

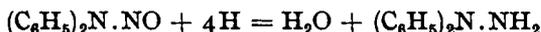
4. C. Paal und Wan-Nien Yao: Über die katalytische Reduktion einiger Nitrosamine.

[Aus d. Laborat. für angewandt. Chemie u. Pharmazie d. Universität Leipzig.]
(Eingegangen am 15. November 1929.)

Die Leichtigkeit mit der aromatische Nitroverbindungen durch gasförmigen Wasserstoff in Gegenwart von kolloidem oder auf indifferenten Katalysator-Trägern niedergeschlagenem, feinverteiltem Palladium zu den Aminen reduziert werden, veranlaßte uns, auch die Nitrosamine auf ihr Verhalten gegen durch Palladium aktivierten Wasserstoff zu untersuchen. Wir erwarteten, so auf einfache und glatte Weise zu den asymmetrisch-disubstituierten Hydrazinen zu gelangen, die zuerst von E. Fischer¹⁾ durch vorsichtige Reduktion von Nitrosaminen mit Zinkstaub und Essigsäure erhalten worden waren.

Wir begannen unsere Versuche mit Diphenyl-nitrosamin, das wir in alkoholischer Lösung in einer Schüttel-Ente mit Wasserstoff in Gegenwart von auf CaCO_3 oder BaSO_4 niedergeschlagenem, feinstverteiltem Palladium bei Zimmer-Temperatur behandelten.

Nach der Gleichung:

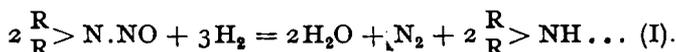


erwarteten wir zum *asymm.* Diphenyl-hydrazin zu gelangen, das bei weiterer Einwirkung von 1 Mol. Wasserstoff in Diphenylamin und Ammoniak zerfallen mußte.

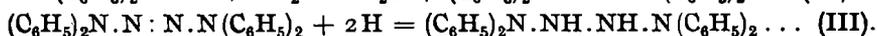
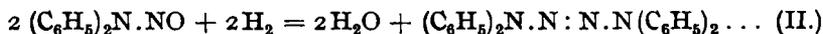
Zu unserer Überraschung kam jedoch die Reduktion nach Verbrauch der 1 Mol. Wasserstoff auf 1 Mol. des Nitrosamins entsprechenden Gasmenge vollständig zum Stillstand. Aus der Lösung konnte nur Diphenylamin, und zwar in fast quantitativer Menge, erhalten werden, während das gesuchte Hydrazin, aber auch Ammoniak, nicht in Spuren nachweisbar waren.

Dieser unerwartete Befund veranlaßte uns, auch den Gasinhalt der Ente nach beendeter Reaktion zu untersuchen, mit dem Ergebnis, daß er neben unverbrauchtem Wasserstoff auch Stickstoff enthielt. Stickoxydul, Stickoxyd oder Nitrit waren nicht entstanden.

Die entwickelte Stickstoff-Menge entsprach genau $\frac{1}{2}$ Mol. auf 1 Mol. Diphenyl-nitrosamin. Das Stickstoff-Volumen betrug die Hälfte des an der Gasbürette abgelesenen Volumens von verbrauchtem Wasserstoff. Der tatsächliche Verbrauch an Wasserstoff betrug daher nicht das doppelte, sondern das dreifache Volumen, bezogen auf das Volumen des freigewordenen Stickstoffs. Die katalytische Reduktion nimmt demnach folgenden Verlauf:



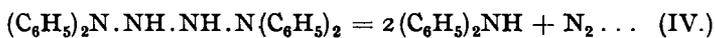
Dieser Vorgang findet seine Erklärung durch die Annahme einer intermediären Reduktion des Diphenyl-nitrosamins zum Tetraphenyl-tetrazen²⁾, das sofort weiter zum unbeständigen Tetrazan hydriert wird:



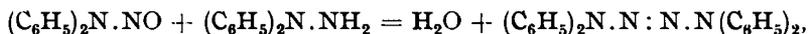
¹⁾ A. 190, 174 [1874].

²⁾ A. 190, 182 [1874].

Dieses zerfällt dann sofort in 2 Mol. Diphenylamin und 1 Mol. Stickstoff:



Da es nicht ganz ausgeschlossen erschien, daß intermediär entstandenes Tetraphenyl-tetrazen nicht nach Gleichung II, sondern durch Kondensation von unangegriffenem Nitrosamin mit durch partielle Reduktion gebildetem Diphenyl-hydrazin zustande gekommen sei:



haben wir äquimolekulare Mengen der Komponenten bei Zimmer-Temperatur in alkoholischer Lösung zusammengebracht. Das in Alkohol schwer lösliche Tetrazen-Derivat mußte sich hierbei ausscheiden. Tatsächlich wirken die beiden Komponenten aufeinander ein, aber so langsam, daß nach 10-tägigem Stehen noch unverändertes Nitrosamin in erheblicher Menge vorhanden war. Das Reaktionsprodukt stellte eine ölige Masse dar, die kein Tetraphenyl-tetrazen enthielt.

Dieser negative Befund spricht also auch zugunsten der in Gleichung II formulierten Bildungsweise des als Zwischenprodukt auftretenden Tetrazens. Eine weitere Stütze erfährt diese Annahme durch die Tatsache, daß Tetrazenen nicht nur durch Oxydation *asymm.* Hydrazine entstehen, sondern auch die Nitrosamine durch vorsichtige Reduktion mit Zinkstaub und Essigsäure wenigstens z. T. in die entsprechenden Tetrazenen übergeführt werden können. So erhielt L. Knorr³⁾ aus Nitroso-piperidin und Nitrosomorpholin neben den Hydrazinen auch Piperyl- und Morpholyt-tetrazen. In der Folge sind dann auch von H. Wieland⁴⁾ auf gleichem Wege einige Nitrosamine zu den Tetrazenen reduziert worden.

Wenn es unter den von uns gewählten Versuchs-Bedingungen nicht gelang, das als Zwischenprodukt auftretende Tetraphenyl-tetrazen zu isolieren, so lag dies daran, daß es sofort weiter reduziert wird unter Zerfall in Diphenylamin und Stickstoff.

Daß Tetraphenyl-tetrazen durch katalytische Reduktion nach Gleichung III und IV quantitativ in Diphenylamin und Stickstoff zerfällt, konnten wir durch einen Versuch mit dem nach E. Fischer (l. c.) dargestellten Präparat bestätigen. Da hierbei auf 1 Volumen verbrauchten Wasserstoffs ein Volumen Stickstoff frei wird, so war an der mit der Schüttel-Ente verbundenen Gasbürette am Ende des Versuchs keine nennenswerte Volumen-Änderung zu bemerken. Die Bestimmung des entstandenen Stickstoffs und Diphenylamins ergab aber mit der Theorie (Gleichung III und IV) befriedigend übereinstimmende Werte.

Nicht nur mittels der katalytischen Hydrierung, sondern auch durch Reduktion mit Zinkstaub und Salzsäure zerfällt Tetraphenyl-tetrazen in Diphenylamin und Stickstoff, während Diphenyl-hydrazin und Ammoniak nicht nachweisbar waren, wie wir uns durch den Versuch überzeugten.

Noch rascher als in alkoholischer Lösung wird Diphenyl-nitrosamin in Gegenwart von Alkali durch aktivierten Wasserstoff quantitativ in Diphenylamin und Stickstoff gespalten. Als wir aber unter sonst gleichen Versuchs-Bedingungen das Nitrosamin in essigsaurer Lösung reduzierten,

³⁾ A. 221, 310 [1883]; B. 35, 4474 [1902].

⁴⁾ A. 392, 133 [1912].

ging die Reaktion nur langsam und unvollständig vor sich. Neben viel unverändertem Ausgangsmaterial konnten als Reaktionsprodukte nur Diphenylamin und etwas Diphenyl-hydrazin nachgewiesen werden.

Anschließend haben wir noch drei andere Nitrosamine und zwar Äthyl-phenyl-nitrosamin, *N*-Nitroso-piperidin und Di-*n*-propyl-nitrosamin der katalytischen Reduktion unterworfen.

Während Diphenyl-nitrosamin sowohl in alkoholischer, als auch in alkalisch-alkoholischer Lösung quantitativ zu Diphenylamin und Stickstoff reduziert wird, findet beim Äthyl-phenyl-nitrosamin nur in alkalisch-alkoholischer Lösung der quantitative Zerfall in *N*-Äthyl-anilin und Stickstoff statt. In alkoholischer Lösung waren als Reduktionsprodukte, neben überwiegend Äthyl-anilin, auch *asymm.* Äthyl-phenyl-hydrazin und Ammoniak nachweisbar.

Einen ähnlichen Verlauf wie in neutraler alkoholischer Lösung nimmt die Reduktion des Äthyl-phenyl-nitrosamins auch in essigsaurer Lösung. Neben Äthyl-anilin war Äthyl-phenyl-hydrazin entstanden, dagegen fand sich Ammoniak nicht in merklicher Menge.

Als Repräsentanten eines heterocyclischen Nitrosamins haben wir *N*-Nitroso-piperidin in alkoholischer Lösung katalytisch reduziert. Nach mehrtägiger Versuchsdauer wurde der sehr langsam vor sich gehende Reduktionsprozeß unterbrochen und neben dem verbrauchten Wasserstoff auch der freigewordene Stickstoff bestimmt. Dabei ergab sich ein geringer Überschuß an Wasserstoff gegenüber dem aus der gefundenen Stickstoffmenge nach Gleichung I theoretisch erforderlichen Wasserstoff-Verbrauch. Da sich in der Reaktionsflüssigkeit neben unverändertem Nitroso-piperidin nur Piperidin und eine ammoniakalische Silberlösung reduzierende Substanz, aber kein Ammoniak nachweisen ließen, so mußte der Mehrverbrauch an Wasserstoff zur Bildung von Piperyl-hydrazin geführt haben, und zwar sind rund 52% des Nitrosamins zu Piperidin und Stickstoff und 4.67% zum Hydrazin reduziert worden.

Die Reduktion des Nitroso-piperidins in essigsaurer Lösung liefert unter reichlichem Wasserstoff-Verbrauch Piperidin, Piperyl-hydrazin und Ammoniak. Da bei diesem Versuch die Menge des entstandenen Stickstoffs, die im Hinblick auf den hohen Wasserstoff-Verbrauch wahrscheinlich gering war, nicht bestimmt wurde, so ließ sich nicht ermitteln, wieviel von dem entstandenen Piperidin nach Gleichung I und wieviel davon durch weitergehende Reduktion von Piperyl-hydrazin entstanden war.

Das rein aliphatische Di-*n*-propyl-nitrosamin wird in alkoholischer Lösung noch langsamer reduziert als das Nitroso-piperidin, zeigt aber den gleichen Reaktionsverlauf wie dieses. Es wurde ebenfalls etwas mehr Wasserstoff verbraucht, als sich aus dem freigewordenen Stickstoff-Volumen berechnet. Da Ammoniak nicht nachweisbar war, mußte der Mehrverbrauch an Wasserstoff zur Bildung von *asymm.* Di-*n*-propyl-hydrazin gedient haben, dessen Menge sich zu 3.7% vom angewandten Nitrosamin berechnet, während 18% desselben zu *n*-Propylamin und Stickstoff reduziert wurden.

Zum Vergleich mit dem Verhalten der Nitrosamine haben wir auch eine aromatische Nitrosoverbindung, und zwar *p*-Nitroso-*N*-dimethylanilin unter den gleichen Versuchs-Bedingungen katalytisch reduziert. Es wurde außerordentlich rasch und glatt in *N,N*-Dimethyl-*p*-phenylen-diamin übergeführt.

Beschreibung der Versuche.

Alle Versuche wurden in einer mit Gasbürette verbundenen Schüttel-Ente in der schon beschriebenen Weise⁵⁾ ausgeführt.

Als Katalysator diente für die Versuche in neutraler und alkalischer Lösung auf kalt gefälltes Calciumcarbonat niedergeschlagenes Palladohydroxyd, für die Versuche in essigsaurer Lösung verwendeten wir kalt gefälltes Bariumsulfat als Katalysator-Träger. Die so erhaltenen Präparate wurden in bekannter Weise (l. c.) zwecks Reduktion des Pd(OH)₂ mit Wasserstoff behandelt. Ihr Palladiumgehalt betrug 1%.

Die Bestimmung des Stickstoffs nach beendigter Reduktion der Nitrosamine im Gasinhalt der Ente und Bürette, der neben Stickstoff nur unverbrauchten Wasserstoff enthielt, geschah gasvolumetrisch durch Absorption des Wasserstoffs nach einem ähnlichen Verfahren, wie es von Paal und Wilh. Hartmann schon vor längerer Zeit beschrieben⁶⁾ worden ist. Als wasserstoff-bindendes Agens verwendeten wir Zimtsäure.

In die mit Gasbürette verbundene, 200 ccm fassende und mit Wasserstoff gefüllte Schüttel-Ente wurde eine Lösung von 2 g Zimtsäure in 30 ccm *n*-Natronlauge, in der 0.5 g des CaCO₃- + Pd-Katalysators = 0.005 g Pd suspendiert waren, eingesaugt und geschüttelt. Der verbrauchte Wasserstoff wurde von Zeit zu Zeit aus der Gasbürette durch ausgekochtes Wasser ersetzt. Nach 2 Stdn. war die Ente bis auf einen nicht absorbierbaren Gasrest, der weniger als 0.5 ccm betrug, mit Wasser gefüllt. Die 200 ccm Wasserstoff sind also durch die überschüssige Zimtsäure quantitativ gebunden worden. Der minimale Gasrest ist auf einen geringen Luft-Gehalt des Wasserstoffs zurückzuführen.

Zwecks Bestimmung des Stickstoffs im Gasgemisch wurde jeweils nach beendigter Reduktion die Lösung aus der passend schräg gestellten Ente mit Wasserstoff der Gasbürette unter sorgfältiger Vermeidung eines Gasverlustes herausgedrückt und die letzten Reste der Lösung nach Einsaugen von etwas Alkohol aus der Ente herausgedrückt. Falls erforderlich, wiederholte man das Ausspülen. Hierauf wurde die alkalische Zimtsäure-Lösung mit dem darin suspendierten Katalysator in die Ente eingesaugt und in der oben angegebenen Weise der Wasserstoff absorbiert. Nach eingetretener Volumen-Konstanz konnte der nicht absorbierbare, aus Stickstoff bestehende Gasrest durch Überführen in eine Meßbürette bestimmt werden.

Diphenyl-nitrosamin.

Von den verschiedenen Reduktionsversuchen, die wir zur Aufklärung des Reaktionsverlaufs ausführten und die sich auf den qualitativen Nachweis von Ammoniak, niederen Oxyden des Stickstoffs, Nitrit, Diphenylhydrazin, Diphenylamin und schließlich von Stickstoff erstreckten, von denen nur die beiden letztgenannten nachweisbar waren, seien nur die Versuche angeführt, bei denen Diphenylamin und Stickstoff als einzige Reaktionsprodukte quantitativ bestimmt wurden, sowie ein Versuch in essigsaurer Lösung⁷⁾.

Reduktion in alkoholischer Lösung.

I. 0.5 g CaCO₃, Pd(OH)₂-Katalysator = 0.005 g Pd wurden in der Schüttel-Ente im Wasserstoffstrom reduziert (l. c.) und eine Lösung von 1 g Diphenyl-nitrosamin, Schmp. 67°, in 35 ccm Alkohol (96-proz.) eingesaugt. Nach 25-stdg. Schütteln

⁵⁾ B. 59, 1514 [1926], 60, 1222 [1927].

⁶⁾ B. 43, 243 [1910].

⁷⁾ Eine genaue Beschreibung der Versuche findet sich in der Dissertation von Wan-Nien Yao, Leipzig 1929.

waren 109 ccm (0° , 760 mm) Wasserstoff verbraucht und Volum-Konstanz eingetreten, während 226 ccm Wasserstoff (0° , 760 mm) für die Bildung von Diphenyl-hydrazin erforderlich gewesen wären. Nach beendigter Reduktion wurde die Lösung in der oben angegebenen Weise aus der Ente gedrückt und in diese die alkalische Lösung von 2 g Zimtsäure, in der 0.5 g des Katalysators = 0.005 g Pd suspendiert waren, eingesaugt.

Es hinterblieben 60.5 ccm (17° , 766 mm) = 56.2 ccm (0° , 760 mm) nicht absorbierbares Gas, das weder Wasserstoff noch Sauerstoff enthielt und aus reinem Stickstoff bestand. Aus der eingedunsteten Reaktionsflüssigkeit wurde das entstandene Diphenylamin mit Äther extrahiert und zur Wägung gebracht. Der an der Gasbürette abgelesene Wasserstoff-Verbrauch entspricht nur $\frac{2}{3}$ des wirklichen, weil nach Formel-Gleichung I auf 3 Volumen Wasserstoff ein Volumen Stickstoff frei wird. Der gemessene Gasverbrauch ist daher um das Volumen des Stickstoffs zu erhöhen.

Ber. 169.6 ccm H, 56.5 ccm N. Gef. $109 + 56.2 = 165.2$ ccm H, 56.2 ccm N (0° , 760 mm).

Diphenylamin, ber. 0.8535 g, gef. 0.798 g = 97.4 % H, 99.47 % N, 98.8 % $C_{11}H_{11}N$.

In alkalisch-alkoholischer Lösung.

II. Der Versuch wurde genau wie der vorhergehende mit 1 g Diphenyl-nitrosamin ausgeführt, nur mit dem Unterschiede, daß zur alkohol. Lösung der Substanz noch 6.5 ccm *n*-Natronlauge in die Ente eingesaugt wurden. Die Reduktion verlief in Gegenwart von Alkali weit rascher als in der neutralen alkohol. Lösung. Schon nach 8-stdg. Schütteln war nach Verbrauch von 109.5 ccm Gas (0° , 760 mm) Volum-Konstanz eingetreten.

Das Volumen des freigewordenen Stickstoffs betrug 61.8 ccm (20° , 749 mm) = 55.2 ccm (0° , 760 mm).

Ber. 169.6 ccm H, 56.5 ccm N. Gef. $109.5 + 55.2 = 164.7$ ccm H, 55.2 ccm N = 97.1 % H, 97.7 % N.

In essigsaurer Lösung.

III. 1 g Diphenyl-nitrosamin, in 30 ccm 75-proz. Essigsäure gelöst, wurden unter Zusatz von 0.5 g $BaSO_4$, Pd-Katalysator = 0.005 g Pd, wie angegeben, katalytisch reduziert. Während 18-stdg. Schütteldauer waren nur 51 ccm Wasserstoff (20° , 750 mm) = 45.6 ccm (0° , 760 mm) verbraucht worden.

Da die Wasserstoff-Aufnahme nach dieser Zeit fast ganz zum Stillstand kam, wurde der Versuch abgebrochen und das essigsaurer Filtrat im Vakuum stark eingengt, der Rückstand mit Wasser verdünnt, alkalisch gemacht, mit Äther extrahiert und in die getrocknete ätherische Lösung gasförmige Salzsäure eingeleitet. Der so erhaltene geringe, krystallinische Niederschlag bestand im wesentlichen aus Diphenylamin-Chlorhydrat, dem etwas vom Chlorhydrat einer ammoniakalische Silber-Lösung stark reduzierenden Base beigemischt war, die als *N,N*-Diphenyl-hydrazin anzusehen ist. Da die Reduktion unter den angegebenen Bedingungen nur langsam und unvollständig verläuft, wurde von einer Wiederholung des Versuchs abgesehen.

Reduktion mit Zinkstaub und Salzsäure.

IV. 0.5 g Diphenyl-nitrosamin wurden in 20 ccm Alkohol gelöst, Zinkstaub zugegeben und das Gemisch mit verd. Salzsäure in kleinen Anteilen versetzt. Nach dem ersten Zusatz färbte sich die ursprünglich gelbe Lösung violett; ihre Farbe schlug beim

Erwärmen auf dem Wasserbade in grün um. Nach weiterem Salzsäure-Zusatz trat allmählich Entfärbung ein. Die vom unangegriffenen Zinkstaub getrennte Lösung wurde nach Verdunsten des Alkohols mit Natroulauge alkalisch gemacht und mit Äther ausgeschüttelt.

Ammoniak war nicht nachweisbar. Der nach dem Verdunsten hinterbleibende krystallinische Rückstand zeigte keine reduzierenden Eigenschaften und bestand aus reinem, bei 54° schmelzendem Diphenylamin, das $0.363 \text{ g wog} = 85\%$ der theoretischen Menge. Da weder Diphenylhydrazin noch Ammoniak entstanden waren, so mußte die Reduktion mit naszierendem Wasserstoff nach Formel-Gleichung I verlaufen sein.

Reduktion von Tetraphenyl-tetrazen.

V. Das Tetrazen wurde nach E. Fischer (l. c.) aus *asymm.* Diphenylhydrazin dargestellt und schmolz nach dem Umkrystallisieren bei 123° . 0.5 g des Präparates wurden in 50 ccm Alkohol gelöst und unter Zugabe von 0.5 g CaCO_3 , Pd-Katalysator $= 0.005 \text{ g Pd}$ reduziert. Infolge der Schwerlöslichkeit des Tetrazens schied sich ein Teil davon in Kryställchen aus, die aber während des Schüttelns allmählich verschwanden. Nach 42-stdg. Schütteln wurde der Versuch abgebrochen, nachdem der auskrystallisierte Teil des Tetrazens schon einige Zeit vorher in Lösung gegangen war. Da für den verbrauchten Wasserstoff ein gleiches Volumen Stickstoff frei wird, so war an der Meßbürette nach beendigtem Versuch nur eine Volum-Abnahme von 2 ccm wahrzunehmen. In der Lösung war als einziges Reduktionsprodukt nur Diphenylamin vorhanden. Unverändertes Tetrazen, kenntlich an der Blaufärbung mit konz. Schwefelsäure, und Ammoniak waren nicht nachweisbar. Die Menge des Diphenylamins vom Schmp. 54° betrug $0.4346 \text{ g} = 93\%$ d. Th.

Die Stickstoff-Bestimmung im Gasinhalt von Ente und Bürette ergab 27.26 ccm (0° , 760 mm), entsprechend 88.66% der theoretischen Menge. Die Reduktion war also nach den Formel-Gleichungen III und IV verlaufen.

VI. Um auch die Wirkung naszierenden Wasserstoffs auf das Tetraphenyltetrazen kennen zu lernen, haben wir 0.5 g in 40 ccm Alkohol gelöst, nach der in Versuch IV beschriebenen Art mit Zinkstaub und Salzsäure reduziert, wobei sich die Lösung grün färbte, gegen Ende der Reduktion aber wieder farblos wurde. Nachdem alles Tetrazen verschwunden war, konnte in der vom Zinkstaub getrennten Flüssigkeit nur Diphenylamin, $0.382 \text{ g} = 84.8\%$ d. Th., nachgewiesen werden. Ammoniak war nicht vorhanden.

Die Reduktion mußte daher ebenfalls unter Zerfall in Diphenylamin und Stickstoff stattgefunden haben.

Äthyl-phenyl-nitrosamin.

Das Präparat wurde vor seiner Verwendung destilliert und zeigte bei 14 mm Druck den Sdp. 120° .

Reduktion in alkoholischer Lösung.

VII. 1 g Äthyl-phenyl-nitrosamin wurde in 30 ccm Alkohol gelöst, mit 0.5 g CaCO_3 , Pd-Katalysator $= 0.005 \text{ g Pd}$ versetzt und 5 Stdn. geschüttelt, worauf nach einer Volum-Abnahme von 344 ccm (19° , 765 mm) $= 315.7 \text{ ccm}$ (0° , 760 mm) der Prozeß zum Stillstand kam. Die Reaktionsflüssigkeit roch deutlich nach Ammoniak und reduzierte in der Kälte ammoniakalische Silberlösung. Nach Verdunsten des Alkohols und Verdünnen mit Wasser wurden die Reaktionsprodukte mit Äther extrahiert und aus

der getrockneten eingengten Lösung die Basen mit gasförmiger Salzsäure ausgeschieden. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol wurden so 0.483 g *N*-Äthyl-anilin-Chlorhydrat vom Schmp. 175.5° = 46% der theoretischen Menge erhalten.

Die Reaktion war also unter Bildung von *N*-Äthyl-Anilin, *asymm.* Äthyl-phenyl-hydrazin und Ammoniak vor sich gegangen, von denen letzteres durch weitergehende Reduktion des Hydrazins zu Äthyl-anilin und Ammoniak entstanden sein mußte. Eine Bestimmung des Stickstoffs fand nicht statt, weil der hohe Wasserstoff-Verbrauch schon darauf hinwies, daß sich eine Reduktion im Sinne der Formel-Gleichung I nur auf einen geringen Teil des Nitrosamins erstreckt haben konnte.

In alkalisch-alkoholischer Lösung.

Dem nachstehenden Versuch VIII ging ein genau wie dieser ausgeführter orientierender Versuch voran, in dem auf eventuell entstandene Nebenprodukte mit negativem Erfolg geprüft wurde. Nach Verbrauch von 151 ccm Gas (0°, 760 mm) war die Reduktion beendigt. In der Lösung war nur Äthyl-anilin vorhanden, dessen Menge 0.6646 g = 82.4% der Theorie betrug.

VIII. 1 g Äthyl-phenyl-nitrosamin, 30 ccm Alkohol, 6.5 ccm *n*-Natronlauge, 0.5 g CaCO₃, Pd-Katalysator = 0.005 g Pd. Nach 23-stdg. Schütteln waren 164.5 ccm (18°, 758 mm) = 150 ccm (0°, 760 mm) Gas verschwunden. Das Volumen des nach Absorption des Wasserstoffs zurückgebliebenen Stickstoffs betrug 82 ccm (18°, 747 mm) = 73.8 ccm (0°, 760 mm),

Ber. 223.9 ccm H, 74 ccm N. Gef. 150 + 73.8 = 223.8 ccm H, 73.8 ccm N (0°, 760 mm) = 99.9% H, 99.7% N.

Die Reduktion war demnach quantitativ unter Spaltung in *N*-Äthyl-anilin und Stickstoff verlaufen.

In essigsaurer Lösung.

IX. Die Versuchs-Ausführung mit 1 g Äthyl-phenyl-nitrosamin in 15 ccm 75-proz. Essigsäure geschah wie bei Versuch III. Die Reduktion ging viel leichter von statten als beim Diphenyl-nitrosamin (III. Versuch). Nach 25-stdg. Schütteln waren 290 ccm Wasserstoff (20°, 748 mm) = 258.5 ccm (0°, 760 mm) verbraucht. Die Reduktionsprodukte, mit Äther extrahiert, reduzierten ammoniakalische Silberlösung und Fehlingsche Lösung bei Zimmer-Temperatur, enthielten somit *asymm.* Äthyl-phenyl-hydrazin. Durch Einleiten von gasförmiger Salzsäure in die ätherische Lösung wurden 0.532 g Äthyl-anilin-Chlorhydrat, Schmp. 174.5° = 0.409 g *N*-Äthyl-anilin gefällt. Das salzsaure Salz des Hydrazins bleibt hierbei in Lösung. Es sind somit 51.7% des Nitrosamins in Äthyl-anilin übergeführt worden., das im wesentlichen seine Entstehung dem Reaktionsverlauf nach Gleichung I verdankt, während ein geringer Teil durch weitergehende Reduktion des Hydrazins entstanden sein muß.

Reduktion mit Zinkstaub und Salzsäure.

X. Die Reduktion von 1 g Äthyl-phenyl-nitrosamin in 20 ccm Alkohol verlief in der bei Versuch IV angegebenen Art. Es wurden 0.797 g salzsaures *N*-Äthyl-anilin = 75.96% d. Th. erhalten. Da das mit Äther ausgezogene Reaktionsprodukt keine reduzierenden Eigenschaften zeigte und auch Ammoniak nicht gefunden wurde, so muß die Reaktion unter Spaltung in Äthyl-anilin und Stickstoff nach Formel-Gleichung I verlaufen sein.

N-Nitroso-piperidin.

Das Ausgangsmaterial wurde nach den Angaben von L. Knorr⁸⁾ dargestellt und zeigte den Sdp. 218°.

Reduktion in alkoholischer Lösung.

XI. 1 g Nitroso-piperidin, in 20 ccm Alkohol gelöst, wurde mit 0.5 g CaCO₃, Pd-Katalysator = 0.005 g Pd hydriert. Die Einwirkung des aktivierten Wasserstoffs ging nur langsam vor sich. Nach 148-stdg. Schüttelzeit waren erst 134 ccm Gas (20°, 753 mm) = 120.4 ccm (0°, 760 mm) verschwunden. Der Versuch wurde dann abgebrochen. Die vom Katalysator getrennte alkohol. Lösung, mit Salzsäure neutralisiert, hinterließ nach dem Verdunsten einen von unverändertem Nitroso-piperidin durchtränkten, krystallinischen Salzurückstand, der sich in absol. Alkohol leicht und vollständig löste und daher das darin schwer lösliche Ammoniumchlorid nicht in merklicher Menge enthalten konnte. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol-Äther wurde aus dem Salzurückstand 0.104 g reines salzsaures Piperidin vom Schmp. 237° erhalten.

Im Gasinhalt von Ente und Bürette wurde der darin enthaltene Stickstoff zu 56.5 ccm (21°, 761 mm) = 51.1 ccm (0°, 760 mm) bestimmt.

Nach Formel-Gleichung I werden auf 1 Vol. abgespalteten Stickstoff 3 Vol. Wasserstoff, demnach auf 51.1 ccm N 153.3 ccm H verbraucht. Der Versuch hatte aber einen Wasserstoff-Verbrauch von 120.4 + 51.1 = 171.5 ccm ergeben, so daß also das Mehr an Wasserstoff = 18.2 ccm, da Ammoniak nicht entstanden war, zur Bildung von Piperyl-hydrazin geführt haben mußte.

Aus dem gefundenen Stickstoff-Volumen einerseits und dem verbrauchten Wasserstoff-Überschuß andererseits läßt sich berechnen, daß vom angewandten Nitroso-piperidin 0.5173 g = 51.73% zu 0.3858 g Piperidin und 0.04668 g = 4.67% zu 0.0409 g Piperyl-hydrazin reduziert worden sind.

In essigsaurer Lösung.

XII. Die Reduktion von 1 g N-Nitroso-piperidin in 20 ccm 75-proz. Essigsäure wurde wie in Versuch III und IX ausgeführt. Im Gegensatz zum vorstehenden Versuch in alkohol. Lösung fand während einer nur 60-stdg. Schütteldauer ein reichlicher Wasserstoff-Verbrauch = 433 ccm (18°, 755 mm) = 394 ccm (0°, 760 mm) statt. In der Lösung waren Piperidin, Piperyl-hydrazin und reichlich Ammoniak nachweisbar. Bei dem hohen Wasserstoff-Verbrauch kann eine Reduktion im Sinne der Formel-Gleichung I nur in geringem Maße stattgefunden haben. Es wurde daher auch keine Stickstoff-Bestimmung im Gasinhalt der Ente ausgeführt. Der Hauptsache nach ist das Nitrosamin jedenfalls zum Hydrazin und dieses zum Teil weiter zu Piperidin und Ammoniak reduziert worden. Aus dem essigsäuren Filtrat wurden die 3 Reduktionsprodukte nach dem Ansäuern mit Salzsäure durch vorsichtiges Eindunsten in Form der Salze gewonnen, von denen das Ammoniumchlorid beim Behandeln mit absol. Alkohol ungelöst blieb. Eine Probe der alkohol. Lösung wirkte stark reduzierend auf ammoniakalische Silberlösung und auf Fehlingsche Lösung. Zur Identifizierung wurde das Piperyl-

⁸⁾ A. 221, 298 [1883].

hydrazin nach den Angaben von L. Knorr⁹⁾ in die Benzyliden-Verbindung $C_5H_{10}N:N:CH.C_6H_5$ vom Schmp. 63° übergeführt.

0.048 g Sbst.: 5.7 ccm N (21°, 753 mm).

$C_{11}H_{16}N_2$. Ber. N 14.58. Gef. N 15.19.

Das Piperidin wurde durch die braunviolette Farbenreaktion mit Chinon¹⁰⁾ und durch Rückverwandlung in Nitroso-piperidin nachgewiesen.

Di-*n*-propyl-nitrosamin.

Für die Versuche diente das durch Destillation gereinigte Nitrosamin.

Reduktion in alkoholischer Lösung.

XIII. 1 g des Nitrosamins in 20 ccm Alkohol wurde unter Zugabe von 0.5 g $CaCO_3$, Pd-Katalysator = 0.005 g Pd nur sehr langsam und unvollständig reduziert. Trotz nochmaligem Zusatz von 0.25 g Katalysator = 0.0025 g Pd hatte nach 154-stdg. Schütteln nur eine Volum-Abnahme von 48.6 ccm Gas (20°, 750 mm) = 43.5 ccm (0°, 760 mm) stattgefunden. Die alkohol. Lösung wurde mit verd. Salzsäure schwach angesäuert und im Vakuum verdunstet. Dem Rückstand entzogen wir durch Behandeln mit trockenem Äther das unangegriffene Nitrosamin. Das zurückbleibende, weiße, krystallinische Salz war leicht löslich in absol. Alkohol, enthielt also kein Ammoniumchlorid. Zur Reinigung wurde es aus Alkohol-Äther umkrystallisiert und erwies sich als salzsaures Di-*n*-propylamin.

0.030 g Sbst.: 0.031 g AgCl.

$C_6H_{13}N$, HCl. Ber. HCl 26.54. Gef. HCl 26.29.

Die Bestimmung des Stickstoffs im Gasinhalt der Ente und Bürette ergab 15.4 ccm (0°, 760 mm). Es wurden also 43.5 + 15.4 = 58.9 ccm Wasserstoff (0°, 760 mm) verbraucht.

Wäre die Reduktion ausschließlich nach Formel-Gleichung I erfolgt, so hätte ein dem 3-fachen Stickstoff-Volumen entsprechender Wasserstoff-Verbrauch = 46.2 ccm (0°, 760 mm) erfolgen müssen. Tatsächlich sind aber 58.9 ccm verbraucht worden. Der Wasserstoff-Überschuß von 12.7 ccm muß also, da Ammoniak nicht entstanden war, zur Bildung von etwas *asymm.* Di-*n*-propyl-hydrazin gedient haben. Aus den gefundenen Wasserstoff- und Stickstoff-Mengen ergibt sich, daß vom angewandten Dipropyl-nitrosamin 0.18018 g = 18.02% zu 0.1455 g Dipropylamin und 0.03715 g = 3.71% zu 0.0331 g Dipropyl-hydrazin reduziert worden sind.

p-Nitroso-*N*-dimethyl-anilin.

Im Gegensatz zu den Nitrosaminen verläuft die katalytische Hydrierung der *p*-Nitrosoverbindung sehr rasch und glatt.

Reduktion in alkoholischer Lösung.

XIV. 1 g der *p*-Nitrosoverbindung, in 30 ccm Alkohol gelöst, verbrauchte in Gegenwart von 0.5 g $CaCO_3$, Pd-Katalysator = 0.005 g Pd während einer Schütteldauer von nur 18 Min. 334 ccm Wasserstoff (23°, 753 mm) = 295.5 ccm (0°, 760 mm), worauf die Reduktion zum Stillstand kam. Da die theoretisch erforderliche Wasserstoff-Menge 298.5 ccm (0°, 760 mm)

⁹⁾ A. 221, 304 (1883).

¹⁰⁾ B. 46, 1491 [1913].

beträgt, hatte also quantitative Reduktion zu *N, N*-Dimethyl-*p*-phenylendiamin stattgefunden. Während der Reduktion war die Farbe der ursprünglich grünen Lösung über braun schließlich in hellgelb übergegangen. Die alkohol. Lösung färbte sich an der Luft violett. Nach dem Ansäuern mit Salzsäure wurde das Chlorhydrat zur Trockne gebracht, in Alkohol gelöst und mit Tierkohle entfärbt. Auf Zusatz von Äther schied sich das Salz als Krystallbrei aus. Schmp. 203° unt. Zers.

0.20 g Subst.: 0.271 g AgCl.

$C_8H_{12}N_2, 2HCl$. Ber. HCl 34.88. Gef. HCl 34.64.

Zur Identifizierung des Dimethyl-*p*-phenylendiamins wurde es einerseits in das *p*-[Benzyliden-amino]-*N*-dimethyl-anilin, $C_6H_5, CH:N.C_6H_4.N(CH_3)_2$, vom Schmp. 93°, andererseits in das bei 130° schmelzende Acetyl-derivat übergeführt.

5. Heinrich Wieland und Hermann Sutter: Beiträge zur Wirkungsweise von Oxydasen und Peroxydasen. (XXII. Mitteil. über den Mechanismus der Oxydationsvorgänge).

[Aus d. Chem. Laborat. d. Bayr. Akademie d. Wissenschaften zu München.]
(Eingegangen am 8. November 1929.)

Im letzten Jahre¹⁾ haben wir über die Ergebnisse einer Untersuchung der thermolabilen Pilz-Oxydase aus *Lactarius vellereus* berichtet. Wir wollen jene Abhandlung jetzt ergänzen durch unsere Beobachtungen an dem gleichartigen Enzym der Kartoffel.

In der Untersuchung der Peroxydase-Wirkung fehlt bisher noch eine systematische Feststellung darüber, ob dieses Enzym außer Hydroperoxyd auch andere, substituierte Peroxyde aktivieren kann. Davon handelt der zweite Teil dieser Mitteilung.

I.

Die Oxydase-Wirkung pflanzlichen und tierischen Materials ist meistens durch Farbstoff-Bildung qualitativ ermittelt worden. Die Guajac-Tinktur hat dabei eine wichtige Rolle gespielt; in neuerer Zeit bedient man sich vielfach der Kombination von α -Naphthol und *p*-Phenylendiamin, aus der bei der Dehydrierung der Base ein Indophenol-Farbstoff entsteht. Zu colorimetrischen Methoden ausgestaltet, mögen diese Reagenzien auch für qualitative Zwecke brauchbar sein. Wir haben es vorgezogen, durch volumetrische Bestimmung des bei der Dehydrierung von Hydrochinon oder Brenzcatechin verbrauchten Sauerstoffs ein Maß für die Enzym-Wirkung zu erhalten.

Verteilung des Enzyms zwischen Schale und Fleisch: Gewaschene Kartoffeln wurden zweimal durch eine Fleischhackmaschine getrieben; das Gleiche geschah mit Schalen derselben Sorte. Je 1 g der beiden Präparate wurde in jeweils drei gleichen Ansätzen von nachstehender

¹⁾ B. 61, 1060 [1928].