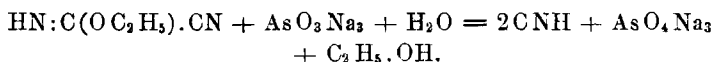


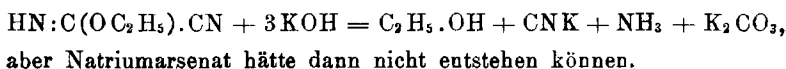
Die Reaktion ist damit verlaufen nach:



Der glatte Zerfall des Cyan-imido-kohlensäure-äthylesters mit *tert.* Natriumarsenit in Alkalicyanid, Äthylalkohol und Sauerstoff — Abbau — ist im Verein mit seiner leichten Darstellung aus Alkohol, Alkalicyanid und unterchlorigsaurem Natrium — Aufbau — nur mit der Cyanat-Formel und unter Annahme des Vorhandenseins einer reaktiven Atomgruppe zu erklären.

Der Ester ist damit nichts anderes als *norm.* Cyansäure-äthylester¹⁾ ($\text{C}_2\text{H}_5\text{O}\text{.N:C}$: (Cyanätholin nach Cloez), dem H.N:C : angelagert ist: $(\text{C}_2\text{H}_5\text{.O}\text{.N:C}(\text{N:C})\text{H}$, was weiter nicht auffällig ist bei dem allgemein bekannten Charakter der Cyanderivate, mit einem 2-wertigen, ungesättigten Kohlenstoffatom sehr leicht Additionsverbindungen zu liefern.

Wäre der Ester nach J. U. Nef ein Kohlensäure-Derivat, so hätte außer Cyanid und Äthylalkohol noch Ammoniak entstehen müssen **nach:**



Da es mir nicht möglich sein wird, in nächster Zeit die Arbeiten fortzusetzen, möchte ich die Fachgenossen, welche sich für die Reaktionen mit *tert.* Natriumarsenit interessieren, bitten, zu prüfen, wie in ähnlichen Fällen²⁾ z. B. die Tri- und Tetrasulfide von Carbonsäuren (I. Bloch und M. Bergmann) auf Natriumarsenit einwirken, ob oxydierend unter Schwefelabgabe³⁾ (Monosulfoxyarsenat bildend) oder Sauerstoffabgabe⁴⁾ unter Zersetzung von Wasser (Arsenat bildend) oder Schwefel substituierend wie die Senföle (Sulfarsenit bildend).

Weißenburg in Bayern, im Dezember 1920.

166. Erich Schmidt und Richard Schumacher:
Zur Kenntnis des Tetranitro-methans, IV. Mitteilung:
Überführung tertiärer Amine in sekundäre Nitrosamine (II).

(Eingegangen am 3. Mai 1921.)

Die Methode⁵⁾, tertiäre fettaromatische Amine mittels Tetranitromethans bei Gegenwart von Pyridin in sekundäre Nitrosamine über-

¹⁾ A. 102, 355 [1857].

²⁾ B. 53, 961 u. 2228 [1920]; 54, 327 u. 632 [1921].

³⁾ B. 41, 3351 [1908]; 52, 212 [1919]. ⁴⁾ B. 40, 2818 [1907].

⁵⁾ E. Schmidt und H. Fischer, B. 53, 1537 ff. [1920].

zuführen, ist weiterhin auf einige kernhalogenierte Amine mit Erfolg angewandt worden.

Dagegen vollzieht sich die Umwandlung tertiärer aliphatischer Basen in sekundäre Nitrosamine mittels Tetranitro-methans vorteilhaft bei Gegenwart von Essigsäure. Diese Arbeitsweise hat sich auch bei der Darstellung des *N*-Methyl-*m*-nitrophenyl-nitrosamins aus dem *N*-Dimethyl-*m*-nitranilin bewährt.

Versuche.

N-Methyl-*m*-bromphenyl-nitrosamin.

Nach dem Eintropfen von 5.4 g Tetranitro-methan in eine Lösung von 5 g *N*-Dimethyl-*m*-brom-anilin und 2.7 g Pyridin in 25 ccm gew. Alkohol läßt man das Reaktionsgemisch noch etwa 1 Stde. sieden. Ist der Äther abdestilliert, so hinterbleibt Methyl-*m*-bromphenyl-nitrosamin als ein gelbbraunes Öl, das nach einigem Stehen im Vakuum-Exsiccator beim Reiben mit einem Glasstab erstarrt. Die Ausbeute an Rohprodukt beträgt 4.8 g, entspr. 89 % der Theorie.

Zum Umkrystallisieren des Nitrosamins verfährt man folgendermaßen: Die Verbindung wird in etwa 54 ccm warmem Gasolin gelöst. Nach Zugabe von Tierkohle läßt man die Lösung kurze Zeit sieden, aus der sich nach dem Filtrieren das zunächst ölig ausfallende Nitrosamin sehr bald als Krystallbrei abscheidet. Das nochmals umkrystallisierte¹⁾ analysenreine, weiße Nitrosamin schmilzt nach vorherigem Sintern bei 43—44°.

$C_7H_7ON_2Br$. Ber. C 39.07, H 3.28, N 13.03, Br 37.17.
Gef. » 39.25, » 3.46, » 12.90, » 37.26.

Das als Ausgangsmaterial dienende

N-Dimethyl-*m*-brom-anilin,

von C. Wurster und A. Scheibe²⁾ aus *m*-Brom-anilin und Jodmethyl gewonnen, wird zweckmäßig nach dem Verfahren von A. Reinhardt und W. Städel³⁾ dargestellt. Aus dem durch Wasserdampf-Destillation gereinigten Basengemisch wird mittels Essigsäure-anhydrids⁴⁾ *N*-Dimethyl-*m*-brom-anilin erhalten. So gewinnt man durch 10-stündiges Erhitzen von 20 g bromwasserstoffsauerm *m*-Brom-anilin und 6.5 g (2.5 Mol) Methylalkohol im Einschlußrohr auf 150° 10.1 g

¹⁾ Durch Impfen der sich beim langsamen Erkalten trübenden Lösung wird oft das ölige Ausfallen des Nitrosamins verhindert.

²⁾ B. 12, 1818 [1879]. ³⁾ B. 16, 29 [1883].

⁴⁾ Vergl. H. Wieland, B. 43, 720 [1910].

(63.8 % d. Th.) destilliertes, analysenreines tertiäres Amin. Sdp.₃ 100—104° (F. i. D., Ölbad-Temp. etwa 120°).

Die zweimal destillierte farblose Verbindung (Schmp. 11°) ergab folgende Analysenzahlen:

$C_8H_{10}NBr$. Ber. N 7.00. Gef. N 7.07.

N-Methyl-*p*-bromphenyl-nitrosamin.

Nach dem Eintropfen von 10.8 g Tetranitro-methan in eine Lösung von 10 g *N*-Dimethyl-*p*-brom-anilin und 5.5 g Pyridin in 60 ccm gew. Alkohol läßt man das Reaktionsgemisch noch etwa 2 Stdn. sieden. Nach dem Abdestillieren des Äthers hinterbleibt in gelben Nadeln krystallisierendes Methyl-*p*-bromphenyl-nitrosamin¹⁾. Die Ausbeute an Rohprodukt beträgt 10 g, entspr. 93 % der Theorie. Nach einmaligem Umkrystallisieren aus Benzol-Petroläther (1:3) unter Zusatz von Tierkohle wird das Nitrosamin analysenrein in weißen Nadeln vom Schmp. 73—74° erhalten.

$C_7H_7ON_2Br$. Ber. C 39.07, H 3.28, N 13.03, Br 37.17.

Gef. » 39.25, » 3.37, » 12.88, » 37.12.

N-Methyl-2.4-dichlorphenyl-nitrosamin, $C_6H_3Cl_2.N(NO).CH_3$.

Nach dem Eintropfen von 9.1 g Tetranitro-methan in eine Lösung von 8 g *N*-Dimethyl-2.4-dichlor-anilin und 4.9 g Pyridin in 50 ccm gew. Alkohol läßt man das Reaktionsgemisch noch etwa 2 Stdn. sieden.

Ist der Äther abdestilliert, so hinterbleibt Methyl-2.4-dichlorphenyl-nitrosamin²⁾ als Öl, das, mit Eiswasser gekühlt, beim Reiben mit einem Glasstab erstarrt. Die Ausbeute an Rohprodukt beträgt 8 g, entspr. 92 % der Theorie. Die Verbindung wird nach Zugabe von Tierkohle aus verd. Alkohol (3 Tle. gew. Alkohol und 2 Tle. Wasser) umkrystallisiert. Das zunächst ölig ausfallende Nitrosamin scheidet sich bei Eiskühlung in gelblichweißen Nadeln ab. Aus der Mutterlauge erhält man nach Verdünnen mit Wasser noch etwas der Verbindung. Das nach einmaligem Umkrystallisieren analysenrein erhaltene Nitrosamin schmilzt bei 53—54°.

$C_7H_6ON_2Cl_2$. Ber. N 13.67, Cl 34.60.

Gef. » 13.79, » 34.62.

Das als Ausgangsmaterial dienende

N-Dimethyl-2.4-dichlor-anilin,

von G. Krell³⁾ aus 2.4-Dichlor-anilin und Jodmethyl gewonnen, wird

¹⁾ C. Wurster und A. Scheibe, B. 12, 1817 [1879]; O. Fischer, B. 45, 1100 ff. [1912]

²⁾ C. Bülow und P. Neber, B. 49, 2195 [1916].

³⁾ B. 5, 878 ff. [1872].

zweckmäßig nach dem Verfahren von H. Reinhardt und W. Städel¹⁾ dargestellt.

Aus dem durch Wasserdampf-Destillation gereinigten Basengemisch wird mittels Essigsäure-anhydrids²⁾ *N*-Dimethyl-2.4-dichlor-anilin erhalten. So gewinnt man durch 10-stündiges Erhitzen von 20 g bromwasserstoffsäurem Dichlor-anilin und 6.5 g (2.5 Mol) Methylalkohol im Einschlußrohr auf 150° 11.7 g (80 % d. Th.) destilliertes, analysenreines tertiäres Amin. Sdp.₂ 92—95° (F. i. D., Ölbad-Temp. etwa 110°).

Die zweimal destillierte, schwach gelbliche Verbindung ergab folgende Analysenzahlen:

$C_8H_9NCl_2$. Ber. N 7.37. Gef. N 7.23.

Darstellung von Nitrosaminen.

Die drei nachstehend beschriebenen Nitrosamine werden folgendermaßen gewonnen:

Eine alkoholische Lösung von 1 Mol tertiärem Amin und 2 Mol Eisessig wird nach Zugabe³⁾ einer alkoholischen Lösung von 1.1 Mol Tetranitro-methan im Einschlußrohr⁴⁾ 3 Stdn. in der Wasserbad-Kanone erhitzt. Beim Öffnen des vollkommen erkalteten Rohres ist infolge des vorhandenen Druckes Vorsicht geboten. Ist die Reaktion beendet, so hat der Inhalt des Einschlußrohres eine blaßgelbe Farbe angenommen. Bei Verwendung von etwa 10 g tertiärem Amin wird das Reaktionsgemisch in einen Scheidetrichter mit Kalilauge (20 ccm 33-proz. Kalilauge, mit 100 ccm Wasser verdünnt) gegossen, kräftig durchgeschüttelt und nach Zugabe von 100 ccm gesättigter Kochsalz-Lösung zweimal ausgeäthert. Die vereinigten ätherischen Auszüge werden zunächst mit etwas Wasser gewaschen, dann mit Schwefelsäurehaltigem Wasser⁵⁾ etwa 1½ Stdn. auf der Maschine geschüttelt und endlich nochmals mit etwas Wasser gewaschen. Die ätherische Lösung, über Natriumsulfat getrocknet, hinterläßt nach dem Abdestillieren des Äthers das Nitrosamin, dessen Reindarstellung unten beschrieben wird.

Di-*n*-propyl-nitrosamin.

Bei Verwendung einer Lösung von 7.2 g Tri-*n*-propylamin, 6.1 g Eisessig und 10.8 g Tetranitro-methan in 50 ccm gew. Alkohol erhält

¹⁾ B. 16, 29 [1883].

²⁾ Vergl. H. Wieland, B. 43, 720 [1910].

³⁾ Gewöhnlich tritt hierbei Erwärmung ein, und nach vorübergehender Farbvertiefung ist das Reaktionsgemisch gelb bis rot gefärbt.

⁴⁾ Um Zertrümmerungen der Einschlußrohre vorzubeugen, füllt man dieselben nur bis zu einem Viertel ihrer Länge mit dem Reaktionsgemisch an.

⁵⁾ 10 ccm verd. Schwefelsäure, mit 50 ccm Wasser verdünnt.

man 6 g destilliertes hellgelbes Di-*n*-propyl-nitrosamin¹⁾, entspr. 92.3 % der Theorie. Sdp._{1.5} 59—61° (F. i. D., Ölbad-Temp. etwa 80°).

C₆H₁₄ON₂. Ber. C 55.33, H 10.84, N 21.53.
Gef. » 55.40, » 10.95, » 21.37.

Di-*i*-butyl-nitrosamin.

Bei Verwendung einer Lösung von 9.3 g Tri-*i*-butylamin, 6.1 g Eisessig und 10.8 g Tetranitro-methan in 60 ccm gew. Alkohol erhält man neben einigen Tropfen Vorlauf 7.3 g destilliertes hellgelbes Di-*i*-butyl-nitrosamin²⁾, entspr. 92.4 % der Theorie. Sdp._{1.3} 68° (F. i. D., Ölbad-Temp. etwa 85°).

C₈H₁₈ON₂. Ber. C 60.70, H 11.47, N 17.72.
Gef. » 60.87, » 11.86, » 17.69.

Di-*i*-amyl-nitrosamin.

Bei Verwendung einer Lösung von 10 g Tri-*i*-amylamin, 5.4 g Eisessig und 9.5 g Tetranitro-methan in 50 ccm gew. Alkohol erhält man neben einigen Tropfen Vorlauf 7.5 g destilliertes hellgelbes Di-*i*-amyl-nitrosamin³⁾, entspr. 91.5 % der Theorie. Sdp._{2.5} 100—102° (F. i. D., Ölbad-Temp. etwa 120°).

C₁₀H₂₂ON₂. Ber. C 64.45, H 11.91, N 15.05.
Gef. » 64.65, » 11.90, » 14.95.

Diäthyl-nitrosamin.

Eine Lösung von 5.1 g Triäthylamin (1 Mol) und 12 g Eisessig (4 Mol) in 35 ccm gew. Alkohol wird nach Zugabe von 12.7 g Tetranitro-methan (1.3 Mol) im Einschlußrohr 4 Stdn. in der Wasserbad-Kanone erhitzt. Hierauf wird das Reaktionsgemisch mit 100 ccm gesättigter Kochsalz-Lösung und 15 g Kaliumbicarbonat versetzt. Hat die Entwicklung von Kohlendioxyd aufgehört, so äthert man aus und schüttelt die ätherische Schicht etwa 10 Min. mit 5 g Kaliumbicarbonat. Die über Natriumsulfat getrocknete ätherische Lösung hinterläßt nach dem Abdestillieren des Äthers ein rotes Öl, von dem 4.8 g unter 12 mm Druck innerhalb 58—90° (F. i. D.) bis auf einen rotbraunen Kolbenrückstand übergehen. Das Destillat, mit Kalilauge (5 ccm 33-proz. Lauge, mit 25 ccm Wasser verdünnt) 5 Min. ge-

¹⁾ A. Giersch, A. 144, 144 [1867]; E. Linnemann, A. 161, 47 [1872]; C. Vincent, C. r. 103, 210 [1886]; W. Solonina, C. 1898, II 888; O. Schmidt, B. 36, 2477 [1903]; P. C. Rây und J. N. Rakshit, Soc. 101, 141 ff. [1912]; C. 1912, I 889.

²⁾ A. Ladenburg, B. 12, 949 [1879]; W. Solonina, C. 1898, II 888; P. C. Rây und J. N. Rakshit, Soc. 101, 612 [1912]; C. 1912, II 102.

³⁾ W. Solonina, C. 1898, II 888; O. Schmidt, B. 36, 2477 [1903].

schüttelt, wird nach Zusatz von 50 ccm gesättigter Kochsalz-Lösung ausgeäthert. Der Äther, über Natriumsulfat getrocknet, hinterläßt Nitrosamin, das unter 12 mm Druck bei 61—63° (F. i. D., Ölbad-Temp. etwa 90°) übergeht und mit dem aus Diäthylamin und salpetriger Säure erhaltenen Nitrosamin¹⁾ übereinstimmt. Ausbeute 3.2 g, entspr. 62.7 % der Theorie.

N-Methyl-*m*-nitrophenyl-nitrosamin.

Unter Verwendung eines Kolbens mit eingeschlifftem Kühlrohr läßt man in eine auf dem Wasserbad siedende Lösung von 5 g *N*-Dimethyl-*m*-nitranilin (1 Mol) und 3.6 g Eisessig (2 Mol) in 35 ccm gew. Alkohol 6.5 g Tetranitro-methan (1.1 Mol), mit 5 ccm gew. Alkohol verdünnt, langsam eintropfen. Nach Zugabe desselben wird das undurchsichtige, dunkel gefärbte, noch heiße Reaktionsgemisch in ein Einschlußrohr gefüllt und 3 Stdn. in der Wasserbad-Kanone erhitzt. Ist die Reaktion beendet, so erstarrt der gelbrot gefärbte Inhalt des Einschlußrohres nach einigem Stehen in Eiswasser zum Kristallbrei. Aus der Mutterlauge, die man zweckmäßig beim Absaugen des ausgeschiedenen Methyl-*m*-nitrophenyl-nitrosamins in Kalilauge (20 ccm 33-proz. Lauge, mit 120 ccm Wasser verdünnt) tropfen läßt, scheidet sich noch Nitrosamin aus. Die Gesamtausbeute an Nitrosamin beträgt 5.2 g, entspr. 95.4 % der Theorie. Die aus Alkohol umkristallisierte Verbindung — 1 g aus etwa 7.5 ccm gew. Alkohol — schmilzt analysenrein, entgegen den Angaben von E. Nölting und Th. Stricker²⁾, sowie F. Ullmann³⁾, bei 74—75°.

$C_7H_7O_2N_3$. Per. N 23.21. Gef. N 23.04.

Die Untersuchungen werden fortgesetzt.

Berlin, I. Chem. Univ.-Labor.

¹⁾ A. Geuther, A. 128, 152 [1863]; J. pr. [2] 4, 435 ff. [1871]; P. van Romburgh, R. 5, 249 [1886]; P. C. Rây und J. N. Rakshit, Soc. 99, 1472 [1911]; C. 1911, II 1018; Soc. 101, 612 [1912]; C. 1912, II 102; H. Wieland und H. Fressel, A. 392, 142 [1912]; C. 1912, II 2074.

²⁾ B. 19, 548 [1886].

³⁾ A. 327, 112 [1903].