

Fluorwasserstoffsäure zuzuschreiben sein; andernfalls hätte eine starke Sauerstoffentwicklung stattfinden müssen, von der aber Ditte nichts schreibt.

Die Vermuthung, dass auch in den Perjodaten Sauerstoff durch Fluor ersetzbar sein werde, hat sich bis jetzt nicht bestätigt; Kaliumperjodat ( $\text{JO}_4\text{K}$ ) krystallisirte aus einer Lösung in Fluorwasserstoffsäure unverändert wieder aus. Auch Kaliumpermanganat scheidet sich aus einer Lösung in Fluorwasserstoffsäure unverändert wieder aus. Ebenso verhielten sich, wie zu erwarten, Kaliumchlorat und Kaliumbromat; das letztere zerfällt beim Erwärmen seiner Lösung in Fluorwasserstoffsäure theilweise in Brom und Sauerstoff.

Die Versuche mit den Telluraten haben noch kein bestimmtes Ergebniss geliefert; wir sind noch damit beschäftigt.

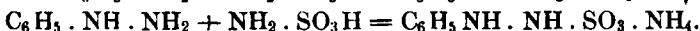
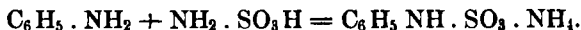
München, den 31. März 1897.

### 157. C. Paal und Leop. Lowitsch: Ueber Benzylsulfaminsäure und Derivate der Benzylsulfnitrosaminsäure.

[Mittheilung aus dem chem. Institut der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 12. April.)

In zwei vor einiger Zeit erschienenen Mittheilungen wurde von dem Einen von uns in Gemeinschaft mit F. Kretschmer<sup>1)</sup> und H. Jänicke<sup>2)</sup> gezeigt, dass primäre aromatische Amine und Hydrazine beim Erhitzen mit Amidosulfonsäure in die Ammonsalze von Sulfamin- bzw. Hydrazidosulfon-Säuren übergehen:



Bei Anwendung eines aliphatischen Amins und zwar des *i*-Amylamins nahm die Reaction insofern einen etwas anderen Verlauf, als hierbei nicht das Ammonsalz der betreffenden Sulfaminsäure, sondern in Folge von Massenwirkung des im Ueberschuss vorhandenen Amins *i*-amylsulfaminsaures *i*-Amylamin,  $\text{C}_5\text{H}_{11} \cdot \text{NH} \cdot \text{SO}_3\text{H} \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{C}_5\text{H}_{11}$ , entstanden war (loc. cit.)

Um auch das Verhalten eines fettaromatischen Amins gegen Amidosulfonsäure kennen zu lernen, haben wir das Benzylamin in den Kreis der Untersuchung gezogen.

Wird dieses im Ueberschuss mit Amidosulfonsäure zum Sieden erhitzt, so bildet sich fast nur amidosulfonsaures Benzylamin,  $\text{NH}_2 \cdot \text{SO}_3\text{H} \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ . Die Umlagerung in das Sulfamin-

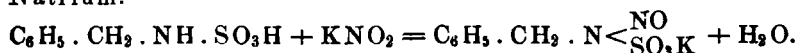
<sup>1)</sup> Diese Berichte 27, 1241.    <sup>2)</sup> Diese Berichte 28, 3160.

derivat findet glatt erst bei einer über dem Siedepunkt der Base liegenden Temperatur statt und zwar ungefähr bei 200°.

Als das Gemisch von Base und Amidosulfonsäure im zugeschmolzenen Rohr auf die genannte Temperatur erhitzt wurde, entstand in guter Ausbeute benzylsulfaminsaures Benzylamin,  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot SO_3H \cdot NH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ . Benzylamin verhält sich also wie *i*-Amylamin.

Durch Zerlegung des benzylsulfaminsauren Benzylamins in wässriger Lösung mittels Salzsäure gewannen wir die Benzylsulfaminsäure,  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot SO_3H$ , eine gut krystallisierende, ziemlich beständige Substanz.

Durch Einwirkung von Kalium- oder Natrium-Nitrit auf die freie Säure entsteht benzylsulfnitrosaminsaures Kalium bezw. Natrium:



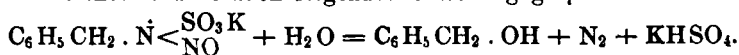
Durch Umsetzung dieser Salze mit den Chlorhydraten organischer Basen, wie *i*-Amylamin, Anilin, *p*-Toluidin,  $\alpha$ -Naphthylamin und Phenylhydrazin stellten wir die entsprechenden Aminsalze der Benzylsulfnitrosaminsäure dar. Die Nitrosaminsäure selbst in freiem Zustande zu erhalten, gelang nicht.

Die Alkali- wie auch die Aminsalze dieser Säure krystallisiren gut, zeichnen sich aber durch sehr grosse Zersetzlichkeit und in trockenem Zustande durch mehr oder minder grosse Explosivität aus.

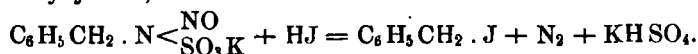
In ihren Reactionen zeigen sie die grösste Aehnlichkeit mit den Diazoverbindungen.

Wenn auch unsere diesbezüglichen Versuche noch keineswegs zum Abschlusse gelangt sind, so berichten wir doch über die bis jetzt erhaltenen Resultate mit Rücksicht auf die kürzlich erschienene Mittheilung E. Bamberger's<sup>1)</sup> über die den Sulfnitrosaminsäuren ähnlich constituirten Nitrosacylamine.

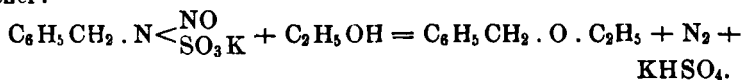
Benzylsulfnitrosaminsaures Kali wird durch Wasser oder verdünnte Mineralsäuren nach folgender Gleichung gespalten:



Conc. Jodwasserstoffsäure wirkt auf das Salz unter Bildung von Benzyljodid, Stickstoff und saurem Kaliumsulfat ein:

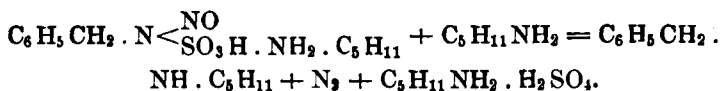


Aethylalkohol verwandelt das Salz quantitativ in Benzyläthyläther:



<sup>1)</sup> Diese Berichte 30, 366.

Wie wir uns ferner durch einen vorläufigen Versuch überzeugt haben, bildet sich aus benzylsulfnitrosaminsaurem *i*-Amylamin bei Gegenwart von freiem Amylamin Benzyl-*i*-amylamin:

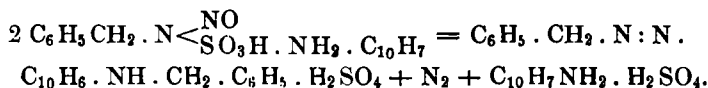


Die Amingruppe des Benzylamins kann demnach durch Ueberführung in den Sulfnitrosaminsäurerest  $\text{N} \begin{array}{c} \text{NO} \\ \text{SO}_3\text{H} \end{array} (\text{K. Na})$  indirect ersetzt werden durch Hydroxyl, Halogen (J), den Aetherrest ( $-\text{OC}_2\text{H}_5$ ) und den basischen Rest  $-\text{NH} \cdot \text{R} (\text{NH} \cdot \text{C}_5\text{H}_{11})$ .

Eine eigenthümliche Zersetzung erleidet das benzylsulfnitrosaminsaure  $\alpha$ -Naphtylamin. Wird es in trockenem Zustande erhitzt, so explodirt es unter starker Detonation.

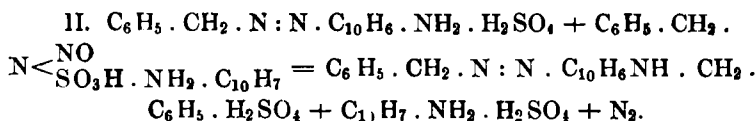
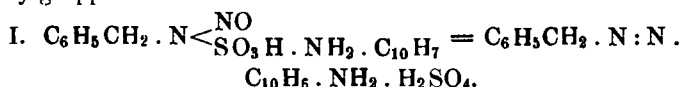
Eines der Explosionsproducte ist ein Azofarbstoff. Wir vermutheten in demselben das Benzylazo- $\alpha$ -naphtylamin. Die Analyse lieferte jedoch Zahlen, welche auf eine complicirtere Zusammensetzung des Farbstoffs hinweisen. Die erhaltenen Resultate stimmen am besten auf die Zusammensetzung eines Benzylazo- $\alpha$ -benzyl-naphtylamins.

Die Bildung dieser Substanz käme auf folgende Weise zu Stande:



Der Process verläuft in zwei Phasen:

Umlagerung in Benzylazonaphtylaminsulfat und hierauf Ersatz eines Wasserstoffatoms im Aminrest des  $\alpha$ -Naphtylamins durch die Benzylgruppe.



Es ist natürlich nicht ausgeschlossen, dass diese Reactionen auch in umgekehrter Reihenfolge verlaufen, so dass sich zuerst benzylsulfnitrosaminsaures  $\alpha$ -Benzyl-naphtylamin bildet und dieses hierauf die Umlagerung in den Azofarbstoff erfährt.

Das Auftreten dieser Azoverbindung beobachteten wir auch beim Erwärmen des benzylsulfnitrosaminsauren  $\alpha$ -Naphtylamins in verdünnter, alkoholischer Lösung. Die Umlagerung in den Farbstoff vollzieht sich unter Stickstoffentwicklung. In der Lösung konnten neben

der Azoverbindung auch  $\alpha$ -Naphthylamin und Benzyläthyläther nachgewiesen werden.

Leider liessen die Ausbeuten an Farbstoff sehr zu wünschen übrig. Wir haben aus Mangel an Material die Substanz noch nicht eingehender untersuchen können und geben daher auch unsere Anschauungen über die Constitution dieses Körpers mit Vorbehalt.

#### Amidosulfonsaures Benzylamin, $\text{NH}_2 \cdot \text{SO}_3\text{H} \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{C}_7\text{H}_7$ .

Zur Darstellung des Salzes wurde die fein gepulverte Amidosulfonsäure in wenig Alkohol suspendirt und mit etwas mehr, als der berechneten Menge Benzylamin schwach erwärmt. Beim Erkalten krystallisirt aus der klaren Lösung das Salz in weissen, atlasglänzenden Blättern vom Schmp.  $121^\circ$ . Zusatz von Aether vervollständigt die Ausscheidung. Das Salz ist sehr leicht löslich in Wasser und heissem Alkohol. Die Ausbeute ist quantitativ.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{N}_2\text{SO}_3$ .

Procente: C 41.17, H 5.88, N 13.72, S 15.68.

Gef. » • 41.25, » 6.20, » 13.86, » 15.24.

#### Benzylsulfaminsaures Benzylamin, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{SO}_3\text{H} \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{C}_7\text{H}_7$ .

Wie schon eingangs erwähnt, tritt die vollständige Umlagerung des amidosulfonsauren Benzylamins in das Salz der Benzylsulfaminsäure erst bei einer den Siedepunkt des Benzylamins übersteigenden Temperatur ein. Eine theilweise Umlagerung findet zwar auch bei längerem Sieden der Amidosulfonsäure mit Benzylamin statt, denn die durch Fällung mit Aether abgeschiedenen Salze zeigten einen höheren Schmelzpunkt, als das amidosulfonsaure Benzylamin. Eine Trennung des so entstandenen Gemisches erwies sich jedoch als sehr schwierig. Es wurden daher Amidosulfonsäure (1 Th.) und Benzylamin (3 Th.) im zugeschmolzenen Rohr eine halbe Stunde auf  $200^\circ$  erhitzt. Das krystallinisch abgeschiedene Reactionsproduct bestand aus dem in der Ueberschrift genannten Salze.

Noch vortheilhafter in Bezug auf die Ausbeute erwies es sich, erst das amidosulfonsaure Benzylamin darzustellen und dieses mit dem gleichen Gewicht Benzylamin im Einschlussrohr  $\frac{1}{2}$  Stunde auf die angegebene Temperatur zu erhitzen. Das Salz war in Form einer weissen, blätterig-krystallinischen Masse ausgeschieden. Es wurde durch Waschen mit Aether von unangegriffener Base befreit und aus wenig heissem Wasser umkrystallisirt. Wir bekamen auf diese Weise das Salz in schönen, langen, zu Drusen vereinigten Prismen vom Schmp.  $179^\circ$ . Aus der Mutterlauge können durch Einengen weitere Mengen des Salzes gewonnen werden. Die Ausbeute an reiner Substanz betrug ungefähr 70 pCt. der theoretischen Menge. Das

Salz ist in Wasser und Alkohol erheblich schwerer löslich, als das amidosulfonsaure Benzylamin.

Analyse: Ber. für  $C_{14}H_{18}N_2SO_3$ .

Procente: C 57.14, H 6.12, N 9.52, S 10.88.

Gef. » » 57.85, » 6.21, » 10.22, » 11.03.

Benzylsulfaminsaures Baryum,  $(C_7H_7 \cdot NH \cdot SO_3)_2Ba$ .

Wird benzylsulfaminsaures Benzylamin (1 Theil) in Wasser (10 Theile) heiss gelöst und Chlorbaryum in geringem Ueberschuss zugegeben, so krystallisirt das Baryumsalz der Benzylsulfaminsäure beim Erkalten in farblosen, durchsichtigen, glasglänzenden Tafeln aus. Das Salz ist frei von Krystallwasser, wenig löslich in kaltem, leichter in heissem Wasser, unlöslich in Alkohol.

Analyse: Ber. für  $C_{14}H_{18}N_2S_2O_8Ba$ .

Procente: Ba 26.91.

Gef. » » 26.80.

Benzylsulfaminsäure,  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot SO_3H$ ,

wurde durch Zersetzung des benzylsulfaminsauren Benzylamins mit Salzsäure dargestellt. 1 Theil des Salzes wurde in 8 Theilen Wasser gelöst, die Lösung mit Eiswasser gekühlt und concentrirte Salzsäure in geringem Ueberschuss portionsweise zugegeben. Die Flüssigkeit erstarrt in kurzer Zeit zu einem Krystallbrei von weissen Nadeln der freien Säure. Ein grösserer Ueberschuss von Salzsäure ist zu vermeiden, da sich die Krystalle darin wieder auflösen. Die Säure wird durch Absaugen und Aufstreichen auf porösen Thon möglichst von der Mutterlauge befreit und über Schwefelsäure und Aetzkali im evacuirten Exsiccator getrocknet. In vollkommen trockenem Zustande ist die Säure recht beständig. Sie löst sich leicht in Wasser und Alkohol, fast garnicht in Aether und kann aus ersteren Lösungsmitteln, wenn nicht zu lange erhitzt wird, ohne Zersetzung umkrystallisirt werden. Aus Alkohol-Aether krystallisirt die Säure in schönen, weissen Nadeln, welche bei  $194^{\circ}$  unter Zersetzung schmelzen. Die Ausbeute ist fast quantitativ.

Analyse: Ber. für  $C_7H_9NSO_3$ .

Procente: C 44.92, H 4.81, N 7.49, S 17.11.

Gef. » » 45.36, » 4.46, » 7.48, » 16.98.

Durch längeres Kochen mit Wasser oder verdünnten Säuren wird die Benzylsulfaminsäure in Benzylamin und Schwefelsäure gespalten.

Das Silbersalz,  $C_7H_9NSO_3Ag$ , wurde durch Behandeln der Säure in wässriger Lösung mit Silbercarbonat dargestellt. Es ist sehr leicht löslich in Wasser und krystallisirt daraus in wenig lichtbeständigen, weissen Nadeln.

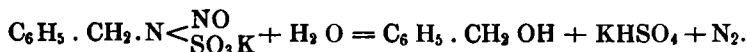
Benzylsulfnitrosaminsaures Kalium  $C_7H_7 \cdot N \begin{smallmatrix} NO \\ \text{SO}_3K \end{smallmatrix}$

Wird feingepulverte Benzylsulfaminsäure in wenig Wasser, welches sich in einem mit Kältemischung umgebenen Glasschälchen befindet, suspendirt und festes Kaliumnitrit eingetragen, so beginnt alsbald die Ausscheidung des Kaliumsalzes der Benzylsulfnitrosaminsäure in kleinen, derben, weissen Krystallen. In kurzer Zeit ist die Lösung in einen Krystallbrei verwandelt, welcher auf porösem Thon von der Mutterlauge befreit wird. Das so erhaltene Salz kann infolge seiner Löslichkeit nur mit erheblichem Verlust durch Decken mit wenig Eiswasser von den letzten Mengen anhängenden Nitrits befreit werden. Eine Reinigung durch Umkrystallisiren ist seiner grossen Zersetzlichkeit wegen ausgeschlossen.

In Wasser ist es sehr leicht löslich und lässt sich durch Zusatz von Chlorkalium oder Kaliumnitrit in krystallisirter Form aussalzen. Von Alkohol wird es nur wenig aufgenommen. In wässriger Lösung, in feuchtem Zustande oder beim Uebergiessen des feuchten Salzes mit Alkohol oder Aether tritt rasch unter Gasentwicklung (Stickstoff) schon bei Zimmertemperatur Zersetzung ein. Bei Temperaturen von  $0^{\circ}$  und darunter erwies sich das Salz bedeutend beständiger. Auch in lufttrockenem Zustande kann es einige Stunden im Dunkeln fast unzersetzt aufbewahrt werden.

Während das gelöste, feuchte oder lufttrockene Salz bei gewöhnlicher Temperatur eine langsam vor sich gehende Zersetzung erleidet, explodirt es in ganz trockenem Zustande bei der geringsten Erschütterung. Als einige Decigramme desselben behufs vollständiger Trocknung für die Analyse einige Zeit in Exsiccator aufbewahrt wurden, trat bei Berührung desselben Explosion ein unter Zerschmetterung des Trockenapparats. Giebt man eine kleine Menge des Salzes in ein Proberöhrchen und nähert dieses einer Flamme, so zersetzt sich die Substanz ebenfalls unter starker Detonation und Ausstossung eines weissen Rauches. Wird eine Spur concentrirter Schwefelsäure oder Salpetersäure mit der Substanz in Berührung gebracht, so verpufft sie ebenfalls unter starker Rauchentwicklung. In Folge dieser Eigenschaften ist es nicht möglich, das Salz in ganz reinem und trockenem Zustande zur Analyse zu bringen.

Die Bestimmung des Stickstoffs geschah durch Zersetzen des Salzes mit verdünnter Schwefelsäure und Auffangen des entwickelten Stickstoffs im Azotometer.



Die Zersetzung wurde in einem Kölbchen ausgeführt, das einerseits mit einem Kohlensäure-Entwicklungsapparat, andererseits mit dem Azotometer in Verbindung stand. Die abgewogene Substanz be-

fand sich in einem Gläschen, das im Kolben in der verdünnten Schwefelsäure aufrecht stand und nach Verdrängung der Luft durch Kohlensäure umgeworfen wurde. Die Zersetzung des Salzes, durch Erwärmen befördert, geht rasch vor sich. Der entwickelte Stickstoff wurde durch einen Kohlensäurestrom in das mit Kalilauge gefüllte Azotometer übergeführt.

Analyse: Ber. für  $C_7H_7N_2SO_4K$ .

Procente: N 11.02, S 12.59, K 15.35.  
Gef. » » 9.99, 9.34, » 11.23, 10.93, » 15.71.

Benzylsulfnitrosaminsaures Natrium,  $C_7H_7.N \begin{smallmatrix} NO \\ \diagdown \\ SO_3 Na \end{smallmatrix}$ ,

wurde wie das Kaliumsalz dargestellt. Weisse, glitzernde Kryställchen, die sich nach einiger Zeit gelblich färben, in Wasser noch leichter, als das Kaliumsalz löslich sind und daher noch schwieriger in annähernd reiner Form gewonnen werden können.

Im Uebrigen zeigt die Substanz genau die gleichen Eigenschaften wie das Kaliumsalz.

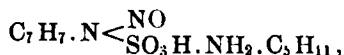
Analyse: Ber. für  $C_7H_7N_2SO_4Na$ .

Procente: S 13.44. Na 9.66.  
Gef. « » 8.95, 9.02, » 10.89, 10.17.

Die benzylsulfnitrosaminsauren Alkalisalze geben mit den Salzen der Erdalkali- und Schwermetalle keine Fällungen.

Wie schon erwähnt, zerfallen die benzylsulfnitrosaminsauren Salze beim Erwärmen in wässriger Lösung in Benzylalkohol, Kaliumbisulfat und Stickstoff. Zur Isolirung des Alkohols wurde nach erfolgter Zersetzung die Lösung im Wasserdampfstrom destillirt und aus dem Destillat der Alkohol durch Sättigen mit Kaliumcarbonat abgeschieden.

Benzylsulfnitrosaminsaures *i*-Amylamin,



wurde durch Umsetzung von sulfnitrosaminsaurem Natrium mit salzsaurem Amylamin in möglichst concentrirter, wässriger Lösung bei 0° dargestellt. Das Amylaminsalz fällt in schönen weissen Blättchen aus, die rasch abfiltrirt und auf porösem Thon getrocknet werden. Um rasche Zersetzung zu vermeiden, müssen nach dem Auftragen der Substanz die Thonscherben in einem durch Eis-Kochsalzmischung kalt gehaltenen Gefäss aufbewahrt werden. In ganz trockenem Zustande verpufft das Salz bei Zimmertemperatur spontan. Zur Analyse konnte daher nur ein noch nicht vollkommen trockenes Präparat Verwendung finden. Die Stickstoffbestimmung geschah in der beim Kaliumsalz angegebenen Weise, wodurch nur der »Diazo«stickstoff, nicht aber

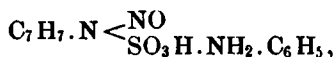
der in Form der Amingruppe im Amylamin enthaltene Stickstoff ermittelt wird.

Analyse: Ber. für  $C_{19}H_{31}N_3SO_4$ .

Procente: N<sub>3</sub> 9.24, S 10.56.

Gef. » » 8.64, » 9.49.

Benzylsulfnitrosaminsaures Anilin,



wurde wie das vorstehend erwähnte Salz dargestellt. Als Ausgangsproducte dienten Benzylsulfnitrosaminsaures Kalium und Anilinchlorhydrat. Das Salz scheidet sich in weissen Nadeln ab, die in lufttrockenem Zustande bei der geringsten Berührung, manchmal auch spontan mit lautem Knall explodiren. Die Substanz konnte daher auch nur annähernd trocken analysirt werden.

Analyse: Ber. für  $C_{13}H_{15}N_3SO_4$ .

Procente: S 10.35.

Gef. » » 9.65.

Als zur Darstellung dieses Salzes einmal an Stelle des Kaliumsalzes benzylsulfnitrosaminsaures Natrium in Anwendung kam, erhielten wir auf Zusatz von salzsaurem Anilin neben etwas weissem Salz eine gelbliche, krystallinische, schwefelfreie Substanz — unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aether und Alkohol —, welche als Diazoamidobenzol erkannt wurde.

Analyse: Ber. für  $C_{12}H_{11}N_3$ .

Procente: N 21.32,

Gef. » » 21.12, 21.21.

Die Entstehung desselben kann auf die Einwirkung des salzsauren Anilins auf das dem sulfnitrosaminsauren Natrium beigemengte Natriumnitrit zurückgeführt werden.

Benzylsulfnitrosaminsaures Phenylhydrazin,



krystallisirt auf Zusatz von salzsaurem Phenylhydrazin zur gut gekühlten Lösung des sulfnitrosaminsauren Kaliums in schönen, weissen flachen Nadeln aus, die in kaltem Wasser nur mässig löslich sind. Das Salz ist explosiv. Die Stickstoffbestimmung geschah nicht durch Zersetzung mittels Schwefelsäure, sondern durch Verbrennung der Substanz.

Analyse: Ber. für  $C_{13}H_{16}N_4SO_4$ .

Procente: N 17.28, S 9.87.

Gef. » • 17.18, » 9.61.



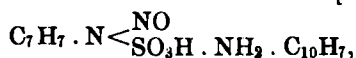
Benzylsulfnitrosaminsaures *p*-Toluidin,

Dieses Salz, in schon angegebener Weise dargestellt, zeichnet sich durch besonders grosse Zersetzlichkeit aus. Es wurde aus möglichst reinem sulfnitrosaminsaurem Kalium bereitet. Infolge der erheblichen Löslichkeit des Toluidinsalzes in Wasser war die Ausbeute nur gering. Es krystallisirt in weissen Nadeln, die sich auch in Alkohol leicht lösen. Das Salz explodirt schon in feuchtem Zustande, zuweilen ohne jede äussere Veranlassung. Alle Versuche, es in annähernd trockenem Zustande zur Analyse zu bringen, scheiterten an der grossen Explosivität. Eine Schwefelbestimmung des nassen Salzes lieferte, wie zu erwarten, ein viel zu niedriges Resultat.

Analyse: Ber. für  $C_{14}H_{17}N_3SO_4$ .

Procente: S 9.90.

Gef. « « 6.95.

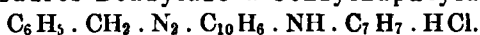
Benzylsulfnitrosaminsaures  $\alpha$ -Naphtylamin,

fällt beim Vermischen wässriger Lösungen von salzsaurem  $\alpha$ -Naphtylamin und sulfnitrosaminsaurem Alkali in schwach röthlich gefärbten, in Wasser und Alkohol schwer löslichen Blättchen aus. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ. Das Salz ist verhältnissmässig beständig und lässt sich unzersetzt im Exsiccator aufbewahren, doch ist ebenfalls Vorsicht geboten, da es beim Erwärmen oder bei Berührung mit spitzigen Gegenständen in trockenem Zustande explodirt. So trat z. B. Explosion ein, als eine kleine Menge der Substanz in ein Rohr gefüllt wurde, wobei einige Kryställchen auf den scharfen Rand des Glases fielen.

Analyse: Ber. für  $C_{17}H_{17}N_3SO_4$ .

Procente: N 11.64, S 8.91.

Gef. » » 11.90, » 8.81.

Salzsaures Benzylazo- $\alpha$ -benzyl-naphtylamin,

Bringt man das vorstehend beschriebene Naphtylaminsalz im Proberöhrchen durch schwaches Erwärmen zur Explosion, so wird die Substanz zerstäubt und man findet dann die Innenwand des Röhrchens mit blauen Körnchen bedeckt, die sich als das saure Sulfat des Azofarbstoffs, gemengt mit Naphtylaminsulfat, erwiesen. Die Ausbeute ist begreiflicherweise nur gering. In etwas glatterer Art erfolgt die Bildung des Farbstoffs, wenn man die Zersetzung des sulfnitrosaminsauren Salzes mit Hilfe eines Lösungsmittels bewerkstelligt. Wird das Naphtylaminsalz mit Chloroform, Benzol, Aceton oder Alkohol

erwärmt, so färben sich die Lösungen rothviolet, während der grösste Theil des Salzes ungelöst und unverändert bleibt. Essigäther erzeugt eine prächtige blauviolette Färbung.

Als geeignetstes Lösungsmittel zur Darstellung des Azofarbstoffs erwies sich verdünnter Alkohol, mit welchem das Salz längere Zeit schwach erwärmt wurde. Unter Gasentwicklung geht das Salz langsam in Lösung, die sich prächtig purpurroth färbt, und deren Färbung durch ein paar Tropfen Salzsäure in ein tiefes Blau umschlägt. Nach vollständiger Zersetzung des Salzes und Verdunstung des Alkohols wird der Rückstand mit verdünnter Natronlauge alkalisch gemacht und mit Aether ausgeschüttelt, der die Farbstoffbase, mit Naphthylamin gemengt, aufnimmt. Dieses Gemisch bleibt nach Entfernung des Lösungsmittels als dickes, rothes Oel zurück, das zur Entfernung des Naphthylamins mit sehr verdünnter Salzsäure bei gelinder Wärme digerirt wurde. Der Farbstoff verwandelt sich hierbei in das in blauen Flocken und Körnchen sich abscheidende, in der sauren Flüssigkeit fast unlösliche Chlorhydrat. Es wurde aus verdünntem Alkohol unter Zusatz von ein paar Tropfen conc. Salzsäure umkrystallisirt. Aus der prächtig blau gefärbten Lösung krystallisirt es in kleinen dunkelblauen Nadelchen, die nicht ganz scharf bei  $224^{\circ}$  unter Zersetzung schmelzen. Die Ausbeute ist wechselnd und beträgt im günstigsten Falle 30—35 pCt. der theoretischen Menge.

Analyse: Ber. für  $C_{24}H_{21}N_3 \cdot HCl$ .

Procente: C 74.32, H 5.68, N 10.83, HCl 9.42.

Gef. » » 75.14, » 6.01, » 10.04, » 9.10.

Wird das blaue Salz in Wasser suspendirt und mit verdünntem Alkali versetzt, so scheidet sich die Farbstoffbase in rothen Flocken ab, die aus Aether in leuchtend rothen Nadeln krystallisiren und sich mit Säuren zusammengebracht in blaue Salze verwandeln.

**Benzylsulfnitrosaminsaures Kalium und Jodwasserstoff.**

Conc. Jodwasserstoffsäure wirkt auf benzylsulfnitrosaminsaures Kali mit explosionsartiger Heftigkeit ein. Das Reactionsproduct wurde nach Zusatz von schwefliger Säure im Wasserdampfstrom destillirt und das Destillat ausgeäthert. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels hinterblieb ein Oel, das nach einiger Zeit Krystalle absetzte. Das Oel besass den intensiven, zu Thränen reizenden Geruch des Benzyljodids, die krystallisirte Substanz ist wahrscheinlich Dibenzyl. Da uns nur eine geringe Menge der Substanz zur Verfügung stand, erwies sich eine Trennung der beiden Verbindungen nicht ausführbar. Wir haben uns daher begnügt, den Jodgehalt des Gemenges zu bestimmen. Dasselbe enthielt 36.27 pCt. J, was einem Gehalt von 62.3 pCt. Benzyljodid in der Mischung entspricht.

### Benzylsulfnitrosaminsaures Kalium und Aethylalkohol.

Wird das Salz in kleinen Mengen mit Aethylalkohol übergossen und erwärmt, so zerfällt es unter heftiger Stickstoffentwicklung in Benzyläthyläther und Kaliumbisulfat. Aldehydgeruch wurde niemals wahrgenommen.

Wendet man eine grössere Quantität des Salzes an (4—5 g), so empfiehlt es sich, zur Milderung der Reaction den Alkohol mit trockenem Aether zu verdünnen. Auch unter diesen Umständen verläuft der Process zuweilen momentan unter schwacher Verpuffung. Nach Verdunstung des unangegriffenen Alkohols und Aethers wird Wasser zugegeben und das ölige Reactionsproduct, das sich mit dem Benzyläthyläther identisch erwies, abgehoben. Der Aether siedet constant bei 185°, besitzt angenehmen, süsslichen Geruch, ist unlöslich in Wasser, mischbar mit den meisten organischen Lösungsmitteln. Die Ausbeute ist quantitativ.

Analyse: Ber. für  $C_9H_{19}O$ .

Procente: C 79.41, H 8.82.

Gef. » » 79.07, » 8.35.

Das Auftreten des Benzyläthyläthers wurde, wie schon erwähnt, auch bei der Umlagerung des benzylsulfnitrosaminsauren  $\alpha$ -Naphtylamins in den Azofarbstoff in alkoholischer Lösung bemerkt.

Im Anschluss an diese Versuche lag es nahe, das der Benzylsulfnitrosaminsäure ähnlich constituirte Benzylnitrosacetamid,

$C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N \begin{smallmatrix} \text{NO} \\ \text{CO} \end{smallmatrix} \cdot CH_3$ , auf sein Verhalten gegen verschiedene

Reagentien zu prüfen. Wir haben diese Verbindung durch Einleiten von salpetriger Säure in die concentrirte essigsäure Lösung des Benzylacetamids dargestellt. Sie bildet ein gelbes, bei niedriger Temperatur ziemlich beständiges Oel. Ferner haben wir auch ein rein aliphatisches Nitrosacetamid aus dem bei 238° siedenden *i*-Amylacetamid auf dieselbe Weise dargestellt und so das *i*-Amylnitrosacetamid,

$C_5H_{11} \cdot N \begin{smallmatrix} \text{NO} \\ \text{CO} \end{smallmatrix} \cdot CH_3$ , ebenfalls als gelbes Oel erhalten. Durch Ein-

wirkung von Alkohol wurden die entsprechenden Aethyläther  $R \cdot O \cdot C_2H_5$  erhalten. Primäre aliphatische Amine (Allyl- und Amylamin) liefern secundäre Amine (z. B. Benzylamylamin). Schliesslich wurden auch Aldehyde (Butyl- und Benz-Aldehyd, Oenanthol) und Methylendiäthyl- und -diamyläther mit den beiden Nitroacetamiden zur Reaction gebracht. Das Studium der so erhaltenen Producte wurde durch den Eintritt der Ferien unterbrochen; wir hoffen aber bald über diese Versuche eingehender berichten zu können.