

337. Kurt Lehmstedt: Die Bestimmung sekundärer Nitrosamingruppen.

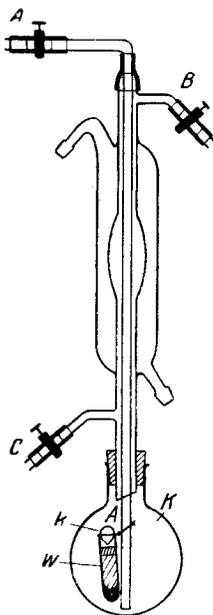
(Eingegangen am 6. August 1927.)

Nitrosamine konnte man bisher nur dann bestimmen, wenn sie sich in *C*-Nitroso-amine umlagern ließen (z. B. Diphenyl-nitrosamin); sie spalten dann nach R. Clauser¹⁾ mit Phenyl-hydrazin quantitativ Stickstoff ab. Alle anderen Verbindungen, die einer solchen Umlagerung nicht fähig sind, scheiden für diese Methode aus (z. B. Dialkyl-nitrosamine oder Nitroso-trimethyl-diamino-benzophenon).

Nun veröffentlichte ich vor einiger Zeit gemeinsam mit O. Zumstein²⁾ ein Verfahren zur Bestimmung von Nitraminen, das auf der Reduktion derselben zu Aminen und Stickoxyd beruht. Damals stellten wir in Aussicht, diese Reaktion auch auf Nitrosamine anzuwenden. Die Versuche zeigten, daß sie tatsächlich in gleicher Weise reagieren. Die Reduktion im Nitrometer mit konzentrierter Schwefelsäure und Quecksilber³⁾ kommt wegen der Veränderlichkeit der meisten Nitrosamine nicht allgemein in Frage; sie lagern sich teilweise schon beim Auflösen in der Säure in *C*-Nitrosoverbindungen um und geben dann viel zu niedrige Werte. Dagegen liefert die Umsetzung mit Eisen(II)-chlorid und Salzsäure auch bei empfindlichen Substanzen brauchbare Zahlen.

Da die meisten Nitrosamine mit Wasserdampf merklich flüchtig sind, mußte die Apparatur entsprechend geändert werden. Der kurzhalsige Jenaer Rundkolben K (100 ccm) wird mit 15–20 ccm gesättigter Eisen(II)-chlorid-Lösung, 10 ccm konz. Salzsäure und 10 ccm Wasser⁴⁾ beschickt. Das Nitrosamin befindet sich im Wäggläschen W⁵⁾, das nach dem Abwiegen der Substanz fast ganz mit Wasser gefüllt wird, um die Luft bis auf einen zu vernachlässigenden Rest zu verdrängen. Die gut passende hohle Glaskugel k wird mit Wasser betropft, das zwischen Kugel und Glasrand einen dichten Verschuß bewirkt. Das Röhrchen wird dann in eine lockere Zwirnsfaden-Schlinge am Rohr A eingehängt. Das Rohr C taucht mit seinem Ende in ein Gläschen mit Wasser⁴⁾ und wird ganz (bis zum Kühler) mit Wasser gefüllt, worauf man den Quetschhahn C schließt. Rohr B führt zum Eudiometer, das 10-proz. Natronlauge enthält. Durch das Rohr A leitet man reine Kohlensäure⁶⁾ bis zur völligen Verdrängung der Luft ein.

Nach Schließen des Schrauben-Quetschhahnes A läßt man durch Schütteln das Wäggläschen in die Flüssigkeit gleiten und erwärmt über ganz kleiner Flamme. Alsbald färbt sich die Lösung durch gelöstes Stickoxyd dunkel, und die Gasentwicklung beginnt. Sie dauert — je nach der Beschaffenheit des Nitrosamins — 5–30 Min. Das Stickoxyd verdrängt man durch Kohlensäure, läßt etwas stärker sieden und erzeugt durch Schließen des Schrauben-Quetsch-



¹⁾ B. **34**, 889 [1901]; R. Clauser und G. Schweizer, B. **35**, 4280 [1902].

²⁾ B. **58**, 2024 [1925], Ztschr. angew. Chem. **39**, 379 [1926].

³⁾ Cope und Barab, Journ. Amer. chem. Soc. **38**, 2552 [1916], C. **1917**, I, 690.

⁴⁾ Das Wasser ist durch Kochen luft-frei zu machen.

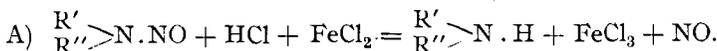
⁵⁾ Ein Reagensgläschen von 6–7,5 mm Durchmesser wird durch Drehen in einer Flamme mit einem dicken Boden versehen, damit es aufrecht in der Flüssigkeit hängt. Oben am Rand wird ein Glashäkchen angeschmolzen.

⁶⁾ Hergestellt z. B. nach Pregl, „Die quantitative Mikroanalyse“, S. 84 [1917].

hannes B und Fortnahme der Flamme ein Vakuum, um in der Flüssigkeit noch gelöstes Stickoxyd auszutreiben. Erleichtert wird dies durch Einziehen von 5—10 ccm verd. Salzsäure durch das Rohr C⁷⁾. Darauf wird wieder zum Sieden erhitzt und Hahn B geöffnet. Das Evakuieren wird nötigenfalls noch einmal wiederholt und dann das Stickoxyd durch Kohlensäure gänzlich in das Eudiometer übergetrieben. Nach kurzem Stehen des Gases über der Lauge ist das Volumen konstant und wird über Wasser abgelesen.

Die Apparatur und Arbeitsweise ist auch zur Abspaltung von Nitramin-
gruppen sehr geeignet, falls längeres Kochen erforderlich ist²⁾.

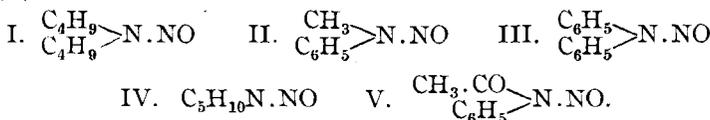
Die Umsetzung erfolgt nach der Gleichung:



Die gefundenen Werte für Nitrosamin-Stickstoff liegen alle etwas unter den berechneten, da einerseits eine kleine Menge bis zu Ammoniak reduziert wird, und andererseits immer etwas Stickoxyd im Zersetzungskolben zurückbleibt⁸⁾. Immerhin sind die Differenzen nicht so groß, daß die Methode nicht ohne weiteres zur Konstitutions-Ermittlung dienen könnte.

Die an Kohlenstoff gebundenen Nitrosogruppen geben keinerlei Stickoxyd-Entwicklung, wie am *p*-Nitroso-*N*-dimethyl-anilin, am *p*-Nitroso-diphenyl-amin und am 1-Phenyl-2.3-dimethyl-4-nitroso-pyrazolon-(5) festgestellt wurde. Ebenso wenig stört die Anwesenheit von *C*-Nitrogruppen²⁾. Da bei der Nitrosierung komplizierterer heterocyclischer sekundärer Amine Zweifel vorhanden sein können, ob und wieviele Nitrosogruppen an Stickstoff oder Kohlenstoff gebunden sind, zeigt das neue Verfahren einen bequemen Weg zur Konstitutions-Ermittlung solcher Verbindungen.

Es wurde je eine Substanz der verschiedenen Verbindungsklassen untersucht, nämlich das Diisobutyl- (I), das Methyl-phenyl- (II), das Diphenyl- (III), das Piperidyl- (IV) und das Acetyl-phenyl-nitrosamin (V).



Bei II, III und IV wurden die nach Gleichung A entstandenen Basen mit 85—91 % der berechneten Ausbeute isoliert.

Beschreibung der Versuche.

Diisobutyl-nitrosamin.

0.3661, 0.3324 g Sbst.: 54.4, 48.9 ccm feucht. NO (21°, 762.5 mm); die Abspaltung erfolgt träger als bei II und III.

C₈H₁₈ON₂. Ber. Nitrosamin-N 8.86. Gef. Nitrosamin-N 8.47, 8.38.

Methyl-phenyl-nitrosamin.

0.2437, 0.3303, 0.3288 g Sbst.: 42.7, 58.1 ccm feucht. NO (21°, 761.5 mm), 58.4 ccm feucht. NO (21°, 758 mm).

C₇H₈ON₂. Ber. Nitrosamin-N 10.29. Gef. Nitrosamin-N 9.97, 10.01, 10.06.

⁷⁾ Ein stärkeres Vakuum läßt sich leicht erzielen, wenn man den Kühler entleert, Dampf übertreibt und dann wieder kaltes Wasser in den Kühler eintreten läßt.

⁸⁾ Lunge-Berl, Chem.-techn. Untersuchungsmethoden, VI. Aufl., Bd. I, 386 [1910], oder Treadwell, Kurzes Lehrbuch d. analyt. Chemie, V. Aufl., Bd. II, 378 [1911].

Die Hauptmenge des Gases wurde innerhalb 5 Min. abgespalten. Die Kolbenrückstände von den 3 Versuchen wurden vereinigt (0.9028 g Nitrosamin) und nach dem Alkalisichmachen mit Kaliumcarbonat im Dampfstrom destilliert. Das Destillat wurde durch Schütteln mit überschüssiger Kupfersulfat-Lösung in die von Lachowitz und Bandrowski⁹⁾ hergestellte unlösliche Kupferverbindung des Methyl-anilins C_7H_9N , $2CuSO_4$, $4CuO$ übergeführt. Erhalten 4.20 g, d. s. 85% d.Th. Die im Destillationskolben befindliche Lösung war blau (also Verlust durch Farbstoffbildung).

0.2660 g Sbst.: 0.1682 g CuO .

C_7H_9N , $2CuSO_4$, $4CuO$. Ber. Cu 51.22. Gef. Cu 50.51.

Diphenyl-nitrosamin.

0.3035, 0.4086 g Sbst.: 35.15 ccm feucht. NO (21°, 757.5 mm), 48.5 ccm feucht. NO (21°, 750 mm).

$C_{12}H_{10}ON_2$. Ber. Nitrosamin-N 7.07. Gef. Nitrosamin-N 6.65, 6.56.

Die Gasentwicklung war nach etwa 10 Min. beendet. Die beiden Kolbenrückstände wurden von dem Diphenylamin, das sich als blaue Kruste auf der Oberfläche abgeschieden hatte, abfiltriert, mit Wasser verdünnt und zur Gewinnung des gelösten Diphenylamins ausgeäthert. Aus den 0.7121 g Nitrosamin wurden so 0.525 g rohe Base vom Schmp. 50° gewonnen (86.5% d.Th.), die nach der Dampf-Destillation den Schmelzpunkt des Diphenylamins (54°) zeigte.

Piperidyl-nitrosamin (*N*-Nitroso-piperidin).

0.3347, 0.2503 g Sbst.: 71.8, 56.3 ccm feucht. NO (21.5°, 761 mm); Abspaltung langsam (30 Min.).

$C_5H_{10}ON_2$. Ber. Nitrosamin-N 12.27. Gef. Nitrosamin-N 12.17, 12.08.

Die beiden Destillationsrückstände wurden gemeinsam (0.785 g Nitrosamin) nach dem Alkalisichmachen im Dampfstrom destilliert. Es war eine gesättigte Lösung von 1.55 g Pikrinsäure vorgelegt. Durch Eindampfen des Destillats wurden erhalten: 1.105 g (Schmp. 150°), 0.710 g (Schmp. 149°) und 0.140 g (Schmp. 144°), zusammen also 1.955 g Piperidin-Pikrat, d. s. 91% der Theorie.

Acetyl-phenyl-nitrosamin (*N*-Nitroso-acetanilid).

Da diese sehr zersetzliche Substanz schon etwas über ihrem Schmelzpunkt (41°) zerfällt, wurde besonders langsam erhitzt. Als die Verbindung zu schmelzen begann, wurde die Flamme entfernt und die Flüssigkeit gut umgeschwenkt, um die an der Wandung hängenden Krystalle mit dem Reaktionsgemisch in Berührung zu bringen. Die Lösung wurde sofort tiefbraun (durch gelöstes Stickoxyd), und das Gas wurde beim Kochen schnell ausgetrieben.

0.3201, 0.3425 g Sbst.: 45.4, 48.8 ccm feucht. NO (21.5°, 764.5 mm).

$C_8H_8O_2N_2$. Ber. Nitrosamin-N 8.54. Gef. Nitrosamin-N 8.09, 8.12.

Bei allen 5 Substanzen wurde je eine Untersuchung des entwickelten Stickoxyds ausgeführt. Es wurde in einer Hempelschen Gaspipette mit gesättigter Eisen(II)-sulfat-Lösung geschüttelt. Es wurde stets bis auf einen winzigen Rest absorbiert.

Techn.-chem. Laborat. d. Techn. Hochschule zu Hannover.

⁹⁾ Monatsh. Chem. **9**, 514 [1888].