

Dieselbe hat nach der Analyse des Herrn Ph. Wagner die Formel $C_6H_5N=N.C_9H_8N$ und krystallisirt in gelben Nadeln, welche bei $115-116^\circ$ schmelzen. Bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure liefert sie neben Anilin das ebenfalls leicht krystallisirende und durch sein schwer lösliches Hydrochlorat ausgezeichnete Amido-methylketol.

Bei diesen Versuchen bin ich von Herrn Dr. Rahnenführer unterstützt worden, wofür ich demselben besten Dank sage.

625. Otto Fischer und Eduard Hepp: Zur Kenntniss der Nitrosamine.

(Eingegangen am 25. November.)

Gewisse Nitrosamine erleiden, wie der Eine von uns gefunden hat, unter dem Einfluss von alkoholischer Salzsäure eine interessante molekulare Umwandlung, zu deren näherer Erforschung wir uns vereinigt haben. So giebt Methylphenylnitrosamin mit alkoholischer Salzsäure *p*-Nitrosomethylanilin, ein Körper, welcher dem von Baeyer und Caro¹⁾ entdeckten *p*-Nitrosodimethylanilin vollkommen entspricht.

1. *p*-Nitrosometylanilin. Zur Darstellung dieser Substanz verfährt man zweckmässig in folgender Weise:

Das Methylphenylnitrosamin wird in 2 Gewichtstheilen Aether gelöst, darauf mit 4 Gewichtstheilen von, mit Salzsäuregas in der Kälte gesättigtem, absolutem Alkohol vermengt. Die Lösung färbt sich fast momentan dunkelorange. Nach einigem Stehen tritt eine lebhafte Reaction unter Erwärmung ein und es scheiden sich kleine gelbe Nadeln ab, die sich rasch vermehren, sodass nach einigen Stunden die Masse zu einem Brei von Krystallen erstarrt ist. Diese Krystalle sind beinahe chemisch reines salzsaures *p*-Nitrosomethylanilin. Man saugt ab, wäscht mit Aetheralkohol aus und erhält nach dem Trocknen eine, dem angewendeten Nitrosamin ungefähr gleiche Gewichtsmenge an salzsaurem Nitrosokörper. Das so gewonnene Salz hält sich nur in absolut reinem Zustande unverändert, geringe Beimengungen, namentlich von Salzsäure, bewirken, dass sich der Körper dunkel färbt. Auch die wässrige Lösung hält sich nicht gut, indem nach einigen Tagen schwarze Zersetzungsproducte abgeschieden werden. Man verwandelt daher zweckmässig das Salz in die freie

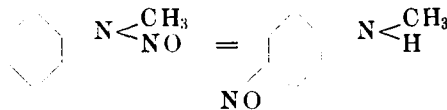
¹⁾ Diese Berichte VII, 963.

Base, welche beständig ist. Versetzt man die mässig concentrirte Lösung des Salzes in Wasser mit kohlenurem Natron oder mit Ammoniak, so scheidet die Lösung prachtvolle gelbgrüne Blätter ab. Aus sehr verdünnter wässeriger Lösung werden wohl auch grosse, stahlblau gefärbte, prismatisch ausgebildete Krystalle erhalten, welche leichtlöslich in Alkohol, Aether und Chloroform, schwerer in Benzol und sehr wenig in Ligroin sind. Auch in Wasser löst sich die Substanz etwas auf und ertheilt dem Lösungsmittel eine gelblichgrüne Farbe. Aus Benzol krystallisirt die Verbindung in grossen Blättern von prächtig blauem Schimmer; dünne Blättchen lassen das Licht mit grüner Farbe durch, welche Letztere auch die Farbe der Lösungen ist. Der Schmelzpunkt wurde bei 118° gefunden, bei stärkerem Erhitzen tritt lebhaftes Zersetzen ein.

	Gefunden	Berechnet für C ₇ H ₈ N ₂ O
C	61.9	61.7 pCt.
H	5.8	5.8 »
N	20.8	20.6 »

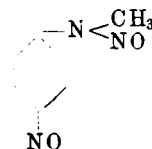
Dem *p*-Nitrosodimethylanilin vollkommen entsprechend, zersetzt sich der Körper beim Erhitzen mit Natronlauge in *p*-Nitrosophenol und Monomethylamin. Zum Unterschied vom *p*-Nitrosodimethylanilin löst er sich leicht in der Kälte in verdünnter Natronlauge und wird aus der Lösung durch Kohlensäure wieder gefällt. Durch Reduction wurde Monomethylparaphenyldiamin erhalten.

Der Bildungsprocess des Körpers geht also in der Weise von Statten, dass sich die Nitrosogruppe vom Stickstoff des Methylphenylnitrosamins löst und in den Benzolkern eintritt.



Die Substanz verhält sich, wie vorauszusehen, wie eine secundäre Base. In Folge dessen giebt sie mit salpetriger Säure ein Nitrosamin. Versetzt man z. B. die salzsaure Lösung mit salpetrigsaurem Natron, so färbt sie sich zunächst roth und scheidet dann schwach gelbliche Flocken von *p*-Nitrosomethylphenylnitrosamin, ab, welches Letzteres sich in Alkohol mit schwach grüner Farbe auflöst und aus dieser Lösung in warzenförmig gruppirten Krystallaggregaten vom Schmelzpunkt 101° erhalten wird.

Gefunden	Ber. für
N	25.5
	25.4 pCt.



Durch vorsichtige Oxydation mit Salpetersäure (spec. Gew. 1.3) entsteht aus dem *p*-Nitrosomethylphenylnitrosamin ein Nitrokörper, welcher aus Wasser oder aus Alkohol in gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 104° erhalten wird.

Die Analyse bestätigte die Substanz als *p*-Nitromethylphenylnitrosamin.

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_7N_3O_3$
N	23.3	23.2 pCt.

Derselbe Nitrokörper entsteht auch beim Nitriren von Methylphenylnitrosamin mit Salpetersäure von 1.34 spec. Gewicht.

Dass die beiden beschriebenen Körper wirklich Nitrosamine sind, zeigt ihr Verhalten gegen Phenol und concentrirte Schwefelsäure, wobei sie in prächtiger Weise die Liebermann'sche Reaction geben.

2. Nachdem durch die beschriebenen Versuche die Reaction aufgeklärt war, schien es wahrscheinlich, dass man das *p*-Nitromethylanilin auch direct aus Monomethylanilin erhalten könne. Dies ist in der That der Fall. Jedoch ist diese directe Ueberführung nicht so glatt, wie die zuerst beschriebene Methode.

Löst man Methylanilin in alkoholischer Salzsäure und versetzt nun kalt mit einer sehr concentrirten Auflösung von einem Molekül salpetrigsaurem Natron, so scheiden sich nach längerem Stehen neben Kochsalz 2 Körper ab, wovon der Eine sich als salzsaures *p*-Nitrosomethylanilin erwies, während auffallender Weise die grössere Menge in das ebenbeschriebene *p*-Nitrosomethylphenylnitrosamin übergeführt war und ein entsprechender Theil des Monomethylanilins der Reaction vollständig entging. Man muss demnach wohl annehmen, dass das Methylphenylnitrosamin unbeständiger ist, als das *p*-Nitrosomethylphenylnitrosamin, da unter denselben Verhältnissen, bei welchen im Molekül des Erstern die Nitrosogruppe vom Stickstoff abgelöst wird, beim *p*-Nitrosomethylanilin im Gegentheil durch Natriumnitrit ein Nitrosamin gebildet wird.

3. *p*-Nitrosoäthylanilin. Diese Substanz wird genau in derselben Weise dargestellt, wie die entsprechende Methylverbindung.

Das salzsaure Salz scheidet sich in sternförmig gruppirten Nadeln ab. Das lufttrockene Salz gab folgenden Chlorgehalt:

	Gefunden	Berechnet
Cl	19.9	19.5 pCt.

Die freie Base krystallisirt in grünen Blättern, die bei 78° schmelzen. Sie löst sich leicht in Alkohol und Aether, schwer in Wasser und wird am schönsten aus Benzol erhalten.

	Gefunden	Ber. für $C_8H_{10}N_2O$
C	64.2	64.0 pCt.
H	6.8	6.6 »
N	18.7	18.6 »

Durch Reductionsmittel, wie Zinnchlorür oder Zinn und Salzsäure wurde Monäthylparaphenylendiamin erhalten — eine Base, welche ein dickes, gegen 270° destillirendes Oel bildet, deren salzsaures Salz in prächtigen, farblosen, schmalen Blättchen krystallisirt. Die Base zeigt die Unbeständigkeit der Phenylendiamine, indem sie sich rasch roth färbt. Ihr salzsaures Salz ist in Wasser leicht löslich, schwerer in Alkohol und hält sich unverändert.

Die Analyse des Salzes gab den folgenden Chlorgehalt:

	Gefunden	Ber. für $C_8H_{12}N_2 \cdot 2HCl$
Cl	33.99	33.97 pCt.

Das *p*-Nitrosoäthylanilin erleidet beim Erwärmen mit Natronlauge eine ziemlich glatte Spaltung in *p*-Nitrosophenol und Aethylamin. Wir haben diesen Versuch genau in derselben Weise ausgeführt, wie von ter Meer in seiner Dissertationsschrift für die Spaltung des Nitrosodimethylanilins angegeben ist. Wir erhielten 70 pCt. der Theorie reines Nitrosophenol und circa 80 pCt. der Theorie an salzsaurem Aethylamin.

Letzteres wurde in Form seines Platindoppelsalzes analysirt.

	Gefunden	Berechnet
Pt	38.7	38.9 pCt.

4. *p*-Nitrosoäthylorthotoluidin. Dasselbe krystallisirt aus Benzol in grünen Blättchen, die häufig blauen Oberflächenschimmer zeigen. Der Schmelzpunkt wurde bei 140° gefunden.

	Gefunden	Ber. für $C_9H_{12}N_2O$
C	65.9	65.85 pCt.
H	7.3	7.3

5. *p*-Nitrosodiphenylamin. Das von Witt dargestellte Diphenylnitrosamin erleidet unter dem Einfluss von Salzsäure und Alkohol dieselbe moleculare Umwandlung. Das gebildete salzsaure *p*-Nitrosodiphenylamin scheidet sich in braunen, bronceglänzenden Tafeln oder dunkelrothbraunen Nadeln ab, die schon durch Behandeln mit Wasser Salzsäure verlieren und zu einem braunen Pulver der Base zerfallen.

Die freie Base krystallisirt aus Benzol in grünen Tafeln mit bläulichem Reflex. Die Krystalle lassen sich zu einem gelblichbraunen Pulver zerreiben. Der Schmelzpunkt liegt bei 145°.

	Gefunden	Ber. für $C_{12}H_{10}N_2O$
C	73.1	72.7 pCt.
H	5.2	5.05
N	14.4	14.14

Die Substanz löst sich leicht in Alkohol, Aether und Chloroform mit brauner Farbe, in concentrirter Schwefelsäure mit rother Farbe, die durch Erwärmen plötzlich in Violett umschlägt.

Das salzsaure Salz ist wasserfrei.

	Gefunden	Ber. für $C_{12}H_{10}N_2O, HCl$
Cl	15.1	15.1 pCt.

Dass die Substanz in der That als *p*-Nitrosodiphenylamin betrachtet werden muss, ergibt sich aus ihrer Spaltung in *p*-Nitrosophenol und Anilin beim Kochen mit Natronlauge.

Die geschilderten Thatsachen laden nach mancher Richtung hin zur Untersuchung ein. Wir beabsichtigen zunächst einige Nitrosamine der Pyridin-, Chinolin- und Naphtalinreihe zu studiren, um zu sehen, ob auch bei diesen Körpern eine analoge Umwandlung zu erzielen ist. Ferner haben wir bereits Nitrosophenylhydrazin untersucht; dasselbe giebt jedoch beim Behandeln mit alkoholischer Salzsäure ganz glatt Diazobenzolimid. Ferner haben wir das von dem Einen von uns¹⁾ entdeckte Nitrosoacetanilid, sowie das von Schwebel²⁾ erhaltene Nitrosophenylglycin in Angriff genommen. Eigenthümlich ist das Verhalten von Nitrosobenzylanilin gegen alkoholische Salzsäure. Anscheinend geht nämlich die Reaction in derselben Weise vor sich, wie bei den Nitrosaminen der Alkylaniline, insofern sich nämlich ein rothgelbgefärbtes salzsaures Salz abscheidet, welches sowohl durch Wasser, wie durch Alkalien oder Säuren erhebliche Mengen von Benzaldehyd liefert. Es muss also hierbei eine weitere Complication eingetreten sein.

Auch bei dieser Arbeit wurden wir von Hrn. Dr. S. Hegel auf's Beste unterstützt.

Erlangen und Biebrich a/Rh.

626. L. Reher: Ueber α - und γ -Aethylchinolin.

[Mittheilung aus dem chem. Institut der Universität Kiel.]

(Eingegangen am 25. November; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Auf Veranlassung des Hrn. Prof. Ladenburg habe ich die bisher noch nicht beschriebenen α - und γ -Aethylchinoline dargestellt, indem die von Hrn. Prof. Ladenburg angegebene allgemeine Methode zur Darstellung alkylsubstituierter Pyridinbasen jetzt auch zur Synthese entsprechender Chinolinbasen angewandt wurde.

¹⁾ Diese Berichte IX, 463.

²⁾ Diese Berichte XI, 1132.