alkohol in rubinrothen, bei 97° schmelzenden Krystallen anschliessendes Nitrosamin, das keinen Farbstoffcharakter mehr zeigt. Behandelt man dasselbe in Eisessig mit Anilin, so gelingt es nicht, die Kette nochmals zu verlängern, sondern die NO-Gruppe wird einfach abgespalten und der Amidoazokörper regeneriert.

Wie Anilin, so reagieren auch *o*- und ebenso leicht *p*-Toluidin mit Nitrosoäthyl-naphtylamin. Die betreffenden, der vorigen zum Verwechseln ähnlichen Verbindungen schmelzen bei 132 und 112—113°.

Amidoazobenzol wirkt ganz analog auf das Nitrosamin und man erhält so das Azobenzolazoäthyl- β -naphtylamin,



Zum Vergleich wurde auch hier die Verbindung aus Diazobenzol und Aethylnaphtylamin dargestellt und vollkommen identisch befunden. Der Körper bildet kleine kirschrothe Krystalle vom Schmelzpunkt 141—142°. Seine Farbennuance ist weit blauer als die der vorher beschriebenen einfachen Amidoazokörper. Concentrirte Schwefelsäure löst ihn mit tiefblauer Farbe.

Weniger einfach scheint die Reaction bei Diaminen zu verlaufen. *p*-Phenylendiamin giebt überhaupt keine Farbenreaction, während *m*-Phenyl- und Toluylendiamin unter Bildung braunrother Farbstoffe auf das Nitrosamin einwirken. Es gelang mir indessen bisher noch nicht, aus den harzigen Reaktionsprodukten einen einheitlichen Körper zu isoliren, weder bei Anwendung von 1 noch von 2 Molekülen Nitrosamin auf 1 Molekül Diamin.

Methylamin reagirt nicht mit Nitrosoäthyl-naphtylamin, ebenso wenig Phenylhydrazin.

Ich versuchte ferner durch Behandlung des Nitrosamins mit Aminsulfosäuren zu den Sulfosäuren der oben beschriebenen Farbstoffe zu gelangen. Hier versagt aber die Reaction. In Eisessiglösung findet keine Combination statt. Fügt man allerdings zu dieser Lösung in der Kälte concentrirte Salzsäure hinzu und lässt stehen, so tritt die Farbstoffbildung ein; da aber Salzsäure in der Hitze rasch, langsam auch in der Kälte die Nitrosogruppe des Nitrosamins angreift, so muss man wohl annehmen, dass hier das freigewordene Stickoxyd die Amidosäure diazotirt und dass dann die Diazosäure sich mit dem regenerirten Aethylnaphtylamin combinirt.

Schliesslich unterwarf ich verschiedene andere Nitrosamine der soeben beschriebenen Reaction, und zwar zunächst ebenfalls ein Derivat des β -Naphylamins, das schon von Streiff¹⁾ beschriebene Nitrosophenyl- β -Naphtylamin. Auch hier erfolgt die Reaction in dem oben

¹⁾ Ann. 209, 157.

erörterten Sinne, und man erhält das Benzolazophenyl- β -Naphthylamin in kompakten dunkelrothen, metallglänzenden Nadeln, die bei 128 bis 129^o schmelzen und bei der Analyse ergaben

| | Gefunden | Ber. für C ₂₂ H ₁₇ N ₃ |
|---|----------|---|
| N | 12.99 | 13.03 pCt. |

Die Farbreactionen des Körpers sind ganz ähnliche, wie bei dem entsprechenden Aethylderivat.

Ganz so glatt allerdings wie dort erfolgt die Reaction nicht: aus der Mutterlauge der Amidoazoverbindung erhielt ich grosse, schön ausgebildete, hellrothe Krystalle, die ich Anfangs für die eigentliche Amidoazoverbindung hielt, bis ihr Schmelzpunkt (108^o) und die Analyse mir zeigten, dass ich durch ganz geringe Spuren von Farbstoff gefärbtes zurückgebildetes Phenylnaphtylamin vor mir hatte.

| | Gefunden | Ber. für C ₁₆ H ₁₃ N |
|---|----------|--|
| C | 87.5 | 87.67 pCt. |
| H | 6.22 | 5.97 » |
| N | 6.44 | 6.36 » |

Diese Rückbildung des Amins kann sogar die Hauptreaction werden, falls man die Behandlung des Nitrosamins mit Anilin in sehr concentrirter Eisessiglösung vornimmt.

Dieselbe Reaction nun, die Rückbildung des Amins, ist bei allen anderen von mir untersuchten Nitrosaminen die Hauptreaction, und die Bildung von Amidoazokörpern tritt dagegen ganz zurück. Schon beim Nitrosoäthyl- α -naphtylamin verläuft die Einwirkung von Anilin ganz anders als bei dem entsprechenden β -Derivat: Es bilden sich sehr leicht schmierige Produkte, es entsteht Amidoazobenzol (beides wohl bewirkt durch die abgespaltene NO-gruppe), es bildet sich ferner Aethylnaphtylamin zurück, und nur durch langes, mühsames Krystallisiren gelang es mir, eine kleine Menge von reinem Benzolazoäthyl- α -naphtylamin aus dem Reaktionsprodukt auszuscheiden.

Dasselbe stellt grosse, hellrothe, durchsichtige Krystalle dar, die bei 58 bis 59^o schmelzen. Es ist eine stärkere Base als die β -Verbindung; die Salze mit den Metallsäuren werden durch Wasser nur schwer versetzt und lassen sich leicht in violetten Nadeln gewinnen. Concentrirte Schwefelsäure löst den Amidoazokörper mit blauvioletter Farbe.

| | Gefunden | Ber. für C ₁₈ H ₁₇ N ₃ |
|---|----------|---|
| N | 15.10 | 15.27 pCt. |

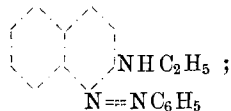
Die Reaction von Anilin auf Nitrosodiphenylamin ist, wie gesagt, schon von Witt untersucht worden. Ich habe die Versuchsbedingungen mannigfach variirt, um Phenylamidoazobenzol als Hauptprodukt zu erlangen, ohne dieses Resultat erreicht zu haben. Zwar lässt sich die Schmierbildung leicht vermeiden, wenn man in

recht verdünnter Eisessiglösung oder besser noch in alkoholischer Lösung bei Gegenwart von Chlorzink arbeitet, und in der That werden dann kleine Mengen von Phenylamidoazobenzol gebildet, die durch ihre charakteristische grüne Schwefelsäurereaktion, sowie durch die Fähigkeit, ein Nitrosamin zu bilden, leicht erkannt werden; immer aber bildet sich als Hauptprodukt Diphenylamin zurück, während nebenbei auch Amidoazobenzol gebildet wird.

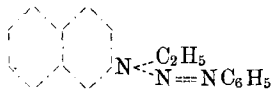
Ebenso verlief die Reaktion von Anilin auf Nitrosomonomethylanilin; ich verzichtete darauf, die entstandenen geringen Mengen eines sekundären Amidoazokörpers zu isoliren.

Bei den Nitrosaminen von etwas complicirter zusammengesetzten Substanzen endlich, so bei denen des Carbazols und des Tetrahydrochinolins tritt eine Farbstoffbildung überhaupt kaum ein, sondern Anilin spaltet einfach und vollkommen glatt die NO-Gruppe ab und regenerirt das Amin.

Sucht man nun noch eine Erklärung dafür, dass von den bisher behandelten Nitrosaminen nur diejenigen, die sich vom β -Naphtylamin ableiten, die Bildung von Amidoazokörpern glatt zeigen, so liegt es nahe, zu vermuthen, dass hierfür die Leichtigkeit maassgebend ist, mit der sich Orthoamidoazokörper bilden können, denn als solche sind ja nach Liebermann die Amidoazoverbindungen des β -Naphtylamins aufzufassen. So entspricht dem oben beschriebenen Benzolazoäthyl- β -naphtylamin die Formel:



es wäre nun leicht einzusehen, wenn sich ein solcher Körper weit leichter aus seiner hypothetischen Diazoamidoamidoverbindung

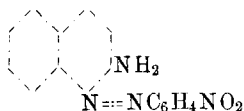


bildet, als wenn hierzu erst eine Verschiebung in die Parastellung nöthig wäre. Orthoamidoazoverbindungen aber entstehen, so viel wir bis jetzt wissen, nur dann leicht, wenn die Parastellung im Molekül schon besetzt ist. Es soll deshalb demnächst das Nitrosamin des Aethyl-*p*-toluidins mit Anilin behandelt werden; gäbe dieses im Gegensatz zur betr. Orthoverbindung glatt den Amidoazokörper, so wäre damit die geäußerte Vermuthung gestützt.

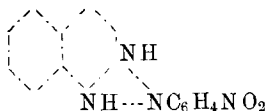
Es ist aber noch eine andere Erklärung möglich. Meldola¹⁾ hat kürzlich die Combinationen von β -Diazonaphtalin mit den Nitra-

¹⁾ Chem. Soc. 84, 117.

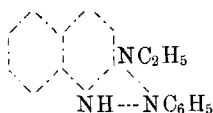
ninen beschrieben, Körper, denen nach der bisherigen Auffassung die Formel



zukam. Diese aber gaben ihm auffallender Weise Nitrosoverbindungen. Er glaubt deshalb in ihnen keine NH_2 -, sondern NH -Gruppen annehmen zu müssen, und schreibt deshalb ihre Formel:



Analog wäre das Benzolazoäthyl- β -naphtylamin:



Aethylirt man nun eine Verbindung von dieser Constitution und reducirt dann, so wird man die Base $\text{C}_{10}\text{H}_6 \left\langle \begin{array}{l} \text{NHC}_2\text{H}_5 \\ \text{NHC}_2\text{H}_5 \end{array} \right\rangle$ erhalten, während man nach der früheren Formel die Base $\text{C}_{10}\text{H}_6 \left\langle \begin{array}{l} \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \\ \text{NH}_2 \end{array} \right\rangle$ erwarten musste. Auch die hier angedeuteten Versuche sollen demnächst ausgeführt werden.

Berlin, Organ. Laborat. d. techn. Hochschule.

576. E. Froehlich: Ueber Derivate des Benzopseudocumidins; zur Constitution des Pseudocumidins und Benzoanilins; über die Benzoylirung der Phtaltoluide.

[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. No. DLXVIII.]

(Eingegangen am 15. November.)

In einer früheren Mittheilung¹⁾ habe ich berichtet, dass man bei der Verseifung des Phtalbenzopseudocumids mittelst alkoholischer Kalilauge nicht, wie zu erwarten steht, sogleich das Benzocumidin erhält, sondern dass zunächst eine Phtalbenzopseudocumidsäure erzeugt wird. Diese Säure nun ist im wahren Sinne des Wortes ein intermediäres Product, das schon unter dem Einfluss der schwäch-

¹⁾ Diese Berichte XVII, 1804.