

275. Hartwig Franzen und F. Zimmermann:
Über die Einwirkung von Nitriten und von Nitrosylchlorid
auf Aldazine.

[Mitteilung aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg.]

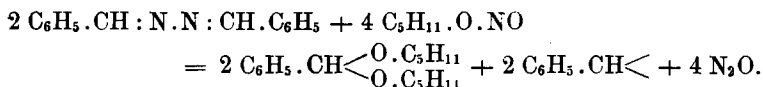
(Eingegangen am 18. April 1907.)

Aldazine verhalten sich im allgemeinen außerordentlich resistent gegen die Einwirkung oxydierender Mittel. Man kann z. B. Benzaldazin längere Zeit mit Amylnitrit kochen, ohne daß eine sichtbare Einwirkung zu bemerken ist.

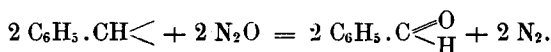
Setzt man aber zu einer Lösung von Benzaldazin und Amylnitrit in absolutem Äther 1—2 Tropfen Acetylchlorid, so findet sofort eine Reaktion statt, indem sich reichliche Mengen Gas entwickeln, die sich als ein Gemisch von gleichen Volumina Stickstoff und Stickoxydul erweisen, während das ganze Benzaldazin verschwindet und Benzaldehyd und Benzylidendiisoamyläther (Benzaldehyd-diisoamylacetal) gebildet werden.

Die Reaktion läßt sich in folgender Weise interpretieren:

2 Mol. Benzaldazin und 4 Mol. Isoamylnitrit liefern 2 Mol. Acetal, in diesem Falle Benzylidendiisoamyläther, 2 Mol. eines Restes $C_6H_5.CH<$ und 4 Mol. Stickoxydul:



Die beiden Reste $C_6H_5.CH<$ vereinigen sich jedoch nicht, wie erwartet wurde, zu Stilben, sondern das Stickoxydul oxydiert dieselben sofort zu Benzaldehyd, während es selbst zu Stickstoff reduziert wird:



Das bei der Reaktion entwickelte Gas muß also, wie aus den Gleichungen ersichtlich ist, aus gleichen Volumina Stickstoff und Stickoxydul bestehen, was auch durch den Versuch bestätigt worden ist.

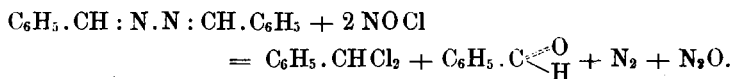
In der gleichen Weise wie Amylnitrit wirkt Äthylnitrit auf Benzaldazin ein, und man erhält den entsprechenden Äthyläther und Benzaldehyd. Auch auf substituierte Aldazine läßt sich die Reaktion anwenden. So wurden durch Einwirkung von Amylnitrit, nach Zusatz einiger Tropfen Acetylchlorid, aus Isopropylbenzaldazin Isopropylbenzylidendiisoamyläther und Cuminaldehyd gebildet.

Bei Versuchen, aus Salicylaldazin den analogen Äther darzustellen, zeigte es sich, daß hier ebenfalls eine Gasentwicklung, wenn auch nur eine schwache, einsetzte. Nach dem Erkalten jedoch schied

sich das Salicyldazin zum größten Teile unverändert wieder aus. Ebenso fiel ein Versuch mit *o*-Methoxy-benzaldazin negativ aus, indem auch hier die größte Menge des angewandten Aldazins wiedergewonnen wurde.

Läßt man Nitrosylchlorid, welches durch Mischen von Amylnitrit und Acetylchlorid in absolut ätherischer Lösung gewonnen wurde, auf Benzaldazin einwirken, so reagieren beide Körper gleichfalls unter lebhafter Gasentwicklung, doch scheidet sich fast die Hälfte des angewandten Benzaldazins als salzsaures Salz ab. Verfährt man jedoch in der Weise, daß man das Benzaldazin in groben Stücken in die ätherische Lösung des Nitrosylchlorids einträgt, so löst sich das gesamte Benzaldazin unter beträchtlicher Wärme- und Gasentwicklung vollständig — ohne die geringste Abscheidung von salzsaurem Salze — auf.

Die Reaktion verläuft in der Weise, daß aus 1 Mol. Benzaldazin und 2 Mol. Nitrosylchlorid 1 Mol. Benzalchlorid, 1 Mol. Benzaldehyd, 1 Mol. Stickstoff und 1 Mol. Stickoxydul entsteht.



Ausgehend von diesem Reaktionsverlauf, kann man die bei der Einwirkung von Amylnitrit auf Benzaldehyd bei Zusatz von wenig Acetylchlorid auftretende Reaktion auch in folgender Weise erklären:

Aus dem Acetylchlorid und dem Isoamylnitrit, welches immer freien Amylalkohol enthält, entsteht zunächst Nitrosylchlorid, welches im Sinne der obigen Gleichung auf Benzaldazin einwirkt. Das Benzalchlorid wirkt dann auf Isoamylalkohol unter Bildung von Benzylidenisoamyläther und Salzsäure ein. Die Salzsäure setzt sich dann mit Isoamylnitrit wieder in Nitrosylchlorid und Isoamylalkohol um, und das Spiel beginnt von neuem. Mit dieser Annahme wäre allerdings die Rolle, welche das Acetylchlorid bei der Reaktion spielt, aufgeklärt; wir haben versucht, ob Isoamylalkohol auf Benzalchlorid bei mittlerer Temperatur unter Bildung von Benzylidenisoamyläther und Salzsäure einwirkt; das ist nicht der Fall. Es scheint uns, daß die erste Interpretation des Vorganges, obgleich sie das Acetylchlorid nicht berücksichtigt, doch den Vorzug verdient.

Einwirkung von Amylnitrit auf Benzaldazin bei Gegenwart von Acetylchlorid.

Zu einer Mischung von 50 g Benzaldazin, 60 g Isoamylnitrit und 250 ccm Benzol, die sich in einem mit Rückflußkühler versehenen Rundkolben von 1 l Inhalt befand, wurden 1—2 ccm Acetylchlorid

langsam hinzugetrofft. Es trat sofort heftige Gasentwicklung unter beträchtlicher Wärmeentbindung ein. Zur Beendigung der Reaktion wurde noch 20 Minuten auf dem Wasserbade zum Sieden erhitzt, dann das Benzol abdestilliert und der Rückstand im Vakuum fraktioniert. Der Benzaldehyd wurde mit Hydrazinsulfat als Benzaldazin vom Schmp. 93° identifiziert. Der bei 161° (14 mm) siedende Benzyliden-diisoamyläther wurde einer Kohlenwasserstoffbestimmung unterworfen.

0.1627 g Subst.: 0.4591 g CO_2 , 0.1549 g H_2O .

$\text{C}_{17}\text{H}_{26}\text{O}_2$. Ber. C 77.19, H 10.58.

Gef. » 76.96, » 10.59.

Analyse des bei der Reaktion entweichenden Gases.

Das Gas wurde über 75-proz. Kalilauge aufgefangen, 100 ccm in einer Hempelschen Bürette zur Abmessung gebracht und mit Alkohol behandelt. Es wurden 44 ccm absorbiert. Das Gas bestand also annähernd aus gleichen Teilen Stickstoff und Stickoxydul.

Einwirkung von Äthylnitrit auf Benzaldazin bei Gegenwart von Acetylchlorid.

Zu einer Mischung von 50 g Benzaldazin, 40 g Äthylnitrit und 50 g Benzol wurden, wie bei der vorhergehenden Reaktion beschrieben, einige Tropfen Acetylchlorid hinzugefügt, worauf sofort eine lebhaft Gasentwicklung begann. Nachdem die Hauptreaktion vorüber war, wurde noch $\frac{1}{2}$ Stunde auf dem Wasserbade zum Sieden erhitzt, dann das Benzol und der Äthylalkohol abdestilliert und der Rückstand im Vakuum fraktioniert. Der Benzaldehyd wurde wie vorher beschrieben identifiziert und der Äther, der bei 145° (13 mm) siedet, einer Kohlenstoff-Wasserstoff-Bestimmung unterworfen.

0.1432 g Subst.: 0.3838 g CO_2 , 0.1160 g H_2O .

$\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_2$. Ber. C 73.33, H 8.88.

Gef. » 73.02, » 9.00.

Verhalten des Benzaldazins gegen Amylnitrit ohne Zusatz von Acetylchlorid.

10 g Benzaldazin, 12 g Amylnitrit und 50 ccm Benzol wurden ca. 8 Stdn. an Rückflußkühler auf dem Wasserbade zum Sieden erhitzt und dann bis zum nächsten Morgen sich selbst überlassen; fast das gesamte Benzaldazin (8.2 g) wurde unverändert zurückerhalten.

Einwirkung von Benzaldazin auf Nitrosylchlorid.

In die rote Mischung von 50 g Amylnitrit und 65 g Acetylchlorid und 200 ccm absolutem Äther wurden 50 g geschmolzenes und wieder erstarrtes Benzaldazin in großen Stücken eingetragen. Die hierbei

eintretende Gasentwicklung verlief so stürmisch, daß nach dem jedesmaligen Eintragen eines Stückes Benzaldazins der Kolben durch kaltes Wasser gekühlt werden mußte. Das gesamte Benzaldazin löste sich auf, ohne die geringste Abscheidung von salzsaurem Salz. Nach dem Abdampfen des Äthers wurde der Rückstand fraktioniert. Zunächst destillierte das aus Isoamylnitrit und Acetylchlorid gebildete Isoamylacetat über. Die nächste Fraktion lieferte hauptsächlich Benzaldehyd, der als Benzaldazin identifiziert wurde. Der Rest bestand aus einer stechend riechenden Flüssigkeit, die bei 205—206° siedete und bei der Verseifung Benzaldehyd lieferte, also Benzalchlorid war.

Einwirkung von Isoamylnitrit auf *p*-Isopropyl-benzaldazin bei Gegenwart von Acetylchlorid.

10 g *p*-Isopropylbenzaldazin, 8 g Amylnitrit und 40 ccm Äther wurden, wie früher beschrieben, mit einigen Tropfen Acetylchlorid versetzt, worauf sofort heftige Gas- und Wärmeentwicklung eintrat. Das Isopropylbenzaldazin löste sich nicht vollkommen auf, sondern es zeigte sich eine starke Trübung von ausgeschiedenem salzsaurem Salz, von dem später abfiltriert wurde. Die Reaktion wurde durch halbstündiges Erwärmen auf dem Wasserbade zu Ende geführt, dann der Äther abgedampft und der Rückstand fraktioniert.

Der *p*-Isopropylbenzyliden-diisoamyläther ist ein helles Öl.

0.2485 g Subst.: 0.7171 g CO₂, 0.2444 g H₂O.

C₂₀H₃₄O₂. Ber. C 78.45, H 11.11.

Gef. » 78.70, » 10.93.

Einwirkung von Isoamylnitrit auf Salicylaldazin bei Gegenwart von Acetylchlorid.

Zu einer Mischung von 10 g Salicylaldazin, 10 g Amylnitrit und 50 ccm Benzol, die sich in einem mit Rückflußkühler versehenen Kolben befand, wurden 3—5 Tropfen Acetylchlorid hinzugegeben. Unter schwacher Wärmeentwicklung bildete sich Gas; dann wurde noch einige Zeit auf dem Wasserbade zum Sieden erhitzt. Beim Erkalten schied sich das gesamte Salicylaldazin unverändert wieder aus.

Einwirkung von Amylnitrit auf *o*-Methoxy-benzaldazin.

o-Methoxybenzaldazin und Amylnitrit wirkten nach Zusatz von 2—3 ccm Acetylchlorid ebenfalls unter schwacher Gasentwicklung auf einander ein. Beim Erkalten schied sich fast das ganze *o*-Methoxybenzaldazin wieder unverändert aus, weshalb von einer Untersuchung Abstand genommen wurde.