

nach dem Erkalten mit Wasser und verdünnter Sodalösung so lange stehen, bis er hart und krystallinisch geworden war.

Die Substanz ist in Toluol, Essigester, Chloroform und Ligroin schwer löslich; leichter löst sie sich in Aceton und heißem Alkohol, nimmt aber dabei Wasser auf. Umkrystallisiert wird sie aus Eisessig, der mit Essigsäureanhydrid aufgeköcht ist und bildet dann mikroskopische Nadelchen, welche denselben Schmelzpunkt zeigen wie *p*-Acetamino-benzoessäure, 253—254°.

0.1530 g Sbst.: 0.3511 g CO₂, 0.0685 g H₂O. — 0.1011 g Sbst.: 7.3 ccm N (16°, 746 mm).

C₁₂H₁₀O₇N₂. Ber. C 62.23, H 4.73, N 6.61.

Gef. » 62.59, » 5.01, » 6.65.

Die Verbindung löst sich beim Erwärmen mit Soda erst allmählich, leichter mit Natronlauge unter Bildung von *p*-Acetamino-benzoessäure. Die freie Diacetaminobenzoessäure in der Weise darzustellen, wie die *o*-Diacetaminoozimsäure, gelang nicht.

409. Gustav Heller und Apostolos Sourlis:

Über ein beständiges primäres Nitrosamin.

[Mitteilung aus dem Labor. f. angew. Chemie von E. Beckmann, Leipzig.]

(Eingegangen am 3. August 1910.)

Wir haben die Beobachtung gemacht, daß das 4-Amino-6-nitro-resorcin bei der Einwirkung von salpetriger Säure in verdünnter, salzsaurer Lösung zwei Nitrosogruppen aufnimmt, von denen die eine sich als Chinonoxim wiederfindet, die andere aber in die Aminogruppe eintritt. Da die Substanz keine Halogenwasserstoffsäure gebunden enthält, so kann es sich dem Stickstoffgehalte zufolge nur um ein Antidiazohydrat oder ein primäres Nitrosamin handeln. (Ein Diazooxyd würde 2.1% Stickstoff mehr enthalten.) Bemerkenswert ist die außerordentliche Beständigkeit der Verbindung, wie sie bisher wohl nur die von K. A. Hofmann, H. Hock und K. Roth¹⁾ erhaltene, als Guanyldiazoguanyltetrazen bezeichnete Verbindung zeigt, für welche die Darsteller die Frage offen lassen, ob eine Nitrosamin- oder Antidiazohydrat-Gruppierung vorliegt.

Für die hier beschriebene Substanz läßt sich an Hand der von A. Hantzsch, M. Schumann und A. Engler²⁾, sowie A. Hantzsch und W. Pohl³⁾ gegebenen Kriterien mit ziemlicher Sicherheit die Ent-

¹⁾ Diese Berichte 43, 1087 [1910].

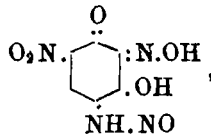
²⁾ Diese Berichte 32, 1703 [1899].

³⁾ Diese Berichts 35, 2964 [1902].

scheidung treffen, daß sie ein primäres Nitrosamin ist, obwohl durch die anderen vorhandenen Substituenten der Charakter der Verbindung abweichend gestaltet wird.

Gegen die Antidiazohydrat-Form spricht der Umstand, daß Acetylchlorid die Verbindung nicht angreift; ebenso wirkt Essigsäureanhydrid nicht ein. Ferner gibt die Substanz mit alkoholischer Salzsäure ein Salz, welches nicht direkt kuppelt.

Anomal ist nur die sonst bei Nitrosaminen nicht beobachtete Explosivität; doch ist zu berücksichtigen, daß der Körper noch die Chinonoxim- und eine Nitrogruppe enthält, welche den leichten Zerfall der Substanz begünstigen können. Sie darf somit als 4-Nitrosamino-6-nitro-3-oxy-1.2-chinonoxim,



angesprochen werden.

Durch Lösen in rauchender Salzsäure erfolgt die Umlagerung in eine normale Diazoniumverbindung, welche im Gegensatz zum primären Produkt sofort mit alkalischem β -Naphthol kuppelt; durch Gattermannsches Kupferpulver kann Chlor substituierend in den Kern eingeführt werden.

Experimenteller Teil.

Für die nachfolgenden Versuche diente als Ausgangsmaterial käufliches 4.6-Dinitro-resorcin, zu dessen Charakterisierung folgende Verbindungen dargestellt wurden:

Diacetyl-dinitro-resorcin.

1 Tl. Dinitroresorcin wurde mit der achtfachen Menge Essigsäureanhydrid und geschmolzenem Natriumacetat eine Viertelstunde erhitzt. Die durch Wasser isolierte Verbindung wird abgesogen und mit 2-prozentiger Natronlauge behandelt. Die Substanz krystallisiert aus Alkohol in fast farblosen Blättern oder Tafeln und schmilzt bei 139°. Sie ist in Aceton, Benzol, Chloroform sehr leicht und auch im übrigen nicht schwer löslich, ausgenommen in Ligroin.

0.2021 g Sbst.: 17.55 ccm N (16°, 758 mm).

$\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_8\text{N}_2$. Ber. N 9.86. Gef. N 10.05.

Dibenzoyl-dinitro-resorcin.

Die Darstellung nach Schotten-Baumann in ätzalkalischer Lösung gibt ein Produkt, welches im allgemeinen leicht löslich ist, namentlich in

Chloroform, Aceton und Essigester. Aus Alkohol krystallisieren farblose, glänzende Stäbchen, die bei 343—344° schmelzen.

0.1237 g Sbst.: 7.6 ccm N (14°, 736 mm).

$C_{20}H_{12}O_8N_2$. Ber. N 6.86. Gef. N 6.96.

4-Acetamino-6-nitro-resorcin.

8.8 g gepulvertes Dinitro-resorcin wurden in 30 g Eisessig suspendiert und mit einer Lösung von 38 g Zinnchlorür und der doppelten Menge 23-prozentiger Salzsäure in der Weise reduziert, daß das Reduktionsmittel in kleinen Portionen allmählich innerhalb drei Viertelstunden zugegeben wird, wobei man die Temperatur nicht über 60° steigen läßt. Zum Schluß kann kurze Zeit auf 70° erhitzt werden. Die abgekühlte Flüssigkeit wird mit gesättigter Natriumacetatlösung nahezu neutralisiert, event. filtriert und 7 g Essigsäureanhydrid in der Kälte zugegeben. Beim Umschütteln erfolgt Lösung und dann Abscheidung der Substanz. Nach einigen Stunden wird filtriert und mit verdünnter Salzsäure und Wasser gewaschen. Aus Alkohol erhält man lange, gelbe Nadeln. Ebenso krystallisiert die Substanz aus Eisessig; sie beginnt bei 240° sich dunkler zu färben, bei 250° allmählich zu sintern und schmilzt gegen 261° unter Aufschäumen. In Aceton ist die Substanz sehr leicht löslich, in Benzol, Chloroform, Äther und Ligroin sehr schwer.

0.1546 g Sbst.: 18.2 ccm N (14°, 732 mm).

$C_8H_8O_5N_2$. Ber. N 13.20. Gef. N 13.26.

Die alkoholische Lösung gibt mit Eisenchlorid eine dunkelgelbrote Färbung. Beim Erhitzen der Verbindung mit konzentrierter Kalilauge auf dem Wasserbad entweicht langsam Ammoniak unter Bildung von dunklen Farbstoffen.

Salzsaures 4-Amino-6-nitro-resorcin.

3 g Acetamino-nitro-resorcin wurden mit 50 g konzentrierter Salzsäure 15—20 Minuten lang gekocht, wobei die Substanz mit roter Farbe in Lösung geht. Beim Abkühlen scheidet sich das salzsaure Salz als dunkelgrauer Niederschlag ab; er wird aus Wasser und Salzsäure umkrystallisiert und bildet zunächst farblose, nach dem Trocknen im Vakuum gelbe Nadeln, die sich gegen 195° färben, aber bis 300° noch nicht schmelzen. Die Verbindung löst sich auch leicht in Alkohol und Aceton und kann daraus durch Äther wieder abgeschieden werden.

0.0975 g Sbst.: 0.0677 g AgCl.

$C_8H_7O_4N_2Cl$. Ber. Cl 17.19. Gef. Cl 17.16.

Das bromwasserstoffsaurer Salz lässt sich in derselben Weise darstellen, zeigt gleiche Lösungsverhältnisse, beginnt sich gegen 215° dunkler zu färben und zersetzt sich bald nachher.

0.1182 g Sbst.: 0.0901 g AgBr.

$C_6H_7O_4N_2Br$. Ber. Br 31.87. Gef. Br 32.44.

4-Amino-6-nitro-resorcin.

Das salzsaure Salz wird in wenig Wasser gelöst und warm mit der berechneten Menge konzentrierter Natriumacetatlösung versetzt. Die Substanz bildet rote Nadeln, die in Alkohol, Äther und Aceton sehr leicht, schwerer in Benzol, Chloroform und Ligroin löslich sind. Aus Äther und Ligroin erhält man rote Oktaeder, die bei 160—161° unter Schwärzung und lebhafter Gasentwicklung schmelzen. Die Substanz ist, außer in Säuren und Alkalien, auch in Natriumacetat leicht löslich.

0.1289 g Sbst.: 17.5 ccm N (13°, 758 mm).

$C_6H_6O_4N_2$. Ber. N 16.47. Gef. N 16.57.

Oxydationsversuche lieferten nur dunkle Produkte. Bei Zugabe von Diazobenzolchlorid zur ätzalkalischen Lösung erfolgt Stickstoff-Entwicklung. Eisenchlorid gibt eine braungelbe Färbung.

4.6-Diacetamino-resorcin.

Das durch Reduktion der Dinitroverbindung mit Zinn und Salzsäure erhaltene Zinndoppelsalz gibt beim Schütteln der wässrigen Lösung mit Essigsäureanhydrid die Diacetylverbindung als farblose Abscheidung. Die Substanz ist im allgemeinen sehr schwer löslich und krystallisiert aus viel Eisessig in Stäbchen, die bei 335° unter Schwärzung und Gasentwicklung schmelzen. Ist die Reduktion nicht vollständig erfolgt, so lässt sich aus dem Filtrat nach dem Neutralisieren mit Natriumacetat durch erneuten Zusatz von Essigsäureanhydrid Acetamino-nitro-resorcin ausscheiden. Letztere Verbindung kann aus dem Gemisch mit dem Diacetylkörper durch Aceton sehr leicht ausgezogen werden.

0.1091 g Sbst.: 12.0 ccm N (12°, 753 mm).

$C_{10}H_{12}O_4N_2$. Ber. N 12.5. Gef. N 12.8.

Beim Erhitzen mit starkem Alkali auf dem Wasserbad erfolgt langsame Ammoniak-Entwicklung; ist dieselbe beendet, so scheidet sich beim Erkalten ein roter, krystallinischer Niederschlag ab.

Man kann zur Darstellung auch von α -Resorcin-disazobenzol¹⁾ ausgehen, das durch Umkrystallisieren aus Chloroform und Ligroin,

¹⁾ Ann. d. Chem. 263, 245; diese Berichte 15, 24, 2816 [1882]; 21, 3116 [1888]; 25, 1342 [1892].

gereinigt wird und sich mit Zinn und Salzsäure reduzieren läßt. In diesem Falle wird zweckmäßig die Lösung des Doppelsalzes durch Zink entzint und aus dem Filtrat das schwefelsaure Salz abgeschieden.

4.6-Diacetamino-dibenzoyl-resorcín.

Die Verbindung entsteht aus Diacetamino-resorcín in alkalischer Lösung. Das Rohprodukt wird mit Äther ausgezogen und der Rückstand aus heißem Alkohol umkrystallisiert. Farblose Stäbchen, die nach vorherigem Sintern bei 214° schmelzen, leicht löslich in Aceton und Chloroform, sehr schwer in Benzol und Ligroin.

0.1340 g Sbst.: 7.2 ccm N (15°, 758 mm).

$C_{24}H_{20}O_6N_2$. Ber. N 6.48. Gef. N 6.25.

4-Acetamino-6-nitro-resorcín-diacetat.

Die Substanz bildet sich beim Erhitzen von Amino-nitro-resorcín mit der zehnfachen Menge Essigsäureanhydrid neben dem vorhin beschriebenen Acetamino-nitro-resorcín und wird davon nach dem Zersetzen mit Wasser durch verdünnte Natronlauge getrennt. Aus Toluol krystallisieren farblose, sechsseitige Tafeln, die gegen 171° sintern und bei 176° unter geringer Rotfärbung und Gasentwicklung schmelzen und in Alkohol, Aceton, Essigäther, Chloroform und Eisessig leicht löslich, in Benzol und Äther schwer löslich und in Ligroin unlöslich sind.

0.0692 g Sbst.: 5.65 ccm N (18°, 742 mm).

$C_{19}H_{12}O_7N_2$. Ber. N 9.46. Gef. N 9.16.

4-Nitrosamino-6-nitro-3-oxy-1.2-chinonoxim.

Die Verbindung entsteht, wenn das salzsaure oder bromwasserstoffsäure 4-Amino-6-nitro-resorcín in der fünfzehnfachen Menge Wasser gelöst, in Eis gekühlt und nach Zugabe von Säure mit zwei Molekülen Natriumnitridlösung versetzt wird und scheidet sich als intensiv gelb gefärbter Niederschlag aus. Die Substanz wird filtriert und im Exsiccator getrocknet. Zur Reinigung wird sie bei Zimmertemperatur in der gerade genügenden Menge Aceton gelöst und Äther bis zur Trübung zugesetzt. Beim Stehen in der Kälte scheiden sich dann allmählich dunkelgelbe, hexagonale Tafeln ab. Beim Erhitzen auf dem Platinblech erfolgt heftige Explosion.

0.0988 g Sbst.: 20.15 ccm N (17°, 755 mm). — 0.1016 g Sbst.: 22.25 ccm N (17°, 724 mm).

$C_6H_4O_6N_4$. Ber. N 24.56. Gef. N 24.64, 24.66.

Die Verbindung läßt sich in kleinen Mengen auch aus heißem Wasser umkrystallisieren. Sie löst sich leicht in Essigäther, schwerer in Alkohol, sehr schwer in Benzol, Chloroform und Ligroin. Die wäßrige Suspension geht auf Zusatz von Natrium- oder Kaliumacetat

mit dunkelgrüner Farbe in Lösung, worauf auch aus mäßig konzentrierten Lösungen in der Kälte Salze auskrystallisieren, welche manchmal schon beim Reiben mit dem Glasstab unter Wasser explodieren. Die Lösung dieser Salze kuppelt nicht sofort mit alkalischer β -Naphthol-lösung. Ferner gibt die Substanz mit alkoholischer Salzsäure zunächst Lösung und dann Abscheidung eines hellgelben, krystallinischen Salzes, welches mit alkalischer β -Naphthollösung ebenfalls nicht direkt kuppelt.

Die acetonisch-wäßrige Lösung zeigt mit Eisenchlorid eine dunkelgrüne Färbung, die sich nicht mit Äther ausschütteln läßt. Die Substanz ist in reinem Zustand wochenlang haltbar und zersetzt sich später allmählich unter Dunkelfärbung und Entwicklung von nitrosen Dämpfen. Von Acetylchlorid wird die Verbindung unverändert gelöst und krystallisiert mit dem Abdunsten wieder aus. Ebenso scheidet sie sich aus der Lösung in Essigsäureanhydrid nach Zusatz von Wasser wieder ab.

Die Umlagerung in die normale Diazoniumverbindung erfolgt durch Lösen in der achtzehnfachen Menge rauchender Salzsäure. Die Lösung ist sehr haltbar und scheidet noch nach mehreren Tagen auf Zusatz von Wasser wieder das Nitrosamin ab. Die salzsaure Flüssigkeit kuppelt nach dem Alkalisieren natürlich sofort, während die ursprüngliche Substanz in alkalischer Lösung sich nur langsam in die *syn*-Verbindung umlagert. Dieses Verhalten wird durch die folgenden Versuche bewiesen:

I. 0.1 g Sbst. wurden in 1.8 g rauchender Salzsäure gelöst und zu 0.2 g β -Naphthol in 10 g Wasser und 1.3 g Ätznatron unter Eiskühlung zugesetzt. Die Flüssigkeit färbt sich sofort violett und scheidet alsbald das Natriumsalz des Azokörpers ab.

II. Es wurde dann eine gleich zusammengesetzte Lösung in folgender Weise hergestellt: 0.1 g Sbst., in 1.8 g Wasser suspendiert, wurden zu einer Lösung von 0.2 g β -Naphthol in 10 ccm Wasser, 0.5 g Ätznatron und 1.5 g Chlornatrium hinzugegeben. Es entstand eine dunkelbraune Lösung, die erst nach längerem Stehen anfang, den violetten Farbstoff abzuscheiden.

Daß die Substanz zugleich Chinonoxim ist, ergibt sich aus folgenden Versuchen: 1-prozentige Ausfärbungen wurden in der Weise hergestellt, daß zunächst in Aceton gelöst und dann in Wasser eingegossen wurde. Chromgebeizte Wolle zog nach zweitägigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur den Farbstoff ziemlich vollständig mit tabakbrauner Farbe aus. Doch wurde fast genau dieselbe Nuance durch Ausfärben bei Wasserbad-Temperatur erhalten, ein Zeichen, daß die Zersetzung des Farbstoffes in der Hitze bei der Lackbildung keine starke ist.

Die Umwandlung in den Azofarbstoff konnte mit der ausgefärbten Faser zwar nur in geringem Maße, aber doch deutlich beobachtet werden. — Als die gefärbte Wolle in schwach alkalische, verdünnte β -Naphthollösung eingelegt wurde, nahm die Lauge nach 24 Stunden eine deutliche Blaufärbung an. Es wurde anscheinend Farbstoff in geringer Menge abgezogen.

Scheurersche Baumwollbeizstreifen wurden schwach angefärbt, hauptsächlich Chrom und Eisen, schwächer Aluminium.

6-Nitro-3-oxy-1.2-chinonoxim-4-azo- β -naphthol.

Die Kupplung in ätzalkalischer Lösung mit β -Naphthol verläuft in 1—2-prozentiger Lösung ohne Schwierigkeiten, wenn man nur darauf achtet, daß die Substanz in der Salzsäure vollständig gelöst war. Die Verbindung scheidet sich sehr bald ab, wird filtriert, zur Reinigung in heißem Wasser gelöst und durch wenig Chlornatriumlösung wieder gefällt und mit Wasser nachgewaschen.

0.1228 g Sbst.: 0.1703 g CO_2 , 0.0409 g H_2O . — 0.1104 g Sbst.: 10.15 ccm N (18°, 751 mm). — 0.0938 g Sbst.: 8.65 ccm N (18°, 755 mm).

$\text{C}_{15}\text{H}_7\text{O}_6\text{N}_4\text{Na}_2 + 5\text{H}_2\text{O}$. Ber. C 37.65, H 3.33, N 10.98.

Gef. > 37.82, > 3.70, • 10.66, 10.75.

Die freie Farbsäure wird aus der verdünnten wäßrigen Lösung mit Säure gefällt und bildet nach gutem Auswaschen bläulichschwarze Aggregate. Sie löst sich in heißem Wasser mit violetter Farbe, mit derselben Nuance auch leicht in Alkohol; in Aceton und Eisessig dagegen mit kirschroter Farbe. Gut krystallisiert konnte sie nicht erhalten werden.

0.0929 g Sbst.: 0.1690 g CO_2 , 0.0326 g H_2O . — 0.1089 g Sbst.: 13.25 ccm N (17°, 738 mm). — 0.1261 g Sbst.: 15.6 ccm N (18°, 747 mm).

$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_6\text{N}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$. Ber. C 49.23, H 3.6, N 14.36.

Gef. > 49.61, • 3.9, > 14.25, 14.58.

4-Chlor-6-nitro-3-oxy-1.2-chinonoxim.

1 g Nitrosamin wurde in 18 g rauchender Salzsäure gelöst und allmählich mit 1 g Gattermannschem Kupferpulver unter Kühlung versetzt. Nach Beendigung der Gasentwicklung scheidet sich beim Stehen sehr bald ein krystallinischer Niederschlag ab. Die Verbindung ist ein salzsaures Salz und wird mit wenig Alkohol vom Kupfer getrennt. Auf Zusatz von rauchender, wäßriger Salzsäure erfolgt Krystallisation in farblosen Nadeln, die gegen 174° sich dunkler zu färben beginnen und gegen 204—205° schmelzen.

0.1438 g Sbst.: 14.45 ccm N (20°, 748 mm). — 0.1074 g Sbst.: 0.0617 g AgCl .

$\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_5\text{N}_2\text{Cl}$, HCl . Ber. N 10.98, Cl 13.92.

Gef. > 11.26, > 14.20.

Wird das salzsaure Salz mit wenig Wasser übergossen, so löst es sich und scheidet sofort die freie Verbindung in hellgelben Nadeln aus. Die Substanz ist leicht löslich in Alkohol, Äther, Essigäther und Eisessig, kaum löslich in Ligroin und krystallisiert aus heißem Toluol in gelben Stäbchen, welche bei 155° unter Rotfärbung schmelzen. Von heißem Wasser wird die Substanz mit roter Farbe aufgenommen, ebenso von Sodalösung. Eisenchlorid färbt die Lösung grün.

0.1007 g Sbst.: 0.1228 g CO₂, 0.0145 g H₂O. — 0.1111 g Sbst.: 12.35 cem N (17°, 747 mm). — 0.1025 g Sbst.: 0.0667 g AgCl.

C₈H₇O₃N₂Cl. Ber. C 32.95, H 1.37, N 12.81, Cl 16.25.

Gef. • 33.25, • 1.60, • 12.86, • 16.09.

Die 1-prozentige Färbung auf chromgebeizter Wolle ist klarer und gelber als die des Nitrosamins; auch auf Baumwollbeizen wurden lebhaft gelbe bis dunkelbraune Töne erzielt. Am intensivsten ist der Eisenlack, dann folgen Yttrium, Blei, Thallium und Chrom, schwächer Thorium, Cer, Zirkonium, Aluminium, sowie einige andere Beizen.

410. Richard Willstätter und Rikō Majima:

Zur Kenntnis der Oxydation von Anilin.

[XXIII. Mitteilung über Chinoide.]

(Eingegangen am 15. August 1910.)

Bei der Oxydation von Anilin in stark saurer Lösung mit Dichromsäure oder Perschwefelsäure erfolgt die Bildung von Anilinschwarz ausschließlich durch *para*-Kondensation. In schwach saurer Lösung findet glatte Kondensation von Anilin in *para*-Stellung nur unter der Wirkung gewisser Katalysatoren statt, nämlich bei der Bildung von Chloratschwarz und von Oxydationsschwarz nach Green. Unter anderen Bedingungen aber, nämlich ohne die spezifischen Katalysatoren für Schwarz, entstehen gerade in schwach saurer Lösung durch *ortho*-Kondensation Anilinochinone. Wir haben mehrere solche Oxydationen von Anilin zu untersuchen begonnen, die für die Abhängigkeit des Reaktionsverlaufes von den Bedingungen Interesse bieten, und wir veröffentlichen einige Ergebnisse, da wir aus äußeren Gründen die Arbeit nicht gemeinsam fortsetzen können¹⁾.

Bisher sind nur wenige Oxydationen von Anilin zu Anilinochinonen bekannt. Zum ersten Mal hat E. Schunck²⁾ einen solchen

¹⁾ Hr. Dr. Majima wird unsere Untersuchung fortsetzen. Willstätter.

²⁾ Annals of Botany, III, Nr. IX, 65, 104 [1889].