

koholischer Salzsäure aufgeköcht, der ungelöst bleibende Salmiak über Glaswolle abgesaugt und das Filtrat durch Eindunsten im Exsiccator über Kali von Salzsäure völlig befreit. Der dunkle Rückstand wurde in wäßriger Lösung mit Tierkohle behandelt und das Filtrat von neuem zur Trockne gebracht. Dann wurde das Produkt in wenig Wasser aufgenommen und unter Kühlung Nitritlösung zugegeben; dabei schied sich gelber Diazoessigester mit seinem charakteristischen Geruch aus. Die ätherische Lösung des Esters entwickelte auf Zusatz von Jod lebhaft Gas.

Bei der Ausführung einer Reihe von Versuchen, welche im Vorstehenden beschrieben worden sind, habe ich mich der sachkundigen Hilfe meiner Privatassistenten, der HHrn. Dr. Rimele, Dr. Hofmann und Dr. Ammann zeitweilig zu erfreuen gehabt.

140. O. Fischer und P. Neber:

Beitrag zum Verhalten der Monohalogen-aniline, besonders der *ortho*-Halogen-Verbindungen.

[Mitteil. aus dem chem. Laborat. der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 29. März 1912.)

Es ist seit langem bekannt, daß *o*-Chlor-anilin bei manchen Reaktionen ein anomales Verhalten zeigt. Grosch¹⁾ konnte z. B. bei der Einwirkung von Schwefelkohlenstoff keinen Sulfoharnstoff erhalten. Ferner teilte P. Friedländer²⁾ mit, daß *o*-Chlor-dimethylanilin mit salpetriger Säure keine *p*-Nitrosobase, mit Diazobenzolsulfosäure keinen Azofarbstoff liefert; auch stellte er fest, daß »alle *o*-substituierten Dialkyl-aniline (mit unbesetzter Parastellung) weder mit salpetriger Säure, noch mit Aldehyden reagieren«.

Wir haben nun Versuche angestellt, ob diese Reaktionsbeeinflussung auch bei andern Reaktionen eintritt, z. B. bei der Bildung von Benzylidenverbindungen, ferner bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf *o*-Halogen-monomethyl-aniline oder auf Acet-*o*-chloranilid. Es sei hier gleich bemerkt, daß in dieser Beziehung kein erheblicher Unterschied gegenüber z. B. *m*-Chlor-anilin zu bemerken war. Die Nitrosamin-Umlagerung des *o*-Chlor-methyl-phenyl-nitrosamins gibt allerdings schlechte Ausbeuten, dies ist jedoch auch bei der *m*-Chlorverbindung der Fall, so daß man hier nur insofern von Beeinflussung reden kann, als das negative Chlor die Basizität beeinflußt.

¹⁾ B. 32, I, 1088 [1899].

²⁾ M. 19, 625 [1898].

Experimentelles.

Benzal-*o*-chloranilin. Gleiche Moleküle von reinem Benzaldehyd und *o*-Chlor-anilin wurden gemischt, wobei sich alsbald Trübung durch Wasserbildung zeigte. Man erwärmte nun auf dem Wasserbade, bis das meiste Wasser verdampft war, und fraktionierte die Masse. Die über 300° gewonnene Fraktion wurde in einer Kältemischung gekühlt und durch Reiben zum Erstarren gebracht. Die gelblich-weiße Masse brachte man auf einen Tonteller und krystallisierte sie aus Petroläther, wobei schwach gelbliche Nadeln vom Schmp. 33–34° erhalten wurden.

0.2057 g Sbst.: 12.2 ccm N (19° u. 734 mm).

$C_{13}H_{10}NCl$. Ber. N 6.5. Gef. 6.6.

o-Oxybenzal-*o*-chloranilin. Gleiche Moleküle von Salicylaldehyd und *o*-Chlor-anilin reagieren sofort unter Wasserabspaltung. Man ließ über Nacht im Vakuum über Schwefelsäure stehen und erhielt so einen gelben Kuchen, den man zerkleinerte und mit Ligroin auskochte. Diese Lösung schied beim Erkalten zu Büscheln vereinigte gelblichweiße Nadeln ab, die sich in konzentrierter Schwefelsäure schön gelb lösten und durch Behandeln mit verdünnten Mineralsäuren sehr leicht wieder in die Komponenten zerfielen. Die Verbindung ist leicht löslich in Alkohol, Benzol, Äther, schwer in kaltem Ligroin und schmilzt bei 79°.

0.1990 g Sbst.: 10.7 ccm N (17°, 738 mm). — 0.1929 g Sbst.: 0.120 g AgCl.

$C_{13}H_{10}ONCl$. Ber. N 6.06, Cl 15.3.

Gef. » 6.02, » 15.38.

p-Oxybenzal-*o*-chloranilin. Gleiche Moleküle *p*-Oxybenzaldehyd und *o*-Chlor-anilin wurden auf dem Wasserbad so lange erhitzt, bis das abgespaltene Wasser entfernt war. Die anfangs ölige Masse wird nach und nach krystallinisch. Man krystallisierte aus wenig heißem Alkohol und gewann nahezu farblose Prismen vom Schmp. 162°, die von konzentrierter Schwefelsäure mit rötlichgelber Farbe aufgenommen werden.

0.1565 g Sbst.: 0.0992 g AgCl.

$C_{13}H_{10}ONCl$. Ber. Cl 15.3. Gef. Cl 15.57.

Genau so wie diese Verbindung werden noch dargestellt *o*-Nitrobenzal-*o*-chloranilin, das aus trockenem Ligroin in gelben Nadeln vom Schmp. 111° krystallisiert; die gelben Nadeln färben sich am Licht rot. Ferner *p*-Nitrobenzal-*o*-chloranilin, das aus wenig Alkohol in citronengelben Blättchen vom Schmp. 121° gewonnen wurde.

p-Anisal-*o*-chloranilin. Gleichmolekulare Mengen von Anisaldehyd und *o*-Chloranilin erhitze man einige Stunden auf dem Wasserbad, wobei eine dicke, rötliche Masse gewonnen wurde, die man fraktionierte. Das hellgelbe, über 300° übergehende Destillat erstarrte durch Abkühlen auf -10° und Reiben mit einem Glasstab zu einer Salbe, die nach 24-stündigem Stehen völlig fest wurde. Die Krystallmasse preßte man auf Ton ab und krystallisierte sie aus vollständig trockenem Petroläther, woraus gelblichweiße Nadeln vom Schmp. 58° gewonnen wurden¹⁾.

o-Oxybenzal-*o*-bromanilin. Diesen Körper gewinnt man durch mehrstündiges Erwärmen äquimolekularer Mengen von *o*-Bromanilin und Salicylaldehyd auf dem Wasserbad, Abkühlen der erhaltenen rötlichen Masse auf -10° und Reiben. Die erstarrte Masse wurde abgepreßt und aus wenig absolutem Alkohol in goldgelben Nadeln vom Schmp. 84° gewonnen.

0.2026 g Sbst.: 9.3 ccm N (23° , 742 mm).

$C_{13}H_{10}ONBr$. Ber. N 5.07. Gef. N 5.05.

Das ähnlich gewonnene *p*-Oxybenzal-*o*-bromanilin bildet, aus wenig Alkohol krystallisiert, gelblichweiße Nadeln, die sich am Licht intensiv gelb färben. Der Schmelzpunkt lag bei 162° .

0.2024 g Sbst.: 9.2 ccm N (22° , 742 mm).

$C_{13}H_{10}ONBr$. Ber. N 5.07. Gef. N 5.0.

N-Nitroso-acet-*o*-chloranilid. Analog der von dem einen²⁾ von uns aus Acetanilid und salpetriger Säure gewonnenen Nitrosoverbindung erhielten wir die entsprechende Verbindung aus Acet-*o*-chloranilid durch Einleiten von salpetrigsaurem Gas in die konzentrierte, gut gekühlte Eisessiglösung, bis die Lösung grün geworden war. Man fügte nun Eisstückchen hinzu, wodurch sich ein gelbes Öl abschied, das beim Reiben nach und nach fest wurde. Die Masse wurde auf Ton abgepreßt, im Exsiccator über Schwefelsäure scharf getrocknet und aus trockenem Petroläther, den man nur ganz gelinde erwärmte, umkrystallisiert. Man erhielt so schöne, große, gelbe Prismen vom Schmp. 47° . Die Substanz ist gegen Wärme sehr empfindlich.

0.0831 g Sbst.: 10.4 ccm N (17° , 736 mm).

$C_8H_7N_2O_2Cl$. Ber. N 14.14. Gef. N 14.26.

¹⁾ Die Analysen dieser Substanzen sind in der Dissertation des Hrn. P. Neber »Zur Kenntnis der *o*- und *m*-Halogen-aniline«, Erlangen 1910 (E. Th. Jacob) enthalten.

²⁾ O. Fischer, B. 9, 463 [1876].

p-Nitroso-*o*-chlor-monomethyl-anilin.

14 g *o*-Chlor-anilin wurden mit 15 g Dimethylsulfat gemischt und die nach einiger Zeit eintretende heftige Reaktion durch Abkühlen gemildert. Später wurde noch $\frac{1}{4}$ Stunde auf dem Wasserbad erhitzt, dann mit heißem Wasser aufgeköcht, mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und die Lösung mit Eis auf 0° abgekühlt. Man ließ nun verdünnte Natriumnitritlösung in kleinen Portionen zulaufen und extrahierte das ausgeschiedene Nitrosamin jedesmal sofort mit Äther. Die ätherische Lösung wurde zuerst mit Natronlauge, dann mit verdünnter Schwefelsäure, endlich mit Wasser ausgeschüttelt, darauf mit Chlorcalcium getrocknet. Der Äther hinterließ nach dem Abdestillieren 7—8 g hellgelbes, öliges Nitrosamin. 4.5 g des Nitrosamins wurden mit 10 g sehr konzentrierter Salzsäure bei 0° übergossen und 12 Stunden im Eisschrank stehen gelassen, dann setzte man noch 10 g Salzsäure zu und ließ 2—3 Tage stehen. Die nun abgeschiedenen, rötlichgelben Nadeln saugte man ab und wusch mit konzentrierter Salzsäure nach, wobei 1.8 g salzsaure Nitrobase gewonnen wurden. Diese Nadeln löste man in Wasser und fällte die grüne Base durch Zusatz von essigsaurem Natrium oder mit wenig Ammoniak, wobei 1.2 g lichtgrüne, schmale Blättchen gewonnen wurden, die nach einmaligem Umkrystallisieren aus Ligroin in schönen, spinatgrünen, flachen Prismen rein erhalten wurden. Der Schmelzpunkt liegt bei 131—132°. Die salzsaure Mutterlauge, die nach dem Abfiltrieren des reinen, salzsauren Salzes erhalten wurde, enthält noch etwas Nitrososalz, jedoch stark verunreinigt mit einem braungelben, schwach basischen Körper und mit salzsaurem *o*-Chlor-methylanilin. Man trennte diese in folgender Weise: Die stark salzsaure, braungelbe Lösung wurde mit 10 Vol. Wasser verdünnt, wodurch sich schon etwas braungelbe Flocken abschieden; man filtrierte hiervon ab, fällte die Basen mit Ammoniak und löste die Fällung in 5-proz. Salzsäure, wobei der braungelbe Körper meist ungelöst bleibt, während das salzsaure Salz der Nitrosobase und salzsaures *o*-Chlor-methylanilin sich auflösen. Der braungelbe Körper scheint ein Nitrokörper zu sein, er löst sich in konzentrierter Salzsäure rotgelb. Das Filtrat dieses letzteren schied auf Zusatz von essigsaurem Natrium die grüne Base ab, die dann weiter wie oben gereinigt wurde. Das *p*-Nitroso-*o*-chlor-monomethylanilin ist leicht löslich in Alkohol, Benzol, Äther, Chloroform und bildet gelbe Salze mit Mineralsäuren.

0.1907 g Sbst.: 28.0 ccm N (21°, 737 mm). — 0.1854 g Sbst.: 0.1554 g AgCl.

$C_7H_7N_2OCl$. Ber. N 16.4, Cl 20.8.
Gef. » 16.5, » 20.73.

Bemerkt sei noch, daß, wenn man die Umlagerung des Methyl-*o*-chlorphenyl-nitrosamins mit alkoholischer Salzsäure zu bewirken versucht, die Ausbeute an *p*-Nitrosobase erheblich geringer ausfällt.

p-Nitroso-*o*-chlor-phenol. Man erhitzte die Nitrosobase mit 20 ccm 5-proz. Natronlauge einige Minuten, kühlte ab und filtrierte in verdünnte Schwefelsäure.

Die abgeschiedene graue Masse löste man in wenig Ammoniak, schüttelte mit Tierkohle und filtrierte wieder in verdünnte Schwefelsäure, wobei das Produkt fast weiß ausfiel. Man trocknete die Substanz über Schwefelsäure, löste sie in wenig Chloroform und erhielt auf Zusatz von Petroläther schwach gelbliche Nadeln vom Schmp. 148°, wobei die Substanz sich vollständig zersetzte.

0.1332 g Subst.: 0.224 g CO₂, 0.0350 g H₂O.

C₆H₄NO₂Cl. Ber. C 45.7, H 2.54.

Gef. » 45.8, » 2.90.

p-Nitroso-*o*-brom-monomethyl-anilin. *o*-Bromanilin wurde in derselben Weise methyliert, wie *o*-Chlor-anilin. Das Methyl-*o*-bromphenyl-nitrosamin erhielt man als gelbes Öl. Dieses wurde genau so, wie oben beim Methyl-*o*-chlorphenyl-nitrosamin angegeben, mit konzentrierter Salzsäure behandelt. Man erhielt braungelbe Kristalle der salzsauren Nitrosobase, die man mit Äther-Alkohol auswusch. Die aus der wäßrigen Lösung des Salzes mit Natriumacetat abgeschiedenen grünen Flocken ließen sich aus wenig trockenem Benzol in schönen, blaugrünen Prismen vom Schmp. 104° erhalten. Die Substanz ist leicht löslich in Alkohol, Holzgeist, Äther, Chloroform, schwer in Ligroin.

0.1595 g Subst.: 18.5 ccm N (19°, 734 mm).

C₇H₇ON₂Br. Ber. N 13.0. Gef. N 13.1

Die Ausbeute an *p*-Nitrosobase läßt auch hier zu wünschen übrig, da nur etwa 30 % Ausbeute an reiner Substanz gewonnen wurden.

p-Nitroso-*m*-chlor-methylanilin. 20 g *m*-Chlor-anilin wurden unter Abkühlung mit 20 g Dimethylsulfat gemischt. Die bald eintretende Reaktion vollzieht sich unter starker Erwärmung, die man gegebenenfalls mit kaltem Wasser lindert. Später wurde noch 15—20 Minuten auf dem Wasserbad erhitzt, dann mit Wasser aufgeköcht und etwas verdünnte Schwefelsäure zugegeben. Beim Erkalten schieden sich 5 g des schwer löslichen Sulfats des unveränderten *m*-Chlor-anilins ab. Die hiervon abfiltrierte Lösung wurde mit Eis auf 0° gekühlt, vorsichtig mit Natriumnitrit versetzt und sofort mit Äther ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung ist stark rot gefärbt, besonders wenn man einen Überschuß von Nitrit zusetzt. Der Ätherauszug wurde nun mehrere Male mit verdünnter Salzsäure, dann mit Natron-

lauge und zuletzt mit Wasser durchgeschüttelt, wobei der rote Körper meist beseitigt wird. Nach sorgfältigem Trocknen mit Chlorcalcium hinterließ der Äther beim Abdestillieren 9 g eines rötlichgelben Öles, das nach $\frac{1}{2}$ -stündigem Stehen in Eis zu blättrigen Krystallen erstarrt war. Man preßte die Masse auf Ton ab, nahm mit Petroläther auf, schüttelte diese Lösung mit Tierkohle und erhielt beim Verdunsten des Petroläthers 6 g schöne, langgestreckte, nahezu farblose Tafeln vom Schmp. 37—38°.

0.1545 g Sbst.: 23.4 ccm N (20°, 732 mm).

$C_7H_7N_2OCl$. Ber. N 16.4. Gef. N 16.7.

Die Umlagerung in die Nitrosobase wurde in folgender Weise ausgeführt. 3 g Nitrosamin wurden unter Kühlung mit Eis mit 10 ccm eiskalter Salzsäure übergossen, wobei, wenn das Nitrosamin rein ist, nur rötlichgelbe Färbung, im anderen Fall intensive Rotfärbung auftritt. Man ließ nun über Nacht im Eisschrank stehen, fügte am anderen Tage noch 15 ccm Salzsäure zu und ließ unter häufigem Umschütteln noch zwei Tage bei gewöhnlicher Temperatur stehen.

Man gewann so 1.3 g feine, rötlichgelbe Nadelbüschel, die fast rein waren. In der salzsauren Mutterlauge ist viel *m*-Chlor-methylanilin neben anderen Substanzen enthalten.

Die Krystalle löste man in lauwarmem Wasser, versetzte mit Natriumacetat und gewann so mikroskopische, feine Nadeln von hellgrüner Farbe. Diese wurden sorgfältig mit Wasser gewaschen, scharf über Schwefelsäure getrocknet und aus reinem Benzol unkrystallisiert, wobei schöne, dunkelgrüne, schräg abgeschnittene, meist zu Sternchen vereinigte Prismen erhalten wurden, die bei 134—136° sich total zersetzen.

0.1309 g Sbst.: 18.6 ccm N (17°, 760 mm).

$C_7H_7ON_2Cl$. Ber. N 16.4. Gef. N 16.4.

141. O. Fischer: Zur Kenntnis der Nitrosamin-Umlagerung mit Bromwasserstoff.

(Eingegangen am 29. März 1912.)

Seit E. Hepp und ich vor nunmehr fast 26 Jahren (1886) die Verwandlung aromatischer Nitrosamine in *p*-Nitroso-Basen mittels alkoholischer Salzsäure beschrieben haben, sind von uns und anderen Forschern zahlreiche derartige Nitrosamine umgelagert worden. Hierbei hat sich ergeben, daß nicht immer alkoholische Salzsäure vorteilhaft ist; vielmehr ist nicht selten konzentrierte, wäßrige Salz-