

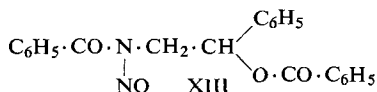
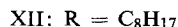
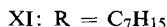
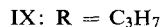
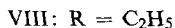
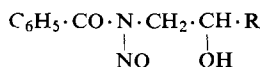
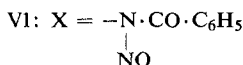
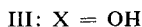
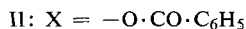
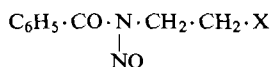
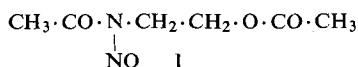
EMANUEL PFEIL und OSCAR WEISSEL<sup>1)</sup>Über  $\beta$ -substituierte Nitroso-acyl-amine

Aus dem Chemischen Institut der Universität Marburg (Lahn)

(Eingegangen am 4. Februar 1958)

$\beta$ -Substituierte Acyl-alkyl-amine werden durch  $N_2O_3$  in Eisessig in die entsprechenden Nitrosoverbindungen übergeführt. Bei wenig erhöhter Temperatur spalten diese glatt  $N_2$  ab unter Bildung von Estern. Dieser Zerfall erfolgt in der gleichen Weise auch in inerten Lösungsmitteln. Von nucleophilen Reagenzien wird der mit der Amidgruppe verbundene Alkylrest zum Teil übernommen. Wahrscheinlich verlaufen diese Umsetzungen über Ionenchemismen. — Alkalien zerlegen die  $\beta$ -substituierten Nitroso-acyl-amine in verschiedener Weise, mit verd. Laugen werden in guter Ausbeute Alkine erhalten. Aus *N*-Nitroso-*N*-[ $\beta$ -äthoxyäthyl]-benzamid entsteht das bisher unbekannte  $\beta$ -Äthoxy-diazoäthan.

Offenkettige Nitroso-acyl-alkylamine mit  $\beta$ -ständigem Heteroatom scheinen in der Literatur bisher noch nicht beschrieben worden zu sein, obwohl es sich bei diesen um leicht zugängliche Verbindungen handelt, die sowohl in theoretischer, als auch in präparativer Hinsicht von Interesse sind. Ihre Darstellung erfolgt durch Acylierung und Nitrosierung der  $\beta$ -substituierten Amine. Die so erhaltenen Nitrosoverbindungen geben positive Liebermann-Reaktion, sind teils flüssig, teils fest und von unterschiedlicher thermischer Stabilität. Am beständigsten ist die Dinitrosoverbindung des *N,N'*-Dibenzoyl-äthylendiamins (VI), die nach 1<sup>1</sup>/<sub>2</sub> jähriger Aufbewahrung bei Zimmertemperatur noch keine Anzeichen von Zersetzung zeigte. *N*-Nitroso-*N*-[ $\beta$ -acetoxyläthyl]-acetamid (I) ist unter gleichen Bedingungen mehrere Monate haltbar, während die entsprechende Dibenzoylverbindung II sich in diesem Zeitraum bereits zum großen Teil zersetzte. Noch weniger beständig sind die Nitrosoverbindungen, wenn sie in  $\beta$ -Stellung durch Chlor, die Hydroxy- oder Äthoxygruppe substituiert sind. Durch Einführung der Dialkylamino- (bzw. der zugehörigen Ammonio-) Gruppe wird schließlich

<sup>1)</sup> Dissertat. O. WEISSEL, Univ. Marburg, 1955.

die Stabilität soweit herabgedrückt, daß die Nitrosoverbindungen selbst bei 0° nicht mehr isoliert werden konnten. Das vorstehende Schema sowie die Tabellen 1 und 2 geben einen Überblick über die neu hergestellten Verbindungen.

Tab. 1. Nitrosoderivate vom Typus  $R \cdot CO \cdot \overset{\text{NO}}{\underset{|}{N}} \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot X$

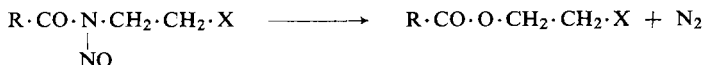
Verbindung	Ausb. in % d. Th.	Schmp. bzw. Aggregatzustand	Aussehen
I	67	flüssig	orangefarbenes Öl
II	97–99	52–53°	gelbe Kristalle
III	98	flüssig	gelbes Öl
IV	73	flüssig	gelbes Öl
V	72	flüssig	gelbes Öl
VI	87	130°	hellgelbe Blättchen
VII		unbeständig, nicht isolierbar in saurer Lösung	

Tab. 2. Nitrosoderivate vom Typus  $C_6H_5 \cdot CO \cdot \overset{\text{NO}}{\underset{|}{N}} \cdot CH_2 \cdot \overset{\text{OH}}{\underset{|}{C}} \cdot R$

Verbindung	Ausb. in % d. Th.	Schmp. bzw. Aggregatzustand	Prozentualer Gehalt der rohen Nitrosierungsprodukte an VIII–XIII *)
VIII	93	flüssig	88
IX	100	flüssig	92
X	97	flüssig	—
XI	100	flüssig	99
XII	95	56–57°	93
XIII	77	100–101°	100

\*) Ermittelt aus den bei der Zersetzung entwickelten Stickstoffmengen.

Selbst die stabileren unter den beschriebenen Nitrosoverbindungen beginnen bei wenig erhöhter Temperatur zu zerfallen; dabei werden, wie von vielen anderen Vertretern dieser Verbindungsklasse bekannt<sup>2)</sup>, in der Hauptsache nach der Gleichung



Ester und Stickstoff gebildet. Sie gleichen in ihrer Labilität weit stärker ihren aromatischen als ihren aliphatischen Verwandten. Der Zerfall ist außerordentlich heftig und kann gelegentlich zu Verpuffungen führen. Nebenher treten kleine Mengen Acetylen, Stickoxyd, Benzoesäure bzw. Essigsäure und undefinierte stickstoffhaltige Substanzen auf.

Völlig analog verhalten sich auch cyclische Nitrosoverbindungen des acylierten Äthanolamins. Die bereits von S. GABRIEL<sup>3)</sup> hergestellte Verbindung XIV liefert

<sup>2)</sup> H. v. PECHMANN, Ber. dtsh. chem. Ges. 31, 2640 [1898]; M. F. CHANCEL, Bull. Soc. chim. France [3] 13, 125 [1895]; R. HUISGEN und J. REINERTSHOFER, Liebigs Ann. Chem. 575, 174 [1951]; R. HUISGEN und H. REIMLINGER, ebenda 599, 183 [1956].

<sup>3)</sup> Ber. dtsh. chem. Ges. 38, 2405 [1905].



EINWIRKUNG VON LAUGEN AUF  $\beta$ -SUBSTITUIERTE NITROSO-ACYL-ALKYLAMINE

Unter dem Einfluß alkalischer Reagenzien tritt auch bei den  $\beta$ -substituierten Nitrosoverbindungen als erste Stufe die von R. HUISGEN<sup>4)</sup> für die Grundkörper der Reihe angenommene Acyblösung ein. In den Folgereaktionen unterscheiden sich beide Verbindungsklassen jedoch scharf voneinander. Tab. 3 orientiert über einige Versuche mit verschiedenen Basen.

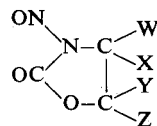
Tab. 3. Übersicht über die Zersetzung von Nitroso-acyl-alkylaminen mit verschiedenen Basen

Nitroso- verbindung	Zusatz	Reaktionsprodukte	Ausb. *) in % d. Th.
II	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> in CH <sub>3</sub> OH + Phenol	a) C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ·CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	64
		b) C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ·CO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	18
		c) C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ·CO <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ·CH <sub>2</sub> O <sub>2</sub> C·C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	14
		d) CH <sub>3</sub> OCH <sub>2</sub> ·CH <sub>2</sub> O <sub>2</sub> C·C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	21
		e) C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ·CO <sub>2</sub> H	24
II	starke wäßr.- methanol. KOH (H <sub>2</sub> O:CH <sub>3</sub> OH = 8:3)	a) C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ·CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> b) C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ·CO <sub>2</sub> H	55
II	Anilin	a) C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ·CONHC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	
II	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	a) C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ·CO <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ·CH <sub>2</sub> O <sub>2</sub> C·C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	
II	NaOCH <sub>3</sub>	a) C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ·CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	
III	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> in Aceton	a) C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ·CO <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ·CH <sub>2</sub> O <sub>2</sub> C·C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> (Hauptprodukt)	
		b) C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ·CO <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ·CH <sub>2</sub> OH	
		c) C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ·CO <sub>2</sub> H	

\*) Außerdem entstehen überall noch Stickstoff und Acetylen.

Der erste Versuch der Tabelle ist unter den Bedingungen nach H. MEERWEIN<sup>5)</sup> ausgeführt. Unter Verwendung von Nitrosomethylharnstoff usw. erhält man hier glatt die Umsetzungsprodukte des intermediär gebildeten Diazomethans, aus Phenol also Anisol. Bei unseren Versuchen waren die substituierten Diazoalkane als eventuale Zwischenstufen nicht nachweisbar.

Die interessantesten Produkte der Basenwirkung sind ohne Zweifel die dabei auftretenden Acetylene. Zwar hatten M. S. NEWMAN und Mitarbeiter<sup>6)</sup> an Nitroso-oxazolidonon (nebenstehende Formel) beobachtet, daß allein die aromatisch substituierten Verbindungen bei der Einwirkung von Alkali Acetylene liefern. Bei aliphatischer Substitution erhielten sie in ausgezeichneten Ausbeuten die entsprechenden Aldehyde. Diese Feststellung gilt jedoch nur, wenn man wie Newman mit starken Laugen arbeitet. Mit verdünntem Alkali hatte schon S. GABRIEL<sup>3)</sup> aus *N*-Nitroso-*O,N*-phthalyl-aminoäthanol (XIV) reichlich Acetylen erhalten. Es läßt sich leicht zeigen, daß die Acetylenausbeute von der Konzentration der Lauge abhängt, die man auf die Nitrosoverbindungen einwirken läßt, und zwar liegt deren Maximum bei 0.1–0.3 Mol/l. Nach höheren Werten zu wird sehr rasch weniger



<sup>4)</sup> R. HUISGEN und J. REINERTSHOFER, Liebigs Ann. Chem. **575**, 208 [1952] und folgende.

<sup>5)</sup> Dtsch. Reichs-Pat. 579 309 (SCHERING-KAHLBAUM; Erf.: H. MEERWEIN); C. **1933** II, 1758.

<sup>6)</sup> J. Amer. chem. Soc. **71**, 378 [1949]; **73**, 4199 [1951]; **76**, 1840 [1954].

Acetylen gebildet. Statt dessen treten Aldehyde auf, die in der alkalischen Lösung teilweise weiter verändert werden.

Erwartungsgemäß wird die Menge des gebildeten Acetylens auch von dem  $\beta$ -ständigen Substituenten beeinflusst. Am günstigsten ist O-Acyl oder OH, am ungünstigsten  $-N(NO)$ -Acyl und Cl. Der Stickstoff wird zwar immer noch zu über 90% abgespalten, man findet aber nur noch wenig Acetylen.

Eine Sonderstellung nimmt hier das *N*-Nitroso-*N*-[ $\beta$ -äthoxy-äthyl]-acetamid (V) ein, das mit starker, wäßrig-methanolischer Lauge glatt das bisher unbekanntes  $\beta$ -Äthoxy-diazoäthan liefert. Verdünnte Laugen zersetzen allerdings auch hier die Nitrosoverbindung unter Stickstoffentwicklung. Über die neuen Diazoverbindungen und ihre Reaktionen soll später berichtet werden.

Das aus Nylon erhaltene Nitrosierungsprodukt ergibt in normaler Reaktion Bis-diazo-hexan, allerdings neben ungesättigten Verbindungen wahrscheinlich Mono-diazo-hexen.

Da die Aminoalkohole leicht zugängliche Ausgangsmaterialien darstellen, eröffnet die Zersetzung der Nitroso-acyl-amine einen sehr milde verlaufenden Weg zur Synthese von Alkinen mit endständiger Dreifachbindung. Die *O,N*-dibenzoylierten Aminoalkohole liefern zwar etwas höhere Acetylenausbeuten; wir haben es aber vorgezogen, von den *N*-Monobenzoyl-Derivaten auszugehen, die einfacher herzustellen und zu reinigen sind. Zur Weiterverarbeitung verwenden wir stets die rohen Nitrosoverbindungen; in allen Fällen wird mit methanolischer KOH zersetzt, die etwa 1–5% Wasser enthält. Die Bildung der Acetylene ist in wenigen Minuten beendet.

Tab. 4. Ausbeuten an Alkinen in % d.Th.

Acetylen	88	Nonin-(1)	62
Butin-(1)	66	Decin-(1)	50
Pentin-(1)	51	Phenylacetylen	95
Octin-(1)	63		

Herrn Prof. Dr. R. HUISGEN danken wir für freundliche Diskussion verschiedener mit dieser Arbeit zusammenhängender Probleme.

#### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die verwendeten Aminoalkohole wurden allgemein durch Reduktion der aus Aldehyden und Nitromethan gewonnenen Nitroalkohole hergestellt. Am besten arbeitet man hierbei katalytisch mit Raney-Nickel<sup>7)</sup>. Überführung in die Dibenzoylverbindung nach SCHOTTENBAUMANN. Die *N*-[ $\beta$ -Hydroxy-alkyl]-benzamide lassen sich bequem aus den Aminoalkoholen und Benzoylchlorid in Benzol darstellen.  $K_2CO_3$  bindet die dabei entwickelte Salzsäure. Phenyl-nitro-äthanol ergibt bei der katalytischen Reduktion überwiegend die Schiffsche Base  $C_6H_5-CH-CH=N-CH_2-CH-C_6H_5$ , farblose Kristalle vom Schmp. 165–166°.



$C_{16}H_{17}NO_2$  (255.3) Ber. C 75.27 H 6.72 N 5.49 Gef. C 74.70 H 6.34 N 5.33

<sup>7)</sup> O. v. SCHICKH, Angew. Chem. 62, 547 [1950].

In diesem Falle wird der Aminoalkohol am besten durch Reduktion mittels Na-Amalgams dargestellt.

### *Darstellung der Nitroso-acyl-amine*

*Beispiel. N-Nitroso-N-[\beta-benzoyloxy-äthyl]-benzamid (II):* 40 g Dibenzoyl-aminoäthanol werden in 120 ccm Eisessig bei Zimmertemperatur mit einem kräftigen, aus  $\text{HNO}_3$  und  $\text{KNO}_2$  entwickelten Strom nitroser Gase behandelt, bis nach 3–4 Stdn. die Lösung eine beständige grüne Farbe annimmt. Danach gießt man in Eiswasser; das ausfallende gelbe Öl erstarrt bei weiterem Rühren nach etwa 10 Min. zu einem festen Kuchen, der zerkleinert und mit 1.5 l Eiswasser säurefrei gewaschen wird. Ausb. (vakuumtrocken) 43–44 g.

Bleibt die Nitrosoverbindung flüssig, so nimmt man in Petroläther auf, wäscht wie oben säurefrei und verjagt das Lösungsmittel bei Zimmertemperatur i. Vak.

### *Thermische Zersetzung der Nitroso-acyl-amine*

*Allgemeine Vorschrift:* Zur quantitativen Bestimmung der Zersetzungsprodukte wird die Reaktion in einem Destillierkolben ausgeführt, dessen Ableitungsrohr zuerst nach oben und dann abwärts gebogen ist. Auf dem ansteigenden Teil sitzt ein Kühlschweinchen, das abwärts gebogene Ende ist mit dem Azotometer (Sperrflüssigkeit 40-proz. Kalilauge) und der Hempel-Pipette verbunden. Letztere enthält alkalische  $\text{Hg}(\text{CN})_2$ -Lösung zur Absorption von Acetylen.

Zunächst bringt man 10–20 ccm reines Paraffinöl in das Kölbchen, wägt die Probe ein und füllt die Apparatur durch das im Stopfen befindliche Einleitungsrohr mit luftfreiem  $\text{CO}_2$ . Danach erhitzt man vorsichtig im Öl- oder Glycerinbad, bis die Zersetzung in Gang kommt. Während dieser Zeit wird kein  $\text{CO}_2$  eingeleitet. Erst gegen Schluß der Reaktion treibt man die noch im Zersetzungskolben befindlichen Gase mittels Kohlendioxyds über und beschleunigt zugleich durch kräftigeres Heizen die Zersetzung der letzten Anteile an Nitrosoverbindung.

Das im Azotometer angesammelte Gas besteht aus *Acetylen* und *Stickstoff*. Man führt es in die Hempel-Pipette über und bestimmt das Acetylen aus der Differenz der Volumina vor und nach der Absorption. Der Rest ist überwiegend Stickstoff.

*N-Nitroso-N-[\beta-benzoyloxy-äthyl]-benzamid (II):* Man trägt 10 g II in kleinen Portionen in einen auf  $100^\circ$  (Glycerinbad) angeheizten Rundkolben ein. Bei der heftigen Reaktion soll die Temperatur im Reaktionsgefäß nicht über  $120^\circ$  steigen. Nach dem Einbringen der letzten Anteile hält man noch 15 Min. auf  $100^\circ$  und läßt dann abkühlen. Rohausb. 8.6 g einer fast farb. Kristallmasse, die bei  $220\text{--}225^\circ/12$  Torr übergeht und bei  $73\text{--}74^\circ$  (Lit.<sup>8)</sup>;  $74^\circ$ ) schmilzt (aus Ligroin). Reinausb. 7.1 g (80% d. Th.) *Äthylenglykol-dibenzoat*. Die entwickelten Gase bestehen hauptsächlich aus  $\text{N}_2$  und geringen Mengen Acetylen. Nitrose Gase wurden nicht nachgewiesen.

*Thermische Zersetzung von II in Benzol:* 3 g II zersetzen sich in 600 ccm siedendem Benzol innerhalb 75 Min. Der nach Verjagen des Benzols hinterbleibende feste Rückstand liefert nach dem Umkristallisieren aus Petroläther 1.7 g (62% d. Th.) *Äthylenglykol-dibenzoat* vom Schmp.  $71\text{--}73^\circ$ .

*Thermische Zersetzung von II in Acetonitril:* 3 g II werden in 25 ccm Acetonitril wie oben zersetzt. Nach dem Erkalten wird das Reaktionsprodukt durch Eingießen in Wasser ausgeschieden. Aus Petroläther 2.0 g (74% d. Th.) *Äthylenglykol-dibenzoat*.

Ähnlich verläuft die Zersetzung in Styrol und Acrylnitril; in beiden Fällen bleibt die Lösung stets klar und dünnflüssig.

<sup>8)</sup> S. GABRIEL, Ber. dtsch. chem. Ges. 23, 2498 [1890].

*Thermische Zersetzung von II in Gegenwart von o-Brombenzoesäure:* 17 g *o*-Brombenzoesäure werden in einem mit Rührer versehenen Rundkolben im Glycerinbad bei 160° zum Schmelzen gebracht. In kleinen Portionen trägt man in diese Schmelze im Laufe von 10 Min. 12 g II ein, wobei sich heftig Stickstoff neben geringen Mengen Stickoxyden entwickelt. Der nach dem Erkalten zurückbleibende Kristallbrei wird in 100 ccm Äther gelöst und mit insgesamt 100 ccm 9-proz. Natronlauge gut durchgeschüttelt. Der Verdampfungsrückstand des Äthers liefert bei der Vak.-Destillation 3 Fraktionen, von denen nur die bei 182–185°/5·10<sup>-2</sup> Torr übergende wesentliche Mengen organisch gebundenes Halogen enthält; der Halogengehalt entspricht 45% Äthylenglykol-benzoat-*o*-brombenzoat. Schmp. 52–54° (aus Ligroin); lösl. in Äther, Aceton, Benzol, Methanol und Äthanol, schwerl. in Petroläther und Ligroin.

C<sub>16</sub>H<sub>13</sub>BrO<sub>4</sub> (349.2) Ber. Br 22.8 Gef. Br 22.9

*Thermische Zersetzung von II in Gegenwart von p-Chlorphenol:* Wie oben trägt man 12 g II in die Schmelze von 38 g *p*-Chlorphenol ein. Das beim Erkalten flüssige Reaktionsprodukt liefert bei der Destillation i. Vak. neben viel *p*-Chlorphenol 16 g eines dunkelroten Rückstandes, der, wie vorstehend beschrieben, von sauren Anteilen befreit wird. Nach dem Trocknen und Verjagen des Äthers hinterbleiben die neutralen Bestandteile, die in 60 ccm Petroläther heiß gelöst werden. Beim Erkalten scheiden sich zunächst ein gelbliches Öl, später Kristalle ab. Sobald die ersten festen Anteile erscheinen, gießt man von dem noch öligen Bodensatz ab und arbeitet die krist. Fraktionen getrennt auf. Dabei wird das Filtrat von den Kristallen zur erneuten Extraktion der öligen Anteile verwendet. Nach 3 maliger Wiederholung der beschriebenen Operation liegen 4 Fraktionen vor, von denen nur die beiden letzten merklich Halogen enthalten. Nach mehrfachem Umkristallisieren aus Petroläther erhält man daraus 0.5 g farbl. Kristalle vom Schmp. 68–69°, vermutlich [*β*-Benzoyloxy-äthyl]-/*p*-chlorphenyl]-äther; leicht lösl. in Chloroform, Äther und Benzol, schwer in Äthanol, Ligroin und Petroläther.

C<sub>15</sub>H<sub>13</sub>ClO<sub>3</sub> (276.7) Ber. Cl 12.85 Gef. Cl 12.4

*Thermische Zersetzung von II in Gegenwart von Natriumjodid:* In die Lösung von 33 g Natriumjodid in 180 ccm Cyclohexanon werden bei 100° portionsweise 20 g II eingetragen. Es erfolgt lebhaftige Zersetzung bei geringer Acetylenentwicklung.

Nach dem Erkalten nutsch man das breiige Gemisch ab und wäscht mit etwa 20 ccm Petroläther nach. Aus dem Filtrat vertreibt man zunächst bei Normaldruck, später i. Vak., die Lösungsmittel, extrahiert den Destillationsrückstand 5 mal mit je 20 ccm Petroläther und schüttelt die Extrakte mit Hydrogencarbonatlösung aus. Der nach dem Verjagen des Petroläthers hinterbleibende Rückstand liefert bei der Destillation i. Vak. nach einem Vorlauf von 50–55°/15 Torr 0.5 mg Äthylenglykol-dibenzoat, die bis 160°/15 Torr übergehen. Bei 160 bis 162°/15 Torr destillieren 6.0 g einer jodhaltigen Verbindung über, nach ihrem Verhalten und der Analyse *β*-Jod-äthylbenzoat, Ausb. 32.4% d. Th. Die Umsetzung mit Silberbenzoat ergibt Äthylenglykol-dibenzoat vom Schmp. und Misch-Schmp. 73°; *o*-brombenzoesaures Silber liefert das im obigen Versuch hergestellte Äthylenglykol-benzoat-*o*-brombenzoat vom Schmp. und Misch-Schmp. 50–52°.

Als Nebenprodukte wurden noch 12% d. Th. Benzoesäure und 10% d. Th. Äthylenglykol-dibenzoat isoliert.

#### *Alkalische Zersetzung der β-substituierten Nitroso-acyl-alkylamine*

*Allgemeine Vorschrift:* Zur Bestimmung des Zusammenhanges zwischen Laugenkonzentration und Ausbeute wird die Reaktion in einem Rundkolben ausgeführt, in dessen Hals ein Gummistopfen mit Dreivegehahn und Tropftrichter eingepaßt ist. Außerdem führt durch den

Stopfen ein starker Draht mit einer Schleife am unteren Ende zur Aufnahme eines kleinen Porzellantiiegels. Durch Drehen von außen kann der Tiegel in den Kolben gekippt werden. Ein Rohr des Dreiwegehahns führt zur Gasbürette (Absperrrflüssigkeit gesätt. NaCl-Lösung), das andere zur Hempel-Pipette (alkalische  $\text{Hg}(\text{CN})_2$ -Lösung).

Vor der Bestimmung wird die benötigte Lauge in den Kolben eingefüllt, die Nitrosoverbindung in den Porzellantiiegel eingewogen und dieser in die Drahtschleife gehängt. Nach dem Temperatenausgleich verbindet man durch den Dreiwegehahn Gasbürette und Kolben und bringt durch Drehung des Drahtes die Nitrosoverbindung in die Lauge. Bei Zimmertemperatur waren die Zersetzungen im allgemeinen nach 3 Stdn. beendet. Für überschlägige Messungen der Ausbeute an Acetylen + Stickstoff genügt es, die Volumenzunahme im Kolben zu bestimmen. Für genauere Analysen muß man das in der Lauge gelöste Acetylen durch Erwärmen austreiben und das Gasgemisch, wie oben beschrieben, analysieren.

*Zersetzung von N-Nitroso-N-[\beta-hydroxy-äthyl]-benzamid (III) mit starker, wäßrig-methanol. Lauge:* 10 g III werden im Scheidetrichter mit 100 ccm 5,7 n KOH in Wasser/Methanol (1:1) übergossen, wobei stürmische Gasentwicklung einsetzt. Nach einiger Zeit scheiden sich Blättchen von *Kaliumbenzoat* ab. Man kühlt mit Leitungswasser und extrahiert sofort nach Beendigung der Reaktion (5 Min.) 6 mal mit je 50 ccm Äther; der Verdampfungsrückstand der Ätherextrakte liefert 2,5 g (55% d. Th.) *Methylbenzoat* vom Sdp.<sub>12</sub> 79°. Sdp.<sub>725</sub> 195°, Lit.<sup>9)</sup>: 199,5°.

Äquiv.-Gew. Ber. 136 Gef. (alkalische Verseifung) 137

Aus der wäßrigen Schicht des Zersetzungsgemisches kann neben 5,6 g Benzoesäure nur ein dunkelbraunes, schmieriges Produkt isoliert werden, das nicht näher untersucht wurde.

*Zersetzung von N-Nitroso-N-[\beta-benzoyloxy-äthyl]-benzamid (II) in Methanol in Gegenwart von Phenol und  $\text{K}_2\text{CO}_3$ :* Zur Lösung von 9,0 g Phenol und 2,5 g  $\text{K}_2\text{CO}_3$  in 40 ccm Methanol gibt man im Laufe von 2 Stdn. in kleinen Portionen 30 g II, wobei unter Erwärmung schwache Gasentwicklung erfolgt. Durch Kühlen wird die Temperatur auf 20° gehalten. Danach bleibt der Ansatz bis zum Abklingen der Reaktion bei Zimmertemp. stehen. Man filtriert vom  $\text{K}_2\text{CO}_3$  ab und verjagt das Methanol auf dem Wasserbad, wobei sich gegen Ende der Operation 3,2 g *Kaliumbenzoat* ausscheiden. Man filtriert wieder ab. Das Filtrat liefert bei der Destillation neben 27,1 g Destillat vom Sdp.<sub>13</sub> 79–180° 6,7 g festen braunen Rückstand.

Der flüchtige Teil wurde an einer Drehbandkolonne aufgeteilt und ergab neben Vorläufen und Übergangsfractionen in der Hauptsache: 8,5 g *Methylbenzoat*, Sdp.<sub>7,5</sub> 72–73°, 3,8 g *Methyl-[\beta-benzoyloxy-äthyl]-äther*, Sdp.<sub>7,5</sub> 110,5–111°, Sdp.<sub>747</sub> 253–256° (Lit.<sup>10)</sup>: 254–256°), und 4,0 g *Phenylbenzoat*, Sdp.<sub>6,5</sub> 142–144°. Die Identifizierung der genannten Stoffe wurde jeweils durch Bestimmung des Äquiv.-Gew. (alkalische Verseifung) erhärtet. Aus dem nicht flüchtigen Rückstand wurden durch Umkristallisieren aus Petroläther 3,9 g *Äthylenglykoldibenzoat* isoliert.

*Zersetzung von II mit Methylat:* Der quantitative Ansatz in der oben beschriebenen Apparatur erbrachte 66,5% des theoret. zu erwartenden *Stickstoff*-Gehaltes neben 14,5% *Acetylen*.

Bei einem größeren Ansatz wurde daneben noch *Methylbenzoat* als einziges nicht wasserlösliches Reaktionsprodukt gewonnen.

In der gleichen Weise lieferten 10,0 g Nitrosoverbindung in 30 ccm Äther mit 40 ccm Tri-äthylamin 5,0 g (55% d. Th.) *Äthylenglykoldibenzoat* vom Schmp. 72–73°. Unter Einsatz der äquiv. Menge Anilin schieden sich schon während der Reaktion Kristalle von *Benzanilid* vom Schmp. und Misch-Schmp. 162–163° ab.

<sup>9)</sup> J. D'ANS und E. LAX, Taschenbuch für Chemiker und Physiker, Springer-Verlag, Berlin 1943, S. 383.

<sup>10)</sup> M. H. PALOMAA, Ber. dtsch. chem. Ges. 42, 3876 [1909].



*Zersetzung von N-Nitroso-N-[ $\beta$ -acetoxy-äthyl]-acetamid (I)*

a) *Thermisch*: 342 mg I ergaben 8.4% d. Th. *Acetylen* und 76.4% d. Th. *Stickstoff*.

Bei einem präparativen Ansatz von 4 g I erhielt man nach der Zersetzung bei 140° ein fast farb. Reaktionsgemisch, aus dem neben einem Vorlauf von 0.3 g und 0.3 g *Essigsäure* noch 57% d. Th. *Äthylenglykol-diacetat* isoliert wurden.

b) *Alkalisch*: Die Zersetzung mit 0.25 n wäßrig-methanol. KOH erbrachte 19.6% d. Th. *Acetylen* neben 79.3% *Stickstoff*.

*Zersetzung von N-Nitroso-N-[ $\beta$ -hydroxy-äthyl]-benzamid (III)*: 4.5 g III wurden wie oben bei 100° zersetzt. Außer wenig nitrosen Gasen entwichen in der Hauptsache *Acetylen* und *Stickstoff*. Der gelbliche Rückstand erstarrte beim Erkalten zu einem Brei von *Benzoessäure*-Kristallen und flüssigen Anteilen. Letztere gingen bei der Destillation nach einem flüssigen Vorlauf von 120–145° zwischen 145 und 160°/12 Torr über. Durch Überführen in das Phenylurethan vom Schmp. 115° (Umsetzung mit Phenylisocyanat) konnte der letztere Teil als *Äthylenglykol-monobenzoat* identifiziert<sup>11)</sup> werden. Aus dem bis 160°/12 Torr nicht übergehenden schmierigen Destillationsrückstand wurde eine kleine Menge *Äthylenglykol-dibenzoat* isoliert.

4.3 g III lieferten bei der Zersetzung in siedendem Benzol/Petroläther (5:3) nur *Äthylenglykol-monobenzoat* neben 0.1 g *Benzoessäure*. *Äthylenglykol-dibenzoat* wurde nicht gefunden. Die quantitative Untersuchung des bei der thermischen Spaltung entwickelten Gases zeigte, daß dieses 7.9% des möglichen *Acetylen*s und 85.9% der berechneten *Stickstoff*-Menge enthielt.

Die alkalische Zersetzung mit 0.262 n wäßrig-methanolischer Lauge lieferte 44.7% d. Th. *Acetylen* neben 78.1% *Stickstoff*.

*Zersetzung von III in Aceton + K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>*: 3.0 g III gibt man in 40 ccm Aceton, das 3 Spatelspitzen wasserfr. K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> enthält. Die langsame Gasentwicklung wird innerhalb von 3 Stdn. stärker. Nach 6 Stdn. ist die Reaktion abgeklungen, die Flüssigkeit orangerot.

Nach 10 Stdn. filtriert man von etwas ausgeschiedenem Benzoat ab und verjagt das Lösungsmittel. Bei der Destillation liefert der rotbraune Rückstand 2 Fraktionen: 1) 0.5 g vom Sdp.<sub>12</sub> 160–175°, die teilweise kristallisieren. Die festen Bestandteile sind *Benzoessäure*, die Flüssigkeit ist *Äthylenglykol-monobenzoat*, das mittels Phenylisocyanats in das Phenylurethan vom Schmp. 115° übergeführt wird. 2) 1.1 g vom Sdp.<sub>0.025</sub> 150–160° bestanden nach Schmp. und Misch-Schmp. im wesentlichen aus reinem *Äthylenglykol-dibenzoat*.

*Zersetzung von N-Nitroso-N-[ $\beta$ -chlor-äthyl]-benzamid (IV)*: 327.8 mg IV zersetzten sich bei 80° zu 6.3% d. Th. *Acetylen* und 102.7% d. Th. *Stickstoff* (d. h. N<sub>2</sub> + andere im Acetylen-reagenz nicht absorbierbare Gase).

Im präparativen Ansatz wurden unter den gleichen Bedingungen noch nitrose Gase und Chlorwasserstoff beobachtet. Als Rückstand blieb eine hellgelbe Flüssigkeit, aus der nach dem Erkalten 0.4 g (35% d. Th.) *Benzoessäure* auskristallisierten. Das nach Absaugen der *Benzoessäure* verbleibende Filtrat lieferte 0.8 g Destillat vom Sdp.<sub>12</sub> 125–130°, das beim Erkalten teilweise erstarrte, neben 0.2 g stickstoffhaltigem Rückstand. Das Destillat wurde in Äther aufgenommen und mit Hydrogencarbonat bis zur neutralen Reaktion ausgeschüttelt. Es lieferte bei der erneuten Destillation neben einem Vorlauf als Hauptfraktion 0.3 g [ $\beta$ -Chlor-äthyl]-benzoat vom Sdp.<sub>12</sub> 129–130°.

C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>ClO<sub>2</sub> (184.6) Ber. Cl 19.20 Gef. Cl 19.20

<sup>11)</sup> Durch Vergleich mit einer aus *Äthylenglykol-monobenzoat* hergestellten Probe.

Alkalische Zersetzung von *IV* mit 0.262 *n* Lauge ergab neben 93.5% d. Th. *Stickstoff* nur qualitativ nachweisbare geringe Mengen Acetylen.

*Thermische Spaltung von N-Nitroso-N-[ $\beta$ -äthoxy-äthyl]-benzamid (V):* Darstellung des  $\beta$ -Amino-diäthyläthers durch Reduktion von Äthoxy-acetonitril mit  $\text{LiAlH}_4$ <sup>12)</sup>.

Aus 221 mg *V* entstehen bei der thermischen Zersetzung 70.6% d. Th. *Stickstoff* und kein Acetylen. Der Zersetzungsrückstand ist stickstoffhaltig.

Bei einem präparativen Ansatz mit 2 g *V* konnten weder Acetylen noch nitrose Gase nachgewiesen werden. Der Rückstand lieferte bei der Fraktionierung 1.5 g fast reines [ $\beta$ -Äthoxy-äthyl]-benzoat vom Sdp.<sub>760</sub> 253–261°.

Äquiv.-Gew. Ber. 194 Gef. (alkalische Verseifung) 191

*Darstellung von  $\beta$ -Äthoxy-diazoäthan aus V:* In die Mischung von 5.5 ccm 50-proz. wäbr. Kalilauge, 10 ccm Methanol und 20 ccm Äther trägt man bei Zimmertemp. im Laufe von 15 Min. 1.9 g *V*, gelöst in 5 ccm Äther, ein und mischt gut durch: Bei Beendigung der Reaktion scheidet sich aus der hellbraunen, wäbr. Schicht Kaliumpbenzoat aus. Der Äther färbt sich intensiv gelb; Gasentwicklung tritt nicht auf. Am andern Morgen wird die wäbr. Schicht mit 10 ccm Äther ausgeschüttelt und 2mal mit Wasser gewaschen.

Die so erhaltene gelbe äther. Lösung des  $\beta$ -Äthoxy-diazoäthans reagiert mit Säuren lebhaft unter Stickstoffentwicklung, etwas langsamer mit Phenolen; sie liefert mit *p*-Chlorphenol [ $\beta$ -Äthoxy-äthyl]-[*p*-chlor-phenyl]-äther.

$\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{ClO}_2$  (200.6) Ber. Cl 17.68 Gef. Cl 17.0

*Zersetzung von N,N'-Dinitroso-N,N'-dibenzoyl-äthylendiamin (VI):* 2 g *VI*, in 30 ccm Xylol suspendiert, werden langsam auf dem Wasserbad erwärmt. Nachdem sich der größte Teil gelöst hat, wird noch 90 Min. unter Rückfluß gekocht und danach von geringen Verunreinigungen abfiltriert. Beim Abkühlen scheiden sich 0.12 g (12% d. Th.) *N,N'*-Dibenzoyl-äthylendiamin aus. Das Filtrat liefert nach dem Verjagen des Xylols 1.1 g Destillat vom Sdp.<sub>16</sub> 230° neben 0.7 g eines festen braunen Rückstandes. Die Hauptfraktion ist Äthylenglykol-dibenzoat vom Schmp. 73–74° (aus Petroläther); Ausb. 67% d. Th.

Bei der alkalischen Zersetzung lieferten 353.1 mg *VI* in 0.285 *n* Lauge 95% d. Th. *Stickstoff* neben 4.8% Acetylen.

*Nitrosierungsprodukt aus Nylon 66:* 5.0 g *Nylon 66* als grobes Pulver werden unter Erwärmen in Eisessig gelöst und durch kurzes Abkühlen zu einem Gel verfestigt, welches mit weiteren 20 ccm Eisessig und 10 ccm Acetanhydrid zu einem dünnen Brei angerührt wird. Man leitet  $\frac{1}{2}$  Stde. nitrose Gase ein, läßt über Nacht stehen und gießt in Eiswasser ein. Das ausgeschiedene gelbe Pulver wird mit Wasser gewaschen und i. Vak. getrocknet. Ausb. 6.0 g (95% d. Th.).

*Zersetzung von nitrosiertem Nylon*

a) *Thermisch:* In einen mit Rückflußkühler versehenen, im Ölbad auf 120° angeheizten Kolben trägt man in kleinen Portionen 2 g nitrosiertes Nylon ein, wobei unter Gasentwicklung eine braune, ranzig riechende Masse entsteht, die beim Erkalten teilweise erstarrt. Durch Extraktion mit Tetrachlorkohlenstoff lassen sich daraus 0.3 g *Adipinsäure* isolieren. Das braune Filtrat enthält neben flüchtigen Anteilen, die momentan Brom addieren, höhermolekulare, nicht flüchtige Bestandteile.

b) *Alkalisch:* In 40 ccm 50-proz. wäbr. Kalilauge, die mit 100 ccm Äther und 15 ccm Methanol überschichtet ist, trägt man im Laufe von 15 Min. bei 8° unter gutem Rühren 2 g

<sup>12)</sup> D. THOMSEN, Dissertat. Techn. Hochschule Aachen, 1957.

nitrosiertes Nylon ein. Das Reaktionsgemisch färbt sich gelb. Man rührt 1 Stde. bei 10°, trennt die äther. Schicht ab, extrahiert die Unterphase einmal mit Äther und wäscht die vereinigten äther. Lösungen mehrmals mit Wasser. Sie enthalten *Bis-diazo-hexan* neben ungesättigten Diazoalkenen, wahrscheinlich Diazo-hexen-(5).

*Umsetzung mit Phenol:* Die vorstehend erhaltene Lösung versetzt man mit 5 g Phenol in Äther, wobei sie sich unter Gasentwicklung innerhalb von 15 Min. entfärbt. Man wäscht mit verd. Natronlauge und 3 mal mit Wasser. Nach dem Verjagen des Äthers hinterbleibt ein leicht bräunlicher Kristallbrei, aus dem *Hexamethylenglykol-diphenyläther* vom Schmp. 82–83° (Lit.<sup>13)</sup>: 83°) isoliert werden kann. Die flüssigen Anteile gehen uneinheitlich bis 120°/12 Torr über. Sie entfärben momentan Brom.

#### *Alkine aus N-Nitroso-N-[β-hydroxy-alkyl]-benzamid*

*Butin-(1): N-Nitroso-N-[β-hydroxy-butyl]-benzamid (VIII)* wird durch Nitrosierung aus dem entsprechenden Benzamid in 93-proz. Ausb. als gelbes, etwas rotstichiges Öl gewonnen.

Es zersetzt sich schon bei Zimmertemperatur langsam, beim Erhitzen heftig. Dabei liefern 393.9 mg VIII 88.2% d. Th. N<sub>2</sub>. Die maximale *Butin*-Ausbeute von 65.9% d. Th. wurde mit 0.045 n KOH erzielt. Das Gas wird durch Einleiten in ammoniakalische Silbernitratlösung als Silbersalz gefällt und so zur Wägung gebracht.

*Pentin-(1):* Die wie oben aus *N*-[β-Hydroxy-pentyl]-benzamid gewonnene Nitrosoverbindung IX lieferte bei der thermischen Zersetzung aus 405.4 mg Substanz 91.5% d. Th. N<sub>2</sub>. Die maximale *Pentin*-Ausbeute von 50.8% d. Th. ergab sich mit 0.18 n KOH und wurde über als das Silbersalz ermittelt.

*Octin-(1):* Aus der wie oben erhaltenen Nitrosoverbindung X erhielt man die maximale Ausbeute mit 0.177 n KOH. Damit deren Konzentration nicht absank, gab man gleichzeitig mit dem Eintragen von 4.7 g X in 500 ccm Lauge insgesamt 4.8 ccm 3.54 n KOH nach. Nach Beendigung der Gasentwicklung fügte man 2 l Wasser zu und schüttelte mit insgesamt 300 ccm Petroläther 3 mal durch. Nach dem Verjagen des Petroläthers erhielt man durch Destillation über eine Kolonne 6 g (63% d. Th.) praktisch reines *Octin-(1)* vom Sdp. 114–115°. Farbl. Silbersalz, farbl. Quecksilbersalz vom Schmp. 80°.

*Nonin-(1):* Darstellung wie bei Octin beschrieben. Aus 35 g XI wurden nach 2 maliger Destillation unter erneutem Einsatz der Vor- und Nachläufe insgesamt 9.1 g (61.5% d. Th.) *Nonin-(1)* erhalten. Sdp. 150–152°; n<sub>D</sub> 1.4240.

*Decin-(1):* Das *N-Nitroso-N-[β-hydroxy-decyl]-benzamid (XII)* ist zunächst flüssig, scheidet aber beim Aufbewahren im Eisschrank Kristalle ab, die nach dem Waschen mit Cyclohexan bei 56–57° schmelzen.

Nach der wie oben ausgeführten Zersetzung schüttelt man mit Äther aus, trocknet den Extrakt und verjagt das Lösungsmittel. Der flüssige Rückstand wird in 50 ccm Methanol aufgenommen und mit 10 ccm ammoniakalischer Silbernitratlösung versetzt. Die Ausb. an *Decin-(1)* läßt sich aus dem Silbergehalt der über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> getrockneten Fällung errechnen, sie wurde maximal zu 50% d. Th. bestimmt.

<sup>13)</sup> TH. LIESER und G. BECK, Chem. Ber. **83**, 137 [1950].