

179. Über die Nitrosierung primärer aromatischer Amine¹⁾

von L. Blangey.

(13. X. 38)

Bekanntlich lassen sich primäre aromatische Amine, deren Basizität durch mehrere negative Substituenten (Nitrogruppen, Halogene usw.) derart geschwächt ist, dass sie sich in wässrigen Säuren nicht mehr lösen, in wässrigem Medium auch nicht mehr glatt diazotieren. Es ist schon längst üblich, in solchen Fällen die Diazotierung in konzentriert schwefelsaurer Lösung mittels Nitrosylschwefelsäure bzw. einer Lösung von Natriumnitrit in konzentrierter Schwefelsäure durchzuführen. Natürlich wird dieses Verfahren praktisch nur in den vorstehend gekennzeichneten Fällen benützt, wo die einfachere und billigere Diazotierungsmethode in wässriger Lösung versagt. Man hat es aber immer für selbstverständlich gehalten, dass alle primären aromatischen Amine sich mit Nitrosylschwefelsäure würden diazotieren lassen, wenn aus irgendwelchen besonderen Gründen ein Interesse dafür bestände. So wird im D.R.P. 224 387²⁾ vorgeschlagen, nitrierte Diazoverbindungen so herzustellen, dass irgendein primäres aromatisches Amin in konzentriert schwefelsaurer Lösung mit Nitrosylschwefelsäure diazotiert und darauf die entstehende Diazoverbindung in der gleichen Lösung nitriert wird. Die im Patent angeführten Beispiele betreffen insbesondere α -Naphthylamin und seine Sulfosäuren. Versucht man aber, α -Naphthylamin auf diese Weise zu diazotieren, so zeigt sich, dass in der konzentriert schwefelsauren Lösung eine Diazotierung überhaupt nicht erfolgt. Eine solche tritt nur ein, wenn man das Reaktionsgemisch vorzeitig, d. h. solange noch unveränderte Ausgangsmaterialien vorhanden sind, mit Wasser verdünnt³⁾. Lässt man aber der Reaktion Zeit zu ihrer Beendigung⁴⁾, so entsteht beim Ver-

¹⁾ Die Reaktion, die den Gegenstand dieser Mitteilung bildet, wurde unabhängig und fast gleichzeitig auch im Höchster Werk der I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft von *Schirmacher* und *Schlichenmaier* aufgefunden und in Deutschland zu Patent angemeldet (D.R.P. 519729 vom 15. Sept. 1929; Frdl. 17, 470). Soweit die Beobachtungen des Verfassers über den Inhalt dieses Patents hinausgingen, wurden sie in beidseitigem Einverständnis zum Gegenstand einer Zusatzanmeldung gemacht (D.R.P. 561424 vom 3. Mai 1931; Frdl. 19, 695). ²⁾ Frdl. 10, 787.

³⁾ Bei der Diazotierung negativ substituierter Amine mit Nitrosylschwefelsäure tritt die Diazotierung entgegen gegenteiligen Angaben nicht erst beim Verdünnen mit Wasser, sondern schon in der konzentriert schwefelsauren Lösung ein, wie sich durch Verfolgung der Reaktion mit dem *Lunge'schen* Nitrometer leicht nachweisen lässt. Vgl. *L. Blangey*, *Helv.* 8, 780 (1925).

⁴⁾ Die Reaktionsgeschwindigkeit kann ausserordentlich schwanken, ohne dass es bisher gelungen wäre, die Ursache dafür festzustellen. Vgl. Experimentellen Teil S. 1586.

dünnen keine Diazoverbindung — oder höchstens ganz geringfügige Mengen eines Diazokörpers, der sich nicht vom α -Naphthylamin ableitet — vielmehr fällt ein graugelblicher Niederschlag aus, der sich bei der näheren Untersuchung als sehr schwer lösliches Sulfat einer in Lösung intensiv gelben, in fester Form gelbbraunen Base erweist, die durch Reduktion in 1,4-Naphtylendiamin übergeht, durch Erhitzen ihrer Salze mit Wasser in 1,4-Nitrosonaphtol und Ammoniak gespalten wird und die demnach nichts anderes als das noch unbekannte 4-Nitroso-1-naphtylamin (α -Naphtochinonimid-oxim) sein kann. Auffallenderweise tritt bei dieser Reaktion keine Spur des isomeren 2-Nitroso-1-naphtylamins auf, während bekanntlich die übliche Nitrosierung des α -Naphtols zu einem Gemisch von 2- und 4-Nitroso-1-naphtol führt, in welchem das erstere weit vorwiegt¹⁾. Dank diesem Umstand bildet das neue Verfahren eine weit vorteilhaftere Methode zur Darstellung des 4-Nitroso-1-naphtols als die direkte Nitrosierung des α -Naphtols.

Als Nebenprodukt entsteht in geringer Menge infolge der oxydierenden Wirkung der Nitrosylschwefelsäure α -Naphtidin (4,4'-Diamino-1,1'-dinaphtyl). Da auch diese Base ein sehr schwer lösliches Sulfat bildet, fällt letzteres beim Verdünnen des Reaktionsgemisches mit Wasser gleichzeitig mit dem Sulfat der Nitroverbindung aus. Verkocht man das Rohprodukt mit Wasser, so geht bei nachfolgender Extraktion mit verdünnter Natronlauge das entstandene Nitrosonaphtol in Lösung, während das Naphtidin, das dabei nicht angegriffen wird, als solches zurückbleibt und leicht völlig gereinigt und identifiziert werden kann. Die Reaktionen des von den schwer löslichen Sulfaten getrennten Filtrats lassen vermuten, dass neben dem Naphtidin auch Aminoderivate des 1,2'- oder 2,2'-Dinaphtyls entstanden sind; sie sind jedoch nicht isoliert worden. Vom Naphtidin leiten sich die geringen Mengen von Diazoverbindung ab, die manchmal im Reaktionsgemisch nachgewiesen werden können.

Versucht man die Reaktion auf die Monosulfosäuren des α -Naphthylamins zu übertragen, so zeigen diese je nach der Stellung der Sulfogruppe ein verschiedenartiges Verhalten. Die *Cleve*'schen Säuren (1-Naphtylamin-6- und -7-sulfosäure) reagieren genau wie das α -Naphthylamin selbst. Sie liefern in guter Ausbeute die 4-Nitroso-1-naphtylamin-6- bzw. -7-sulfosäure, die beim Kochen mit Wasser leicht in die entsprechenden Nitrosonaphtolsulfosäuren, durch Reduktion in ein und dieselbe 1,4-Naphtylendiamin-6-sulfosäure übergehen.

Die Naphtylaminsulfosäuren 1,2 und 1,8 reagieren ebenfalls im gleichen Sinne, aber wesentlich weniger glatt, indem bei ersterer

¹⁾ *Fuchs*, B. 8, 626 (1875).

stärkere Oxydation zu Naphtidindisulfosäure, bei letzterer neben der Nitrosierung auch Diazotierung erfolgt.

Bei den Naphtylaminsulfosäuren 1,3 und 1,5 tritt dagegen eine Nitrosierung überhaupt nicht ein; vielmehr werden diese Säuren, wenigstens zum Teil diazotiert. Die in 3 oder 5 stehende Sulfogruppe, die bei der Kupplung mit Diazoverbindungen den Eintritt des Diazorests in die 4-Stellung verhindert oder wenigstens stark erschwert, bildet demnach auch ein Hindernis für den Eintritt der Nitrosogruppe in 4-Stellung. Während aber bei der Reaktion mit Diazoverbindungen die Kupplung in Stellung 2 erfolgt, tritt eine Nitrosierung in anderer als der 4-Stellung überhaupt nicht ein.

Ein sehr auffallendes Verhalten zeigt die Naphthionsäure (1-Naphtylamin-4-sulfosäure). Sie liefert nämlich unter Abspaltung der Sulfogruppe 4-Nitroso-1-naphtylamin in ebenso guter Ausbeute wie das α -Naphtylamin selbst. Auf diesen unerwarteten Reaktionsverlauf wird weiter unten noch zurückzukommen sein.

Auch die entsprechenden sekundären Amine sind der Reaktion zugänglich. Monoäthyl- α -naphtylamin gibt dabei das schon bekannte 4-Nitroso-1-äthyl-naphtylamin in einfacherer Weise und mit mindestens ebenso guter Ausbeute wie die Umlagerung des Äthyl- α -naphtyl-N-nitrosamins.

Dagegen verhält sich β -Naphtylamin völlig anders. Bei der Behandlung mit Nitrosylschwefelsäure liefert es eine dunkelbraune Lösung, die weder Diazo- noch Nitrosoverbindung enthält, obwohl die Nitrosylschwefelsäure allmählich verbraucht wird. Die Reaktion ist in diesem Fall nicht näher untersucht worden, und der Reaktionsverlauf ist noch gänzlich ungeklärt.

Die Reaktion versagte auch bei den zuerst geprüften Basen der Benzolreihe. Trägt man Anilinsulfat in eine Lösung von Nitrosylschwefelsäure in konz. Schwefelsäure ein, so entsteht zunächst eine gelbe Lösung, deren Farbe allmählich über Grün in ein tiefes Blau übergeht. Bei sehr langem Stehen wird die Flüssigkeit schliesslich ganz schwarz. Da ein Gemisch von p-Nitrosophenol und Anilin beim Lösen in konz. Schwefelsäure eine ganz ähnliche Farbenskala durchläuft, ist es wohl wahrscheinlich, dass p-Nitroso-anilin vorübergehend entsteht, aber sofort mit noch unverändertem Anilin weiter reagiert, vielleicht zu Indamin, das dann weiter verändert wird. Ähnlich verhält sich o-Toluidin; doch tritt hier die Blaufärbung erst nach viel längerer Zeit (etwa nach 14 Tagen) auf. Beim p-Toluidin sind die Erscheinungen ganz ähnlich wie beim β -Naphtylamin: trotz allmählichem Verschwinden der salpetrigen Säure tritt weder Nitrosierung, noch erhebliche Diazotierung, noch Blaufärbung ein.

Nach diesen negativen Resultaten schien zunächst die Reaktion auf die Derivate des α -Naphtylamins beschränkt zu sein. Nachdem

aber bei den α -Naphthylaminsulfosäuren ein auffallender Parallelismus zwischen ihrer Nitrosierbarkeit und ihrer Fähigkeit, mit Diazoverbindungen in 4-Stellung zu kuppeln, zutage getreten war, lag die Vermutung nahe, dass vielleicht auch in der Benzolreihe eine ähnliche Beziehung bestehen könnte. Der Versuch hat diese Annahme weitgehend bestätigt. Diejenigen primären Basen der Benzolreihe, die mit Diazoverbindungen direkt zu p-Aminoazofarbstoffen kuppeln, werden durch Nitrosylschwefelsäure in konzentriert schwefelsaurer Lösung in p-Stellung zur Aminogruppe nitrosiert. Die Reaktion verläuft besonders glatt beim p-Xylidin (das durch Oxydation nebenbei geringe Mengen von p-Xylochinon liefert), beim m-Anisidin und bei seinem Homologen, dem 2-Amino-4-methoxytoluol, weniger glatt beim m-Toluidin (das auch mit Diazoverbindungen weniger einheitlich reagiert) und beim gewöhnlichen technischen Kresidin (3-Amino-4-methoxytoluol), das vermutlich wegen der o-Stellung der Amino- zur Methoxylgruppe in stärkerem Masse oxydativen Nebenreaktionen anheimfällt. Auch m-Aminophenol gibt eine nach ihren Eigenschaften als Nitroso-m-aminophenol anzusprechende Verbindung, die jedoch nicht eingehender untersucht wurde. Sehr auffallend ist, dass das dem 2-Amino-4-methoxytoluol völlig analog gebaute 2-Amino-4-acetaminotoluol keine Spur einer Nitrosoverbindung liefert, sondern ganz glatt diazotiert wird. Im Widerspruch zum sonst beobachteten Parallelismus zwischen Nitrosierbarkeit und Kupplungsvermögen steht auch der Umstand, dass das besonders leicht und glatt mit Diazoverbindungen kuppelnde m-Phenylen-diamin keine Nitrosoverbindung liefert, sondern durch Nitrosylschwefelsäure in konz. schwefelsaurer Lösung monodiazotiert wird.

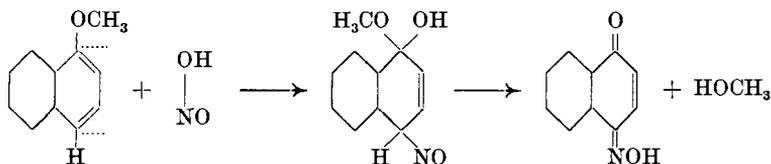
Wenn auch die neue Reaktion keiner allgemeinen Anwendung fähig ist, so bietet sie doch einen bequemen Weg zur Gewinnung einer Reihe von p-nitrosierten Aminen (Chinonimid-oximen), die bisher nur durch Einwirkung von Ammoniumsalzen auf p-Nitrosophenole zugänglich waren. Technisch ist dieser neue Weg vor allem da vorteilhaft, wo die Nitrosophenole nicht glatt oder nicht einheitlich erhältlich sind (wie z. B. das 4-Nitroso-1-naphtol) oder wo schon die Phenole teurer sind als die entsprechenden Amine (z. B. beim p-Xylenol). In solchen Fällen kann die neue Reaktion sogar den vorteilhaftesten Weg zur Darstellung der Nitrosophenole durch Verseifung der zuerst gebildeten Nitrosoamine darstellen.

Eine technische Verwendung der nunmehr leicht zugänglich gewordenen Verbindungen, insbesondere des 4-Nitroso-1-naphtylamins und des 4-Nitroso-1-naphtols, hat sich bisher nicht finden lassen. Der nächstliegende Gedanke, das Nitrosonaphtol mit Carbazol zu einem Indophenol zu kondensieren und letzteres durch Schwefelung in ein Naphtalinanaloges des Hydronblaus überzuführen, konnte

nicht verwirklicht werden, weil sich Nitrosonaphtol — im Gegensatz zu p-Nitrosophenol — mit Carbazol nicht kondensieren liess. Die Chinon-oxime und -imid-oxime sind aber zu so mannigfachen Reaktionen befähigt, dass sie mit der Zeit vielleicht doch noch eine interessante Verwendung finden werden.

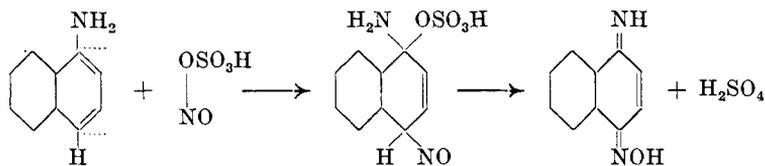
Was den Mechanismus der Reaktion anbelangt, so wäre die nächstliegende Annahme wohl die, dass die Einwirkung von Nitrosylschwefelsäure auf primäre Amine in allen Fällen zunächst zu einem N-Nitrosamin führt, das je nach den vorhandenen Substituenten entweder in die normale Diazoniumverbindung oder in das p-Nitrosamin umgelagert wird. Die zur Prüfung dieser Annahme durchgeführten Versuche vermochten sie jedoch nicht zu stützen. Wäre sie richtig, so müsste wohl auch α -Naphtalin-isodiazotat (das als Natriumsalz des α -Naphtyl-N-nitrosamins aufgefasst wird) beim Eintragen in konzentrierte Schwefelsäure zu 4-Nitroso-1-naphtylamin umgelagert werden. Dies ist jedoch nicht der Fall; vielmehr entsteht dabei die normale Diazoniumverbindung. Man könnte gegen diese Schlussfolgerung einwenden, dass die Konstitution des Isodiazotats nicht mit Sicherheit feststeht. Aber auch das Äthyl- α -naphtyl-N-nitrosamin, dessen Konstitution unzweifelhaft ist, gibt beim Lösen in konzentrierter Schwefelsäure kein 4-Nitroso-1-äthyl-naphtylamin, obschon letzteres beim Eintragen von Äthyl- α -naphtylamin in Nitrosylschwefelsäure enthaltende Schwefelsäure glatt entsteht.

Auch mit dem Verhalten der Naphthionsäure ist die Annahme der primären Bildung einer N-Nitrosoverbindung schwer in Einklang zu bringen; denn es erscheint nach allen Analogien recht unwahrscheinlich, dass die Nitrosogruppe ausschliesslich unter Verdrängung der Sulfogruppe in die 4-Stellung und nicht einmal teilweise in die freie 2-Stellung wandern würde. Alle diese Erwägungen führen zur Schlussfolgerung, dass die Nitrosogruppe die 4-Stellung direkt aufsucht. Der Vorgang wäre dann völlig analog der von *Kurt H. Meyer* und *S. Lenhardt*¹⁾ untersuchten Einwirkung von salpetriger Säure auf α -Naphtolmethyläther, welche diese Autoren wie folgt formulieren:

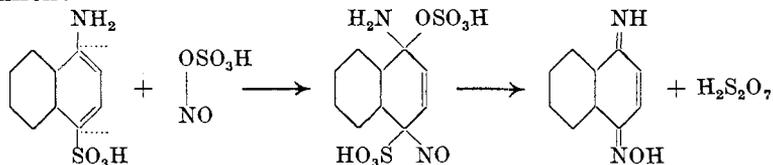


Dementsprechend kann der Reaktionsverlauf beim α -Naphtylamin durch das Schema:

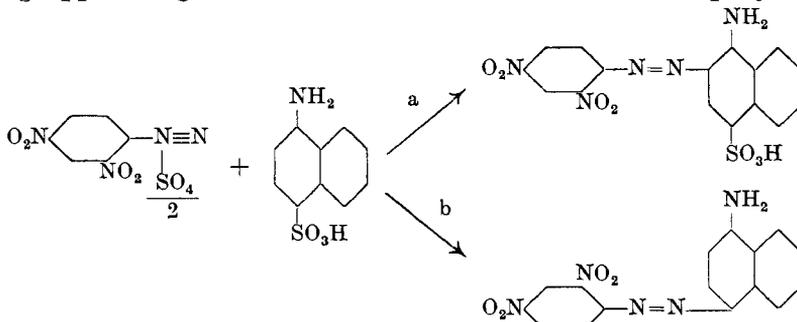
¹⁾ A. 398, 79 (1913).



wiedergegeben werden. Nach dieser Auffassung erscheint auch die Abspaltung der Sulfogruppe bei der Naphthionsäure leicht verständlich:



Ob in jedem einzelnen Fall Diazotierung oder Nitrosierung erfolgt, würde nach den von *Kurt H. Meyer*¹⁾ entwickelten Anschauungen davon abhängen, wie stark die Doppelbindung durch die vorhandenen Substituenten aktiviert wird. Da nach diesem Forscher der gleiche Reaktionsmechanismus auch der Kupplung mit Diazoverbindungen zugrunde liegt, wäre zwischen beiden Vorgängen eine völlige Analogie zu erwarten. Tatsächlich besteht, wie vorstehend gezeigt wurde, wohl ein weitgehender, aber doch nicht absoluter Parallelismus. So ist es sehr auffallend, dass die Nitrosogruppe bei allen untersuchten Substanzen immer ausschliesslich in p-Stellung zur Aminogruppe eintritt, unter Umständen sogar unter Verdrängung eines dort stehenden Substituenten, während die Kupplung bei besetzter oder sterisch behinderter p-Stellung in o-Stellung erfolgt. Besondere Versuche haben jedoch gezeigt, dass letztere Regel nicht so ausnahmslos gilt, wie man bisher angenommen hat. Bringt man z. B. Naphthionsäure in stark mineralaurer Lösung mit einer sehr energisch kuppelnden Diazoverbindung, etwa derjenigen des 2,4-Dinitranilins, zusammen, so entsteht nur zum Teil der erwartete o-Aminoazofarbstoff, während daneben unter Verdrängung der Sulfogruppe der gleiche Farbstoff entsteht wie aus α -Naphthylamin.



¹⁾ Zur Kenntnis der Substitutionsvorgänge, B. 54, 2265 (1921).

Es ist sehr wohl denkbar, dass in konzentriert-schwefelsaurer Lösung die Reaktion ausschliesslich nach b verlaufen würde, genau wie die Nitrosierung. Der experimentelle Beweis dafür kann aber nicht erbracht werden, weil Naphthionsäure in konzentriert-schwefelsaurer Lösung selbst mit der reaktionsfähigsten aller bekannten Diazoverbindungen, derjenigen des Pikramids, keinen Farbstoff bildet.

Vielleicht lassen sich auch andere auffallende Unterschiede zwischen Nitrosierung und Kupplung, wie z. B. die Nichtnitrosierbarkeit des mit Diazoverbindungen so sehr leicht kuppelnden m-Phenylendiamins auf einen besonderen Einfluss der konzentrierten Schwefelsäure zurückführen, etwa darauf, dass letztere die sonst stark „aktivierende“ Wirkung der zweiten Aminogruppe aufhebt.

Experimenteller Teil.

Einwirkung von Nitrosylschwefelsäure auf α -Naphthylamin.

Als Reaktionsgefäss benützt man zweckmässig einen Fünfhalskolben. Der mittlere Hals nimmt einen durch hydraulischen Verschluss (Sperrflüssigkeit konz. Schwefelsäure) eingesetzten Rührer auf, drei der äusseren Hälse tragen Thermometer, Gaseinleitungsrohr und Calciumchloridrohr, der vierte dient zum Eintragen und wird, sobald dieses beendet ist, verschlossen.

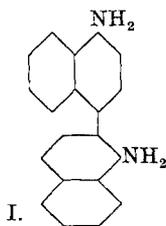
In den Kolben bringt man 200 cm³ konz. Schwefelsäure (66° Bé) und trägt unter Eiskühlung und gutem Rühren 17,5 g getrocknetes und gepulvertes Natriumnitrit derart ein, dass die Temperatur nicht über 10° steigt. Dann erwärmt man langsam auf schliesslich 60° und rührt bei dieser Temperatur, bis eine vollkommen klare Lösung entstanden ist. Sobald dies der Fall ist, kühlt man in Eis wieder ab und trägt bei 0 bis 5° unter ständigem Rühren und unter Durchleiten von trockenem Kohlendioxyd 50 g feingepulvertes α -Naphthylaminsulfat (97,5-proz.; im Dampftrockenschrank bis zur Gewichtskonstanz getrocknet) ein. Man verschliesst dann die Einfüllöffnung und rührt unter weiterem Durchleiten von trockenem Kohlendioxyd, bis eine Probe im *Lunge*'schen Nitrometer das völlige Verschwinden der salpetrigen Säure anzeigt.

Arbeitet man, wie vorstehend angegeben, im Kohlendioxydstrom, so hat man nach Beendigung der Reaktion eine gelbbraune Lösung, die nur am Rande, wo die Flüssigkeitsoberfläche die Gefässwand berührt, einen purpurroten Streifen zeigt. Unterlässt man das Einleiten von Kohlendioxyd, so färbt sich die ganze Flüssigkeit dunkelrot, und auch die entstehenden Produkte sind wesentlich dunkler. Ob die Wirkung des Kohlendioxydstroms auf die Fernhaltung des Luftsauerstoffs oder der Luftfeuchtigkeit beruht, ist nicht untersucht worden. Es ist auch möglich, dass die raschere Entfernung des durch Nebenreaktionen in geringer Menge entstehenden Stickoxyds von günstigem Einfluss ist.

Wie bereits im theoretischen Teil erwähnt wurde, war die Reaktionsgeschwindigkeit bei den einzelnen Versuchen ausserordentlich verschieden, ohne dass der Grund dieser Unterschiede hätte festgestellt werden können. Bei einem ersten Versuch entstand beim Eintragen des Naphtylaminsulfats ein dicker Brei, der erst bei tagelangem Rühren langsam dünner wurde und schliesslich in eine klare Lösung überging; es dauerte 14 Tage, bis die salpetrige Säure gänzlich verbraucht war. Bei Wiederholung des Versuchs entstand sofort ein dünner Brei, und die salpetrige Säure war schon nach Stehen über Nacht grösstenteils, nach 3 Tagen völlig verschwunden. In andern Fällen entstand beim Eintragen des Naphtylaminsulfats sofort eine klare, gelbbraune Lösung, und die salpetrige Säure war nach Stehen über Nacht, einmal schon nach 5 Stunden, gänzlich verbraucht. Der beim ersten Versuch beobachtete ausserordentlich langsame Reaktionsverlauf konnte in der Folge nicht mehr reproduziert werden. Alle Versuche, durch Verwendung besonders gereinigter Materialien, durch völligen Ausschluss von Wasser, durch Arbeiten im Dunkeln die vermutete katalytische Wirkung auszuschalten, waren erfolglos.

Nachdem man sich durch eine Nitrometerprobe überzeugt hat, dass keine salpetrige Säure mehr anwesend ist, giesst man die schwefelsaure Lösung in etwa 1 Liter kaltes Wasser, rührt zur Vervollständigung der Fällung noch eine halbe Stunde und saugt dann den hellgrünen Niederschlag ab, wäscht ihn mit kaltem Wasser, dann mit Alkohol und Äther und trocknet bei mässiger Temperatur: Produkt A, 51 g. Hat man nicht im Kohlendioxydstrom gearbeitet, so ist das Produkt wesentlich dunkler, schmutzig olivegrau, Ausbeute und Zusammensetzung sind aber nicht wesentlich verschieden.

Das hellgelbe schwefelsaure Filtrat enthält, wenn man richtige Mengenverhältnisse angewandt hat, keine Diazoverbindung. Hat man einen Überschuss an Nitrit genommen, dann entsteht eine geringe Menge einer solchen, die aber nicht oder jedenfalls nicht ausschliesslich von α -Naphtylamin herrührt, da sie mit R-Salz mindestens zum Teil einen blauen, leicht löslichen Farbstoff liefert, der sich, wie weiter unten gezeigt wird, vom α -Naphtidin ableitet. Macht man das schwefelsaure Filtrat mit Ammoniak alkalisch, so scheidet sich eine geringe Menge eines bräunlichen Niederschlags ab (trocken 2,5 g), der sich in verdünnter Salzsäure nur zum Teil wieder löst und aus dieser Lösung durch Ammoniak wiederum gefällt wird. Die so gereinigte Base (trocken 0,6 g) wurde wegen ihrer geringen Menge nicht näher untersucht. Sie ist sowohl vom α -Naphtylamin als auch vom α -Naphtidin verschieden, könnte aber ihren Eigenschaften nach vielleicht ein Isomeres des letzteren sein (etwa 1,4'-Diamino-2,1'-dinaphtyl = I).



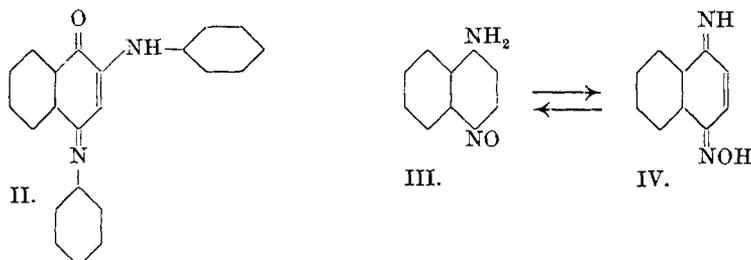
Das Hauptprodukt A erwies sich bei der näheren Untersuchung als das sehr schwer lösliche Sulfat einer Base. Da das Produkt aber sowohl durch Kochen mit Wasser als auch durch Behandlung mit starken Alkalien weitgehend verändert wird, ist zur Isolierung der Base besondere Vorsicht erforderlich. Sie gelingt am besten, wenn man das Rohprodukt mit der Hälfte seines Gewichts an Natrium-

bicarbonat in der Reibschale unter Zusatz von wenig Wasser innig verreibt und den entstehenden dunkelbraunen Brei wiederholt mit Äther durchschüttelt. Beim Abdestillieren des tiefgelben Ätherextrakts bis auf einen kleinen Rest scheiden sich braune Krusten ab, die aus sphärischen Aggregaten bestehen, aber keine deutliche Krystallform zeigen, während die Nebenprodukte zur Hauptsache im Rest des Äthers gelöst bleiben. In der wässrigen Bicarbonatlösung ist reichlich Sulfat-ion nachweisbar. Die freie Base löst sich mit intensiv gelber Farbe sehr leicht in Aceton, mässig leicht in Alkohol und Äther, schwer, selbst in der Hitze, in Benzol und in Tetrachlorkohlenstoff, ebenso in kaltem Wasser. Aus erkaltendem Tetrachlorkohlenstoff, sowie aus langsam verdunstendem Benzol scheidet sie sich in voluminösen, braunen Flocken ab, die unter dem Mikroskop keine Krystallform erkennen lassen. Sie schmilzt in diesem nicht ganz reinen Zustand bei etwa 144—145° unter Zersetzung. Wegen der grossen Zersetzlichkeit und der geringen Krystallisationsfähigkeit der Base wurde auf ihre völlige Reinigung verzichtet.

Die Base löst sich in kalter, verdünnter Salzsäure fast farblos. Aus dieser Lösung fällt stärkere Salzsäure das Chlorhydrat, verdünnte Schwefelsäure das sehr schwer lösliche Sulfat wieder aus als blassgelblichen, krystallinischen Niederschlag, der von Äther nicht aufgenommen wird. Für Verwendungszwecke, bei denen die Schwerlöslichkeit des Sulfats stört, kann man dieses in das leichter lösliche Chlorhydrat überführen, indem man, wie oben angegeben, die Base in Freiheit setzt, in Äther aufnimmt und dieser Lösung durch verdünnte Salzsäure wieder entzieht. Auch durch längeres Verrühren des Sulfats mit Bariumchloridlösung in der Kälte lässt sich das Chlorhydrat erhalten; die Umsetzung bleibt aber unvollständig, und das Bariumsulfat scheidet sich in so feiner Form ab, dass die Filtration Schwierigkeiten bereitet.

Kocht man eine wässrige Suspension des Sulfats, so geht der Niederschlag bei genügender Verdünnung allmählich in Lösung; beim Erkalten krystallisieren blassgelbe Nadelchen aus, die von Äther leicht aufgenommen werden, während in der wässrigen Lösung Ammoniumsulfat nachgewiesen werden kann. Die gleiche Umwandlung vollzieht sich auch, wenn die angewandte Wassermenge zur Lösung nicht genügt; nur muss dann für feine Verteilung des Sulfats gesorgt werden. Das neben Ammoniumsulfat entstehende Umwandlungsprodukt löst sich ohne Zersetzung mit intensiv gelber Farbe in Natronlauge oder in überschüssiger Sodalösung und fällt beim Ansäuern unverändert wieder aus. Aus kochendem Wasser krystallisiert es in hellbräunlichen, verfilzten Nadelchen, die sich bei 197° unter Aufschäumen zersetzen, nachdem sie von etwa 185° an unter Dunkelfärbung gesintert sind. Es sind dies die Eigenschaften von

1,4-Nitrosonaphtol (α -Naphtochinon-oxim). Wie letzteres gibt unser Produkt beim Erwärmen mit Anilin und Eisessig bei 183° schmelzende, rote Nadeln von Anilino-naphtochinonanil (II). Die Identität mit 1,4-Nitrosonaphtol wurde durch direkten Vergleich mit einem durch Nitrosieren von α -Naphtol nach *Fuchs*¹⁾ dargestellten Präparat bestätigt. Die Base, die so leicht unter Abspaltung von Ammoniak in 1,4-Nitrosonaphtol übergeht, kann nichts anderes als das noch unbekannte 4-Nitroso-1-naphtylamin (III) = α -Naphtochinonimidoxim (IV) sein. Damit steht in Einklang, dass das Produkt durch Reduktion in 1,4-Naphtylendiamin übergeht (siehe S. 1589).



Im Gegensatz zum Wasser wirkt siedender Alkohol, wenn er ganz wasserfrei ist, auf die Salze des 1,4-Nitrosonaphtylamins nicht ein.

Die Überführung des Nitrosonaphtylaminsulfats in Nitrosonaphtol gibt die Möglichkeit, auf einfachem Wege den Gehalt des Rohprodukts an reinem Nitrosonaphtylamin zu bestimmen und die daneben vorhandenen Nebenprodukte zu isolieren und zu untersuchen. Man verfährt z. B. wie folgt:

Überführung von 1,4-Nitrosonaphtylaminsulfat in 1,4-Nitrosonaphtol.

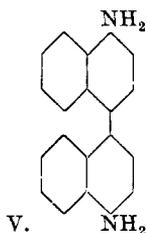
Das wie oben erhaltene Rohprodukt A (S. 1586) wird fein gepulvert oder besser noch als feuchter Saugkuchen ohne vorheriges Trocknen mit etwa 1 Liter Wasser eine halbe Stunde lang unter Rühren gekocht. Man gibt alsdann 60 cm³ Natronlauge von 40° Bé zu, rührt noch einige Minuten in der Hitze, filtriert vom dunkelrotbraunen Rückstand ab und wäscht mit heissem Wasser nach. Das Filtrat säuert man noch heiss mit konz. Salzsäure an. Nach dem Erkalten saugt man das krystallinisch abgeschiedene Nitrosonaphtol ab, wäscht mit kaltem Wasser aus und trocknet. Ausbeute: 30 bis 33 g = ca. 70—76% der Theorie, auf das angewandte Naphtylamin bezogen.

Den alkaliunlöslichen Filtrerrückstand wäscht man gründlich mit heissem Wasser aus, dann kocht man ihn zweimal mit je $\frac{1}{4}$ Liter Wasser und 20 cm³ reiner 2-n. Salzsäure aus. Die vom Ungelösten

¹⁾ B. 8, 626 (1875).

abfiltrierte rötliche Lösung versetzt man noch heiss mit 50 cm³ reiner konz. Salzsäure, wodurch das Chlorhydrat der gelösten Base abgetrennt wird. Man saugt es nach dem Erkalten ab, wäscht mit verdünnter Salzsäure, löst in kochendem Wasser wieder auf, filtriert, wenn nötig, und fällt die freie Base durch Ammoniak. Nach dem Erkalten saugt man ab, wäscht mit kaltem Wasser und trocknet. Die Ausbeute schwankte bei verschiedenen Versuchen ziemlich stark zwischen etwa 2,8 und 4,8 g, entsprechend 8—13% des angewandten α -Naphthylamins.

Die Base kristallisiert aus kochendem Alkohol in bräunlichen, stark glänzenden Schüppchen, die bei 200—201° schmelzen. Sie löst sich in verdünnter Salzsäure; durch einen Überschuss der letzteren wird aber das Chlorhydrat leicht ausgefällt. Das Sulfat ist wie dasjenige des Benzidins fast unlöslich. Die salzsaure Lösung gibt auf Zusatz von Nitrit eine rote Tetrazolösung, die mit R-Salz zu einem blauen, leichtlöslichen Farbstoff kuppelt. Alle diese Eigenschaften charakterisieren die Base als das auch durch „Benzidinumlagerung“ des α -Hydrazonaphthalins erhaltliche α -Naphtidin V¹⁾, das hier



durch die oxydierende Wirkung der Nitrosylschwefelsäure auf das α -Naphthylamin entstanden ist. Es bildet sich tatsächlich leicht aus α -Naphthylamin durch milde Oxydation, z. B. durch Eisenoxyd in schwefelsaurer Lösung²⁾. Auch durch längeres Kochen von α -Naphthylamin mit etwa 66-proz. Schwefelsäure entsteht unter Entwicklung von Schwefeldioxyd reichlich Naphtidin (siehe S. 1590).

Reduktion von 4-Nitroso-1-naphthylamin.

Die Reduktion muss in der Kälte erfolgen, um die Abspaltung von Ammoniak zu vermeiden. Als Reduktionsmittel eignet sich Zinkstaub und Salzsäure; die Base wird zweckmässig in Form ihres Chlorhydrats verwendet.

17,5 g 4-Nitroso-1-naphthylaminchlorhydrat werden mit 400 cm³ 2-n. Salzsäure angerührt und unter lebhaftem Rühren 20 g Zinkstaub in ganz kleinen Portionen sehr langsam eingetragen. Der gelbe Niederschlag verschwindet allmählich, und die Lösung färbt sich blassrötlich. Erst wenn das gelbe Ausgangsmaterial vollständig verschwunden ist, wärmt man auf und filtriert heiss vom überschüssigen Zinkstaub ab. Das Filtrat versetzt man mit 250 cm³ konz. Salzsäure. Beim Erkalten kristallisiert das Chlorhydrat des Reduktionsprodukts in lila silberglänzenden Schüppchen aus, die abgesaugt, mit verdünnter Salzsäure, dann mit Alkohol und Äther gewaschen und bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet werden. Ausbeute: 15 g.

Zur Überführung in die freie Base löst man einen kleinen Teil des Chlorhydrats in Wasser, versetzt mit einigen Tropfen Bisulfidlösung, dann mit verdünnter Natronlauge und kocht auf. Die beim Abkühlen auskristallisierenden farblosen Blättchen werden abgesaugt, mit wenig Wasser gewaschen und auf Tonscherben getrocknet. Durch Umkristallisieren aus Benzol erhält man farblose Nadeln vom Smp. 120—121°, die in allen Eigenschaften mit 1,4-Naphthylendiamin übereinstimmen³⁾.

¹⁾ Nietzki, Goll, B. 18, 3254 (1885).

²⁾ Reverdin, de la Harpe, Ch. Z. 16, 1687 (1892).

³⁾ Vgl. P. Griess, B. 15, 2192 (1882).

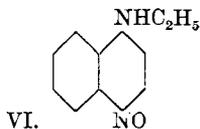
Oxydation von α -Naphtylamin zu α -Naphtidin.

10 g α -Naphtylamin werden mit einem Gemisch von 50 cm³ Schwefelsäure 66° Bé und 40 cm³ Wasser (= 132 g ca. 66-proz. Schwefelsäure) etwa 50 Stunden am Rückflusskühler zum gelinden Sieden erhitzt, wobei ständig Schwefeldioxyd entweicht. Nach dem Erkalten giesst man in 300 cm³ Wasser, filtriert nach einigem Stehen ab und wäscht mit Wasser aus. Der Filtrerrückstand wird zur Entfernung löslicher Sulfate nochmals mit etwa 400 cm³ kaltem Wasser eine halbe Stunde lang kräftig durchgerührt, abgesaugt und mit Wasser gewaschen. (Dieser Auszug sowie das erste Filtrat enthalten neben unverändertem α -Naphtylamin — etwa ein Viertel der angewandten Menge — 0,7 g einer mit Wasserdampf nicht flüchtigen, vermutlich mit Naphtidin isomeren Base.) Der Filtrerrückstand wird nun zur Überführung in die freie Base mit 250 cm³ Wasser und 25 cm³ 2-n. Sodalösung kurze Zeit unter Rühren gekocht, mit etwas Kochsalzlösung versetzt (um den sehr fein verteilten Niederschlag besser filtrierbar zu machen), nach einigem Stehen abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Der Niederschlag wird nun mit 200 cm³ Wasser und 20 cm³ 2-n. Salzsäure, dann nochmals mit der Hälfte dieser Mengen ausgekocht, heiss filtriert und gewaschen. Die vereinigten Filtrate versetzt man mit 30 cm³ konz. Salzsäure, saugt nach dem Erkalten das auskristallisierte Chlorhydrat ab, wäscht mit kalter verdünnter Salzsäure, nimmt in 200 cm³ kochendem Wasser wieder auf und fällt heiss mit Sodalösung. Nach dem Erkalten saugt man die Base ab, wäscht mit Wasser und trocknet. Ausbeute: 1,25 g vom Smp. 187—188°. Durch Umkristallisieren aus 75 cm³ Alkohol erhält man 0,8 g silberglänzende Blättchen, die bei 198°, nach nochmaligem Umkristallisieren bei 199—200° schmelzen. Sie zeigen alle Eigenschaften des S. 1589 beschriebenen Naphtidins.

Einwirkung von Nitrosylschwefelsäure auf Äthyl- α -naphtyl-amin.

7,0 g getrocknetes und gepulvertes Natriumnitrit werden in der S. 1585 beschriebenen Weise in 150 g konz. Schwefelsäure (66° Bé) gelöst. In diese auf 0° abgekühlte Lösung trägt man unter Rühren 22 g Äthyl- α -naphtylamin-sulfat ein. Nach Stehen über Nacht ist eine stark braunrote Lösung entstanden. Eine Probe gibt beim Verdünnen mit Eis eine bordeauxrote Lösung mit einer geringen, ätherlöslichen Fällung. (Letztere ist offenbar N-Nitrosamin, das aber erst beim Verdünnen entstanden sein kann; denn es entsteht keine Fällung, wenn man vor dem Verdünnen die noch vorhandene salpetrige Säure durch Schütteln mit Quecksilber zerstört.) Auf Zusatz von Salzsäure zur verdünnten Lösung geht die Farbe allmählich in Grün über ohne Bildung eines Niederschlags. Eine Nitrometerprobe zeigt, dass noch über 20% der angewandten Nitrosylschwefelsäure unverändert sind. Davon wird bei weiterem Stehen nur noch ein kleiner Teil verbraucht. Selbst nach 12 Tagen zeigt die Nitrometerprobe immer noch etwa 18% des verwendeten Nitrits an. Verdünnt man aber jetzt eine Probe mit Eis, so entsteht eine klare, rote Lösung, in welcher Salzsäure sofort eine gelbe, krystallinische Fällung erzeugt. Man giesst nunmehr die schwefelsaure Lösung in ein Gemisch von 450 g Eis und 100 g Kochsalz, rührt $\frac{1}{2}$ Stunde, saugt den entstandenen krystallinischen Niederschlag ab, wäscht ihn zuerst mit verdünnter Salzsäure, dann mit salzsäurehaltigem Alkohol, schliesslich mit Äther und trocknet ihn im Vakuumexsikkator.

Man erhält 17,2 g (= ca. 73% der Theorie) eines grüngelben Pulvers, das nach seiner Entstehung und seinen Eigenschaften als Chlorhydrat des 4-Nitroso-1-äthyl-naphtylamins (VI) anzusprechen ist. Es löst sich in viel Wasser und wird aus dieser Lösung durch starke Salzsäure wieder abgeschieden. Schwefelsäure gibt keine Fällung. Die gleiche Verbindung entsteht in kleiner Menge als Nebenprodukt bei der Darstellung des Äthyl- α -naphtyl-N-nitrosamins nach der üblichen Methode.



Es ist auffallend, dass beim Nitrosoderivat wie beim Ausgangsmaterial das Chlorhydrat viel schwerer löslich ist als das Sulfat, während bei den nicht äthylierten Basen das Gegenteil der Fall ist.

Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure auf Äthyl- α -naphtylnitrosamin.

Um zu entscheiden, ob die Bildung des 4-Nitroso-1-äthyl-naphtylamins über das N-Nitrosamin als Zwischenprodukt verläuft, wurden 17 g des wie üblich dargestellten Äthyl- α -naphtylnitrosamins¹⁾ unter Rühren und Kühlen mit Kältemischung in ein Gemisch von 75 g Monohydrat und 75 g Schwefelsäure 66° Bé langsam derart zuge tropft, dass die Temperatur unter 0° blieb. Eine sofort nach beendetem Eintropfen entnommene Probe gibt im Nitrometer keine Gasentwicklung. Es ist also keine Abspaltung der Nitrosogruppe in Form von salpetriger Säure eingetreten. Beim Verdünnen mit Eis fällt anscheinend unverändertes Nitrosamin ölig aus.

Nach zweitägigem Stehen ist die Lösung dunkelgrün geworden, am Rand bei Luftzutritt violett. Eine Probe gibt jetzt beim Verdünnen mit Eis eine grünschwarze Flüssigkeit ohne erkennbaren Niederschlag. Zusatz von Salzsäure bewirkt keine Fällung. Auch nach zwölf-tägigem Stehen bleibt die Erscheinung die gleiche. Demnach ist eine Umlagerung des Nitrosamins zu 4-Nitroso-1-äthyl-naphtylamin nicht eingetreten.

Da indessen das Nitrosamin mit der Zeit verschwindet, wäre es immerhin denkbar, dass die p-Nitrosoverbindung vorübergehend entstehen, aber sofort mit unverändertem Nitrosamin weiter reagieren würde. Zur Prüfung dieser Möglichkeit wurde

- I. Äthyl- α -naphtylnitrosamin,
 - II. 4-Nitroso-1-äthyl-naphtylamin-chlorhydrat,
- jedes für sich in konz. Schwefelsäure gelöst und

¹⁾ Vgl. *Koch*, A. 243, 310 (1888).

III. ein Gemisch aus einem Teil dieser beiden Lösungen hergestellt. I ist bräunlich-, II grünlichgelb. Das Gemisch weist eine Zwischenfarbe auf und zeigt kurze Zeit nach dem Vermischen keine Änderung, die auf eine rasche Reaktion zwischen den beiden Komponenten schliessen liesse. Nach Stehen über Nacht ist I grün geworden, III ebenfalls, aber schwächer, während II im Aussehen unverändert ist. Nach weiteren 2 Tagen sind I und III dunkler grün geworden, nach insgesamt 3 Wochen ist die Farbe in Violett umgeschlagen, stets bleibt aber I dunkler als das Gemisch. II ist auch nach 3 Wochen äusserlich unverändert und gibt nach dem Verdünnen mit Eis auf Zusatz von konz. Salzsäure sofort eine Krystallisation des Chlorhydrats des unveränderten 4-Nitroso-1-äthyl-naphtylamins. Das Gemisch III zeigt das gleiche Verhalten, während I erst bei längerem Stehen nach Impfen und Kratzen eine viel geringere und unreinere Abscheidung gibt, die wahrscheinlich erst durch die Wirkung der wässrigen Säure entsteht. Keinesfalls kann die verhältnismässig glatte Bildung der 4-Nitrosoverbindung in konz. schwefelsaurer Lösung durch die Umlagerung von vorübergehend gebildetem N-Nitrosamin erklärt werden.

Einwirkung von Nitrosylschwefelsäure auf Naphthionsäure.

In die nach den Angaben S. 1585 hergestellte Lösung von 7,1 g Natriumnitrit in 200 g konz. Schwefelsäure (66° Bé) werden 31,7 g (0,1 Mol) krystallisiertes Natriumnaphthionat bei 0—5° eingetragen. Es entsteht ein gelber Brei, der bei längerem Stehen dunkelbraun wird. Nach 7 Tagen ist die salpetrige Säure völlig verbraucht. Man giesst auf 600 g Eis, rührt zur Vervollständigung der Fällung noch eine Stunde, saugt ab und wäscht mit kaltem Wasser aus. Der hellbraune Niederschlag enthält ganz wenig Diazoverbindung. Im übrigen ist er identisch mit dem aus α -Naphtylamin in gleicher Weise entstehenden Sulfat des 4-Nitroso-1-naphtylamins. Wie letzteres geht er beim Kochen mit Wasser in 4-Nitroso-1-naphtol über, das in einer Ausbeute von etwa 60% erhalten wurde. Eine nitrosierte Sulfosäure ist nicht entstanden.

2,4-Dinitro-diazobenzol + Naphthionsäure.

Man löst in der schon beschriebenen Weise 7,0 g Natriumnitrit in 150 g konz. Schwefelsäure (66° Bé) und trägt in die abgekühlte Lösung unter Rühren 18,3 g (0,1 Mol) 2,4-Dinitranilin derart ein, dass die Temperatur nicht über 20° steigt. Man rührt, bis alles in Lösung gegangen ist, und lässt über Nacht stehen. Man giesst dann das Reaktionsgemisch auf 400 g Eis, halbiert die entstehende Lösung genau und lässt in die eine Hälfte nach Zusatz von noch etwas Eis eine Lösung von 13 g naphthionsaurem Natrium (wasserfrei) in 100 cm³ Wasser unter Rühren eintropfen. Es entsteht ein dunkel-

violettbrauner, fast schwarzer Niederschlag. Da nach beendetem Zutropfen noch viel Diazoverbindung nachweisbar war, wurden noch weitere 3 g Naphthionat in Wasser gelöst zugetropft. Nach etwa zweistündigem Rühren war dann die Diazoverbindung verschwunden. Der vollständig abgeschiedene Farbstoff wurde abfiltriert und mit kaltem Wasser gewaschen, dann mit etwa 2 Liter kochendem Wasser wieder angerührt, mit Ammoniak alkalisiert, heiss filtriert und mit heissem Wasser gewaschen. Nur ein kleiner Teil des Farbstoffs geht dabei in Lösung und fällt beim Erkalten des Filtrats fast vollständig wieder aus. Der Filtrerrückstand wurde nun mit sehr viel Wasser (etwa 20 Liter) ausgekocht, heiss filtriert und mit kochendem Wasser gewaschen, bis das Filtrat völlig farblos ablief und die sehr voluminösen, braunen Flocken des wasserlöslichen Bestandteils ganz verschwunden waren. Auf dem Filter blieben dann etwa 3 g eines schwarzen, in Wasser ganz unlöslichen, sehr feinkörnigen Rückstands zurück. Nach dem Trocknen wurden 0,5 g dieses Produkts aus 150 cm³ siedendem Chlorbenzol umkrystallisiert. Sie lieferten 0,35 g bronzeglänzende, schwarze Kryställchen mit blauem Strich. Durch nochmaliges Umkrystallisieren aus dem gleichen Lösungsmittel erhält man die Verbindung ganz rein in deutlichen, zu Büscheln vereinigten Nadelchen, die bei ca. 244° unter Zersetzung schmelzen. In Benzol ist der Farbstoff wie in Chlorbenzol mit schön blauroter Farbe löslich; Alkohol nimmt mit blauvioletter Farbe auf; alle diese Lösungen erscheinen in der Wärme wesentlich weniger bläustichig als in der Kälte. Die alkoholische Lösung schlägt auf Zusatz von Ammoniak nach Blau, mit Salzsäure nach Reinrot um. Eisessig löst mit gelbroter, wasserfreies Pyridin mit reinblauer Farbe; letztere Lösung wird beim Verdünnen mit Wasser violett. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist schön blaurot; auf Zusatz von Wasser wird sie gelbstichiger.

Schon die Löslichkeitsverhältnisse zeigen, dass das Produkt keine Sulfogruppe enthalten kann. Es ist daher anzunehmen, dass diese durch den Diazoest verdrängt worden ist. Diese Vermutung wird durch direkten Vergleich mit dem aus diazotiertem 2,4-Dinitranilin und α -Naphthylamin erhältlichen Farbstoff vollauf bestätigt.

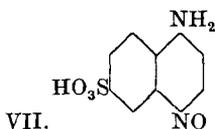
2,4-Dinitro-diazobenzol + α -Naphthylamin.

Zur Darstellung dieses Vergleichsmaterials liessen wir in die zweite Hälfte der Diazolösung, deren Bereitung eben beschrieben wurde, eine Lösung von 7,5 g α -Naphthylamin in 200 cm³ Wasser und 28 cm³ 2-n. Salzsäure unter Rühren eintropfen. Der entstehende Farbstoff fällt in gelbbraunen Flocken sofort aus, und nach beendetem Zutropfen ist auch die Diazoverbindung verschwunden. Der auf einem Filter gesammelte und mit Wasser gewaschene Farbstoff wurde mit etwa 1 Liter heissem Wasser wieder angerührt und heiss unter Rühren mit Ammoniak alkalisiert. Dadurch verwandeln sich die voluminösen, braunen Flocken in einen dichten, körnigen, blauen Niederschlag.

Dieser wurde wieder abfiltriert, mit heissem Wasser gründlich ausgewaschen und getrocknet. Erhalten 14 g schwarzes Pulver, wovon 0,5 g wie oben aus 150 cm³ Chlorbenzol umkrystallisiert wurden. Man erhielt 0,4 g schon nach der ersten Krystallisation reine Nadelchen, die nach Aussehen, Löslichkeit und Zersetzungspunkt mit dem oben beschriebenen Produkt aus Naphthionsäure vollkommen übereinstimmen. Insbesondere sind die Lösungsfarben in allen oben genannten Lösungsmitteln sowie die Verschiebung der Nuance beim Erwärmen und die Umschläge auf Zusatz von Alkalien oder von Säuren oder beim Verdünnen mit Wasser bei beiden Produkten genau dieselben. An ihrer Identität kann daher nicht gezweifelt werden.

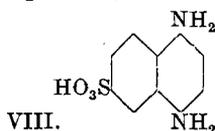
Einwirkung von Nitrosylschwefelsäure auf 1-Naphtylamin-6-sulfosäure.

7,0 g getrocknetes und gepulvertes Natriumnitrit werden in 80 cm³ konz. Schwefelsäure (66° Bé) in üblicher Weise gelöst, dann trägt man bei 0° unter Rühren und Durchleiten von Kohlendioxyd 23 g (0,1 Mol) 1-Naphtylamin-6-sulfosäure ein. Zuerst tritt Lösung ein, dann aber erstarrt der Kolbeninhalt zu einem dicken, nicht mehr rührbaren, gelbgrauen Brei. Nach Stehen über Nacht hat sich die Masse so weit verflüssigt, dass sie wieder gerührt werden kann. Nach 5 Tagen ist eine braune Lösung entstanden, nach insgesamt 14 Tagen ist die salpetrige Säure zur Hauptsache, aber immer noch nicht vollständig verschwunden. Man giesst gleichwohl auf 500 g Eis, saugt nach einigem Rühren den braunen Niederschlag ab, verrührt ihn nochmals mit ½ Liter Wasser, wodurch eine rotbraune Verunreinigung weggelöst wird, saugt wiederum ab, wäscht mit kaltem Wasser, dann mit Alkohol und Äther und trocknet bei gewöhnlicher Temperatur. Ausbeute: 18—19 g blassgraugelbes, deutlich krystallinisches Pulver, das in kaltem Wasser praktisch unlöslich ist. In Alkalien, schon in Bicarbonatlösung löst es sich leicht mit intensiv gelber Farbe. Nur bei sofortigem Ansäuern fällt das Produkt unverändert wieder aus. Beim Stehen werden die alkalischen Lösungen schon in der Kälte rasch verändert; sie färben sich sehr dunkel und geben dann beim Ansäuern keine Fällung mehr. Beim Kochen mit Wasser geht die Substanz allmählich in Lösung unter Bildung des Ammoniumsalzes einer neuen Sulfosäure, die in ihren Reaktionen dem 4-Nitroso-1-naphtol völlig analog ist. Vorsichtige Reduktion führt zur bekannten 1,4-Naphtylendiamin-6-sulfosäure. Nach diesem ganzen, demjenigen des 4-Nitroso-1-naphtylamins durchaus analogen Verhalten kann es keinem Zweifel unterliegen, dass die entsprechende Sulfosäure, nämlich die 4-Nitroso-1-naphtylamin-6-sulfosäure (VII), vorliegt.



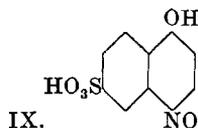
Reduktion der 4-Nitroso-1-naphtylamin-6-sulfosäure.

1,2 g 4-Nitroso-1-naphtylamin-6-sulfosäure wurden mit 10 cm³ kaltem Wasser feinst verrieben, mit 2 cm³ reiner konz. Salzsäure versetzt und unter lebhaftem Rühren Zinkstaub in ganz kleinen Portionen eingetragen. Durch zeitweiliges Nachfügen von Salzsäure wurde stets mineralsaure Reaktion aufrechterhalten. Dabei dient die Reaktionsmasse selbst als Indikator; sie färbt sich nämlich rot, sobald etwas Reduktionsprodukt entstanden ist, schlägt aber nach blau um, wenn die freie Salzsäure verbraucht ist. Der von selbst eintretenden Temperaturerhöhung auf 30—35° wurde nicht entgegen gewirkt; bei Verarbeitung grösserer Mengen wäre aber wohl Kühlung erforderlich. Nach etwa 1½ Stunden und nach Verbrauch von ca. 2,2 g Zinkstaub und 6 cm³ konz. Salzsäure war alles Ausgangsmaterial in Lösung gegangen. Die rötliche Lösung wurde nun filtriert und die überschüssige Salzsäure durch Zusatz von 10 cm³ 2,5-n. Natriumacetatlösung abgestumpft. Das Reduktionsprodukt (VIII) fällt alsbald krystallinisch aus; es wird



abgesaugt, mit Wasser, dann mit Alkohol und Äther gewaschen und bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet: 0,9 g grünlichgraues, krystallinisches Pulver. Es lässt sich aus heissem Wasser umkrystallisieren und stimmt in allen seinen Reaktionen völlig überein mit einem Vergleichspräparat, das durch Kupplung von 1-Naphtylamin-6-sulfosäure mit diazotiertem p-Nitranilin und Reduktion des erhaltenen Azofarbstoffes mittelst Zinn(II)-chlorid und Salzsäure dargestellt wurde.

4-Nitroso-1-naphtol-6-sulfosäure (IX).



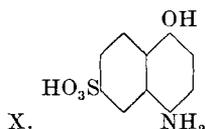
12 g 4-Nitroso-1-naphtylamin-6-sulfosäure werden mit 100 cm³ Wasser ½ Stunde am Rückflusskühler gekocht. Nach dieser Zeit ist alles mit schwach bräunlicher Farbe in Lösung gegangen, und eine Probe wird auch durch Salzsäure in der Wärme nicht gefällt. Beim Erkalten erstarrt der Kolbeninhalt zu einem Brei feiner, blass gelblichweisser Nadelchen. Diese wurden nach zweistündigem Stehen im Eisschrank abgesaugt, mit ganz wenig kaltem Wasser, dann mit Alkohol und Äther gewaschen und getrocknet: 10 g.

Die Mutterlauge gibt auf Zusatz von Ammoniumsulfat eine zweite, etwas bräunliche Krystallisation desselben Körpers, die wie die erste isoliert wurde: 2,7 g.

Das Umsetzungsprodukt löst sich in Wasser und in Alkohol in der Wärme leicht, in der Kälte viel schwerer mit ganz schwach gelblicher Farbe. Beim Erkalten krystallisiert es aus beiden Lösungsmitteln reichlich in gut ausgebildeten, farblosen Nadelchen. Auf Zusatz von Soda löst es sich in Wasser viel leichter mit intensiv gelber, in dicker Schicht rotgelber Farbe; dabei tritt schon in der Kälte sofort Ammoniakgeruch auf. Es liegt also ein Ammoniumsalz vor,

das sich nach seiner Entstehung und seinen Eigenschaften von der 4-Nitroso-1-naphtol-6-sulfosäure ableiten muss. Durch Reduktion liefert es die

4-Amino-1-naphtol-6-sulfosäure (X).

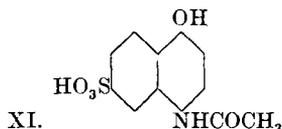


27 g (0,1 Mol) 4-nitroso-1-naphtol-6-sulfosaures Ammonium werden in 150 cm³ Wasser heiss gelöst, mit 100 cm³ technischer, konz. Salzsäure versetzt und unter Rühren abgekühlt. Dann werden unter Eiskühlung und lebhaftem Rühren 24 g Zinkstaub in ganz kleinen Portionen sehr allmählich eingetragen. Das Reduktionsprodukt scheidet sich direkt in fast farblosen Kryställchen ab, die man nach beendeter Reduktion absaugt und mit kaltem Wasser wäscht.

Zur Reinigung löst man das Rohprodukt in 150 cm³ heissem Wasser unter Zusatz von 24 g krystallisiertem Natriumacetat und wenig Natriumsulfit auf, filtriert heiss und lässt das Filtrat direkt in 30 cm³ reine konz. Salzsäure einlaufen. Die 4-Amino-1-naphtol-6-sulfosäure fällt sofort in farblosen Nadelchen aus, die abgesaugt, mit Wasser, dann mit Alkohol und Äther gewaschen und bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet werden. Ausbeute: 21 g = ca. 88% der Theorie.

Wegen ihrer leichten Oxydierbarkeit lässt sich die 4-Amino-1-naphtol-6-sulfosäure weder glatt diazotieren, noch mit Diazoverbindungen kuppeln. Dagegen stellt ihre N-Acetylverbindung eine brauchbare Kupplungskomponente dar.

4-Acetamino-1-naphtol-6-sulfosäure (XI).



Man löst die wie vorstehend dargestellte, rohe 4-Amino-1-naphtol-6-sulfosäure in 150 cm³ heissem Wasser unter Zusatz von 24 g kryst. Natriumacetat und wenig Natriumsulfit und lässt bei 40—50° unter lebhaftem Rühren 20 cm³ Essigsäure-anhydrid langsam zutropfen. Man filtriert, neutralisiert das Filtrat mit calcinierter Soda und gibt noch weitere 11 g calcinierte Soda zu. Darauf kocht man ½ Stunde am Rückflusskühler, um am Sauerstoff sitzende Acetylgruppen abzuspalten, versetzt mit Salzsäure bis eben zur kongosauren Reaktion und dampft über freier Flamme bis zur be-

ginnenden Krystallisation ein. Der beim Erkalten entstehende dicke Brei wird abgesaugt und mit wenig Alkohol gewaschen, das Filtrat wird auf dem Wasserbad völlig zur Trockne verdampft.

Die so erhaltenen, stark salzhaltigen, rotgefärbten Rohprodukte wurden einzeln mit Alkohol ausgekocht, bis der Rückstand praktisch keine mit Diazoverbindungen kuppelnde Substanz mehr enthielt. Nach dem Erkalten wurden die alkoholischen Auszüge von ausgeschiedenen roten Flocken abfiltriert und weitgehend konzentriert. Beim Erkalten entstand ein dicker Brei, der scharf abgesaugt, mit etwas Alkohol, dann mit Äther gewaschen und getrocknet wurde: 23,8 g.

Die letzten Mutterlaugen hinterlassen beim Verdunsten stärker gefärbte Produkte, die durch Überführung in das weniger leicht lösliche, gut krystallisierende Bariumsalz gereinigt werden können. Letzteres wird durch Soda ins Natriumsalz zurückverwandelt, dessen Lösung nach Filtration vom Bariumcarbonat und Neutralisation mit Salzsäure zur Trockne verdampft wird. Man erhält so noch 2,5 g Acetylderivat. Gesamtausbeute: 26,3 g 90-proz. Produkt.

Die Acetamino-naphtol-sulfosäure kuppelt leicht mit Diazoverbindungen. Sie gibt z. B. mit diazotiertem 2,5-Dichloranilin einen Wolle in saurem Bad lebhaft blaurot färbenden Farbstoff, der durch gutes Egalisiervermögen und verhältnismässig gute Waschbarkeit ausgezeichnet ist. Mit der Tetrazoverbindung des 3,3'-Dimethoxy-4,4'-diamino-benzophenons entsteht ein violetter Wollfarbstoff, der bei ähnlicher Waschbarkeit wesentlich besser egalisiert als die Kombination der gleichen Base mit 1 Mol 2-Naphtol-6,8-disulfosäure (G-Salz) und 1 Mol β -Naphtol. Mit tetrazotiertem o-Dianisidin erhält man einen rotstichig blauen, direkt ziehenden Baumwollfarbstoff. Aus den fertigen Farbstoffen lässt sich die Acetylgruppe wieder abspalten, wobei die aus der 4-Amino-1-naphtol-6-sulfosäure direkt nicht erhältlichen Farbstoffe entstehen.

Einwirkung von Nitrosylschwefelsäure auf 1-Naphtylamin-7-sulfosäure.

Diese erfolgt in genau gleicher Weise wie bei der 1,6-Naphtylaminsulfosäure und führt mit der gleichen Ausbeute zur 4-Nitroso-1-naphtylamin-7-sulfosäure, die dem weiter oben beschriebenen 6-Isomeren äusserst ähnlich ist.

Beim Kochen mit Wasser geht sie in die 4-Nitroso-1-naphtol-7-sulfosäure über, deren Ammoniumsalz leicht löslich ist und beim Erkalten der Umsetzungslösung nicht auskrystallisiert. Setzt man aber zur heissen Lösung das gleiche Volumen gesättigte Kochsalzlösung, so scheidet sich beim Erkalten das Natriumsalz in krystallinischer Form ab.

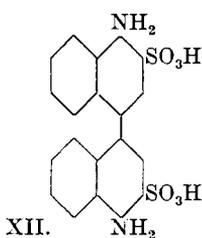
Einwirkung von Nitrosylschwefelsäure auf 1-Naphtylamin-2-sulfosäure.

3,5 g Natriumnitrit wurden wie üblich in 100 g Schwefelsäure von 66° Bé gelöst, dann bei 0° unter Rühren 12,3 g (0,05 Mol) 1-naphtylamin-2-sulfosaures Natrium¹⁾ eingetragen. Es entsteht ein grünlichgelber Brei. Die salpetrige Säure wird nur sehr langsam verbraucht und ist nach dreiwöchigem Stehen noch nicht ganz verschwunden. Gleichwohl wurde jetzt aufgearbeitet durch Ausgießen des Reaktionsgemisches auf 250 g Eis und Absaugen des graugelben Niederschlags. Dieser enthält etwas Diazoverbindung, die jedoch erst beim Verdünnen der konzentriert schwefelsauren Lösung entstanden ist. Im übrigen gibt er die Reaktionen der p-Nitrosoamine. Es wurde nicht versucht, die 4-Nitroso-1-naphtylamin-2-sulfosäure rein zu isolieren, sondern sie wurde direkt durch halbstündiges Kochen des Niederschlags mit 50 cm³ Wasser in die

4-Nitroso-1-naphtol-2-sulfosäure

übergeführt. Dabei tritt am Anfang starkes Schäumen auf infolge Zersetzung der vorhandenen Diazoverbindung. Im Gegensatz zu den vorhergehenden Beispielen geht nicht alles in Lösung. Es bleibt vielmehr ein ziemlich erheblicher, violettstichig grauer Rückstand (trocken 1,7 g), der sich auch bei nochmaligem Kochen mit Wasser nicht mehr verändert. Er löst sich nur sehr schwer in kochendem Wasser und krystallisiert beim Erkalten wieder aus. In Alkalien und auch schon in Natriumacetatlösung ist er dagegen leicht löslich. Er ist diazotierbar und kuppelt auch mit Diazoverbindungen. In

beiden Fällen sind die Farbstoffe bedeutend blau-stichiger als diejenigen der 1-Naphtylamin-2-sulfosäure. Mit Eisen(III)-chlorid gibt die Substanz ähnlich wie α-Naphtidin eine carmoisinrote Färbung. Offenbar enthält das Produkt α-Naphtidin-3,3'-disulfosäure (XII) neben einer mit Diazoverbindungen kuppelnden Beimischung. Eine nähere Untersuchung wurde nicht durchgeführt.



Die 4-Nitroso-1-naphtol-2-sulfosäure findet sich in der vom eben beschriebenen Rückstand abfiltrierten Lösung. Sie wurde daraus durch Kochsalz in Form ihres Natriumsalzes abgeschieden und letzteres nochmals aus wenig Wasser umkrystallisiert. Man erhält so 4,4 g gelbe Nadeln, die in heissem Wasser sehr leicht, in kaltem nur mässig löslich sind. Noch weniger löslich ist das ebenfalls in gelben Nadelchen krystallisierende Kaliumsalz, fast unlöslich das Anilinsalz.

¹⁾ Dargestellt nach D.R.P. 72833 (Frdl. 3, 427) durch Erhitzen von naphthion-saurem Natrium in kochendem Naphtalin.

Einwirkung von Nitrosylschwefelsäure auf 1-Naphtylamin-3-sulfosäure.

11,2 g (1/20 Mol) 1-Naphtylamin-3-sulfosäure¹⁾ wurden bei 0° in die aus 3,5 g Natriumnitrit und 100 g Schwefelsäure 66° Bé hergestellte Nitrosylschwefelsäurelösung eingetragen. Es entsteht ein dünner, braungrauer Brei. Die salpetrige Säure wird noch langsamer verbraucht als bei der 1-Naphtylamin-2-sulfosäure; nach 3 Wochen ist immer noch fast ein Drittel der angewandten Menge vorhanden. Die Lösung enthält reichlich Diazoverbindung, die nicht erst beim Verdünnen entsteht. Beim Ausgiessen auf Eis bildet sich ein feinkrystallinischer hellgelber Niederschlag, der nur aus Diazoverbindung zu bestehen scheint. Er gibt mit Alkalien nicht die für Nitrosamine charakteristische, intensive Gelbfärbung. Auch das Filtrat zeigt diese Reaktion nicht. Demnach ist überhaupt keine Nitrosierung eingetreten.

Einwirkung von Nitrosylschwefelsäure auf 1-Naphtylamin-5-sulfosäure.

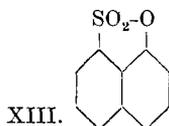
Diese verläuft ganz ähnlich wie bei der 1-Naphtylamin-3-sulfosäure. Es entsteht schon in der konzentriert schwefelsauren Lösung reichlich Diazoverbindung. Beim Ausgiessen auf Eis fällt diese als grauweißer Niederschlag aus, der mit alkalischer R-Salz-lösung kräftig kuppelt, beim Kochen mit Wasser unter Schäumen und intensiver violetter Färbung rasch in Lösung geht und in kalter Sodalösung mit blassroter, beim Stehen dunkler werdender Färbung löslich ist. Auf Filtrierpapier ausgegossen, gibt diese Lösung höchstens einen schwachen braungelben Auslauf. Nitrosonaphtylaminsulfosäure ist demnach nicht, jedenfalls nicht in irgend erheblicher Menge entstanden.

Einwirkung von Nitrosylschwefelsäure auf 1-Naphtylamin-8-sulfosäure.

24,1 g (0,1 Mol) 1-Naphtylamin-8-sulfosäure (über das Natriumsalz gereinigt) wurde in gleicher Weise wie die vorstehend behandelten Isomeren in eine Lösung von 7,0 g Natriumnitrit in 200 g Schwefelsäure 66° Bé eingetragen. Auch hier wird die salpetrige Säure sehr langsam verbraucht; nach 25 Tagen sind immer noch etwa 11% der angewandten Menge vorhanden. Diazoverbindung ist in der konzentriert schwefelsauren Lösung nicht gebildet; es entsteht aber etwas davon beim Verdünnen. Das Reaktionsgemisch wurde auf 500 g Eis gegossen, der entstehende Niederschlag abgesaugt, mit kaltem Wasser gewaschen, das eine dunkle Verunreinigung entfernt, dann bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet. Das erhaltene, hellgraubraune Pulver (15,1 g) gibt mit Alkalien die intensive Gelbfärbung der Nitroso-amine.

¹⁾ Dargestellt durch dreistündiges Kochen von 1,3,8-Naphtylamin-disulfosäure mit der fünffachen Menge 75-proz. Schwefelsäure. Zur Reinigung wurde das Rohprodukt in Sodalösung gelöst, durch Kochsalzlösung das Natriumsalz abgeschieden, abgesaugt, in Wasser wieder gelöst und durch Zusatz von Salzsäure die freie Säure ausgefällt.

Das Rohprodukt wurde direkt in 4-Nitroso-1-naphtol-8-sulfosäure übergeführt durch einstündiges Kochen am Rückflusskühler mit 120 cm³ Wasser. Im Anfang tritt Schäumen auf durch Zersetzung der vorhandenen Diazoverbindung. Ein unlöslicher Rückstand wurde heiss abfiltriert, mit heissem Wasser gewaschen und nach dem Trocknen aus Benzol umkrystallisiert. Man erhielt weisse Prismen vom Smp. 157—158°, die alle Eigenschaften des Naphtsultons (XIII), entstanden durch Zersetzung der 1-Diazonaphtalin-8-sulfosäure, zeigen (2,1 g).



Die vom Naphtsulton abfiltrierte Lösung wurde bis zur beginnenden Krystallisation eingedampft, die beim Erkalten anschliessenden Krystalle abgesaugt, mit wenig Wasser, dann mit Alkohol und Äther gewaschen und getrocknet: 8,2 g fast farblose Krystalle, die sich in Alkalien mit intensiv gelber Farbe und starkem Ammoniakgeruch lösen und somit die vom 4-nitroso-1-naphtol-8-sulfosauren Ammonium zu erwartenden Eigenschaften zeigen.

Durch weitere Konzentration der Mutterlauge und Aussalzen mit Kochsalz lässt sich noch eine geringe Menge der gleichen Säure in Form ihres Natriumsalzes gewinnen (ca. 1,2 g).

Einwirkung von Nitrosylschwefelsäure auf β -Naphtylamin.

Behandelt man β -Naphtylaminsulfat in der S. 1585 für die α -Verbindung beschriebenen Weise mit Nitrosylschwefelsäure, so sind nach zweitägigem Stehen etwa $\frac{4}{5}$ der letzteren verbraucht. Die entstandene dunkelbraune Lösung enthält keine Diazoverbindung; nach dem Verdünnen mit Wasser gibt sie mit Alkalien auch nicht die intensive Gelbfärbung der Nitroso-naphtylamine. Die Reaktion verläuft also hier in ganz anderer Weise als beim α -Naphtylamin; sie ist bisher nicht näher untersucht worden.

Einwirkung von Nitrosylschwefelsäure auf 1,5-Naphtylendiamin.

In die aus 3,5 g Natriumnitrit und 100 g konz. Schwefelsäure bereitete Nitrosylschwefelsäurelösung trägt man bei 0° unter Rühren 12,8 g (0,05 Mol) 1,5-Naphtylendiaminsulfat ein. Es entsteht ein violettstichig hellgrauer Brei, der beim Stehen allmählich gelbbraun und dünner wird, ohne ganz in Lösung zu gehen. Die salpetrige Säure wird nur sehr langsam verbraucht. Nach 3 Wochen sind noch etwa 40% der angewandten Menge vorhanden. Erst nach 4 Monaten wird im Nitrometer gar kein Stickoxyd mehr entwickelt. Die Lösung gibt keine Reaktion, die auf die Anwesenheit einer Nitrosoverbindung schliessen liesse. Dagegen ist reichlich Diazoverbindung vorhanden, und zwar scheinen beide Aminogruppen diazotiert zu sein; daneben ist unveränderte Base anwesend.

Damit steht im Einklang, dass die Erscheinungen ganz die gleichen sind, wenn man nur die Hälfte der angegebenen Menge Naphtylendiaminsulfat anwendet, so dass auf 1 Mol Base 2 Mol HNO₂ kommen.

Einwirkung von Nitrosylschwefelsäure auf 1,8-Naphtylendiamin.

Behandelt man in der eben beschriebenen Weise das Sulfat des 1,8-Naphtylendiamins mit Nitrosylschwefelsäure derart, dass auf 1 Mol Base 1 Mol HNO₂ zur Einwir-

kung gelangt, so entsteht zunächst ein dicker, grauer Brei, der sich oberflächlich rosa färbt und der beim Stehen allmählich dünner und mehr braun, an der Oberfläche dunkelbraun wird. Nach 3 Tagen ist die salpetrige Säure völlig verbraucht. Beim Ausgießen auf Eis entsteht ein flockiger, braunschwarzer Niederschlag, der sich nur zum geringen Teil mit hellbrauner Farbe in Natronlauge löst, also keine Nitroverbindung enthalten kann. Auch der wasserlösliche Teil gibt keine Reaktion einer solchen. Das zu erwartende Azimid ist ebenfalls nicht oder höchstens in ganz untergeordneter Menge vorhanden. Der Verlauf der Reaktion ist nicht aufgeklärt.

Einwirkung von Nitrosylschwefelsäure auf Anilin.

In die wie üblich hergestellte Lösung von 7,2 g Natriumnitrit in 200 g konz. Schwefelsäure trägt man unter Rühren bei 0—5° 14,2 g (0,1 Mol) Anilinsulfat ein. Nach Stehen über Nacht sind erst rund 10% der salpetrigen Säure verbraucht, nach weiterem 24-stündigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur etwa 40%. Die anfangs gelbe Lösung ist über grün tiefblau geworden. Beim Schütteln mit Quecksilber (im Nitrometer) verschwindet die blaue Farbe, kehrt aber beim Stehen — auch ohne Luftzutritt — wieder. Es ist ganz wenig Diazoverbindung nachweisbar. Beim Verdünnen mit Eis entsteht eine braunrote Lösung, die durch Natronlauge schmutzig grün wird. Nach insgesamt 8 Tagen ist die salpetrige Säure zur Hauptsache verbraucht. Die Lösung ist dabei immer dunkler, schliesslich ganz schwarz geworden.

Wenn man ein Gemisch von p-Nitrosophenol und Anilinsulfat in konz. Schwefelsäure löst, so durchläuft die Lösung beim Stehen eine ganz ähnliche Farbenskala. Dies lässt vermuten, dass bei obigem Versuch zuerst p-Nitrosoanilin gebildet wird, das aber mit noch vorhandenem Anilin sofort zu den tiefenfarbigen Produkten weiterreagiert.

Einwirkung von Nitrosylschwefelsäure auf Sulfanilsäure und Metanilsäure.

Im Gegensatz zum Anilin werden seine Sulfosäuren durch Nitrosylschwefelsäure zur Hauptsache diazotiert, wenn auch sehr langsam. Nach 7 Tagen sind bei der Sulfanilsäure noch etwa 10%, bei der Metanilsäure noch 30% der angewandten salpetrigen Säure unverbraucht. Das Produkt aus Metanilsäure gibt nach der Verdünnung mit Alkali Gelbfärbung; es ist also möglich, dass hier nebenbei etwas Nitroverbindung entstanden ist. Bei der Sulfanilsäure ist dies nicht der Fall.

Einwirkung von Nitrosylschwefelsäure auf o-Toluidin.

Die Reaktion verläuft wie beim Anilin, nur bedeutend langsamer. Nach einer Woche ist noch fast die Hälfte der salpetrigen Säure vorhanden, und die Lösung ist erst violettgrau. Bei noch längerem Stehen nimmt sie die gleiche tiefblaue Färbung an wie beim Anilin, und nach 25 Tagen ist die salpetrige Säure annähernd verschwunden. Beim Ausgießen auf Eis entsteht ein schokoladenbrauner Niederschlag, der nicht näher untersucht wurde. Es ist weder eine Diazoverbindung vorhanden noch Anzeichen eines Nitrosoderivats.

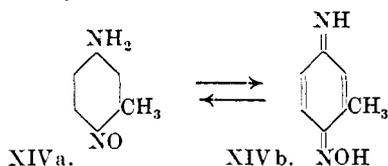
Einwirkung von Nitrosylschwefelsäure auf p-Toluidin.

Diese erfolgt noch langsamer als beim o-Toluidin. Erst nach 3 Monaten ist die salpetrige Säure zur Hauptsache verbraucht. Blaufärbung tritt dabei nicht auf; die Lösung bleibt rotbraun. Beim Ausgießen auf Eis entsteht wenig Diazoverbindung. Kein Anzeichen eines Nitrosoderivats.

Einwirkung von Nitrosylschwefelsäure auf m-Toluidin.

Das durch Lösen von 10,7 g (0,1 Mol) m-Toluidin in 50 cm³ 2-n. Schwefelsäure und Eindampfen der Lösung zur Trockne erhaltene Sulfat wird in die wie üblich bereitete Lösung von 7,0 g Natriumnitrit in 70 cm³ konz. Schwefelsäure bei 0° unter Rühren eingetragen. Es entsteht ein hellorange gefärbter Brei, der beim

Rühren allmählich mehr braun und dünner wird. Nach 3 Tagen ist keine salpetrige Säure mehr nachweisbar. Das Reaktionsgemisch wurde auf 250 g Eis gegossen und, da weder direkt, noch auf Zusatz von Kochsalz eine Fällung entstand, mit Ammoniak neutralisiert. Der olivgrüne Niederschlag wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen und bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet, dann unter Zusatz von etwas Tierkohle wiederholt mit Benzol ausgekocht. Die beim Erkalten der Benzolextrakte ausfallende Krystallisation wird abgesaugt, das Filtrat gibt nach starker Konzentration beim Erkalten eine zweite Fraktion, die mit der ersten zusammen aus wenig Alkohol umkrystallisiert wird. Man erhält 2,5 g blauschimmernde, in der Durchsicht grüne, kurze Nadeln, die beidseitig zugespitzt, oft gekrümmt und dendritisch verzweigt sind. Nach weiterem zweimaligem Umkrystallisieren aus Benzol schmelzen sie konstant bei 175—176° unter Zersetzung. Sie sind in Alkohol und Äther leicht, in Benzol schwerer mit grüner, bei starker Verdünnung gelber Farbe löslich. Beim Verdunsten der alkoholischen Mutterlauge bleiben weitere 3,5 g zurück, die durch Lösen in verdünnter, kalter Salzsäure, Filtration und Fällung mit Ammoniak ebenfalls rein erhalten werden. Aus dem ursprünglichen wässrigen Filtrat kann durch Ausäthern noch eine geringe Menge der gleichen Substanz gewonnen werden. Gesamtausbeute: 6,2 g.



Die Verbindung ist nach Entstehung und Eigenschaften als 6-Nitroso-3-aminotoluol (XIVa) bzw. 2-Toluchinonimid-oxim(1) (XIVb) anzusprechen. Sie ist von *Mehne*¹⁾ durch Erhitzen von Nitroso-m-kresol mit Ammoniumacetat und Ammoniumchlorid dargestellt worden, der dafür den Smp. 178° angibt. Hier wie bei den meisten Chinonoximen und -imidoximen ist der sogenannte Schmelzpunkt in Wirklichkeit ein Zersetzungspunkt, der von der Art des Erhitzens etwas abhängig ist.

Einwirkung von Nitrosylschwefelsäure auf p-Xylidin.

17,5 g Natriumnitrit werden wie üblich in 175 cm³ konz. Schwefelsäure gelöst, dann werden unter Rühren 42,5 g (0,25 Mol) p-Xylidinsulfat bei 0° eingetragen. Dieses löst sich sofort mit tieforanger Farbe. Nach etwa dreistündigem Rühren, zuletzt bei gewöhnlicher Temperatur, ist die Lösung dunkelbraun geworden und enthält nur noch ganz wenig salpetrige Säure. Nach Stehen über Nacht

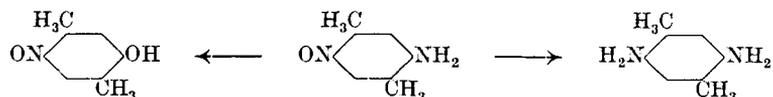
¹⁾ B. 21, 730 (1888).

ist letztere völlig verschwunden. Man giesst nun auf 550 g Eis, saugt nach halbstündigem Rühren den krystallinischen, blass gelbbräunlichen, nach p-Xylochinon riechenden Niederschlag ab, wäscht ihn mit etwa 25-proz., kalter Schwefelsäure und deckt zuletzt noch mit wenig kaltem Wasser.

Das hellbräunliche Filtrat gibt bei weiterem Stehen einen braunen, harzigen Niederschlag und starken Chinongeruch. Auch beim Neutralisieren mit Ammoniak, zuletzt mit Soda, entsteht ein etwas harziger, dunkler Niederschlag — trocken 1,8 g —, der sich in kalter, verdünnter Salzsäure nur zum kleinen Teil wieder löst; diese Lösung gibt mit Schwefelsäure keine Fällung, so dass irgend erhebliche Mengen von Nitrosoxylidin darin nicht enthalten sein können.

Den noch feuchten Saugkuchen löst man in 1,2 Liter kaltem Wasser; man filtriert und versetzt das Filtrat mit Sodalösung bis eben zur alkalischen Reaktion. Es entsteht ein gelber, flockiger Niederschlag, den man nach einigem Stehen absaugt, mit Wasser wäscht und bei gewöhnlicher Temperatur trocknet: 29—31 g (= ca. 78—82% der Theorie), grünlichgelbes Pulver, Smp. 163—164°. Durch Umkrystallisieren aus Benzol erhält man grüne Prismen, die bei 171—172° schmelzen. Die Base löst sich leicht in verdünnter Salzsäure; aus dieser Lösung wird durch konzentrierte Salzsäure das Chlorhydrat, durch verdünnte Schwefelsäure das schwerlösliche Sulfat gefällt.

Die Konstitution der Verbindung als p-Nitroso-p-xylidin wird einerseits durch ihre Verseifung zu p-Nitroso-p-xylol (s. S. 1603), andererseits durch ihre Reduktion zu p-Xylylen-p-diamin (s. S. 1604) bestätigt.



Das p-Nitroso-p-xylidin ist zuerst von *Pflug*¹⁾ aus Nitroso-p-xylol durch Erhitzen mit Ammoniumacetat und Ammoniumchlorid dargestellt und als grüne Nadeln vom Smp. 169° beschrieben worden.

Das Rohprodukt enthält eine sehr geringe Beimischung von p-Xylochinon (s. S. 1604), das durch die oxydierende Wirkung der Nitrosylschwefelsäure auf das p-Xylidin entstanden sein dürfte.

p-Nitroso-p-xylol.

Man löst den wie vorstehend erhaltenen, feuchten Saugkuchen von rohem Nitroso-p-xylidinsulfat in 300 cm³ heissem Wasser, filtriert möglichst rasch von einem ganz geringen Rückstand ab und kocht eine Stunde lang am absteigenden Kühler unter Ersatz des abdestillierenden Wassers. Dieses nimmt am Anfang ein gelbes, krystallinisches Sublimat mit (0,3 g), das sich durch seinen charak-

¹⁾ A. 255, 174 (1889).

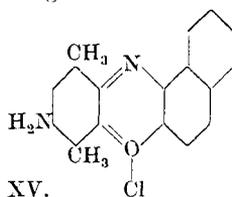
teristischen Geruch und durch seinen Smp. von 123° als p-Xylochinon zu erkennen gibt. Im Destillierkolben beginnt nach etwa 5 Minuten langem Kochen die Abscheidung eines blass strohgelben grobkristallinischen Niederschlags, der sich im weiteren Verlauf der Reaktion vermehrt. Nach dem Erkalten wird er abgesaugt, mit Wasser gewaschen und bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet: 30,6 g = ca. 81% der Theorie (auf Xylidin bezogen). Beim Erhitzen sintert das Produkt — sowohl direkt als auch nach Umkrystallisation aus Alkohol — von etwa 162° an und schmilzt bei ca. 170° unter Zersetzung. Die Schmelzpunktsangaben der Literatur für p-Nitroso-p-xylenol variieren zwischen 160 und 168°.

p-Xylylen-p-diamin.

15 g (0,1 Mol) p-Nitroso-p-xylidin werden in 100 cm³ 2-n. Salzsäure kalt gelöst und unter Rühren und Eiskühlung ganz allmählich etwa 20 g Zinkstaub eingetragen unter gleichzeitigem Zusatz von ca. 50 cm³ konz. Salzsäure, derart dass die Reaktion immer stark kongosauer bleibt. Wenn eine Tüpfelprobe auf Filtrierpapier sich mit Soda-lösung nicht mehr gelb färbt, ist die Reduktion beendet. Das Reduktionsprodukt ist teilweise (vermutlich als Zinkchloriddoppelsalz) abgeschieden. Man saugt ab, löst in heissem Wasser wieder auf, filtriert vom überschüssigen Zinkstaub und einem geringen, schwarzen Rückstand ab und versetzt beide Filtrate mit etwas konz. Schwefelsäure. Nach etwa dreistündigem Stehen wurde das auskrystallisierte Sulfat abgesaugt, mit kaltem Wasser, dann mit Alkohol und Äther gewaschen und bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet: 18,7 g = ca. 91%. Das farblose Krystallpulver zeigt alle Eigenschaften des p-Xylylen-p-diaminsulfats.

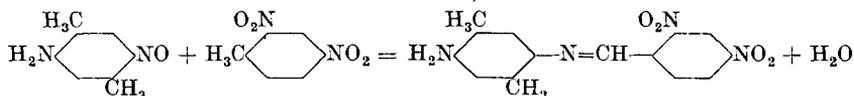
Da das Nitroso-p-xylidin besonders leicht zugänglich ist, wurde es zu einigen der für p-nitrosierte Amine charakteristischen Reaktionen benützt. Es reagiert dabei genau wie das p-Nitrosodimethylanilin.

Kondensation von p-Nitroso-p-xylidin mit β-Naphtol. (Analogon des Meldolablaus)



In eine am Rückflusskühler kochende Lösung von 1,7 g β-Naphtol in 10 cm³ Alkohol wurde innert etwa einer Viertelstunde in kleinen Portionen 1,7 g p-Nitroso-p-xylidinchlorhydrat eingetragen und das Kochen fortgesetzt, bis die anfangs braungelbe Lösung über Rotbraun in reines Rotviolett übergegangen war und Krystalle abzuschneiden begann, was nach etwa einer halben Stunde der Fall war. Nach dem Erkalten wurde der Niederschlag abgesaugt, mit Alkohol gewaschen und getrocknet: 1,8 g goldglitzerndes, schwarzes Pulver.

Kondensation von p-Nitroso-p-xylidin mit 2,4-Dinitrotoluol¹⁾.



¹⁾ Vgl. D.R.P. 121745, Beispiel 1 (Frdl. 6, 1047) und B. 35, 1226 (1902).

4,55 g (0,025 Mol) 2,4-Dinitrotoluol und 3,75 g (0,025 Mol) p-Nitroso-p-xylylidin wurden in 25 cm³ heissem Alkohol gelöst und nach Zusatz von 0,2 g calc. Soda 5 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Dabei schlägt die zuerst grüne Lösung bald in Braun um, dann beginnt die Abscheidung eines dunkelbraunen Niederschlags. Nach dem Erkalten wurde dieser abgesaugt und mit Alkohol gewaschen, bis das Filtrat nur noch schwach gefärbt ablief, dann mit Wasser ausgekocht, wieder abgesaugt, mit Wasser, darauf mit Alkohol und Äther gewaschen und getrocknet: 6,5 g violettschwarze, metallglänzende Schüppchen vom Smp. 238—239°.

Die alkoholische Mutterlauge wurde wieder auf das ursprüngliche Volumen konzentriert und nach Zusatz von etwas Soda weitere 8 Stunden unter Rückfluss gekocht. Man erhielt so noch 0,6 g des gleichen Produktes.

Gesamtausbeute: 7,1 g = ca. 90% der Theorie.

Obwohl die Verbindung, im Gegensatz zu den bekannten ähnlichen Kondensationsprodukten aus p-Nitroso-dimethylanilin eine primäre Aminogruppe enthält, lässt sie sich doch nicht diazotieren. Beim Versuch dazu wird sie gespalten und liefert die Tetrazo-Verbindung des p-Xylylendiamins.

Beim Erwärmen mit Eisessig geht das Kondensationsprodukt in eine krystallinische, nur blass orange gefärbte, in Eisessig sehr schwer lösliche Substanz über (Acetylierung?).

Einwirkung von Nitrosylschwefelsäure auf m-Aminophenol.

10,9 g frisch im Vakuum destilliertes und gepulvertes m-Aminophenol werden bei 0° in die wie üblich hergestellte Lösung von 7,0 g Natriumnitrit in 70 cm³ konz. Schwefelsäure unter Rühren eingetragen. Die Base löst sich mit orangebrauner Farbe, und nach 24-stündigem Stehen ist die salpetrige Säure verschwunden. Man giesst dann auf 300 g Eis, saugt den eigelben Niederschlag ab, wäscht ihn mit kaltem Wasser aus und trocknet bei gewöhnlicher Temperatur. Ausbeute: 22,3 g. Das Produkt, das nach Analogie das Sulfat des 6-Nitroso-3-aminophenols darstellen dürfte, ist nicht näher untersucht worden.

Einwirkung von Nitrosylschwefelsäure auf m-Anisidin¹⁾.

17,2 g (0,1 Mol) m-Anisidinsulfat werden bei 0° in die wie üblich bereitete Lösung von 7,0 g Natriumnitrit in 70 cm³ Schwefelsäure von 66° Bé unter Rühren eingetragen. Es entsteht rasch eine braunrote Lösung. Nach 3 Stunden gibt eine Probe beim Verdünnen mit Eis nur ganz wenig Diazoverbindung, nach Stehen über Nacht nur noch eine Spur; dementsprechend gibt auch die Nitrometerprobe nur noch eine Spur Stickoxyd. Man giesst nun auf 300 g Eis, saugt den eigelben, feinkrystallinischen Niederschlag ab und wäscht ihn mit 30-proz. Schwefelsäure. Dann löst man ihn in etwa 1½ Liter kaltem Wasser wieder auf, filtriert und macht mit Sodälösung eben alkalisch. Die ausfallende Base wird abgesaugt, mit kaltem Wasser gewaschen und zuerst bei gewöhnlicher Temperatur, zum Schluss noch im Dampftrockenschrank getrocknet. Dabei geht die braune

¹⁾ Dargestellt aus m-Aminophenol durch Acetylieren mit Essigsäure-anhydrid in wässriger Lösung, Methylieren mit Dimethylsulfat in Gegenwart von Natronlauge und Abspalten der Acetylgruppe durch Kochen mit 15-proz. Salzsäure.

Oberflächenfarbe in Grün über. Ausbeute: 11,9 g = ca. 78% der Theorie. Schmelzpunkt 207° unter Zersetzung.

Das Nitroso-m-anisidin ist in Benzol selbst beim Kochen so gut wie unlöslich. In Alkohol löst es sich mit schön grüner Farbe in der Hitze mässig leicht, in der Kälte schwer; es krystallisiert aus diesem Lösungsmittel in stahlblauen Prismen, die bei 209° unter Zersetzung schmelzen.

Einwirkung von Nitrosylschwefelsäure auf 4-Methoxy-3-aminotoluol (Kresidin).

In die aus 7,7 g Natriumnitrit und 80 cm³ konz. Schwefelsäure in üblicher Weise hergestellte Nitrosylschwefelsäurelösung wurde das aus 15,0 g technischem Kresidin (3-Amino-4-methoxytoluol) durch Lösen in der berechneten Menge 2-n. Schwefelsäure, Filtrieren und Eindampfen zur Trockne bereitete Sulfat bei 0° unter Rühren eingetragen. Es löst sich mit sehr dunkler Farbe unter merklicher Entwicklung von Stickoxyd. Die salpetrige Säure ist erst nach 10 Tagen bis auf einen ganz geringen Rest verbraucht. Die Lösung wurde nun auf Eis gegossen und, da weder direkt noch auf Zusatz von Kochsalz eine Fällung entstand, mit Ammoniak neutralisiert unter Zusatz von genügend Eis, um eine Erwärmung zu vermeiden. Der entstehende braune Brei wurde ohne Abtrennung des Niederschlags ausgeäthert, die Ätherlösung in der Kälte mit Tierkohle geschüttelt, dann filtriert und abdestilliert. Der dunkle Destillationsrückstand wurde zur weiteren Reinigung mit wenig kalter 2-n. Salzsäure verrührt, vom Ungelösten durch Absaugen getrennt und mit dem gleichen Volumen konz. Salzsäure versetzt. Bei längerem Stehen in Eis schieden sich hellbraune, glitzernde Kryställchen ab, die abgesaugt und mit 15-proz. Salzsäure gewaschen, dann in kaltem Wasser wieder aufgenommen wurden. Die filtrierte Lösung wurde zur Entfernung von Verunreinigungen dreimal ausgeäthert, dann mit Sodalösung neutralisiert. Es fallen grüngelbe Nadelchen aus, die nach dem Absaugen und Trocknen bei 150—151° ohne Zersetzung schmelzen. Aus der Mutterlauge kann durch Ausäthern noch eine geringe Menge des gleichen Körpers in Form stahlblau glänzender Nadelchen gewonnen werden.

Die Ausbeute betrug insgesamt nur 0,6 g. Sie wird durch Verwendung von besonders gereinigtem Kresidin nicht verbessert. Offenbar fällt der Hauptteil des Ausgangsmaterials oxydativen Nebenreaktionen anheim, worauf die beobachtete Entwicklung von Stickoxyd hinweist. Diese leichte Oxydierbarkeit dürfte auf die o-Stellung von Amino- und Methoxylgruppe zurückzuführen sein; denn das im nächsten Abschnitt behandelte Isomere, in dem die beiden Gruppen in m-Stellung zueinander stehen, reagiert ausserordentlich glatt.

Einwirkung von Nitrosylschwefelsäure auf 4-Methoxy-2-aminotoluol.

9,3 g (0,05 Mol) Sulfat des 4-Methoxy-2-aminotoluols wurden in die wie üblich bereitete Lösung von 3,5 g Natriumnitrit in 35 cm³ konz. Schwefelsäure bei 0° unter Rühren eingetragen. Es löst sich mit orangeroter Farbe ohne Gasentwicklung. Nach etwa dreistündigem Rühren in Eis gibt eine Probe beim Verdünnen mit Eis keine Diazoverbindung mehr. Man giesst nun auf 150 g Eis. Der entstehende, eigelbe Niederschlag ist zuerst sehr voluminös, wird aber bald dichter und deutlich krystallinisch (Nädelchen). Man saugt ab und wäscht mit verdünnter Schwefelsäure. Dann löst man den Saugkuchen in etwa 400 cm³ kaltem Wasser wieder auf, filtriert und macht mit Sodalösung schwach alkalisch. Die freie Base fällt als brauner, voluminöser, watteähnlicher Niederschlag aus, der abgenutscht, mit Wasser gewaschen und bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet wird: 8,2 g braunes, beim Erwärmen grün werdendes Pulver vom Smp. 186—187° unter Zersetzung. Aus dem ursprünglichen schwefelsauren Filtrat können durch Neutralisieren mit Ammoniak unter Kühlung noch 0,2 g des gleichen Körpers gewonnen werden.

Das 5-Nitroso-4-methoxy-2-aminotoluol löst sich sehr schwer in kochendem Benzol, leichter in Alkohol mit grüner Farbe. Es krystallisiert aus beiden Lösungsmitteln in blauen, in der Durchsicht grünen Prismen oder kurzen Nadeln, die bei 187—188° unter Zersetzung schmelzen.

Beim Versuch, das Sulfat der Base durch Kochen mit Wasser in das entsprechende Nitrosophenol überzuführen, tritt starke Verharzung ein, und es kann nur in geringer Ausbeute eine in Alkali lösliche, aus Alkohol in schwach bräunlichen Prismen krystallisierende Substanz gewonnen werden, die bei 200—205° sich sehr dunkel färbt und anscheinend zersetzt, ohne richtig zu schmelzen. Ob diese Substanz der erwartete Nitrosorecin-monomethyläther ist, ist noch fraglich.

Einwirkung von Nitrosylschwefelsäure auf m-Phenylendiamin.

10,8 g (0,1 Mol) m-Phenylendiamin wurden in 150 g Schwefelsäure von 66° Bé unter Kühlung gelöst, dann unter Rühren bei —5 bis 0° 35 g einer Nitrosylschwefelsäurelösung zugetropft, wovon 100 g 10 g Natriumnitrit entsprechen. Die Lösung wurde dann unter Calciumchloridverschluss im Eisschrank stehen gelassen. Die Hauptmenge der salpetrigen Säure ist nach 3 Tagen, der Rest aber erst nach fast einem Monat verschwunden. Die graubraune Lösung wurde nun auf 500 g Eis gegossen. Es entsteht eine klare, anfangs nur schwach braun gefärbte Lösung, die nach ihren Reaktionen die Monodiazoverbindung des m-Phenylendiamins enthält. Beim Stehen färbt sie sich dunkler braun, viel rascher auf Zusatz von Natriumacetat, indem die Diazoverbindung mit dem überschüssigen m-Phenylendiamin kuppelt. Anzeichen einer Nitrosoverbindung sind nicht vorhanden.

Einwirkung von Nitrosylschwefelsäure auf 2-Amino-4-acetaminotoluol.

7,0 g Natriumnitrit werden wie üblich in 70 cm³ konz. Schwefelsäure gelöst. Dann trägt man unter Rühren und Kühlen mit Kältegemisch 16,4 g (0,1 Mol) 2-Amino-4-

acetaminotoluol¹⁾ derart ein, dass die Temperatur unter 0° bleibt. Die Base löst sich langsam mit schwach braungelber Farbe. Nach 24 Stunden sind noch etwa 5% der salpetrigen Säure vorhanden, nach 2 Tagen ist sie völlig verbraucht. Beim Ausgiessen auf 300 g Eis erhält man eine klare, gelbe Lösung, die alle Reaktionen der Diazoverbindungen gibt. Durch Titration einer Probe mit 0,1-n. β -Naphthollösung lässt sich feststellen, dass das angewandte Amin quantitativ in Diazoverbindung übergegangen ist.

Zusammenfassung.

In vorliegender Arbeit wird gezeigt, dass primäre aromatische Amine ohne stark negative Substituenten (Halogenatome, Nitrogruppen, u. dgl.) entgegen der bisherigen Annahme durch Nitrosylschwefelsäure in konzentriert schwefelsaurer Lösung im allgemeinen nicht diazotiert werden, sondern in anderer Weise reagieren. Diejenigen, die mit Diazoverbindungen direkt zu p-Aminoazofarbstoffen kuppeln, werden dabei meist in p-Nitroso-amine (p-Chinonimid-oxime) übergeführt. Diese Reaktion wurde mit Erfolg durchgeführt bei:

m-Toluidin,
p-Xylidin,
m-Anisidin,
2-Amino-4-methoxytoluol,
3-Amino-4-methoxytoluol (Kresidin),
m-Aminophenol,
 α -Naphthylamin,
1-Naphthylamin-2-, -6-, -7- und -8-monosulfosäure,
1-Naphthylamin-4-sulfosäure (unter Verdrängung der Sulfo-
gruppe).

Auch entsprechende sekundäre Amine, wie Äthyl- α -naphthylamin sind auf diese Weise im Kern nitrosierbar. Die Nitrosogruppe tritt ausschliesslich in para zur Aminogruppe ein. Als Nebenreaktion erfolgt oft etwas Oxydation, z. B. bei p-Xylidin zu p-Xylochinon, bei α -Naphthylamin zu α -Naphtidin. Bei o-Anisidin und seinen Derivaten wird die Oxydation zur Hauptreaktion.

Die erhaltenen p-Nitroso-amine (Chinonimid-oxime) lassen sich leicht in die entsprechenden Nitrosophenole (Chinonoxime) überführen, die in manchen Fällen auf diese Weise leichter zugänglich sind als nach den bisher bekannten Verfahren.

Zürich, Techn.-Chem. Laboratorium der Eidg. Techn.
Hochschule.

¹⁾ Dargestellt aus 2-Nitro-4-aminotoluol durch Acetylieren mit Essigsäure-anhydrid in Eisessiglösung und Reduktion mit Eisen und ganz wenig Essigsäure. Vgl. *Wallach*, A. 234, 353/55 (1886).