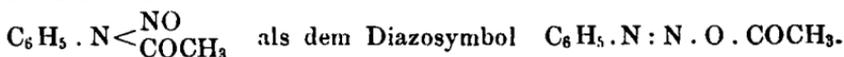


### 10. Eug. Bamberger und Jens Müller: Zur Kenntniss der Nitrosamine methylierter Nitraniline.

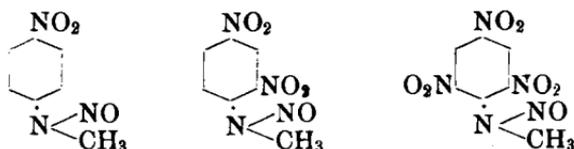
(Eingegangen am 2. Januar; mitgeteilt in der Sitzung von Hrn. W. Marckwald.)

Die nachfolgend mitgetheilten Versuche sind eine Fortsetzung früherer<sup>1)</sup> Studien über das Nitrosoacetanilid und ähnliche acylierte Nitrosamine. Wie man sich erinnert, zeigen diese Körper in den verschiedensten Beziehungen den Charakter echter Diazoverbindungen; ihr Verhalten entspricht im Grossen und Ganzen weniger der üblichen Nitrosaminformel



Das Nachfolgende enthält die Antwort auf die Frage, ob das diazoähnliche Verhalten, welches bei den nitrosirten Säureaniliden auf der Atomcombination  $\text{Ar} \cdot \text{N} \begin{array}{l} \text{NO} \\ \text{Ac} \end{array}$  beruht, auch solchen Nitrosaminen eigenthümlich ist, in welchen das nitrosirte Stickstoffatom nicht mit einer Acylgruppe, sondern mit einem negativ substituirten Arylradical verbunden ist.

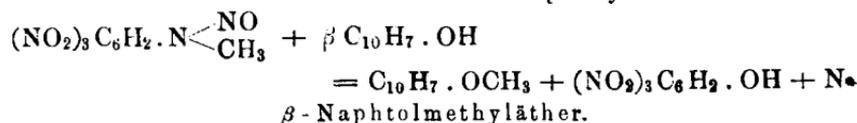
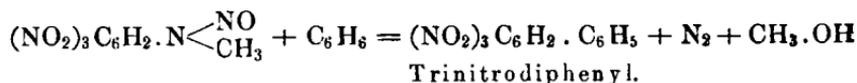
Als Versuchsobjecte dienten die drei, nach den unten beschriebenen Methoden leicht zugänglichen Nitrosamine:



Nach den beim Nitrosoacetanilid gemachten Erfahrungen war mit der Möglichkeit zu rechnen, dass diese Nitrokörper im Sinne der Formeln:



d. h. entweder nach Art eines Diazoaryls oder nach Art des Diazomethans zu reagiren vermögen; es war beispielsweise festzustellen, ob die in den Gleichungen:



ausgedrückten Vorgänge realisirbar sind.

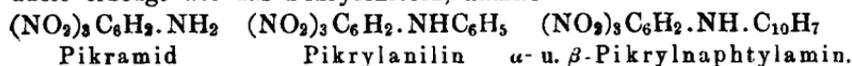
<sup>1)</sup> Diese Berichte 30, 366.

Der Versuch ergab, dass weder das Eine noch das Andere der Fall ist. Keines von den genannten Nitrosaminen ist befähigt,  $\beta$ -Naphthol zu methylieren oder Benzol in Nitroderivate des Diphenyls überzuführen; keines vermag ferner, mit Phenolaten unter den üblichen Bedingungen Azofarbstoffe zu erzeugen.

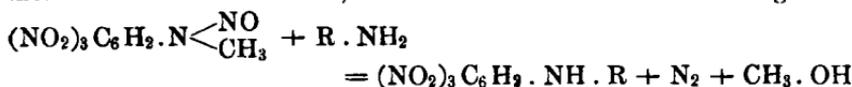
Der Charakter der nitrophenylirten Methylnitrosamine ist also durchaus verschieden<sup>1)</sup> von demjenigen nitrosirter Säureanilide. Fielen unsere Versuche mithin negativ aus in Bezug auf die daran geknüpften Erwartungen, so ergaben sie doch in anderer Richtung ein positives Resultat, welches uns der Mittheilung werth erscheint: sie belehrten uns, dass das Pikrylmethylnitrosamin,  $(\text{NO}_2)_3\text{C}_6\text{H}_2\left(\text{N} \begin{smallmatrix} \text{NO} \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix}\right)$ ,

hinsichtlich der Austauschbarkeit der Seitenkette  $\left(\text{N} \begin{smallmatrix} \text{NO} \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix}\right)$ , durch-

aus dem Pikrylchlorid an die Seite zu stellen ist; die Haftintensität dieser complicirten Atomgruppe ist durch den Einfluss der drei im gleichen Molekül befindlichen Nitroradical so stark abgeschwächt, dass sie ähnliche Functionen besitzt wie das Halogenatom in Säurehaloïden. So haben wir beobachtet, dass Pikrylmethylnitrosamin auffallend leicht mit Ammoniak, Anilin,  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphthylamin in Reaction tritt und mit diesen Basen die nämlichen Umsetzungsproducte erzeugt wie das Pikrylchlorid, nämlich:

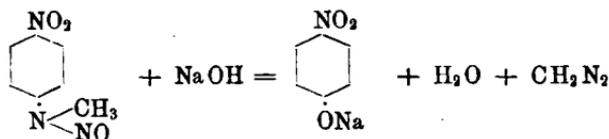


Da bei diesen Processen in keinem Fall die Bildung von Diazomethan wahrzunehmen war, sind dieselben durch die Gleichung:



wiederzugeben.

<sup>1)</sup> Nach Noeltig (Privatmittheilung) wird *p*-Nitrophenylmethylnitrosamin durch Alkalien im Nitrophenol und Diazomethan zerlegt. Dies ist indess kein Zeichen diazoähnlichen Verhaltens, sondern beweist nur, dass die Binfestigkeit der Atomgruppe  $\left(\text{N} \begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{NO} \end{smallmatrix}\right)$  durch das paraständige Nitroradical abgeschwächt wird. Der von Noeltig beobachtete, sehr interessante Process:

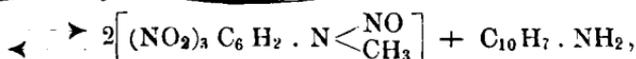
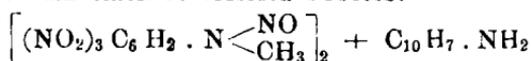


ist ein Seitenstück zu der bekannten Umsetzung, welche  $\alpha$ - und  $\beta$ -Nitrochlorbenzol durch Alkalien erleiden und erlaubt keine Rückschlüsse auf die Structur der methylieren Seitenkette. Das zunächst abgelöste Nitrosamin  $\text{CH}_3\cdot\text{NH}\cdot\text{NO}$  — nicht existenzfähig — zerfällt in Wasser und Diazomethan.

In einzelnen Fällen konnte der Nachweis geführt werden, dass die aufeinander reagirenden Moleküle unter bestimmten Umständen zunächst additionell zusammentreten.  $\alpha$ -Naphthylamin vereinigt sich unter gewissen Concentrationsverhältnissen mit Pikrylmethylnitrosamin zu einem intensiv gefärbten und prächtig krystallisirenden Körper von der Formel



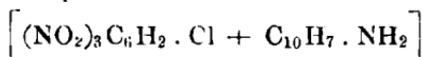
welcher sich ausserordentlich leicht — bei lang andauernder Berührung mit Alkohol schon bei gewöhnlicher Temperatur — im Pikrylnaphthylamin umwandelt. Das Additionsproduct — offenbar zur Klasse der »Krystallstrukturverbindungen« gehörig — wird durch indifferente Solventien, je nach der Natur oder der Concentration derselben, mehr oder minder weitgehend in die Generatoren zerlegt; es handelt sich also um einen reversiblen Process:



welcher es begreiflich erscheinen lässt, dass die Lösungen der tief dunkelbraunen Krystalle in verschiedenen organischen Solventien auffallend hell gefärbt sind und dass kryoskopische und ebullioskopische Molekulargewichtsbestimmungen das Dreifache des theoretischen Werthes ergeben.

Auch  $\beta$ -Naphthylamin vereinigt sich mit Pikrylmethylnitrosamin zu einem äusserst rasch in Pikryl- $\beta$ -naphthylamin übergehenden Anlagerungsproduct, welches — obwohl nicht in Substanz isolirt — an den vorübergehend auftretenden Farbenercheinungen erkennbar ist, welche der Ausscheidung der Pikrylnaphthylaminkrystalle vorausgehen.

Die oben erwähnte Analogie im Verhalten des Pikrylmethylnitrosamins und des Pikrylchlorids veranlasste uns, die schon länger bekannte Reaction der Letzteren gegenüber  $\alpha$ -Naphthylamin einer Revision zu unterwerfen mit Rücksicht auf die Möglichkeit, auch hier einer unter bestimmten Concentrationsverhältnissen zunächst sich bildenden Additionsverbindung zu begegnen. Trotz der Angabe von Mertens<sup>1)</sup>, »dass Pikrylchlorid selbstverständlich keine Doppelverbindungen mit Basen giebt«, ist unsere Erwartung nicht getäuscht worden, denn wir erhielten ein prachtvoll krystallisirendes, intensiv gefärbtes Associationsproduct



von freilich sehr labilem Charakter, welches ungemein leicht — in Berührung mit organischen Solventien besonders rasch — in Pikryl-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 11, 845.

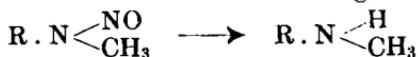
naphtylamin (und salzsaures  $\alpha$ -Naphtylamin) übergeht. Diese Umwandlung vollzieht sich auch an den trocknen Krystallen, schnell beim Erhitzen, langsam bei gewöhnlicher Temperatur.

Auch dem (lange bekannten) Uebergang des Pikrylchlorids in Pikryl- $\beta$ -naphtylamin und Pikrylanilin geht offenbar (unter gewissen Umständen) die Bildung von Associationsproducten voran, wie man wohl aus den intermediär auftretenden Farbenerscheinungen entnehmen darf, welche beim Zusammentreffen des Pikrylchlorids mit den betreffenden Basen beobachtet werden können.

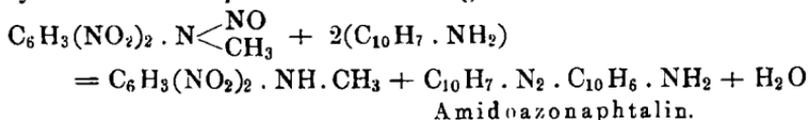
Die geringe Haftfestigkeit der nitrosirten Methylamidogruppe ( $\text{N} \begin{smallmatrix} \text{NO} \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix}$ ) im Pikrylmethylnitrosamin, durch welche die Aehnlichkeit dieses Körpers mit dem Pikrylchlorid bedingt ist, muss man dem Einfluss aller drei im Pikrylradical enthaltenen Nitrogruppen zuschreiben. Die mono- und di-nitrierten Analoga



verhalten sich wesentlich anders. Unter denselben Umständen, unter welchen sich das Pikrylmethylnitrosamin — die gesammte Gruppe  $\text{N} \begin{smallmatrix} \text{NO} \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix}$  einbüßend — in pikrylirte Aminbasen verwandelt, findet bei den minder weitgehend nitrierten Nitrosaminen lediglich Denitrosirung statt:

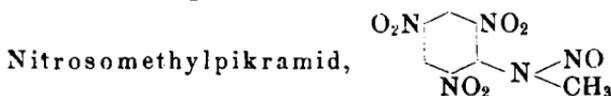


Die Einwirkung z. B. von  $\alpha$ -Naphtylamin auf Dinitrophenylmethylnitrosamin entspricht der Gleichung:



Analog verhält sich das mononitrierte Phenylmethylnitrosamin, nur bedarf es hier zur Erzielung der entsprechenden Umsetzung etwas höherer Temperatur. Pikrylmethylnitrosamin lässt sich durch Erhitzen (der trocknen Krystalle) zu Methylpikramid denitrosiren.

### Experimenteller Theil.



Man leitet in eine durch Auflösen in 100 ccm warmem Eisessig und nachfolgende Abkühlung auf Zimmertemperatur hergestellte Sus-

pension von Methylpikramid<sup>1)</sup> unter fortwährendem Schütteln einen kräftigen Strom »salpetriger Säure« ein, wobei die Krystalle allmählich in Lösung gehen; die unter Wasserkühlung vorzunehmende Operation ist als beendet zu betrachten, sobald die zum Schluss mit den gelben Nadeln des theilweise auskrystallisirenden Nitrosamins durchsetzte Flüssigkeit tief smaragdgrün gefärbt ist. Unfiltrirt in das drei- bis vier-fache Volum Wasser gegossen, scheidet dieselbe den in der Ueberschrift bezeichneten Körper zunächst als milchige Trübung, bald aber als schwefelgelben, krystallinischen Niederschlag in theoretischer Ausbeute ab. Einmal aus heissem Alkohol krystallisirt, ist derselbe analysenrein.

Hellgelbe, glänzende, rhombische Blättchen oder feine Nadeln vom Schmp. 106.5°; in Aceton, Eisessig, Benzol leicht, in kaltem Chloroform mässig, in warmem reichlich, in Aethyl- und Amyl-Alkohol in der Kälte schwer, in der Hitze ziemlich leicht, schwierig in Aether und fast garnicht in Ligroin löslich.

0.1358 g Sbst.: 0.1566 g CO<sub>2</sub>, 0.0257 g H<sub>2</sub>O. — 0.1557 g Sbst.: 37.2 ccm N (21°, 721 mm.).

C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>N<sub>5</sub>O<sub>7</sub>. Ber. C 31.00, H 1.84, N 25.83.

Gef. » 31.45, » 2.10, » 25.72.

Die farblose Lösung des Nitrosamins in concentrirter Schwefelsäure wird beim Verdünnen mit Wasser gelb. Aetzlauge (ebenso Methylamin und Ammoniak) färbt die alkoholische Lösung blutroth<sup>2)</sup>; die gleiche Erscheinung tritt auch in wässriger Lösung auf, zunächst schwach, allmählich intensiver. Kochende methylalkoholische Kalilauge (oder Natriummethylatlösung) spaltet kein Diazomethan ab (Unterschied vom *p*-Nitromethylanilinnitrosamin). Zweitägige Digestion mit siedendem, natriumtrocknem Benzol liess das Nitrosamin bis auf die Bildung minimaler Mengen von Zersetzungsproducten unverändert; Entstehung von Trinitrodiphenyl war nicht nachweisbar (vergl. die Einleitung).

*Einwirkung von α-Naphtylamin auf Pikrylmethylnitrosamin.*



und C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>3</sub> · NH · C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>.

Eine lauwarne Lösung von 10 g Nitrosamin (2 Mol.) in 250 ccm Alkohol wird unter Rühren in eine solche von 2.6 g α-Naphtylamin (1 Mol.) in 12 ccm Alkohol gegossen. Aus der tiefdunklen Mischung beginnt das Associationsproduct (2 Mol. Nitrosamin + 1 Mol. Naphtyl-

<sup>1)</sup> van Romburgh, diese Berichte 16, 2674.

<sup>2)</sup> Vergl. analoge Beobachtungen, welche V. Meyer, Lobry de Bruyn, sowie Hantzsch und Kissel (diese Berichte 32, 3137) an Polynitrokörpern machten.

amin) fast momentan in Gestalt mattglänzender, tief dunkelbrauner Nadeln auszukristallisiren. Man lässt noch kurze Zeit unter Wasserkühlung stehen, saugt dann den Niederschlag ab und wäscht zwei Mal mit Alkohol nach. Ein derartig hergestelltes Präparat (9.2 g) ist ohne Weiteres analysenrein; es schmilzt unter Zersetzung bei 120.5 — 121°. Aus der Mutterlauge scheidet sich zunächst noch eine Parthie des nämlichen Körpers ab, bald aber beginnen auf den dunklen Nadeln desselben die glänzend rothen des rasch entstehenden Pikryl- $\alpha$ -naphthylamins sichtbar zu werden.

Nimmt man die Combination in Benzol vor, welches das Nitrosamin reichlicher löst und daher concentrirter zur Verwendung gelangen kann, so ist die Ausbeute an dem Additionsproduct ein wenig höher; es erscheint alsdann in platten, fast schwarzen, stahlglänzenden Nadeln.

In Aceton ist es spielend, in Eisessig leicht, in Chloroform und Benzol in der Kälte mässig, in der Wärme stark, in heissem Alkohol leicht, in kaltem Alkohol und in Aether schwer und in Ligroïn garnicht löslich. Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure ist blass olivgrün und wird auf Wasserzusatz dunkel kirschroth.

0.2063 g Sbst.: 0.3195 g CO<sub>2</sub>, 0.0565 g H<sub>2</sub>O. — 0.1810 g Sbst.: 0.2787 g CO<sub>2</sub>, 0.0487 g H<sub>2</sub>O. — 0.1339 g Sbst.: 27.9 ccm N (22°, 722 mm).

C<sub>24</sub>H<sub>19</sub>N<sub>11</sub>O<sub>14</sub>. Ber. C 42.04, H 2.77, N 22.48.  
Gef. » 42.23, 41.99, » 3.04, 2.99, » 22.36.

Die von Hrn. Russ ausgeführten, kryoskopischen und ebullioskopischen Molekulargewichtsbestimmungen zeigen, dass das Additionsproduct durch (hinreichende Mengen von) Benzol vollständig dissociirt wird:

Kryoskopische Molekulargewichtsbestimmung:

Benzol Substanz	Gefrierdepression	Mol.-Gew. gef.	Mol.-Gew. ber.
9.09 g	0.1584 g	0.374°	233
			685

Ebullioskopische Molekulargewichtsbestimmung:

Benzol Substanz	Siedeerhöhung	Mol.-Gew. gef.	Mol.-Gew. ber.
12.63 g	0.2128 g	0.172°	261
			685

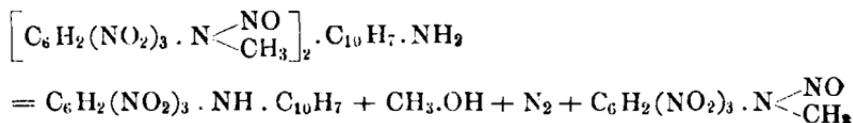
Löst man das Additionsproduct in viel Eisessig (z. B. 1 g in 40 ccm), so fällt bei nachherigem Verdünnen mit Wasser die eine Componente, Pikrylmethylnitrosamin, als weisser <sup>1)</sup>, krystallinischer Niederschlag aus; bei stärkerer Concentration ist die Erscheinung zunächst zwar die gleiche, bald aber beginnen sich aus der emulsionsartig trüben Flüssigkeit die braunschwarzen Nadeln des ursprünglichen Körpers abzusetzen. Aehnliche Dissociationsphänomene spielen

<sup>1)</sup> In Folge der feinen Vertheilung. Auch ein Präparat von reinem Nitrosamin fiel rein weiss aus, als seine eisessigsäure Lösung mit Wasser verdünnt wurde.

sich in Aceton und in Alkohol ab, nur scheint hier die Rückbildung (Association) unter allen Umständen nach kurzer Zeit zu erfolgen; man kann dieselbe verhindern, wenn man statt Wasser verdünnte Salzsäure benutzt.

Während man das Anlagerungsproduct aus heissem Benzol unbedenklich krystallisiren kann, gelingen derartige Versuche bei Anwendung von Holzgeist oder Aethylalkohol nur im Reagensglas; im grösseren Maassstab ausgeführte Operationen zeigen, dass die Umwandlung in Pikryl- $\alpha$ -naphtylamin bald beginnt und nach kurzem Kochen vollendet ist. Erwärmt man die alkoholische Lösung von  $\alpha$ -Naphtylamin und Pikrylmethylnitrosamin, so schlägt die anfänglich dunkle Farbe bald in Roth um und an Stelle der Associationsverbindung krystallisirt das in Alkohol äusserst schwer lösliche Pikrylnaphtylamin aus. Die Bildung des Letzteren findet sogar statt, wenn man die Nadeln des Additionsproducts in Alkohol suspendirt und bei Zimmertemperatur sich selbst überlässt; bei einem solchen Versuch konnten bereits nach viertägigem Stehen zahlreiche rothe Kryställchen bemerkt werden; nach 14 Tagen waren dieselben vorherrschend.

Bei diesem Process wird kein Diazomethan abgespalten — gleichviel, ob man ihn durch Kochen mit trockenem Aether unter Rückfluss<sup>1)</sup> oder im Druckrohr oder unter Anwendung kochenden, absoluten Alkohols vollzieht; auch beim Erhitzen der Krystalle des Associationsproductes bis über den Zersetzungspunkt (im Paraffinbad) tritt kein Diazomethan auf; die Reaction ist daher durch die Gleichung



auszudrücken.

Das Pikryl- $\alpha$ -naphtylamin ist auf andere Weise, nämlich aus Pikrylchlorid und Naphtylamin bereits von Turpin<sup>2)</sup> erhalten worden; wir identificirten unser Präparat mit einem auf diesem Wege vergleichshalber hergestellten und führten zum Ueberfluss noch die folgenden Analysen aus:

0.1816 g Sbst.: 0.3629 g CO<sub>2</sub>, 0.0550 g H<sub>2</sub>O. — 0.1435 g Sbst.: 21.3 ccm N (22.5°, 720 mm).

C<sub>16</sub>H<sub>10</sub>N<sub>4</sub>O<sub>6</sub>. Ber. C 54.24, H 2.82, N 15.82.  
Gef. » 54.50, » 3.36, » 15.84.

<sup>1)</sup> Mit Aether unter gewöhnlichem Druck gekocht, wird übrigens das Additionsproduct (nach zweistündiger Einwirkung) garnicht verändert.

<sup>2)</sup> Journ. Chem. Soc. 1891 (I), 714 u. ff.

*Einwirkung von  $\beta$ -Naphthylamin auf Pikrylmethylnitrosamin.*

Vermischt man die alkoholischen Lösungen beider bei Zimmertemperatur, so tritt eine dunkelbraune Farbe auf — offenbar ein Anzeichen der Bildung eines Associationsproducts; Ausscheidung des Letzteren erfolgt jedoch nicht. Allmählich nimmt die Farbe der Flüssigkeit einen rothen Ton an, und es fällt ein ziegelrother Körper aus, bisweilen von helleren, orangegelben Parthieen durchsetzt. In der Wärme und mit concentrirteren Lösungen ausgeführt, findet die Reaction in wenigen Augenblicken statt. Die sich abscheidende Substanz ist das bisher unbekannte Pikryl- $\beta$ -naphthylamin,  $C_6H_2(NO_2)_3 \cdot NH \cdot C_{10}H_7$ ; es erwies sich identisch mit einem Präparat, welches wir aus  $\beta$ -Naphthylamin (2 Mol.) und Pikrylchlorid (1 Mol.) auf folgende Weise herstellten:

Alkoholische Lösungen beider wurden bei gelinder Wärme vereinigt; die momentan tief dunkel werdende offenbar ein Additionsproduct enthaltende, Flüssigkeit färbt sich alsbald roth und scheidet gleichzeitig das Pikrylnaphthylamin noch in der Hitze als ziegelrothen Krystallbrei aus, welcher in den üblichen organischen Solventien in der Kälte ziemlich schwierig, in Alkohol und Ligroin selbst bei Siedetemperatur sehr wenig löslich ist. Aus erkaltendem Eisessig erhält man prachtvoll diamantglänzende, korallenrothe Prismen mit metallischem Oberflächenschimmer. Schmp. 233—233.5°.

0.1258 g Subst.: 0.2506 g  $CO_2$ , 0.0332 g  $H_2O$ .

$C_{16}H_{10}N_4O_6$ . Ber. C 54.24, H 2.82.

Gef. » 54.33, » 3.46.

Pikryl- $\beta$ -naphthylamin bildet zwei (gleichschmelzende) Modificationen, eine ziegelroth und eine orangegelb gefärbte; in der Regel erhält man Mischungen beider, deren Farbe je nach dem Vorherrschen der einen oder anderen verschieden ist. Die gelbe kann man meist rein erhalten, wenn man die aus Eisessig anschiessenden Krystalle mit wenig Eisessig auskocht oder die warme Eisessiglösung mit Wasser anspritzt, bis sie sich stark trübt.

Für die Isolirung der rothen Form ist ein unbedingt zuverlässiger Weg nicht gefunden worden; ihre Bildung scheint durch niedere Temperatur begünstigt zu werden, wenigstens entstand sie ganz überwiegend, als Lösungen in Aceton oder Nitrobenzol bei Zimmertemperatur mit wenig Alkohol versetzt wurden; derartige Präparate liessen nur unter dem Mikroskop eine Beimischung gelber Parthien erkennen; operirte man dagegen in der Wärme, so entstanden hauptsächlich die letzteren. Damit ist auch der Weg gewiesen, die gelbe Modification (wenigstens partiell) in die rothe umzuwandeln.

### Einwirkung von Ammoniak auf Pikrylmethylnitrosamin.

Versetzt man eine warme alkoholische Lösung von 2.75 g Nitrosamin mit 5 ccm starkem Ammoniak (spec. Gew. 0.916), so färbt sie sich tief dunkelroth, erhitzt sich bis zum Sieden und beginnt noch vor dem Erkalten Pikramid,  $C_6H_2(NO_2)_3 \cdot NH_2$ , abzuscheiden. Dasselbe wurde durch Vergleich mit einem Sammlungspräparat und durch die folgenden Stickstoffbestimmungen indentificirt:

0.1012 g Sbst.: 23.35 ccm N ( $21.5^{\circ}$ , 718 mm). — 0.0803 g Sbst.: 18.70 ccm N ( $22^{\circ}$ , 718 mm).

$C_6H_4N_4O_6$ . Ber. N 24.56. Gef. 24.67, 24.85.

Beiläufig sei erwähnt, dass mehrere, unter Anwendung verschiedener Lösungsmittel und Temperaturen ausgeführte Versuche, das Pikramid mittels »Salpetrigsäureanhydrid« oder Amylnitrit in eine Diazoverbindung überzuführen, resultatlos verliefen. Einwirkung des salpetrigsauren Gases fand nur statt, als dasselbe auf die Eisessiglösung des Amids reagirte; es entstand aber lediglich Pikrinsäure. Wir erwähnen dies mit Rücksicht auf die Erfahrungen von V. Meyer und Stuber<sup>1)</sup>, welche mit Salpetrigester selbst bei  $160^{\circ}$  keine Wechselwirkung erzielten.

### Einwirkung von Anilin auf Pikrylmethylnitrosamin.

Alkoholische Lösungen beider Körper färben sich beim Mischen momentan intensiv roth und nach einiger Zeit krystallisirt Pikrylanilin,  $C_6H_2(NO_2)_3 \cdot NH \cdot C_6H_5$ , in orangerothen, federbartartig gerippten Nadeln aus, identisch mit einem nach Clemm aus Pikrylchlorid von uns hergestelltem Vergleichspräparat. Clemm<sup>2)</sup> giebt den Schmelzpunkt zu  $175^{\circ}$  an, wir fanden ihn bei  $178-179^{\circ}$ ; unser Präparat war auch nicht scharlachroth, sondern rein orange. Nach den beim Pikryl- $\beta$ -naphthylamin gemachten Beobachtungen (s. oben) nahe, dass zwei verschieden gefärbte Modificationen des Pikrylanilins liegt übrigens die Vermuthung existiren.

### Einwirkung erhöhter Temperatur auf Pikrylmethylnitrosamin.

Erwärmt man die Krystalle des Nitrosamins im Trockenschrank auf  $70-80^{\circ}$ , so verflüssigen sie sich allmählich; nach mehrtäggem Erhitzen sind sie zu einer honiggelben, syrupösen Masse zerflossen, welche in der Kälte erst im Verlauf einiger Wochen zu einem hellbraunen, harten, bonbonartigen Kuchen erstarrt, der sich als ein Ge-

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 165, 187—188.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 3, 126.

misch von Methylpikramid,  $C_6H_2(NO_2)_3 \cdot NH \cdot CH_3$ , und unverändertem Ausgangsmaterial erwies. Da die Trennung beider durch Krystallisationsmittel Schwierigkeiten bereitete, benutzte man ihr verschiedenes Verhalten gegen  $\beta$ -Naphthylamin zur Identificirung. Ein Mol.-Gew. der Schmelze (als Methylpikramid in Rechnung gebracht) und ein Mol.-Gew. der Base wurden kurze Zeit in alkoholischer Lösung erwärmt; das noch vorhandene Pikrylmethylnitrosamin geht dabei fast augenblicklich in das schwerlösliche und sich alsbald ausscheidende Pikryl- $\beta$ -naphthylamin über, während sich das Methylpikramid mit dem Amin zu einem in heissem Alkohol leicht löslichen Associationsproduct vereinigt, welches aus der vom Pikrylnaphthylamin abfiltrirten Lösung beim Erkalten reichlich auskrystallisirt.

Das nämliche Associationsproduct von der Formel  $[C_6H_2(NO_2)_3 \cdot NH \cdot CH_3 + \beta C_{10}H_7 \cdot NH_2]$  erhielten wir durch Vermischen einer heissen Lösung von 1.5 g Methylpikramid in 35 ccm Alkohol mit einer Lösung von 0.9 g Naphthylamin in 5 ccm Alkohol. Die braunrothe Flüssigkeit gesteht beim Erkalten zu einem Brei prächtig violetschimmernder, dunkelbrauner Nadeln, welche ohne Weiteres rein sind. Durch Eindunsten der Mutterlauge lässt sich eine weitere Parthie fast reinen Materials gewinnen. Schmp. 132.5—133°.

0.1739 g Sbst.: 0.3378 g  $CO_2$ , 0.0561 g  $H_2O$ . — 0.1290 g Sbst.: 21.5 ccm N (16.5°, 728.5 mm).

$C_{17}H_{15}N_5O_6$ . Ber. C 52.99, H 3.90, N 18.18.  
Gef. » 52.97, » 3.58, » 18.60.

*Pikrylchlorid- $\alpha$ -Naphthylamin*,  $C_6H_2(NO_2)_3Cl$ ,  $C_{10}H_7NH_2$ .

Giesst man 40 ccm Alkohol, welche 1.2 g Pikrylchlorid (1 Mol.) enthalten, in eine Lösung von 2 g  $\alpha$ -Naphthylamin (3 Mol.) in 10 ccm Alkohol bei Zimmertemperatur unter fleissigem Rühren ein, so färbt sich die Flüssigkeit sofort tief dunkel und erfüllt sich alsbald mit einem voluminösen Magma brauner Nadeln. Man saugt dieselben möglichst rasch ab, deckt zwei Mal mit Alkohol, drei Mal mit Wasser und trocknet im Exsiccator auf Thon. Ausbeute 1 g.

Combination bei höherer Temperatur oder in anderen Solventien (Benzol, Aether, Chloroform, Aceton) ist wegen allzu schneller Umwandlung des Anlagerungsproducts in Pikrylnaphthylamin oder wegen zu starken Lösungsvermögens dieser Agentien nicht rathsam; auch eiskalte, alkoholische Lösungen anzuwenden, empfiehlt sich nicht, weil dann die Verdünnung entsprechend grösser zu wählen ist. Wesentlich ist die Entfernung der organischen Solventien durch Auswaschen mit Wasser, da andernfalls das Präparat nach dem Trocknen mit einem weissen Anflug (vermuthlich salzsaures Naphthylamin wegen theilweisen Uebergangs in Pikrylnaphthylamin) bedeckt ist.

Pikrylchlorid- $\alpha$ -Naphtylamin bildet stark verfilzte, seideglänzende, kupferartig rothbraune Nadeln, unter dem Mikroskop völlig homogen erscheinend und in Aether klar löslich. Taucht man es in ein Bad von  $102^{\circ}$ , so sintert es bei weiterem Erhitzen bei  $110.5$ — $111.5^{\circ}$  zu einer hellrothgelben Masse zusammen und verbleibt in diesem Zustand bis gegen  $180^{\circ}$ , bei welcher Temperatur es unter Zersetzung zu schmelzen beginnt. Der rothe Schmelzrückstand enthält Pikrylnaphtylamin.

Chloroform löst spielend, Benzol und Eisessig sehr leicht, Aether, Holzgeist, Xylol leicht, kalter Alkohol und Amylalkohol ziemlich schwierig, Ligroin sehr wenig. Die Lösungen des Associationsproductes scheiden nach verhältnissmässig kurzer Zeit (die eisessigsäure meist erst nach einigem Stehen, die ätherische fast momentan) Niederschläge der Umwandlungsproducte (Pikrylnaphtylamin und event. salzsaures Naphtylamin) aus. In Wasser, von welchem das Präparat nicht aufgenommen wird, hält es sich längere Zeit unverändert.

An der Luft bedecken sich die braunen Krystalle erst nach längerem Liegen mit einer weissen, schimmelartigen Efflorescenz (wohl von salzsaurem Naphtylamin). Verdünnte Salzsäure zerlegt sofort in die Componenten.

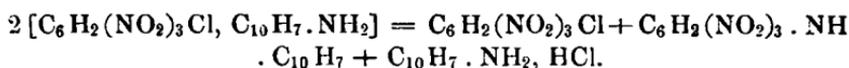
Da bei den labilen Eigenschaften der Substanz Krystallisationsversuche ausgeschlossen waren, wurde sie direct analysirt.

0.1933 g Sbst.: 0.3485 g  $\text{CO}_2$ , 0.0578 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1086 g Sbst.: 14.6 ccm N ( $21^{\circ}$ , 720.5 mm).

$\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{N}_4\text{O}_6\text{Cl}$ . Ber. C 49.17, H 2.82, N 14.34.

Gef. » 49.17, » 3.32, » 14.56.

Trocken erhitzt, zersetzt sich das Associationsproduct entsprechend der übrigens nicht quantitativ controllirten Gleichung



in Pikryl- $\alpha$ -naphtylamin, Pikrylchlorid und Naphtylaminchlorhydrat.

0.3 g werden zwei Stunden lang in einem Strom trocknen Kohlendioxyds auf  $120^{\circ}$  erhitzt; unter Abspaltung von Salzsäure bedecken sich die bald roth werdenden Krystalle mit einem schimmelartigen Anflug von chlorwasserstoffsäurem Naphtylamin, welches bei weiterem (mehrständigem) Erwärmen auf  $200^{\circ}$  in die kälteren Theile des Erhitzungsgefässes sublimirt. Der erkaltete Kolbeninhalt — eine rothe, strahlig krystallinische Masse — erwies sich, nachdem das Pikrylchlorid und das Naphtylaminsalz durch Alkohol resp. Wasser entfernt waren, als Pikryl- $\alpha$ -naphtylamin. Dipikrylnaphtylamin, dessen Anwesenheit vermuthet wurde, konnte nicht aufgefunden werden. Uebrigens wurde durch besondere Versuche festgestellt, dass sich

dieser Körper beim Erhitzen einer Mischung von Pikrylchlorid und Pikrylnaphtylamin auf 210—215° nicht in merkbarer Menge bildet.



5 g Dinitromonomethylanilin, welches man — wie wir bei dieser Gelegenheit constatirten — direct aus Methylanilin durch Kochen mit verdünnter Salpetersäure (Vol.-Gew. 1.05—1.15) herstellen kann <sup>1)</sup>, wurden in 100 ccm warmem Eisessig gelöst; die erkaltete, mit ausgeschiedenem Dinitrokörper durchsetzte Flüssigkeit sättigte man mit einem kräftigen Strom salpetrigsauren Gases. Beim Eingiessen in viel Wasser erscheint das Nitrosamin zunächst als milchige Trübung; bei energischem Rühren aber ballt es sich zu blassgelben Krystallflocken zusammen, welche sofort <sup>2)</sup> abgesaugt, gewaschen und auf Thon im Exsiccator getrocknet werden. Ausbeute 5.3 g. Wählt man grössere Concentration, so scheidet sich das Nitrosoprodukt schon während des Gaseinleitens in glänzenden Krystallen ab. Statt Eisessig kann man auch Chloroform als Lösungsmittel benutzen; in diesem Fall ist die mit salpetriger Säure gesättigte Flüssigkeit mit Soda durchzuschütteln. Man lasse das Chloroform alsdann in der Kälte abdunsten, da andernfalls Rückbildung des Dinitromethylanilins zu befürchten ist.

Das Nitrosamin wurde zur Reinigung in Chloroform gelöst, durch Ligoïn wieder gefällt und schliesslich unter Thierkohlezusatz aus Alkohol umkrystallisirt. Man erhält es so in schwach gelblichen, fast weissen, platten Nadeln, deren nicht ganz scharfer Schmelzpunkt zwischen 83° und 84.5—85° liegt. Bei höherem Erhitzen tritt Zersetzung ein. Die Krystalle lösen sich spielend in Aceton, leicht in Chloroform, Benzol und Eisessig, ziemlich schwer in kaltem Aethyl- und Amyl-Alkohol (leichter in der Wärme), mässig in Aether und äusserst wenig in Ligoïn.

0.1109 g Sbst.: 25.05 ccm N (19°, 719 mm).

C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>N<sub>4</sub>O<sub>5</sub>. Ber. N 24.77. Gef. N 24.51.

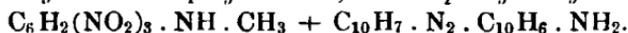
Man bewahre nur absolut reine Präparate längere Zeit auf, denn nur diese scheinen unbegrenzte Zeit haltbar zu sein; minder reine, lufttrockne Krystalle verwandelten sich allmählich in einem verschlossenen Präparatengläschen völlig in Dinitromethylanilin zurück; partielle Denitrosirung wurde auch beim Umkrystallisiren nicht ganz tadelloser Substanzproben aus Alkohol beobachtet.

<sup>1)</sup> Empfehlenswerther aber ist das Verfahren von Norton und Allen (diese Berichte 18, 1995).

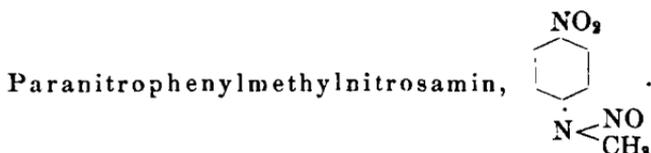
<sup>2)</sup> Längeres Stehen unter Wasser hat Rückbildung von Dinitromethylanilin zur Folge.

Kocht man das analysenreine Nitrosamin unter Feuchtigkeitsabschluss mehrere Tage mit trockenem Benzol, so findet zwar keine Bildung von dinitrirtem Diphenyl statt (vgl. die Einleitung), wohl aber theilweiser Uebergang in Dinitromethylanilin.

*Einwirkung von  $\alpha$ -Naphthylamin auf Dinitrophenylmethylnitrosamin.*



Die Lösung von 1 g Nitrosamin (1 Mol.) und 1.26 g Naphthylamin (2 Mol.) in 30 ccm Alkohol färbte sich, als sie 3–4 Stunden im Sieden erhalten wurde, allmählich dunkelbraunroth und hinterliess als Abdampfrückstand eine harzdurchsetzte Krystallmasse, welche — in 45 ccm Alkohol aufgenommen und mit verdünnter Schwefelsäure bis zur intensiven Violetfärbung versetzt — das Sulfat des Amidoazonaphtalins, stark vermischt mit Dinitromonomethylanilin, als bronceglänzenden Niederschlag ausschied. Nachdem derselbe mit Soda-lösung behandelt war, liessen sich die in der Ueberschrift formulirten Körper durch wiederholte Krystallisation aus Eisessig und Xylol unschwer trennen und mit Vergleichspräparaten identificiren.



Diese nach Noelting's Angaben <sup>1)</sup> durch Nitrirung von Nitrosomethylanilin leicht zu erhaltende Substanz erleidet auch bei stundenlangem Kochen ihrer Benzollösung keine merkbare Veränderung;  $\beta$ -Naphthol wird durch dieselbe nicht in den Methyläther verwandelt (vgl. die Einleitung).

Die Nitrosogruppe haftet sehr fest; zehnstündiges Kochen des Nitrosamins (4 g) mit Amylalkohol (80 ccm) hatte nur minimale Entwicklung nitroser Gase zur Folge; das Präparat wurde im Wesentlichen unverändert wiedererhalten. Auch gegen die Einwirkung von  $\alpha$ -Naphthylamin erwies es sich in siedender äthylalkoholischer Lösung unzugänglich; in amyalkoholischer aber findet bei der nun höheren Reactionstemperatur Wechselwirkung statt und zwar in dem beim dinitrirten Nitrosamin (s. oben) constatirten Sinn.

Eine Lösung von 4 g Nitrophenylnitrosomethylamin und 3.2 g  $\alpha$ -Naphthylamin in 80 ccm Fuselöl setzte, nachdem sie vier Stunden gekocht und sich innerhalb dieser Zeit unter Entwicklung nitroser Gase schwarzroth gefärbt hatte, beim Erkalten eine dunkelblaue bis grünbraune, harzdurchsetzte Krystallmasse <sup>2)</sup> ab, welche durch Waschen

<sup>1)</sup> Privatmittheilung.

<sup>2)</sup> Durch Abdestilliren des Amylalkohols erhält man noch mehr.

mit Benzol und durch Umlösen aus Eisessig in reines *p*-Nitromonomethylanilin vom Schmp. 150—151° verwandelt wurde.

0.1377 g Sbst.: 0.2805 g CO<sub>2</sub>, 0.0673 g H<sub>2</sub>O. — 0.0955 g Sbst.: 16.35 ccm N (19.5°, 719.5 mm).

$C_6H_4 \begin{cases} NO_2 \\ NH \cdot CH_3 \end{cases}$ . Ber. C 55.26, H 5.26, N 18.42.  
Gef. » 55.56, » 5.43, » 18.54.

Da aus der Färbung der amylnalkoholischen Mutterlaugen die Bildung von Amidoazonaphthalin zweifellos zu ersehen war, so wurde — namentlich mit Rücksicht auf das Ergebniss des vorigen Versuchs — von der Reindarstellung des Farbstoffs in diesem Falle Abstand genommen.

Zürich. Analyt.-chem. Laborat. des eidgenöss. Polytechnicums.

### 11. Eugen Bamberger: Ueber die Oxydation wässriger Arylhydroxylaminlösungen durch den Luftsauerstoff.

(Eingeg. am 2. Jan.; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Marckwald.)

Phenylhydroxylamin wird durch luftfreies Wasser bei gewöhnlicher Temperatur (im Dunkeln) auch im Verlauf längerer Zeit nicht verändert; aus einer Lösung von 10.5 g in 500 g Wasser wurden nach viermonatlichem Stehen einige 90 pCt. unverändert zurückgewonnen; ein wenig Azoxybenzol, welches sich nebenher vorfand, war erst während der Verarbeitung der Lösung in Folge des Luftzutritts erzeugt worden<sup>1)</sup>.

#### *Oxydation neutraler, wässriger Phenylhydroxylaminlösungen durch Luft.*

Bei Anwesenheit von Sauerstoff verändert sich eine wässrige Lösung oder Suspension von Phenylhydroxylamin ziemlich rasch; sie trübt sich in Folge von Azoxybenzolausscheidung. Das eingehende bei einer ganzen Reihe von Arylhydroxylaminen durchgeführte Studium<sup>2)</sup> dieser Erscheinung hat es ermöglicht, einen Einblick in ihr Wesen zu erhalten:

1. Das primäre Product der Oxydation ist in jedem Fall ein Nitrosoaryl; erst nachträglich durch Einwirkung des Letzteren au

<sup>1)</sup> Vgl. Hindermann, Dissertation, Basel, 1897, 50.

<sup>2)</sup> Zuerst von mir vorgetragen auf der Versammlung schweizerischer Naturforscher in Bern (Aug. 1898). Ein Bericht darüber findet sich in den Archives des Sciences physiques et naturelles, quatrième Période, T. VI (October 1898).