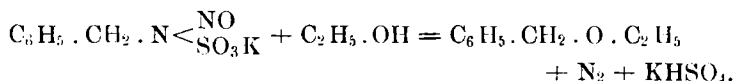


13. C. Paal und H. Apitzsch: Zur Kenntniss der Nitrosacylamine.

[Mittheilung aus dem pharmaceut.-chem. Institut der Universität Erlangen.]
(Eingegangen am 4. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. C. Harries.)

Vor einiger Zeit hat der Eine von uns in Gemeinschaft mit L. Lowitsch¹⁾ und S. Deybeck²⁾ über das Verhalten der aus den freien organischen Sulfaminsäuren und Kalium- bzw. Natrium-Nitrit entstehenden sulfnitrosaminsauren Alkalisalze, $R \cdot N < \begin{smallmatrix} NO \\ SO_3Me \end{smallmatrix}$, berichtet. Es wurde gefunden, dass diese Salze sich verschiedenen Reagentien gegenüber wie Diazoverbindungen verhalten. So konnte z. B. aus *p*-tolylsulfnitrosaminsaurem Kalium durch Einwirkung von Wasser *p*-Kresol, von Aethylalkohol und β -Naphtol *p*-Kresyl-äthyl- bzw. - β -naphtyl-äther, von concentrirter Jodwasserstoffsäure *p*-Jodtoluol erhalten werden. Analog verhielten sich die benzylsulfnitrosaminsauren Salze, die bei Einwirkung von Alkohol recht glatt in Benzyläthyläther übergangen:



Ebenso wurde durch Behandlung mit Amylamin das Benzylamylamin (l. c.) dargestellt.

Auf diesem Wege konnte man also aus primären Aminen über die sulfnitrosaminsauren Salze unter Ersatz des Aminrestes durch .OR. oder .NR. zu den entsprechenden Aethern, oder zu secundären Aminen gelangen.

Es lag nahe, die Versuche auch auf die Nitrosacylamine zu übertragen, die, wie am Schlusse der Mittheilung von L. Lowitsch und dem Einen von uns in einer vorläufigen Notiz (l. c.) angegeben, in der That analoges Verhalten zeigen. In Folge äusserer Umstände sind diese Versuche noch nicht zum Abschlusse gekommen.

Nachdem aber kürzlich H. v. Pechmann³⁾ die Reaction zwischen Nitrosobenzoylbenzylamin, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N < \begin{smallmatrix} NO \\ CO \end{smallmatrix} \cdot C_6H_5$, und Aethylalkohol näher studirt hat, möchten wir nicht zögern, über einige, schon vor längerer Zeit ausgeführte Versuche zu berichten, die sich mit dem Verhalten des Benzylnitrosacetamids gegen primäre Alkohole und Basen beschäftigen. Zweck dieser Versuche war lediglich festzustellen, ob auch das Benzylnitrosacetamid wie die ähnlich con-

¹⁾ Diese Berichte 30, 869.

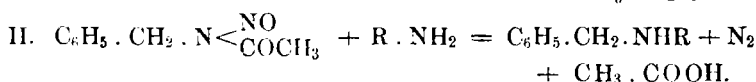
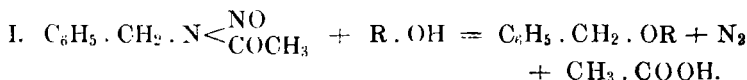
²⁾ Diese Berichte 30, 880.

³⁾ Diese Berichte 31, 2640.

stituirten benzylsulfnitrosaminsauren Salze in Benzyläther und secundäre Benzylaminbasen überführbar sei.

Zur Einwirkung gelangten Aethyl- und *n*-Propyl-Alkohol, sowie Allylamin.

Während aber diese Agentien auf benzylsulfnitrosaminsaures Alkali verhältnissmässig glatt einwirken, nehmen die Reactionen beim Benzylnitrosacetamid einen recht complicirten Verlauf. Dem entsprechend sind auch die Ausbeuten an Aether. bezw. secundärer Base. nur gering. Die zwischen Alkoholen und Nitrosacylaminen stattfindenden Reactionen sind durch die vorstehend erwähnte Untersuchung v. Pechmann's aufgeklärt worden. Wir haben die Nebenprocesse beim Benzylnitrosacetamid nicht weiter verfolgt, da wir nur den Nachweis führen wollten, dass primäre Alkohole und Basen auf Benzylnitrosacetamid wenigstens theilweise nach folgenden Gleichungen reagiren:



Benzylnitrosacetamid, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N} \begin{smallmatrix} \text{NO} \\ < \\ \text{COCH}_3 \end{smallmatrix}$.

Durch Umkrystallisiren gereinigtes Benzylacetamid wurde in wenig Eisessig gelöst und unter Kühlung gasförmige, salpetrige Säure eingeleitet. Die grüne Lösung giesst man hierauf in das mehrfache Volum Wasser, nimmt die ölig ausfallende Nitrosoverbindung in Aether auf, wäscht mit Natriumbicarbonat-Lösung und trocknet mit Chlorcalcium. Nach dem Verdunsten des Aethers hinterbleibt das Benzylnitrosacetamid als dickflüssiges, gelbes Oel, das sich im Exsiccator unter Lichtabschluss ziemlich lange unzersetzt hält. Zum Krystallisiren konnte die Verbindung nicht gebracht werden. Die Ausbeute ist fast quantitativ.

$\text{C}_9\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2$. Ber. C 60.67, H 5.62, N 14.73.
Gef. » 60.69, 60.65, » 5.79, 6.27, » 15.44.

Einwirkung von Aethylalkohol auf die Nitrosoverbindung.

Siedender, absoluter Alkohol wirkt auf Benzylnitrosacetamid nur langsam ein. Rascher geht die Umsetzung bei Gegenwart von Kaliumcarbonat vor sich. Die Reaction vollzieht sich unter starker Gasentwicklung. Nach beendigter Zersetzung wird Wasser zugegeben. Die sich ölig ausscheidenden Reactionsproducte werden mit festem Kaliumcarbonat getrocknet und dann destillirt. Die bei 180 — 195° übergehende Flüssigkeit wurde gesondert aufgefangen. Diese Fraction

besteht der Hauptsache nach aus Benzyläthyläther, enthält aber noch einen Ester der Benzoësäure beigemengt, wie sich bei der Behandlung mit Aetzkali zeigte. Nach der Verseifung wurde der Benzyläthyläther als farblose, angenehm riechende, bei 185° siedende Flüssigkeit gewonnen.

$C_9H_{12}O$. Ber. C 79.41, H 8.82.
Gef. » 79.63, 79.80, » 8.59, 9.21.

Das Auftreten eines Benzoësäureesters als Nebenproduct weist darauf hin, dass bei der Zersetzung der Nitrosoverbindung auch partielle Oxydation stattfindet.

Einwirkung von *n*-Propylalkohol.

Die Zersetzung des Benzylnitrosacetamids in *n*-propylalkoholischer Lösung geschah, wie vorstehend angegeben, unter Zusatz von kohlen-saurem Kalium. Aus den öligen Reactionsproducten wurde der Benzyl-*n*-propyläther durch Destillation abgeschieden und durch Behandlung mit Aetzkali gereinigt. In der alkalischen Lösung konnte wieder Benzoësäure nachgewiesen werden. Der Benzyl-*n*-propyläther stellt eine angenehm riechende, farblose, ziemlich flüchtige, in Wasser unlösliche Flüssigkeit vom Sdp. 196° dar.

$C_{10}H_{14}O$. Ber. C 80.00, H 9.33.
Gef. » 79.12, » 9.01.

Einwirkung von Allylamin.

Die Base wirkt auf Benzylnitrosacetamid mit grosser Heftigkeit unter starker Erwärmung ein. Es wurde daher das Nitrosamin (1 Mol.) in das mit dem mehrfachen Volum Aether verdünnte Allylamin (2½ Mol.) portionsweise eingetragen. Die Zersetzung geht unter Gasentwicklung vor sich und wird gegen Ende der Reaction durch gelindes Erwärmen unterstützt. Nach dem Verdunsten des Aethers hinterbleibt ein dickes Oel von complicirter Zusammensetzung, das nach Zusatz von Alkali im Wasserdampfstrom destillirt wird. Das Destillat, aus basischen und indifferenten Verbindungen bestehend, wurde durch Behandlung mit Säure von letzteren getrennt. Das aus der sauren Lösung durch Alkali abgeschiedene Basengemenge lieferte nach wiederholter Destillation eine bei 205—208° siedende, farblose Flüssigkeit von basischem Geruch, die mit salpetriger Säure ein gelbes, öliges, nicht mehr basisches Nitrosamin giebt. Wie die Analyse zeigt, ist das so erhaltene Benzylallylamin noch nicht rein.

Mit Rücksicht auf die geringe Ausbeute wurde vorläufig auf eine weitere völlige Reinigung der Base verzichtet.

$C_{10}H_{13}N$. Ber. C 81.63, H 8.84, N 9.52.
Gef. » 80.22, » 8.73, » 8.56.