

44. Kurt Heyns und Walter von Bebenburg: Reaktionen an der Carbonamid-Gruppe, II. Mitteilung*)

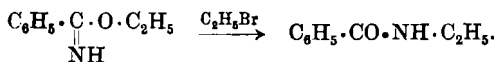
[Aus dem Chemischen Institut der Universität Hamburg]

(Eingegangen am 27. August 1952)

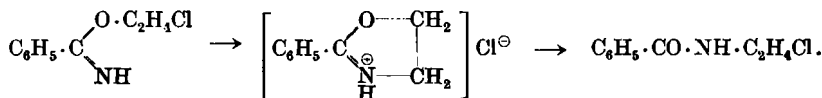
Es wurde eine Reihe von homologen *N*-Nitroso-*N*-alkyl-acetamiden dargestellt, die bei der Behandlung mit Alkali die entsprechenden Diazoalkane in guten Ausbeuten liefern. Die thermische Zersetzung der Nitroso-alkyl-acetamide wurde untersucht und ein Mechanismus erörtert, der die dabei auftretenden Erscheinungen und das Ausbleiben der für Carbenium-Mechanismen zu erwartenden Umlagerungen deutet. Weiterhin wurde die Umsetzung der *N*-Nitroso-*N*-alkyl-acetamide mit Grignard-Verbindungen untersucht.

Wir berichteten kürzlich über Reaktionen der -CONH-Gruppe*) und beschrieben dabei u. a. die Bildung von Diazomethan aus Nitroso-methyl-acetamid. Wir haben nun auch die homologen Nitroso-alkyl-acetamide und deren Verhalten näher untersucht.

Die *N*-Alkyl-acetamide wurden entweder nach A. Galat und G. Elion¹⁾, durch Schmelzen des Amin-hydrochlorides mit Acetamid oder durch Acetylieren der freien Amine mit Essigsäure-Essigsäureanhydrid-Gemisch dargestellt. Die Acetylierung der Amine mittels Acetylchlorids nach E. Reid und G. F. D' Alelio²⁾ erwies sich nicht als zweckmäßig, da hierbei mehr als 3 Moll. des Amins notwendig sind, um 1 Mol. des Alkyl-acetamides zu erhalten. In Fällen, in denen das Amin schlecht zugänglich ist, haben wir den Alkyl-Rest in Form des Alkohols eingeführt, wobei nach A. W. Titherley³⁾ nur geringe Ausbeuten erhalten werden. Wir versuchten eine andere Reaktion zur Darstellung zu verwenden, welche in der aromatischen Reihe bereits vor langem von S. Gabriel und A. Neumann⁴⁾ und H. L. Wheeler und T. B. Johnson⁵⁾ angewandt worden war. Verschiedene Benzimino-alkyläther lagern sich unter der Wirkung von Alkylhalogeniden über 100° in die entsprechenden *N*-Alkyl-benzamide um:



Diese Umlagerung erfolgt über ein Zwischenprodukt, das man im Falle des Benzimino-chloräthyläthers (bei dem ein Zusatz von Alkylhalogenid nicht notwendig ist) isolieren kann. Aus dessen Konstitution ergibt sich der Reaktionsmechanismus:



Es zeigte sich, daß auch *N*-Alkyl-acetamide zugänglich sind, wenn Gemische von Acetamino-äthyläther und Äthylbromid im Bombenrohr auf Temperaturen zwischen 135° und 175° erhitzt werden. Dabei erhielten wir *N*-Äthyl-acetamid bei 155° in einer Ausbeute von 40% d.Th.; bei höheren Temperaturen sank die Ausbeute ab.

*) I. Mittel.: K. Heyns u. F. Woynsch, Chem. Ber. 86, 76 [1953].

1) J. Amer. chem. Soc. 65, 1566 [1943]. 2) J. Amer. chem. Soc. 59, 109 [1937].

3) J. chem. Soc. [London] 79, 402 [1901].

4) Ber. dtsh. chem. Ges. 25, 2383 [1892]. 5) Amer. chem. J. 21, 185 [1899].

Auf den angegebenen Wegen wurden das *N*-Äthyl-, *N*-*n*-Propyl-, *N*-*n*-Butyl-, *N*-Stearyl- und das *N*-Benzyl-acetamid, ferner das *N*,*N'*-Diacetyl-hexamethylendiamin dargestellt. Zur Nitrosierung dieser Verbindungen benutzten wir zunächst die Vorschrift von Reid und D'Alelio²⁾. Dieses Verfahren eignet sich jedoch nur zur Darstellung von Nitroso-methyl-acetamid, während es die höheren Glieder der homologen Reihe nur in geringen Ausbeuten liefert. Wir führten die Nitrosierung der letzteren daher mittels Distickstofftrioxyds in Essigsäure-Acetanhydrid-Gemisch durch. Hierdurch erhielten wir gute Ausbeuten; es muß aber beachtet werden, daß es notwendig ist, die mit Distickstofftrioxyd gesättigte Lösung einige Zeit im Eisschrank stehenzulassen, bevor das Nitroso-Produkt isoliert wird.

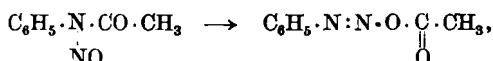
Die so erhaltenen *N*-Nitroso-*N*-alkyl-acetamide sind in der Tafel aufgeführt:

Tafel. *N*-Nitroso-*N*-alkyl-acetamide

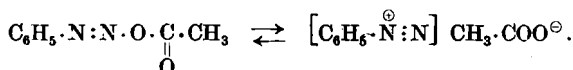
Verbindung	Schmp.	Ausb. %
<i>N</i> -Nitroso- <i>N</i> - <i>n</i> -propyl-acetamid ⁶⁾	ölig	90
<i>N</i> -Nitroso- <i>N</i> - <i>n</i> -butyl-acetamid	„	95
<i>N</i> -Nitroso- <i>N</i> -stearyl-acetamid	22,5°	60
<i>N</i> -Nitroso- <i>N</i> -benzyl-acetamid ⁷⁾	ölig	85
<i>N</i> , <i>N'</i> -Dinitroso- <i>N</i> , <i>N'</i> -diacetyl-hexamethylendiamin ...	45°	78

Die Propyl- und die Benzyl-Verbindung waren bereits beschrieben; sie sind jedoch zum Vergleich mit aufgeführt worden. Zur Identifizierung der Verbindungen diente die Elementaranalyse sowie die Untersuchung der durch die Zersetzung entstandenen Ester (siehe unten).

Die Gruppierung -N(NO)·CO- unterliegt, nach R. Huisgen und Mitarbb.⁸⁾, leicht einer Umlagerung:



worauf bereits H. von Pechmann und L. Frobenius⁹⁾ hingewiesen haben. Das isomere Produkt, das von Huisgen als „Diazoester“ bezeichnet wird, ist sehr unbeständig und zerfällt leicht unter Stickstoff-Entwicklung. Es kann aber durch Kupplung mit β -Naphthol oder anderen Kupplungskomponenten stabilisiert werden. Das Isomere des Nitroso-acetanilids ist identisch mit Phenyl-diazoniumacetat, das z.B. aus Phenyl-diazoniumchlorid und Natriumacetat erhältlich ist, wodurch deutlich wird, daß dieses mit jenem im Gleichgewicht stehen muß:



⁶⁾ M. F. Chancell, Bull. Soc. chim. France [3] 13, 125 [1895].

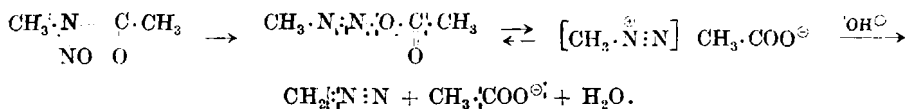
⁷⁾ C. Paal u. L. Lowitsch, Ber. dtsh. chem. Ges. 30, 879 [1897], 32, 79 [1899].

⁸⁾ R. Huisgen u. J. Reinertshofer, Z. Naturforsch. 6b, 395 [1951]; R. Huisgen, Liebigs Ann. Chem. 573, 163 [1951]; R. Huisgen u. H. Nakaten, Liebigs Ann. Chem. 574, 157 [1951], 578, 181 [1951]; R. Huisgen u. J. Reinertshofer, Liebigs Ann. Chem. 575, 197 [1952].

⁹⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. 27, 651 [1894].

Huisgen konnte nachweisen, daß diese Umlagerung nicht nur beim Nitroso-acetanilid, sondern auch bei anderen Nitroso-acylaminen eintritt, wenn die sterischen Verhältnisse es zulassen.

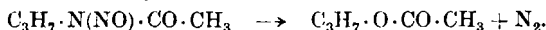
Die in der I. Mitteil.*) beschriebene Diazomethan-Bildung aus *N*-Nitroso-*N*-methyl-acetamid mit Alkalien ergibt sich aus der Umlagerung auch dieses Nitroso-acylamins zum „Diazoester“ und aus der Gleichgewichtsbeziehung des letzteren zur Diazonium-Verbindung. Das Diazonium-Ion geht beim Entzug von Wasserstoff-Ionen durch Alkali oder andere Protonenacceptoren in Diazo-methan über:



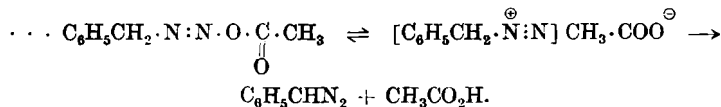
In analoger Weise liefern auch die homologen Nitroso-alkyl-acetamide die entsprechenden Diazoalkane.

Unter den dargestellten Verbindungen befindet sich auch das Bisdiazohexan, welches, wie auch einige andere Bisdiazohexane, zuerst von H. Lettré¹⁰⁾, dann auch von E. Müller und S. Petersen¹¹⁾ und Th. Lieser und G. Beck¹²⁾ beschrieben wurde. Das Diazoheptadecan, das aus *N*-Nitroso-*N*-stearyl-acetamid erhalten werden müßte, konnte nicht identifiziert werden, jedoch ist anzunehmen, daß es in kleinen Mengen entsteht, denn bei der Zersetzung des *N*-Nitroso-*N*-stearyl-acetamids mit Alkalien tritt die für Diazo-Verbindungen charakteristische Färbung und beim Zusatz von Säuren schwache Gas-Entwicklung auf.

Bei dem Versuch, die dargestellten Nitroso-alkyl-acetamide durch Destillation zu reinigen, zeigte sich, daß dies nicht ohne Zersetzung möglich ist (nur Nitroso-methyl-acetamid ist unzersetzt destillierbar). Bei der Zersetzung werden aus *N*-Nitroso-*N*-*n*-propyl-acetamid und auch aus *N*-Nitroso-*N*-*n*-butyl-acetamid unter Stickstoff-Entwicklung die entsprechenden Ester gebildet:



Dagegen verläuft die Zersetzung des *N*-Nitroso-*N*-benzyl-acetamids anders. Hier wird beim Erwärmen über 100° Essigsäure abdestilliert. Dabei färbt sich der Kolbeninhalt allmählich rot, bis schließlich eine heftige Explosion eintritt. Auf Grund dieser Erscheinungen und einiger anderer unten erörterter Umstände halten wir folgenden Reaktionsverlauf für wahrscheinlich:



Mit diesem, zunächst nur für die Zersetzung des Benzyl-Derivates angenommenen Reaktionsmechanismus läßt sich auch die Zersetzung des Propyl- und des Butyl-Derivates, die oben beschrieben wurden, deuten. Der Unterschied gegenüber der zuletzt beschriebenen Zersetzungsreaktion besteht darin, daß die sich aus dem Propyl- und dem Butyl-Derivat bildenden Diazo-

¹⁰⁾ Naturwissenschaften 36, 57 [1949].

¹¹⁾ Angew. Chem. 63, 18 [1951].

¹²⁾ Chem. Ber. 83, 137 [1950].

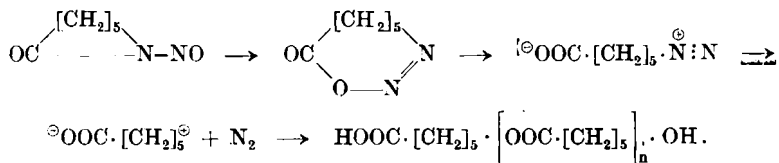
alkane mit verhältnismäßig großer Reaktionsgeschwindigkeit mit der gleichzeitig gebildeten Essigsäure weiterreagieren. Im Falle der Zersetzung des Benzyl-Derivates tritt dies jedoch langsamer ein, so daß ein Teil vorher abdestilliert werden kann.

Von der geringeren Reaktionsfähigkeit des Phenyldiazomethans beim Zusatz von Säuren im Vergleich mit den anderen genannten Diazoalkanen kann man sich durch einen einfachen Versuch mit den reinen Diazo-Verbindungen leicht überzeugen.

Auf diese Weise reichert sich das Phenyldiazomethan an und wird unter diesen Bedingungen leicht explosionsartig zerfallen.

Die Zersetzung der Nitroso-alkyl-acetamide zunächst in Diazoalkan und Essigsäure entspricht der Diazoalkan-Bildung mit Alkalien. In diesem Fall ist es das aus der Nitroso-Verbindung selbst stammende Acetat-Ion, das als Protonenacceptor wirkt. Es ist hierzu in ähnlicher Weise befähigt wie das OH^\ominus - oder das $\text{CO}_3^{2\ominus}$ -Ion, nur mit dem Unterschied, daß dadurch die H^\ominus -Ionen-Konzentration so weit herabgedrückt wird, daß keine Zersetzung des gebildeten Diazoalkans mehr eintritt.

Ein weiterer Umstand, welcher den obigen Reaktionsmechanismus stützt, ist das Ausbleiben einer Isomerisierung der Alkylgruppe bei der Zersetzung. Eine solche Umlagerung hat auch Huisgen bei der von ihm untersuchten Zersetzung des Nitroso-caprolactams erwartet, für die er folgenden Ablauf annahm:



Diese Umsetzung entspricht den von uns beschriebenen Zersetzungs-Reaktionen, nur daß sie bei wesentlich niedrigeren Temperaturen abläuft. Jedoch wird hier das intermediäre Auftreten von Carbenium-Ionen angenommen, von denen bekannt ist, daß sie zur Ausbildung eines Gleichgewichtes neigen, welches bei der Stabilisierung der Ionen im Endprodukt zur Folge hat, daß ein Teil desselben ein verändertes, zu dem des Ausgangsproduktes isomeres Kohlenstoffgerüst aufweist. Dieses Verhalten von Carbenium-Ionen geht aus Arbeiten von D. W. Adamson und J. Kenner¹³⁾ hervor, welche verschiedene, z. Tl. schon länger bekannte Isomerisierungs-Reaktionen^{14, 15, 16)} untersuchten. So weiß man, daß einfache Alkylamine, wie *n*-Propylamin und *n*-Butylamin bei der Behandlung mit Salpetriger Säure nicht nur die zu erwartenden normalen, sondern z. Tl. auch die entsprechenden sekundären Alkohole liefern. E. C. S. Jones und J. Kenner¹⁷⁾ fanden ferner, daß aus den von

¹³⁾ J. chem. Soc. [London] 1935, 286, 1937, 1551.

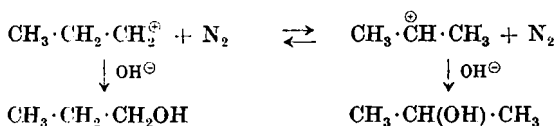
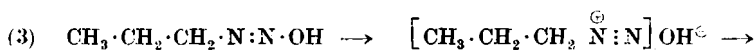
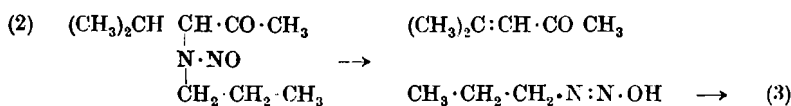
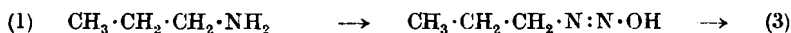
¹⁴⁾ E. Linnemann, Liebigs Ann. Chem. 161, 3 [1872].

¹⁵⁾ V. Meyer, Ber. dtsch. chem. Ges. 9, 535 [1876], 10, 130 [1877].

¹⁶⁾ L. Henry, R. hebd. Séances Acad. Sci. 145, 900 [1907].

¹⁷⁾ J. chem. Soc. [London] 1933, 363, 1934, 838.

ihnen untersuchten Nitrosoaminoketonen bei katalytischer Zersetzung mit Spuren Alkali z. Tl. Alkohole mit isomerem Kohlenstoffgerüst erhalten werden. So wird aus dem [*N*-Nitroso-*n*-propylamino-isobutyl]-methyl-keton (durch Nitrosierung des Additionsproduktes von *n*-Propylamin an Mesityloxyd erhalten) neben Stickstoff und Mesityloxyd auch Isopropylalkohol neben etwas *n*-Propylalkohol gebildet. Für diese Isomerisierungs-Reaktion wird im einzelnen folgender Ablauf formuliert:



Für die Umlagerung wird also das intermediäre Auftreten von Carbenium-Ionen verantwortlich gemacht. Da diese auch in dem von Huisgen vermuteten Zersetzungsmechanismus des Nitrosocaprolactams auftreten, wäre, wie Huisgen feststellte, eine Umlagerung des C-Gerüsts auch hier zu erwarten. Daß sie tatsächlich nicht eintritt, wird von ihm mit der von Adamson und Kenner aufgefundenen Regel begründet, daß das Ausmaß der Umlagerung mit zunehmender Länge des C-Gerüsts rasch abnimmt.

Um so mehr ist diese Umlagerung bei der beschriebenen Zersetzung der niedrigen Nitroso-alkyl-acetamide zu erwarten. Bei der Identifizierung der dabei entstehenden Ester stellten wir jedoch fest, daß hier keine Umlagerung eintritt. Aus Nitroso-*n*-propyl-acetamid wurde der Essigsäureester des *n*-Propylalkohols, aus Nitroso-*n*-butyl-acetamid der des *n*-Butylalkohols gebildet. Isomere Ester konnten auch bei Fraktionierung einer größeren Menge des Zersetzungsproduktes nicht erhalten werden. Diese Tatsache ist eine weitere Stütze für unsere Annahme, daß das letzte Zwischenprodukt der Zersetzung nicht das Carbenium-Ion, sondern das Diazoalkan ist. Dieses unterliegt bei der Reaktion mit Säuren, wie Adamson und Kenner zuerst genau nachwiesen, keiner Isomerisierung. Die Reaktion von Diazoalkanen scheint also nicht über Carbenium-Mechanismen zu verlaufen. Wenn sich bei der von uns beschriebenen Zersetzungs-Reaktion das zunächst gebildete Diazonium-Ion in Form des Diazoalkans stabilisiert hat, tritt keine Isomerisierung des C-Gerüsts mehr ein. Hierzu ist es bemerkenswert, daß man durch Einwirkung größerer Alkali-Konzentrationen auf das oben erwähnte Nitroso-aminoketon, wie Adamson und Kenner fanden, das Diazoalkan, und zwar mit unverändertem Kohlenstoffgerüst, erhält.

Wir stellten ferner fest, daß die Umlagerung aber offenbar dann eintritt, wenn die Zersetzung in Anwesenheit eines Überschusses von Wasserstoff-Ionen vor sich geht. Dies steht durchaus im Einklang mit der Vorstellung, daß eine Umlagerung dann eintritt, wenn eine Abspaltung von Wasserstoff-Ionen aus den Diazonium-Ionen und damit deren Übergang in das Diazoalkan nicht möglich ist.

Wir untersuchten weiterhin die Umsetzung von *N*-Nitroso-*N*-alkyl-acetamid mit Grignard-Verbindungen. Wie zu erwarten, zeigen sich die Nitroso-Verbindungen hierbei außerordentlich reaktionsfähig. Aus dem lebhaft gefärbten Reaktionsprodukt von Nitroso-methyl-acetamid und Methylmagnesiumjodid konnten durch Wasserdampf-Destillation und Eindampfen des salzsauer gemachten Destillats weiße, stark hygroskopische Kristallnadeln gewonnen werden. Die Substanz wies starke Reduktionsfähigkeit gegenüber Fehling'scher Lösung auf; ein Fichtenspan wurde intensiv orange gefärbt. Die Substanz zersetzte sich innerhalb eines ziemlich breiten Temperaturbereichs, ohne vorher zu schmelzen. Die Bestimmung des Cl^- -Gehaltes und die Elementaranalyse ergaben Werte, welche der Formel $\text{C}_3\text{H}_{11}\text{N}_2 \cdot 2\text{HCl}$ oder einem Vielfachen davon entsprechen. Es ist wahrscheinlich, daß es sich um eine Hydrazin-Verbindung handelt. Eine Identifizierung war bisher wegen der außerordentlich niedrigen Ausbeute nicht möglich.

Beschreibung der Versuche

N-Äthyl-acetamid aus Acetimino-äthyl-äther: 20 g Acetimino-äthyl-äther-hydrochlorid wurden in überschüss. 20-proz. Natronlauge unter starker Kühlung eingetragen und der freie Iminoäther mit 18 g Äthylbromid ausgeschüttelt. Die Lösung wurde kurz mit Calciumchlorid getrocknet und dann in einem Bombenrohr 24 Stdn. auf 130° erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde das Rohr geöffnet und das gleiche Vol. Wasser zu der darin befindlichen Flüssigkeit gegeben. Nach dem Abtrennen der organ. Schicht (Äthylbromid) wurde in die wäbr., braune Lösung festes Kaliumhydroxyd eingetragen. Es schied sich *N*-Äthyl-acetamid als braunes Öl ab. Ausb. 1.5 g (10% d. Th.); Sdp. 204° in Übereinstimmung mit I.L.E. Erickson¹⁸).

Beim Erhitzen des in gleicher Weise gefüllten Rohres auf 165° (24 Stdn.) wurde *N*-Äthyl-acetamid in 25-proz. Ausbeute erhalten. In einem weiteren Versuch konnte es bei gleich langem Erhitzen auf 150° in 40-proz. Ausbeute erhalten werden; sämtliche Ausbeutangaben sind auf Iminoäther-hydrochlorid berechnet worden, so daß die Verluste bei der Freilegung des Iminoäthers inbegriffen sind.

N-n-Propyl-acetamid: a) Gleiche Teile (je 70 g) *n*-Propylamin-hydrochlorid und Acetamid wurden in feingepulvertem Zustand sorgfältig vermischt und in einem 1.5-l-Rundkolben im Luftbad bis zur Schmelze erhitzt. Kurz nachdem die Mischung klargeschmolzen war, begann die Abscheidung von Ammoniumchlorid. Zur Vervollständigung der Reaktion wurde noch einige Minuten weiter erhitzt und dann erkalten gelassen. Es wurden 200 ccm Chloroform in den Rundkolben gegeben, vom Ammoniumchlorid abgesaugt und aus dem Filtrat nach dem Abdestillieren des Chloroforms und eines kleinen Vorlaufs das *N-n*-Propyl-acetamid in 70-proz. Ausbeute erhalten; Sdp. 208° , Sdp.₁₂ 100° .

b) In einen mit Rückflußkühler versehenen 250-ccm-Kolben wurden 25 g *n*-Propylamin gegeben und dann langsam 30 g Essigsäure hinzugefügt, wobei heftige Reaktion eintrat. Dann wurden noch 50 ccm Acetanhydrid zugefügt. Die Mischung wurde etwa $\frac{1}{2}$ Stde. unter Rückfluß gekocht; dann wurde die Essigsäure langsam über eine

¹⁸⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. 59, 2668 [1926].

Kolonne abdestilliert. Nachdem 70 ccm Flüssigkeit übergegangen waren, wurde ohne Kolonne weiterdestilliert. Nach einem kleinen Vorlauf wurden 34–35 g *n*-Propyl-acetamid erhalten (88–90% d.Th.); Sdp. 208°, Sdp.₁₆ 100° (in Übereinstimmung mit dem von Erickson¹⁸) auf anderem Wege erhaltenen Produkt).

N-n-Butyl-acetamid: a) Auf analoge Weise wie *n*-Propyl-acetamid nach a). Ausb. 65–70% d.Th.; Sdp.₁₆ 127–130°.

b) Auf analoge Weise wie *n*-Propyl-acetamid nach b); man verwendet 30 g *n*-Butylamin, 30 g Essigsäure und 50 g Acetanhydrid. Ausb. 95% d.Th.; Sdp.₁₆ 130–131° (identisch mit dem von Erickson¹⁸) auf anderem Wege erhaltenen Produkt).

N-Benzyl-acetamid: 21 g (etwa $\frac{1}{5}$ Mol) Benzylamin wurden in einen mit Rückflußkühler versehenen Kolben gebracht und tropfenweise 20 g Acetanhydrid zugesetzt. Die Mischung wurde kurz unter Rückfluß gekocht, dann wurde die gebildete Essigsäure über eine Kolonne abdestilliert. Nachdem etwa 9 ccm Flüssigkeit abdestilliert waren, wurde ohne Kolonne i. Vak. (mit Luftkühlung) weiterdestilliert. Es gingen etwa 3 ccm Vorlauf über; dann destillierte das Benzyl-acetamid ab, das in der Vorlage erstarrte. Ausb. 95% d.Th.; Sdp.₂₃ 191°, Schmp. 61°, übereinstimmend mit H. Amsel und A. W. Hofmann¹⁹), die *N*-Benzyl-acetamid auf andere Weise erhielten.

N-Stearyl-acetamid: Es kann analog der Vorschrift a) für *N*-Propyl-acetamid erhalten werden. Nach dem Extrahieren der Schmelze mit Chloroform und dem Eindampfen der gebildeten Lösung wurde ein bräunlicher Rückstand erhalten, der mehrmals mit wenig Benzol umkristallisiert wurde. Ausb. 60% d.Th.; Schmp. 62° (den gleichen Schmelzpunkt hatte auch ein auf anderem Wege von Naegeli dargestelltes Präparat²⁰).

N.N'-Diacetyl-hexamethyldiamin: 50 g unreines Hexamethyldiamin wurden fraktioniert destilliert (Sdp. 200°). 30 g wurden 2 Stdn. in 150 ccm Acetanhydrid unter Rückfluß gekocht; die gebildete Essigsäure wurde i. Vak. abdestilliert und der Rückstand in siedendem Benzol gelöst (etwa 100 ccm). Beim Erkalten des Benzols kristallisierte ein braunes Pulver aus, das mehrmals in derselben Weise umkristallisiert und dann über Paraffin getrocknet wurde. Ausb. 60% d.Th.; Schmp. 125° (in Übereinstimmung mit der von Th. Curtius²¹) auf andere Weise erhaltenen Verbindung).

N-Nitroso-*N-n*-propyl-acetamid: Zur Darstellung wurde nach Chancell⁶) in der folgendermaßen abgeänderten Arbeitsweise verfahren. 20 g *N-n*-Propyl-acetamid wurden in 30 g Eisessig unter Zusatz von wenig Acetanhydrid gelöst. In die Lösung wurde unter Kühlung mit Eis-Kochsalz-Mischung getrocknetes Distickstofftrioxyd bis zur Sättigung eingeleitet. Die grüne Lösung wurde 12 Stdn. im Eisschrank stehen gelassen, wonach sie eine rot-gelbe Farbe angenommen hatte. Dann wurde mit dem gleichen Vol. Wasser versetzt, wobei das *N*-Nitroso-*N-n*-propyl-acetamid als lachsrotes Öl abgeschieden wurde. Dieses wurde abgetrennt, mehrmals mit Wasser gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet; Ausb. 23 g (90% d.Th.).

N-Nitroso-*N-n*-butyl-acetamid: 8 g *N-n*-Butyl-acetamid wurden in 13 g Eisessig unter Zusatz von einigen Tropfen Acetanhydrid gelöst; im übrigen wurde verfahren wie bei der vorstehenden Verbindung. Ausb. an *N*-Nitroso-*N-n*-butyl-acetamid 9.5 g (95% d.Th.).

$C_6H_{12}O_2N_2$ (144.2) Ber. C 50.00 H 8.38 N 19.41 Gef. C 49.80 H 8.31 N 19.25

N-Nitroso-*N*-benzyl-acetamid: 9 g *N*-Benzyl-acetamid wurden in 16 g Eisessig unter Zusatz von wenig Acetanhydrid gelöst; im übrigen wurde verfahren wie bei der Darstellung von Nitroso-propyl-acetamid; Ausb. 8.5 g (85% d.Th.). Die Verbindung war identisch mit dem nach Paal und Lowitsch⁷) dargestellten Präparat.

N-Nitroso-*N*-stearyl-acetamid: 5 g *N*-Stearyl-acetamid wurden in 15 ccm Eisessig unter Zusatz von 10 ccm Acetanhydrid gelöst. Dann wurde trockenes Distickstofftrioxyd eingeleitet, bis die Lösung dunkelgrün war. Nach 24stdg. Stehen im Eisschrank wurde dann von dem bereits ausgeschiedenen Nitroso-stearyl-acetamid ab-

¹⁸) Ber. dtsh. chem. Ges. 19, 1286 [1886].

²⁰) C. Naegeli u. L. Gruentuch, Helv. chim. Acta 12, 253 [1929].

²¹) J. prakt. Chem. [2] 91, 1 [1915].

gesaugt; aus dem Filtrat wurde die restliche Menge durch Zusatz von Wasser ausgeschieden. Es wurde mehrmals aus Alkohol und Wasser umkristallisiert; Ausb. 3 g (60% d.Th.), Schmp. 22.5°.

$C_{19}H_{35}O_2N_2$ (326.5) Ber. C 69.89 H 11.73 N 8.57 Gef. C 70.00 H 11.71 N 8.67

N.N'-Dinitroso-*N.N'*-diacetyl-hexamethylendiamin: 6 g *N.N'*-Diacetyl-hexamethylendiamin wurden in 15 ccm Essigsäure unter Zusatz von 10 ccm Acetanhydrid gelöst. In die gekühlte Lösung wurde Distickstofftrioxyd bis zur Sättigung eingeleitet. Dann wurde die Lösung 24 Stdn. im Eisschrank stehengelassen und vorsichtshalber noch einmal Distickstofftrioxyd bis zur Sättigung eingeleitet. Nach weiterem 24 stdg. Stehenlassen wurde zu der nur noch blaßgrünen Lösung die gleiche Menge Wasser gegeben. Es fiel ein braunes Öl aus, das beim Umrühren unter Eiskühlung zu rötlichgelben Kristallen erstarrte. Es wurde abgesaugt und gründlich mit Wasser gewaschen. Dann wurde noch 2 bis 3 mal aus Alkohol und Wasser umkristallisiert; da die Substanz äußerst zeretzlich ist, darf beim Umkristallisieren nur schwach erwärmt werden. Ausb. 5 g (78% d.Th.); Schmp. 44–45° (Zers.).

$C_{10}H_{18}O_4N_4$ (258.2) Ber. C 46.12 H 7.01 N 21.65 Gef. C 46.33 H 6.95 N 21.42

Darstellung von Diazo-*n*-butan aus *N*-Nitroso-*N*-*n*-butyl-acetamid: In den Destillationskolben einer Apparatur, die zum Durchleiten eines Stickstoffstromes eingerichtet war, wurde eine Lösung von 3.5 g *N*-Nitroso-*N*-*n*-butyl-acetamid in 300 ccm Äther gegeben. Nach dem Verdrängen der Luft durch Stickstoff wurde eine Lösung von 3 g Natrium in 50 ccm Methanol zugefügt. Dann wurde auf dem Wasserbad erwärmt und Äther mit dem gebildeten Diazobutan abdestilliert. Das Destillieren wurde fortgesetzt, bis der abdestillierende Äther farblos war.

Zur Identifizierung wurde ein Teil der Lösung mit 0.5 g *p*-Nitro-benzoesäure (mit etwas Äther) versetzt. Dabei verschwand die Gelbfärbung der Flüssigkeit unter Gasentwicklung. Es wurde mehrmals mit 2*n*NaOH ausgeschüttelt und dann mit Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen mit Natriumsulfat wurde der Äther abgedampft. Es hinterließen gelblichweiße Kristalle, welche nach einmaligem Umkristallisieren den Schmp. 35° aufwiesen und dem von Adamson und Kenner¹³⁾ beschriebenen *p*-Nitro-benzoesäure-*n*-butylester entsprachen.

Zur Ausbeute-Bestimmung wurde das gesamte Destillat im Meßkolben auf 400 ccm aufgefüllt und 50 ccm daraus entnommen. Dann wurden 0.4849 g Benzoesäure zugeetzt, worauf unter Aufschäumen Entfärbung eintrat. Bei Titration mit $n_{/10}$ NaOH ergab sich ein Verbrauch von 0.086 g Benzoesäure entspr. 0.06 g Diazobutan. Die Gesamtausbeute betrug also 0.48 g oder 25% d.Theorie.

Darstellung von Diazo-*n*-propan aus *N*-Nitroso-*N*-propyl-acetamid: Es wurde analog der Darstellung von Diazobutan verfahren. Zur Identifizierung diente das *p*-Nitro-benzoat vom Schmp. 35⁰¹³⁾; Ausb. 31% d.Theorie.

Darstellung von Bisdiazo-hexan aus *N.N'*-Dinitroso-*N.N'*-diacetyl-hexamethylendiamin: 1.5 g der Dinitroso-Verbindung wurden in 100 ccm Alkohol gelöst; dann wurde unter Kühlung eine Lösung von 2 g Kaliumhydroxyd in 20 ccm Alkohol hinzugefügt und zu der tiefgelben Lösung wurden 200 ccm Äther gegeben. Man wusch mit Wasser, bis Phenolphthalein nicht mehr gerötet wurde. Bei der Identifizierung mit *p*-Nitro-benzoesäure wurde ein Produkt vom Schmp. 120° erhalten (*p*-Nitro-benzoat des Hexamethylenglykols vom Schmp. 120⁰¹²⁾); die Ausbeute-Bestimmung ergab 35% d.Theorie.

Darstellung von Phenyldiazomethan aus Nitroso-benzyl-acetamid: Es wurde verfahren wie bei der Darstellung des Bisdiazo-hexans, nur daß die Nitroso-Verbindung in Äther gelöst und das Kaliumhydroxyd in wäßr. Lösung verwendet wurde (da Alkohol durch die Diazo-Verbindung veräthert wird^{7,11)}). Die Ausbeute-Bestimmung ergab 40% d.Theorie. Die Identifizierung erfolgte als *p*-Nitro-benzoat vom Schmp. 84° (J. Meisenheimer²²⁾: 85°).

Thermische Zersetzung von *N*-Nitroso-*N*-*n*-propyl-acetamid: 3 g der Nitroso-Verbindung wurden vorsichtig unter Rückfluß erhitzt. Soll eine größere Menge

²²⁾ Liebigs Ann. Chem. 446, 81 [1926].

zersetzt werden, so muß dies in kleinen Anteilen geschehen, da sonst leicht Explosion erfolgt. Nach einiger Zeit trat spontane Zersetzung ein; dann wurde noch 15 Min. weiter erhitzt. Die nunmehr farblose Flüssigkeit wurde abdestilliert (Sdp. 101°) und der so erhaltene Essigsäurepropylester mit festem Kaliumhydroxyd verseift. Der dabei entstehende Alkohol wurde als *p*-Nitro-benzoat identifiziert; das einmal umkristallisierte Derivat zeigte den Schmp. und Misch-Schmp. mit reinem *n*-Propyl-*p*-nitro-benzoat 35°. Im Destillations-Rückstand konnte nach dem Ansäuern Essigsäure nachgewiesen werden.

Thermische Zersetzung von *N*-Nitroso-*N*-*n*-butyl-acetamid: Es wurde analog verfahren wie bei der Zersetzung des *n*-Propyl-Derivates. Nach der Verseifung des Esters konnte der Alkohol als *p*-Nitro-benzoat identifiziert werden; Schmp. 35°. Zur Kontrolle wurden Misch-Schmelzpunkte mit den *p*-Nitro-benzoaten des Isobutylalkohols und des *tert.* Butylalkohols gemacht, wobei es sich zeigte, daß die Substanzen bereits beim Vermischen flüssig wurden, während der Misch-Schmelzpunkt mit reinem *n*-Butyl-*p*-nitro-benzoat bei 35° lag.

Thermische Zersetzung des *N*-Nitroso-*N*-benzyl-acetamids: Hier konnte beim Erhitzen ohne stärkere Gas-Entwicklung Essigsäure abdestilliert werden. Dabei färbte sich der Kolbeninhalt rot (Phenyldiazomethan). Setzte man das Abdestillieren fort, so trat Explosion ein. Wegen seiner geringen Reaktionsfähigkeit ist das Phenyldiazomethan schwierig zu identifizieren, wenn es in geringen Mengen anwesend ist. Wir begnügten uns daher vorläufig mit der allgemein für Diazo-Verbindungen typischen Reaktion mit starken Mineralsäuren (Entfärbung unter Gas-Entwicklung).

Zersetzung von *N*-Nitroso-*N*-*n*-butyl-acetamid in Anwesenheit eines Säureüberschusses: 10 g *n*-Butyl-acetamid wurden mit einem Überschuß von frisch dargestelltem Äthylnitrit und einem Überschuß von alkohol. Salzsäure versetzt. Die Lösung wurde 2 Tage im Eisschrank stengelassen, wobei sie sich rosa färbte. An einer Probe wurde durch Wasserzusatz festgestellt, daß sich *N*-Nitroso-*N*-*n*-butyl-acetamid gebildet hatte. Der Rest der Lösung wurde etwa 14 Tage bei Zimmertemperatur sich selbst überlassen, wobei er sich unter allmählicher Gas-Entwicklung zersetzte. Nach dem angegebenen Zeitraum war die Lösung wieder völlig farblos geworden. Sie wurde nun an der Kolonne fraktioniert, wobei außer Äthanol eine Fraktion vom Sdp. 68° und eine in Wasser unlösliche Fraktion vom Sdp. 78° erhalten wurde. Die erstgenannte Fraktion zeigte den Chlorgehalt, die Dichte und den Brechungskoeffizienten des *sek.* Butylchlorids, die letztgenannte die entsprechenden Werte des *n*-Butylchlorides (diese Verbindungen entstehen auf analoge Weise wie der *n*-Butyl-essigsäureester bei der normalen thermischen Zersetzung des *N*-Nitroso-butyl-acetamids, siehe S. 282).

Die Reaktion von *N*-Nitroso-*N*-methyl-acetamid und Methylmagnesiumjodid: Aus 4.8 g Mg-Spänen und 25 g Methyljodid in 100 ccm absol. Äther wurde die Grignard-Verbindung hergestellt. Zu dieser wurde langsam eine Lösung von 8 g *N*-Nitroso-*N*-methyl-acetamid in 20 ccm absol. Äther getropft und kräftig gerührt. Dabei trat sofort eine heftige Reaktion unter Abscheidung farbiger Massen ein. Nach beendeter Reaktion wurde noch 1 Stde. gerührt, dann 24 Stdn. stengelassen; nach dieser Zeit hatte sich eine zähflüssige Masse abgesetzt.

Der Inhalt des Kolbens wurde mit konz. Ammoniumchlorid-Lösung versetzt, der Äther abgetrennt und mehrmals ausgeäthert. Durch Abdampfen der äther. Extrakte wurde festgestellt, daß darin nur eine geringe Menge eines Öls gelöst war. Die wäßr. Lösung wurde mit Salzsäure versetzt, worauf sich etwas Jod ausschied, das durch Äther entfernt wurde. Die salzsaure Lösung wurde alkalisch gemacht und der Wasserdampf-Destillation unterworfen. Es wurde so lange destilliert, bis das Destillat nicht mehr alkalisch reagierte. Das Destillat wurde mit Salzsäure angesäuert und auf dem Wasserbad eingedampft. Es wurden bräunlich-weiße Nadeln erhalten, die mehrmals aus Alkohol umkristallisiert wurden. Die Titration des Cl⁻-Gehalten nach Volhard-Wolff und die Elementaranalyse ergaben die Werte:

C 19.05 H 7.40 N 14.56 Cl⁻ 45,

aus denen sich die Formel C₃H₁₁N₂·2HCl errechnet.