

Oxydationsmitteln beschleunigt; die schwarzen Metalle sind darin den Legirungen vergleichbar.

14. Das schwarze wasserstoffhaltige Kupfer ist wesentlich verschieden von dem Wurtz'schen Kupferwasserstoff.

15. Eine elektrolytische Bildungsweise vom Kupferwasserstoff existirt ebensowenig wie eine solche mit Hülfe von Zink.

16. Die in Daniell'schen Elementen häufig am Zinkpol beobachteten schwarzen Niederschläge bestehen aus Kupferzink. Wenn das Element erschöpft ist, wird der gleiche Niederschlag auch bisweilen am Kupferpol abgeschieden.

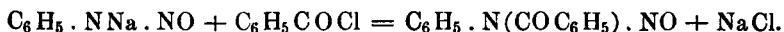
Charlottenburg, den 19. Februar 1894.

115. H. v. Pechmann und Ludwig Frobenius: Zur Kenntniss der aromatischen Diazoverbindungen und Nitrosamine.

[Mittheilung aus dem chem. Labor. der kgl. Akad. d. Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 1. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf alkalische Lösungen aromatischer Diazoverbindungen entstehen, wie vor einiger Zeit kurz angedeutet wurde¹⁾, am Stickstoff benzoylirte Nitrosamine. In den folgenden Zeilen bringen wir das experimentelle Detail unserer Versuche. Die Reaction ist, wie wir vorausschicken, am einfachsten durch die Annahme zu deuten, dass in den Alkalisalzen der Diazoverbindungen das Metall an Stickstoff gebunden ist, was in folgender Gleichung zum Ausdruck kommt:



Wir haben uns überzeugt, dass Essigsäureanhydrid sich wie Benzoylchlorid verhält und acetylirte Nitrosamine liefert, z. B.: $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NNa} \cdot \text{NO} + (\text{C}_2\text{H}_3\text{O})_2\text{O} = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}) \cdot \text{NO} + \text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2.$

Da die so entstehenden acetylirten Nitrosamine identisch mit den Verbindungen sind, welche O. Fischer²⁾ durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Säureanilide dargestellt hat, so ist dadurch die Constitution der acylirten Diazoverbindungen festgestellt.

Die von uns dargestellten Nitrosoanilide gleichen in ihren allgemeinen Eigenschaften natürlich den von O. Fischer beschriebenen Verbindungen. Sie sind krystallisationsfähige, in den organischen Lösungsmitteln leicht lösliche, ziemlich unbeständige Körper. Charakte-

¹⁾ Diese Berichte 25, 3505.

²⁾ Diese Berichte 9, 464; 10, 959.

ristisch ist die Leichtigkeit, mit welcher die Nitrosogruppe auch beim Aufbewahren der Körper für sich oder in Lösung und selbst ohne äusseren Eingriff, sich auflöst, wobei Säureanilide entstehen. Diese Unbeständigkeit ist wohl auch der Grund, warum man bei der Reduction keine Hydrazine, sondern unter Abspaltung der Nitrosogruppe die entsprechenden Säureanilide erhält — eine Reaction, aus welcher schon in der vorläufigen Mittheilung die Constitution dieser Verbindungen abgeleitet wurde.

Benzoyl-*p*-toluylnitrosamin, $C_7H_7N(COC_6H_5) \cdot NO$.

Da *p*-Diazotoluol beständiger als Diazobenzol ist, haben wir zuerst obige Verbindung dargestellt. Eine aus 10.7 g *p*-Toluidin, 23 g conc. Salzsäure (spec. Gew. 1.19), ebensoviel Wasser und der erforderlichen Menge Nitrit dargestellte Diazotoluollösung wird mit überschüssiger concentrirter Natriumacetatlösung versetzt¹⁾, das Gemenge bei 0° in ca. 100 g 20procentiger Natronlauge gegossen und mit der berechneten Menge Benzoylchlorid (14 g) unter Kühlung geschüttelt, bis sich nach einigen Minuten die neue Verbindung als gebliche, krystallinische Masse abscheidet. Abgesaugt, auf Thon gestrichen und aus der Lösung in eiskaltem Aceton durch Wasser ausgespritzt, erhält man blassgelbe Nadelchen, deren Menge der theoretischen nahe kommt. Nach zweimaliger Wiederholung dieser Operation sind sie analysenrein und verpuffen im Schmelzröhrchen bei 74—75°.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{12}N_2O_2$.

Procente: C 70.0, H 5.0, N 11.7.

Gef. » » 69.3, 70.1; » 5.2, 5.4; » 11.5.

Zersetzt sich beim Liegen an der Luft nach 2—3 Tagen, schneller in geschlossenen Gefässen. Unlöslich in Wasser, schwer in Alkohol, Eisessig (in ca. 40 Th), leichter in Aether, Aceton, Chloroform und Essigester. Die Lösungen enthalten nach kurzer Zeit Benztoluid und salpetrige Säure.

Reduction. Unsere Erfahrungen bei der Reduction stimmen mit den Beobachtungen O. Fischer's²⁾ über die von ihm dargestellten Anilide und Wohl's³⁾ über das Nitrosobenzanilid überein. Obwohl die Bildung eines Hydrazins zu erwarten war, gelang es unter keinen Bedingungen, etwas Anderes als Benztoluid zu erhalten. Wir lösten u. A. den Nitrokörper in Alkohol, fügten Zinkstaub hinzu und liessen nicht mehr verdünnte Essigsäure, als nöthig, langsam hinzutropfen. Das Resultat war dasselbe, auch als wir einmal bei —10° reducirten. Die Flüssigkeit färbt sich vorübergehend rosa, wird dann wieder farb-

¹⁾ Durch den Zusatz von Natriumacetat, welcher nicht durchaus nothwendig ist, erhält man ein reineres Product.

²⁾ Diese Berichte 9, 463; 10, 960.

³⁾ Diese Berichte 25, 3631.

los und enthält dann *p*-Benztoluid, welches mit Wasser ausgefällt und aus Alkohol umkrystallisirt bei 157—158° schmilzt.

Benzoylphenylnitrosamin $C_6H_5 \cdot N(CO C_6H_5) \cdot NO$.

Es wurde durch Behandlung einer alkalischen Diazobenzollösung unter Einhaltung der oben gegebenen Vorschrift dargestellt und zur Reinigung aus der Lösung in kaltem Aceton durch Wasser ausgespritzt. Nach dreimaliger Wiederholung dieses Verfahrens schmolzen resp. verpufften die gelblichen Nadeln bei 75—76°, während Wohl¹⁾ 67° angiebt. In Lösungsverhältnissen und Eigenschaften der Tolyilverbindung ähnlich, was auch mit den Angaben Wohl's übereinstimmt.

Analyse: Ber. für $C_{13}H_{10}N_2O_2$.

Procente: N 12.4.

Gef. » » 12.6.

Acetyl-*p*-tolylnitrosamin $C_7H_7 \cdot N(CO CH_3) \cdot NO$.

Diese Verbindung wird am besten nach O. Fischer²⁾ durch Einleiten von salpetriger Säure in eine Lösung von Acetoluid in Eisessig dargestellt. Aus Diazotoluol konnte sie folgendermaassen erhalten werden. Eine aus 10.7 g *p*-Toluidin bereitete und in die zehnfache Menge 10prozentiger Natronlauge gegossene Diazotoluollösung wurde auf —5° abgekühlt und in Portionen von je 10—15 ccm in Reagenzröhren mit etwas Essigsäureanhydrid geschüttelt. Das sofort ausfallende, farblose krystallinische Product muss unmittelbar darauf abgesaugt werden. Wir erhielten so einige Gramm des Nitrosotoluides, welches durch Auflösen in Eisessig und Ausspritzen mit Wasser gereinigt wurde. Schmelzpunkt (80°) und Eigenschaften sind die von O. Fischer⁴⁾ angeführten.

Analyse: Ber. für $C_9H_{10}N_2O_2$.

Procente: N 15.7.

Gef. » » 16.0.

Aus dem Vorstehenden folgt, dass aromatische Aminbasen bei successiver Behandlung mit salpetriger Säure und Essigsäureanhydrid identische Reactionsproducte liefern, unabhängig von der Reihenfolge, in welcher die Einführung der beiden genannten Reagenzien vorgenommen wird. Dies deutet darauf hin, dass die durch Einzelwirkung dieser Reagentien entstehenden Zwischenproducte, z. B. Diazobenzol und Acetanilid, analog constituirt sind, d. h. dass das freie Diazobenzol als das Anilid der salpetrigen Säure zu betrachten ist. Für diese auch von anderer Seite vorgeschlagene Auffassung spricht neben später anzuführenden Beobachtungen, dass beim Kochen einer alkalischen Diazolösung neben der unter Stickstoffentwicklung

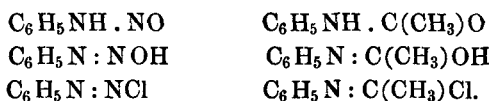
¹⁾ Diese Berichte 25, 3632.

²⁾ Diese Berichte 10, 959.

verlaufenden typischen Hauptreaction eine Nebenreaction unter Bildung von Alkalinitrit stattfindet.

Verseifung des Diazobenzols durch Alkalien. Eine alkalische Diazobenzollösung wurde allmählich in siedende conc. Natronlange gegossen und eine Stunde lang im Kochen erhalten, wobei nur mässige Stickstoffentwicklung stattfand. Nach dem Erkalten wurde von dem entstandenen Harz abgegossen, das freie Alkali zum Theil mit Salzsäure abgestumpft und filtrirt. Um aus dem Filtrat das gebildete Phenol ohne gleichzeitige Zerstörung des Nitrits zu entfernen, wurde Kohlensäure eingeleitet, bis kein freies Alkali mehr vorhanden war und sechsmal mit Aether extrahirt. Die wässrige Lösung wurde nach dem Abblasen des Aethers mit etwas Alkohol vermischt und tropfenweise mit Schwefelsäure versetzt, während gleichzeitig Sorge getragen war, das entweichende Aethylnitrit in alkoholischem Kali aufzufangen. Kocht man aus Letzterem schliesslich den Alkohol weg und nimmt mit Wasser auf, so erhält man eine Lösung, welche alle Reactionen der Alkalinitrite giebt.

Fasst man das freie Diazobenzol als Salpetrigsäureanilid auf, so erscheint die Hydroxylformel des Diazobenzols, von welcher sich die Säuresalze ableiten, als das Analogon der ebenfalls nicht in freiem Zustande, sondern nur in Form gewisser Salze — z. B. der Imidchloride — beständigen tautomeren Formen der Säureanilide, was durch folgende Formeln veranschaulicht wird:

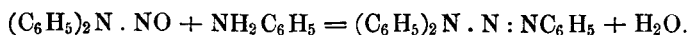


Wenn Diazobenzol in freiem Zustand oder in Form seiner Alkalisalze $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH} \cdot \text{NO}$ ist, so sollten notorische Nitrosamine unter geeigneten Umständen die Reactionen einer alkalischen Diazolösung zeigen und z. B. mit primären Basen Diazoamidoverbindungen, mit Phenolen Azoverbindungen liefern. Mit Nitrosaniliden lässt sich die Reaction in der That verwirklichen, während sie bei ächten Nitrosaminen, z. B. Diphenylnitrosamin, noch zweifelhaft ist.

Nitrosamine und primäre Basen.

Ueber das Verhalten dieser Körper gegen einander finden wir drei Angaben in der Literatur.

In der organischen Chemie von V. v. Richter¹⁾ steht, dass durch Einwirkung von Nitrosaminen auf primäre Amidokörper Diazoamidoverbindungen gebildet werden z. B. nach der Gleichung:

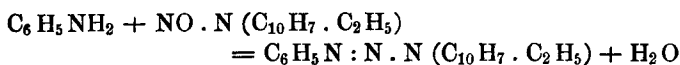


¹⁾ 6. Auflage, S. 682.

Diese Angabe dürfte sich auf zwei Untersuchungen von Witt und von Henriques beziehen.

Witt¹⁾ hat u. a. Diphenylnitrosamin mit *p*-Toluidin erhitzt, wobei eine ziemlich complexe Reaction stattfindet, unter deren Endproducten die vermuthete Diazoamidoverbindung $(C_6H_5)_2N:N:NC_7H_7$ nicht enthalten ist. Auf die intermediäre Bildung des Körpers nach obiger Gleichung wird aber aus dem Auftreten von Diazoamidotoluol geschlossen, welches daraus durch secundäre Einwirkung des Toluidins entstanden sein soll.

Henriques²⁾ erhitzt Aethyl- β -Naphtylnitrosamin mit Anilin und Eisessig auf 100° und erhält dabei einen Azokörper $C_6H_5N:NC_{10}H_6NHC_2H_5$, dessen Bildung durch Umlagerung der primär entstandenen Diazoamidoverbindung $C_6H_5N:N.N(C_{10}H_7.C_2H_5)$ erklärt wird. Letztere soll sich nach Henriques entsprechend der Gleichung:



gebildet haben.

Die Beobachtungen von Witt und Henriques können aber auch anders interpretirt werden. Bedenkt man die Lockerheit der Nitroso-Gruppe in den Nitrosaminen, so ist es — besonders in Gegenwart einer Säure — wahrscheinlicher, dass das Nitrosamin unter Bildung von salpetriger Säure gespalten wird und diese die primäre Base in deren Diazoderivat verwandelt. Bei dem Witt'schen Versuch wird das so entstandene Diazotoluol mit Toluidin Diazoamidotoluol liefern, bei der von Henriques untersuchten Reaction entstehen zunächst Diazobenzol und Aethylnaphtylamin, welche zusammen natürlich den von Henriques erhaltenen Azokörper liefern müssen.

Daraus folgt, dass diese Experimente das Verhalten des Nitrosamins gegen primäre Basen nicht aufklären und für den gesuchten Analogieschluss auf die Constitution des Diazobenzols werthlos sind. Wir haben daher die Versuche zum Theil wiederholt, es gelang aber nicht, z. B. Diphenylnitrosamin und Toluidin zu einer Diazoamidoverbindung im Sinne der oben aus dem Richter'schen Handbuch reproducirten Gleichung zu condensiren.

Als wir u. a. Diphenylnitrosamin und *p*-Toluidin in Ligoïn unter Erwärmen lösten und bei Sommertemperatur eine Woche stehen liessen, schied sich Diazoamidotoluol in centimeterlangen gelben Nadeln ab. Zweifellos hatte dabei das Nitrosamin unter Abspaltung der Nitroso-Gruppe einfach diazotirend auf das Toluidin gewirkt, ohne weiter an der Reaction theilzunehmen. Daraus folgt, dass die Inter-

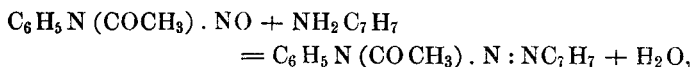
¹⁾ Diese Berichte 10, 1309.

²⁾ Diese Berichte 17, 2668.

pretation der Versuche von Witt und Henriques nicht stichhaltig ist, sondern das Nitrosamin dabei nur diazotirend auf die primäre Base gewirkt hat, um so mehr, als die angeführten Reactionen bei höherer Temperatur und zum Theil in Gegenwart einer Säure ausgeführt wurden. Verschieden von den ächten Nitrosaminen verhalten sich Nitrosanilide.

Nitrosoanilide und primäre Basen.

Nitrosoanilide, d. h. Nitrosamine, welche ein Säureradical enthalten, reagiren leicht mit Amidokörpern¹⁾ und zeigen dabei ein dem Diazobenzol ähnliches Verhalten. Unter Einhaltung bestimmter Bedingungen erhält man Diazoamidoverbindungen, welche nur durch einen directen Condensationsprozess entstanden sein können. Indessen erhielten wir z. B. aus Nitrosoacetanilid und Toluidin nicht das erwartete Acetyl-Diazoamidobenzoltoluol:



sondern unter Abspaltung von Essigsäure Diazoamidobenzoltoluol. Der Vorgang entspricht der Bildung von Diazoamidobenzoltoluol aus Toluidin und Diazobenzol, wenn man dem letzteren die Nitrosaminformel ertheilt. Eine andere Deutung der Reaction, nämlich dass das Nitrosoanilid zunächst hydrolytisch in Essigsäure und Diazobenzol zerfällt und letzteres erst die Bildung der Diazoamidoverbindung veranlasst, ist deshalb unwahrscheinlich, weil in den Nitrosoaniliden die Acetylgruppe viel fester als die Nitrosogruppe gebunden ist.

Acetylphenylnitrosamin und p-Toluidin.

Lässt man Acetylphenylnitrosamin auf eine primäre Base, z. B. Anilin einwirken, so kann die Reaction

1. entweder in der eben angeführten Weise oder
2. bei der Lockerheit der Nitrosogruppe vielleicht auch so verlaufen, dass das Nitrosoanilid zunächst in Acetanilid und salpetrige Säure gespalten wird und aus letzterer und Anilin Diazoamidobenzol entsteht.

Zwischen diesen beiden Möglichkeiten muss sich entscheiden lassen, wenn man Toluidin nach obiger Gleichung statt Anilin auf Nitrosoacetanilid einwirken lässt. Im 1. Falle wird eine gemischte Diazoamidoverbindung, nämlich Diazoamidobenzoltoluol, im 2. Fall dagegen Diazoamidotoluol entstehen müssen.

¹⁾ Nitrosoanilide werden auch von Ammoniak sehr leicht angegriffen 1 g Nitrosoacetanilid mit conc. Ammoniak übergossen explodirte in der Kältemischung unter Zertrümmerung der in der Nähe befindlichen Glasgefäße.

Der Versuch ergab, dass eine directe Condensation von Nitrosoacetanilid und Toluidin sich nur nachweisen lässt, wenn äquimoleculare Mengen dieser Körper auf einander einwirken. In diesem Fall erhält man Diazoamidobenzoltoluol, während bei überschüssiger Base Diazoamidotoluol entsteht, welches sich nach Goldschmidt und Burdach¹⁾ bildet, wenn, wie hier, Toluidin in Gegenwart von etwas Säure auf eine beliebige Diazoamidoverbindung einwirkt.

In eine Lösung von 2 g *p*-Toluidin in 10 g Holzgeist wurden 3 g Nitrosoacetanilid in kleinen Portionen eingetragen, welche allmählich in Lösung gingen. Nach zweistündigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur wurde mit etwas Wasser versetzt und nach weiteren zwei Stunden abgesaugt. Das Filtrat enthielt freie Essigsäure. Das getrocknete Reactionsproduct gab an Benzol oder kochendes Ligroin nur Diazoamidobenzoltoluol ab, goldgelbe Nadeln, Schmp. 85°. Ungelöst blieb secundär gebildetes *p*-Acettoluid, Schmp. 147—148°. Die Reaction war demnach nach der Gleichung:

$$\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{COCH}_3) \cdot \text{NO} + \text{NH}_2\text{C}_7\text{H}_7 = \text{C}_6\text{H}_5\text{NH} \cdot \text{N} : \text{NC}_7\text{H}_7 + \text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$$
verlaufen.

Acetyl-*p*-tolylnitrosamin und Anilin.

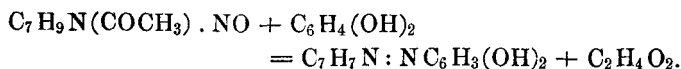
Ebenso verläuft die Umkehrung der vorstehenden Reaction. Äquimoleculare Mengen der in der Ueberschrift genannten Körper in alkoholischer Lösung zusammengebracht liefern Diazoamidobenzoltoluol und Essigsäure, welche zum Theil als Acetanilid, Schmp. 114°, auftritt.

Einen neuen Einblick in die Constitution der Diazoamidoverbindungen gestatten unsere Versuche nicht.

Nitrosoanilide und Phenole.

Die Analogie der Nitrosoanilide mit Diazobenzol erstreckt sich auch auf das Verhalten gegen Phenole, indem in beiden Fällen Oxyazoverbindungen entstehen. Der Versuch wurde mit

Acetyl-*p*-tolylnitrosamin und Resorcin ausgeführt, welche *p*-Toluolazoresorcin und Essigsäure liefern nach der Gleichung:



Dass vor der Bildung des Azokörpers die Acetylverbindung zu Diazotoluol verseift wird, ist aus denselben Gründen wie oben unwahrscheinlich. Die vorhergehende Abspaltung der Nitrosogruppe und intermediäre Bildung von Nitrosoresorcin ist ausgeschlossen, weil der

¹⁾ Diese Berichte 25, 1349.

Azokörper aus Nitrosoresorcin und Acettoluid oder Toluidin nicht entsteht. Die Reaction — deren Mechanismus hier nicht weiter discutirt werden soll — ist im Wesentlichen das Analogon der Bildung von Oxyazokörpern aus Phenolen und Diazoverbindungen.

Nitrosoacettoluid wurde in eine Auflösung der äquimolecularen Menge Resorcin, welche in Natronlauge oder Natriumcarbonat gelöst war, eingetragen. Es entstand eine dunkelrothe Lösung, aus welcher nach einer Stunde durch Ansäuern *p*-Toluolazoresorcin¹⁾ in rothen Nadeln vom Schmp. 183—184°, ausfiel. Das zur Identification dargestellte Diacetat bildet gelbe Nadeln, Schmp. 98°.

In alkoholischer Lösung verläuft die Reaction in demselben Sinne, als Nebenproduct tritt dabei Toluolazoresorcinazotoluol auf.

Die vorstehenden Mittheilungen liefern für die Annahme, dass die aromatischen Diazoverbindungen in alkalischer Lösung als Nitrosamine fungiren können, eine weitere Stütze.

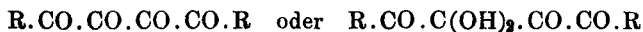
116. H. G. Söderbaum: Ueber einige aromatische Tetraketone. II.

(Eingegangen am 3. März.)

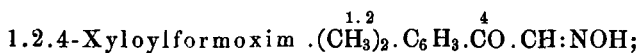
Vor einiger Zeit berichtete ich in Gemeinschaft mit P. W. Abenius²⁾ über die Einwirkung von Salpetersäure auf einige acylsubstituirte Formoïne, d. Körper von der allgemeinen Formel:



Es hatte sich damals herausgestellt, dass bei dieser Reaction Tetraketone bezw. deren Hydrate:



entstehen. Aehnlichen Verhältnissen begegnete ich, als ich bei dem weiteren Studium dieses Themas zunächst die bisher unbekannten 1.2.4- und 1.4.2-Xyloylformoïne in den Kreis dieser Betrachtung zog.



20 g 1.2.4-Xylylmethylketon³⁾ vom Siedepunkt 241—244° wurden mit 15.8 g Amylnitrit, 3.1 g Natrium und 62 g Alkohol zur Reaction gebracht. Das nach etwa 24stündigem Stehen in reichlicher Menge ausgeschiedene, in gelben Nadeln krystallisirende Natriumsalz wurde in üblicher Weise mit Aether ausgewaschen und in Eiswasser gelöst.

¹⁾ Wallach u. B. Fischer, Diese Berichte 15, 2821.

²⁾ Letzte diesbezügliche Mittheilung diese Berichte 25, 3468.

³⁾ Vergl. Ad. Claus, diese Berichte 19, 232.