

lauge, wie die analogen Nitrosobasen der Phenylreihe, sondern noch viel leichter durch verdünnte Schwefelsäure in Nitrosonaphtole und die primären Amine gespalten werden. Das Nitrosodimethylanilin läßt sich mit verdünnter Schwefelsäure nicht oder nur sehr unvollkommen in Nitrosophenol spalten.

3) Ueber einige aromatische Nitrosobasen;

von E. Kock.

Im Anschluß an die Arbeiten von O. Fischer und E. Hepp habe ich das Verhalten von Aethyl- und Methyl-o-toluidin und Aethyl- α -naphtylamin studirt.

Monäthyl-o-toluylendiamin. — Man erhält diese Base durch Reduction des bereits beschriebenen p-Nitrosoäthyl-o-toluidins*). Im Wasserstoffstrom fractionirt siedet es bei 264° (corrigirt). Es stellt ein farbloses dickflüssiges Oel dar, welches sich an der Luft bald orange und schließlicb dunkelbraun färbt. In Aether ist es leicht löslich. In einer Kältemischung konnte es nicht zum Erstarren gebracht werden.

0,2316 g lieferten 0,6137 CO₂ und 0,1982 H₂O.

	Berechnet für C ₉ H ₁₄ N ₂	Gefunden
C	72	72,26
H	9,33	9,50.

Hydrochlorat. — Beim Einleiten von getrocknetem Salzsäuregas in die ätherische Lösung der Base fällt das Hydrochlorat als ein lockeres weißes Krystallmehl aus. Es schmilzt unter Zersetzung bei 124°. An der Luft färbt es sich roth und zerfließt.

*) O. Fischer und E. Hepp, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **19**, 2994.

	Berechnet für $C_9H_{14}N_2 \cdot 2HCl$	Gefunden
HCl	32,79	32,73.

Bei der Behandlung mit Schwefelwasserstoff und Eisenchlorid liefert es einen blauvioletten Farbstoff.

p-Nitrosomethyl-*o*-toluidin. — Versetzt man die ätherische Lösung des *o*-Tolylmethylnitrosamins mit alkoholischer Salzsäure, so schlägt die hellbraune Farbe sofort in Rothbraun um, und nach mehrstündigem Stehen beginnt die Abscheidung der salzsauren Base in Form sternförmig gruppirter Aggregate von citrongelber Farbe. Die durch Ammoniak gefällte Base wurde aus Benzol umkrystallisirt; sie bildet moosgrüne, glänzende Blättchen, welche bei 151° schmelzen.

0,1653 g lieferten 0,3859 CO_2 und 0,0929 H_2O .

	Berechnet für $C_8H_{10}N_2O$	Gefunden
C	64	64,34
H	6,66	6,53
N	18,66	18,37.

Beim Kochen mit verdünnter Natronlauge wird die Base in Methylamin und *p*-Nitroso-*o*-kresol gespalten, welches letztere bereits von Nölting und Kohn*) dargestellt und beschrieben wurde. Die Farbe des aus der ätherisch-alkoholischen Lösung abgeschiedenen salzsauren Nitrosomethyl-*o*-toluidins ist an der Luft nicht beständig; die anfangs hellgelbe Farbe geht bald in Braun über. Rein erhält man das Hydrochlorat in der Weise, daß man die gereinigte Base in etwas verdünnter Salzsäure löst und dann einen Ueberschuß von concentrirter Salzsäure zusetzt. Es scheiden sich gelbe, würfelförmliche Krystalle ab, welche der Luft ausgesetzt ihre Farbe nicht verändern. Sie enthalten 1 Mol. Krystallwasser und schmelzen bei 110° . Die Salzsäurebestimmung ergab folgendes Resultat :

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **17**, 370.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_8H_{10}N_2O \cdot 2HCl + H_2O$	
HCl	17,84	18,09.

p-Nitromethyl-*o*-toluidin. — Bei der Oxydation des Nitrosomethyltoluidins wurde entsprechend den Angaben von Schraube und Wurster*), betreffend die Oxydation des Nitrosodimethylanilins verfahren. Es ist wesentlich, daß die Oxydation mit Kaliumpermanganat in verdünnter Lösung vorgenommen wird, da sonst zu viel harzige Beimengungen entstehen. Der entstandene Nitrokörper wurde der Flüssigkeit durch Schütteln mit Aetherchloroform entzogen, nach dem Abdunsten des Lösungsmittels mit verdünnter Salzsäure gewaschen und schließlich aus Benzol umkrystallisirt. Das *p*-Nitromethyl-*o*-toluidin bildet kleine grüngelbe, bei 134° schmelzende Nadeln. Es zeigt nur schwach basische Eigenschaften.

0,1010 g lieferten 15,75 cbcm Stickstoff bei 21° und 742 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_8H_{10}N_2O_2$	
N	16,86	17,13.

Bei dem Versuch, das *p*-Nitrosomethyl-*o*-toluidin in saurer Lösung mittelst Natriumnitrit in das Nitrosomethyltolylnitrosamin überzuführen, erhielt ich eine reichliche Ausbeute kleiner gelblicher Krystalle. Dieselben wurden aus heissem Wasser umkrystallisirt und bilden dann kaffeebraune, glänzende, bei 161° schmelzende Blättchen, welche in Aether, Benzol und Chloroform wenig löslich sind. Die bei der Verbrennung erhaltenen Zahlen entsprechen nicht dem erwarteten Nitrosamin, sondern machen das Vorhandensein einer Nitroverbindung wahrscheinlich.

Analog dem Nitrosodimethylanilin**) bildet das Nitrosomethyl-*o*-toluidin mit Naphtolen Farbstoffe. Versetzt man das

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **8**, 620 und **12**, 529.

) R. Meldola, daselbst **12, 2065 und **14**, 532.

in Eisessig gelöste β -Naphtol nach und nach mit der berechneten Menge der Nitrosobase und erhitzt auf 120° , so erhält man eine anfangs rothbraune, nach beendeter Reaction violette Schmelze. Wäscht man dieselbe mit Wasser und löst den entstandenen Niederschlag in Alkohol, so scheidet sich auf Salzsäurezusatz das Hydrochlorat in Form glänzender schwarzer Blättchen ab. Dieselben lösen sich in heissem Wasser mit violettrother Farbe. Concentrirte Schwefelsäure färbt diese Lösung blau, beim Verdünnen mit Wasser kehrt die ursprüngliche Farbe zurück.

p-Nitroso- α -äthylnaphtylamin.

Von den hierher gehörigen Verbindungen der *Naphtalinreihe* wurden bisher die Nitrosobasen des *Phenyl- α -naphtylamins*, *α -Dinaphtylamins* und *β -Naphtyläthylamins* beschrieben *). Auch das *α -Naphtyläthylnitrosamin* erfährt durch die Einwirkung alkoholischer Salzsäure leicht die Umwandlung in die entsprechende *Nitrosobase*. Das Ausgangsmaterial war ein technisches bromwasserstoffsäures *α -Aethylnaphtylamin*. Dasselbe war jedoch zur directen Darstellung des Nitrosamins nicht geeignet. Reiner erhält man das letztere, wenn man aus dem Hydrobromat zuvor die freie Base abscheidet und diese in schwefelsaurer Lösung mit salpetriger Säure behandelt. Die Abscheidung der salzsauren Nitrosobase erfolgt fast momentan beim Zusatz von alkoholischer Salzsäure zu der ätherischen Lösung des Nitrosamins. Versucht man aus dem rohen Hydrochlorat die freie Base mittelst Natriumcarbonat abzuscheiden, so fällt dieselbe stark mit harzigen Verunreinigungen vermenget aus. Man verfährt deshalb besser in der Weise, daß man das Hydrochlorat in verdünnter über-

*) O. Fischer und E. Hepp, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **20**, 1247.

schüssiger Natronlauge löst und Kohlendioxyd bis zur Sättigung einleitet. Das p-Nitroso- α -naphthyläthylamin wird dann als ein lockerer braun gefärbter Niederschlag erhalten und aus Benzol umkrystallisirt. Es ist leicht löslich in Benzol, Alkohol und Chloroform, unlöslich in Ligroin. Es schmilzt unter Zersetzung bei 133°.

0,1539 g lieferten 0,4039 CO₂ und 0,0882 H₂O.

	Berechnet für C ₁₂ H ₁₂ N ₂ O	Gefunden
C	72	71,57
H	6	6,36.

Hydrochlorat. — Bildet olivengrüne, verfilzte Nadeln, welche eingeathmet ein heftiges Niesen erregen. In verdünnter Salzsäure ist es sehr schwer löslich; zersetzt sich bei höherer Temperatur, ohne vorher zu schmelzen.

0,2259 g lieferten 0,1354 AgCl.

	Berechnet für C ₁₂ H ₁₂ N ₂ O · HCl	Gefunden
HCl	15,43	15,21.

Pikrat. — Es fällt als ein citrongelber Niederschlag auf Zusatz von Natriumpikrat zu einer Lösung des Hydrochlorats. Aus verdünntem Weingeist umkrystallisirt bildet es lauchgrüne, stark glänzende, bei 174° unter Zersetzung schmelzende Blättchen. Sehr wenig löslich in Wasser, leichter löslich in verdünntem und absolutem Alkohol.

0,1744 g lieferten 26,2 cbem Stickstoff bei 22° und 741 mm Druck.

	Berechnet für C ₁₂ H ₁₂ N ₅ O ₈	Gefunden
N	16,31	16,58.

Natriumverbindung. — Versetzt man die nicht zu verdünnte Lösung des salzsauren Nitroso- α -äthyl-naphthylamins mit Natronlauge, so fällt zuerst ein brauner Niederschlag, welcher sich bei weiterem vorsichtigen Zusatz von Alkali wieder löst. Fügt man zu dieser alkalischen Lösung einen grossen Ueberschuss von Natronlauge, so wird die Natriumverbindung abgeschieden. Dieselbe wird auf der Pumpe abgesogen und auf

Thonscherben gestrichen im Vacuum getrocknet. Sie bildet nahezu weisse, atlasglänzende Schüppchen, welche sich an der Luft gelb färben und in Wasser, Weingeist und Holzgeist mit orangegelber Farhe leicht löslich sind.

0,1514 g lieferten 0,0449 SO_4Na_2 .

	Berechnet für $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_2\text{Na}$	Gefunden
Na	9,58	9,60.

Nitroso- α -naphtol. — Die Spaltung des Nitrosoäthyl- α -naphtylamins in Aethylamin und Nitrosonaphtol erfolgt äusserst leicht. Schon bei der vorher beschriebenen Darstellung der Nitrosobase beobachtete ich wiederholt eine solche theilweise Zersetzung, obgleich bei der Sättigung der alkalischen Flüssigkeit mit Kohlendioxyd eine merkliche Temperaturerhöhung nicht wahrnehmbar war.

Das aus der alkalischen Lösung mittelst verdünnter Schwefelsäure gefällte Nitrosonaphtol wurde aus Weingeist umkrystallisirt. Es bildet grünliche Blättchen oder Nadeln, welche sich bei ungefähr 190° zersetzen, ohne vorher zu schmelzen. Bei der Oxydation mit Ferricyankalium wurde daraus das bei 164° schmelzende α -Nitro- α -naphtol erhalten, wodurch die Identität dieses Nitrosonaphtols mit dem schon von Fuchs*) beschriebenen α -Nitroso- α -naphtol erwiesen war.

Salzsaures Aethyl- α -naphtylendiamin. — Die Nitrosobase wurde mit Zinnchlorür reducirt, das Zinn mit Schwefelwasserstoff gefällt und die vom Schwefelzinn abfiltrirte Flüssigkeit durch Kochen in einem langhalsigen Kolben eingeeengt. Aus der erkalteten Flüssigkeit scheidet sich das salzsaure Diamin in Form von rosagefärbten Krystallblättchen ab, welche bei 152° schmelzen.

0,2652 g lieferten 0,2947 AgCl.

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 8, 626.

	Berechnet für $C_{12}H_{14}N_2 \cdot 2 HCl$	Gefunden
HCl	28,18	28,26.

Beim Kochen mit Chromsäuremischung liefert es reichlich das bei 125° schmelzende α -Naphtochinon, welches Liebermann*) mittelst derselben Reaction aus dem α -Naphtylen-diamin erhalten hat.

Beim Mischen einer Lösung des Hydrochlorats mit einer Lösung von Natriumpikrat scheidet sich das pikrinsaure Diamin aus. Aus heissem Wasser umkrystallisirt bildet es kleine rothbraune, bei 180° schmelzende Nadeln. In Wasser und in Alkohol schwer löslich.

0,1381 g lieferten 22 cbem Stickstoff bei 21° und 745 mm Druck.

	Berechnet für $C_{22}H_{22}N_6O_{14}$	Gefunden
N	17,39	17,77.

Der Versuch, das Diamin zu isoliren, scheiterte an der äufserst grofsen Zersetzbarkeit dieser Base. Versetzt man die Lösung des salzsauren Diamins mit Alkali, so fällt ein gelblicher Niederschlag, dessen Farbe unter Wasser unverändert bleibt. Filtrirt man denselben ab, so färbt er sich (auch bei Anwendung einer Kohlensäureatmosphäre) binnen wenigen Minuten schmutzig-grün und schliesslich schwarz.

*) Diese Annalen **183**, 242.