

vorhanden sein muss; denn nur wenn an dem γ -Kohlenstoffatom noch ein Wasserstoffatom vorhanden ist, kann durch glatte Aufnahme von einem Sauerstoffatom eine solche Ketonsäure gebildet werden. Dadurch aber ist die Constitution der merkwürdigen polymeren Säure noch nicht völlig aufgeklärt, weil auch, wenn dieser Bedingung genügt wird, die Vereinigung der beiden einfachen Moleküle noch auf mehrfache Weise erfolgt sein kann. Weitere Versuche werden darüber wahrscheinlich klaren Aufschluss geben.

Einstweilen möchte ich nur darauf aufmerksam machen, dass der chemische Process bei dieser Polymerisirung ein ganz anderer ist, als bei der Umwandlung der Atropasäure in Isatropasäure und ebenfalls ein ganz anderer, als bei den sehr interessanten Polymerisirungen ungesättigter Säuren, welche von Pechmann in dem mir soeben zugegangenen Heft dieser Berichte (33, 3323) beschreibt.

587. H. Apitzsch: Ueber die Einwirkung von Nitrosacylaminen auf primäre Basen.

[Mittheilung aus dem Pharmaceut.-chem. Institut der Universität Erlangen.]
(Eingeg. am 3. December; mitgeth. in d. Sitzung von Hrn. R. Wolfenstein.)

In ihren Mittheilungen über das Verhalten der sulfnitrosaminsauren Alkalisalze gegen Alkohole und primäre Amine hatten bereits C. Paal und Lowitsch¹⁾, sowie C. Paal und Deybeck²⁾ auf das analoge Verhalten der Nitrosacylamine gegen Alkohol, resp. gegen primäre Basen, nämlich die Bildung entsprechender Aether, resp. secundärer Basen, hingewiesen. Die Reaction wurde später von C. Paal und mir genauer studirt³⁾. Während die Isolirung der Aether verhältnissmässig leicht ist, wie auch H. v. Pechmann⁴⁾ bei der Reaction zwischen Nitrosobenzoylbenzylamin und Aethylalkohol gezeigt hat, bot die Reindarstellung der gebildeten secundären Amine in Folge schwer zu entfernender Nebenproducte erhebliche Schwierigkeiten. So war es uns (l. c.) trotz zahlreicher Versuche nicht gelungen, aus dem Reactionsproduct zwischen Benzylnitrosacetamid und Allylamin das erwartete Benzylallylamin analysenrein zu erhalten. Der erhaltene Körper erwies sich zwar nach seinem Verhalten gegen salpetrige Säure als secundäre Base, doch gestattete die geringe Ausbeute keine genügende Reinigung.

Auch spätere Versuche, mit Hilfe von Benzoylchlorid die secundäre Base einwandfrei zu identificiren, misslangen.

¹⁾ Diese Berichte 30, 869.

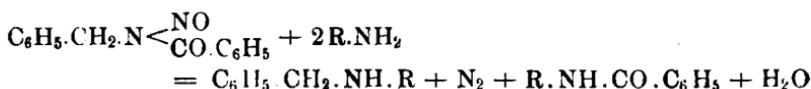
²⁾ Diese Berichte 30, 880.

³⁾ Diese Berichte 32, 78.

⁴⁾ Diese Berichte 31, 2640.

Besseren Erfolg hatte ich, als ich an Stelle des nicht krystallisirenden Benzylnitrosacetamids das von H. v. Pechmann (l. c.) zuerst dargestellte Nitrosobenzoylbenzylamin, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N \begin{smallmatrix} NO \\ \diagdown \\ CO \cdot C_6H_5 \end{smallmatrix}$, das sich leicht in genügender Reinheit erhalten lässt, auf primäre Basen, und zwar aromatische, wie Anilin und *p*-Toluidin, einwirken liess. War zwar auch hierbei die Ausbeute an secundären Basen sehr gering, so liessen sich dieselben doch einwandfrei in Gestalt ihrer Nitrosamine, resp. nach der Methode von Hinsberg mit Benzolsulfochlorid als Benzolsulfonamide identificiren.

Die Reaction dürfte in der Hauptsache nach der Gleichung



verlaufen. Jedenfalls wurden ausser den secundären Basen, Benzylanilin resp. Benzyltoluidin, grosse Mengen Benzanilid bezw. Benzoyltoluidin neben Benzoësäure erhalten. Ausserdem traten stets mehr oder weniger grosse Mengen indifferenten, öligeren Substanzen auf, die wohl Gemische höherer Kohlenwasserstoffe darstellten, einer genaueren Untersuchung aber in Folge der Unmöglichkeit, sie zum Krystallisiren zu bringen oder sie durch wiederholt fractionirte Destillation im Vacuum von einander zu trennen, widerstanden.

Man konnte erwarten, dass das Nitrosobenzoylbenzylamin in derselben Weise auch mit Phenylhydrazin unter Bildung von Benzylphenylhydrazin reagiren würde. Das Reactionsproduct erwies sich als *sym*-Benzoylphenylhydrazin, Anilin, Ammoniak, Benzoësäure und freier Stickstoff, indessen liess sich *sym*- oder *asym*-Benzylphenylhydrazin nicht nachweisen. Vielleicht darf man die Bildung von Ammoniak und Anilin auf intermediär gebildetes, an sich leicht zersetzliches Benzylphenylhydrazin zurückführen, welches unter dem reducirenden Einfluss des überschüssigen Phenylhydrazins in dieser Weise Spaltung erleidet. Im Uebrigen ist nach Michaelis und Philips¹⁾ das *asym*-Benzylphenylhydrazin nicht unzersetzt flüchtig und spaltet beim Erhitzen leicht Ammoniak ab. Bei der Zersetzung dürfte dann der Benzylrest Gelegenheit zur Bildung indifferenten Körper, die sich reichlich nachweisen, aber, wie bei der Einwirkung der Nitroverbindung auf Anilin resp. Toluidin, nicht weiter charakterisiren liessen, geben.

Allylamin und auch Amylamin reagiren mit Nitrosobenzoylbenzylamin bereits in der Kälte in ätherischer Lösung lebhaft. Bei der Einwirkung von Anilin, Toluidin und Phenylhydrazin bedarf es höherer Temperatur.

¹⁾ Ann. d. Chem. 252, 288.

Da die genannten Basen auch in siedendem Aether nicht mit dem Nitrosacylamin reagiren, Alkohole wegen Aetherbildung als Lösungs- oder Verdünnungs-Mittel ausgeschlossen waren, wurde von einem Lösungsmittel überhaupt Abstand genommen.

Nitrosobenzoylbenzylamin und Anilin.

Das Nitrosobenzoylbenzylamin (1 Mol.) wurde direct in schwach erwärmtes Anilin (2 Mol.) in kleinen Portionen eingetragen, wobei leicht Lösung eintritt. Darauf wurde sehr vorsichtig auf dem Wasserbade bis zum Beginn der Gasentwicklung erwärmt und dann durch eventuelles Abkühlen oder Erwärmen der Verlauf der Reaction geregelt. Unvorsichtiges Erwärmen kann die Heftigkeit der Reaction bis zu explosionsartigen Erscheinungen steigern. Zum Schluss wurde bis zum Aufhören der Stickstoff-Entwicklung auf dem Wasserbade erwärmt. Beim Erkalten erstarrte die Reactionsmasse zu einem von einem gelblich bis röthlich gefärbten Oele durchsetzten Krystallbrei. Die Krystalle, durch Behandeln mit kaltem Aether von dem Oel befreit und aus verdünntem Alkohol mehrmals unkrystallisirt, schmolzen bei 161—162° und erwiesen sich als reines Benzanilid.

$C_{13}H_{11}NO$. Ber. C 79.19, H 5.58, N 7.11.
Gef. » 79.08, 79.09, » 5.94, 5.71, » 7.21.

Die öligen Bestandtheile des Reactionsproductes wurden, nach dem Abdestilliren des Aethers, mittels verdünnter Salzsäure und Alkali in basische, saure und indifferente geschieden.

Dabei wurden, neben wenig Benzoësäure und Benzanilid, grössere Mengen indifferenter Körper erhalten, die aber, wie schon gesagt, in Folge des Umstandes, dass sie weder zur Krystallisation gebracht werden konnten, noch durch fractionirte Destillation im Vacuum sich trennen liessen, einer genaueren Untersuchung sehr erhebliche Schwierigkeiten bereiteten und daher nicht näher untersucht wurden.

Da die Ausbeute an basischen Producten, welche neben dem erwarteten Benzylanilin noch primäre und event. tertiäre Basen enthalten konnten, sehr gering war, erschien eine vollständige Reinigung durch fractionirte Destillation unzweckmässig. Es wurden daher die das Benzylanilin enthaltenden Fractionen von ca. 280—310° (der Siedepunkt der reinen Base liegt nach O. Fischer¹⁾ bei 298—300°) in saurer Lösung mit Natriumnitrit in das entsprechende Nitrosamin verwandelt und dieses mit dem von Antrick²⁾ beschriebenen Benzylphenylnitrosamin vom Schmp. 58° identificirt.

$C_{13}H_{12}N_2O$. Ber. C 73.59, H 5.66.
Gef. » 73.86, 73.77, » 5.96, 5.90.

Somit war die Bildung von secundärem Benzylanilin bewiesen.

¹⁾ Ann. d. Chem. 241, 330.

²⁾ Ann. d. Chem. 227, 360.

Nitrosobenzoylbenzylamin und *p*-Toluidin.

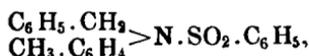
Ganz analog wurde bei der Einwirkung der Nitroverbindung auf *p*-Toluidin verfahren.

Das *p*-Toluidin wurde nur wenige Grad über seinen Schmelzpunkt erwärmt und reagierte dann unter Stickstoff-Entwicklung sehr lebhaft mit dem in kleinen Portionen eingetragenen Nitrosobenzoylbenzylamin. Das erkaltete Reactionsproduct hinterliess nach dem Behandeln mit kaltem Aether eine grössere Menge eines krystallisirten Körpers, der nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol den Schmp. 156—158° zeigte und sich als *p*-Benztoluid erwies.

$C_{14}H_{13}NO$. Ber. C 79.62, H 6.16, N 6.63.
Gef. » 79.61, 79.53, » 6.35, 6.47, » 6.73.

Nach Hübner¹⁾ soll der Schmelzpunkt des *p*-Benztoluids bei 155° liegen, auch soll der Körper beim Kochen mit Alkalicarbonatlösung ziemlich leicht in *p*-Toluidin und Alkalibenzoat gespalten werden. Nach meinen Beobachtungen wird dagegen Benztoluid erst beim Erhitzen mit Alkali oder Säure im Rohr gespalten, beim Kochen unter gewöhnlichem Druck aber überhaupt nicht angegriffen.

Die das Benzyl-*p*-toluidin enthaltenden basischen Oele wurden nach Beseitigung aller nicht basischen Bestandtheile mittels verdünnter Salzsäure und Alkali zur Trennung von primärer und event. vorhandener tertiärer Base nach dem bekannten Verfahren von Hinsberg mit Benzolsulfochlorid behandelt, wodurch das secundäre Benzyltoluidin in alkaliunlösliches Benzyltolylbenzolsulfonamid,



übergeführt wird. Das Sulfonamid ist in den bekannten, organischen Lösungsmitteln leicht löslich. Aus Benzol-Petroläther oder verdünntem Alkohol krystallisirt es in prächtigen, langen, farblosen Nadeln vom Schmp. 123—124°. Beim zweistündigen Erhitzen im Rohr auf 150° wird es von starker Salzsäure gespalten. Hierbei muss die angegebene Temperatur von 150° möglichst innegehalten werden, da bei niedrigerer Temperatur keine Spaltung, bei höherer Temperatur Verharzung stattfindet.

$C_{20}H_{19}NSO_2$. Ber. C 71.22, H 5.63, N 4.15, S 9.49.
Gef. » 70.94, » 5.43, » 4.27, » 9.22.

Zur Controlle wurde Benzyl-*p*-toluidin direct aus Benzylchlorid (1 Mol.) und *p*-Toluidin (2 Mol.) dargestellt. Beim Erwärmen des Gemisches geht das *p*-Toluidin unter Rothfärbung in Lösung, bis plötzlich die ganze Masse unter starker Wärmeentwicklung zu einem Krystallbrei erstarrt. Beim Behandeln der Masse mit Wasser und

¹⁾ Ann. d. Chem. 208, 310.

Aether geht das gebildete Benzyltoluidin in diesen und wird mit alkoholischer Salzsäure in das Chlorhydrat übergeführt, welches, aus Alkohol-Aether umkrystallisirt, rein ist. Das Salz dissociirt ungemeyn leicht in wässriger Lösung, sodass man es zur Darstellung des von Kohler¹⁾ beschriebenen Nitrosamins mittels Natriumnitrit in zweckmässig nicht zu verdünnter Schwefelsäure löst.

Das aus verdünntem Alkohol in prächtigen, gelben Blättchen krystallisirende Nitrosamin schmolz bei 50–53°.

Ein zur Controlle dargestelltes Nitrosamin aus genau nach den Angaben Kohler's dargestellter secundärer Base (Reduction von Benzylidentoluidin mit Natriumamalgam) zeigte denselben unscharfen Schmelzpunkt. Kohler giebt l. c. 53° an.

Der Siedepunkt der aus *p*-Toluidin und Benzylchlorid dargestellten Base lag nach mehrmaligem Fractioniren bei 317–320° (uncorr.) Mittels Benzolsulfochlorid wurde sie in das schon beschriebene Sulfonamid vom Schmp. 123–124° übergeführt, und so die Identität der aus Benzoylphenylnitrosamin und *p*-Toluidin entstandenen secundären Base festgestellt.

Nitrosobenzoylbenzylamin und Phenylhydrazin.

Das Verfahren war das gleiche, wie bei den beiden anderen Basen, Anilin und *p*-Toluidin.

Die in Aether schwer lösliche Benzoylverbindung erwies sich als identisch mit dem von E. Fischer²⁾ zuerst beschriebenen *sym*-Benzoylphenylhydrazin.

$C_{13}H_{12}ON_2$. Ber. C 73.58, H 5.66, N 13.21.
Gef. » 73.63, 73.43, » 5.90, 5.79, » 13.17.

Wie erwähnt, gelang die Isolirung des erwarteten Benzylphenylhydrazins nicht. Beim Fractioniren der noch überschüssiges Phenylhydrazin enthaltenden basischen Producte fand unter Ammoniakentwicklung Zersetzung statt, und es gelang nur, Anilin, allerdings in nicht unbeträchtlicher Menge, zu isoliren.

¹⁾ Ann. d. Chem. 241, 358.

²⁾ Ann. d. Chem. 190, 125.