

Über die Kondensationsprodukte von Phenylhydroxylamin mit Oxymethylenverbindungen und Carbinolen.

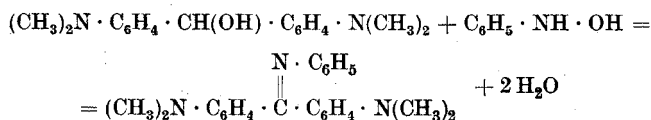
III. Diphenylbrommethan und Phenylhydroxylamin

von

H. Rupe und R. Wittwer.

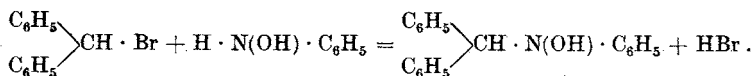
(3. II. 22.)

Zur Prüfung von Carbinolen auf ihre Reaktionsfähigkeit mit Phenylhydroxylamin¹⁾ wurde Diphenylcarbinol $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ benützt. Aber im Gegensatze zu seinem p-Tetramethyl-diaminoderivate, dem „*Michler'schen Hydrol*“, welches mit Phenylhydroxylamin leicht reagiert, wobei zuerst ein nicht fassbares Zwischenprodukt entsteht, das sofort Wasser abspaltet und in Phenylauramin übergeht²⁾:



war eine Wechselwirkung zwischen Diphenylcarbinol und Phenylhydroxylamin nicht zu erzwingen.

Deshalb wurde Diphenylbrommethan verwendet; mit Phenylhydroxylamin allein reagiert dieses so lebhaft, dass nur Schmierien entstanden. Die Umsetzung verlief aber sehr glatt, als sie in Gegenwart von wasserhaltigem Natriumacetat vorgenommen wurde.



Der in guter Ausbeute entstehende Körper erwies sich als identisch mit einem von *Angeli*, *Alessandri* und *Aiazzi-Mancini*³⁾ durch Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid auf den N-Phenyläther des Benzaldoxims erhaltenen Verbindung. Unsere einfache Darstellungs-

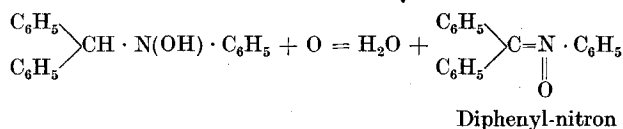
¹⁾ Helv. 4, 388 (1921).

²⁾ Noch nicht veröffentlicht.

³⁾ *Angeli*, *Alessandri*, *Aiazzi-Mancini*, Atti Accad. Lincei [5] 20, 546. C. 1911, II, 606; 1921, III, 536.

weise gibt einen endgültigen Beweis für die richtige Auffassung dieses Körpers als eines Hydroxylaminderivates. Er ist in Alkali unlöslich (wie das Kondensationsprodukt von Oxymethylen-desoxybenzoïn mit Phenylhydroxylamin)¹⁾, während das von *Rupe* und *Diehl*²⁾ aus Oxymethylencampher und Phenylhydroxylamin dargestellte Produkt sowie der Körper von *Wieland* und *Gambarian*³⁾ aus Dinitrobroombenzol und Phenylhydroxylamin alkalilöslich sind⁴⁾.

Schon *Angeli* und seine Mitarbeiter haben gefunden, dass sich das Diphenylmethyl- β -phenylhydroxylamin mit Quecksilberoxyd zu einem Körper oxydieren lässt, der zu derjenigen Klasse von Substanzen gehört, welche jetzt nach *Pfeiffer*⁵⁾ als Nitrone bezeichnet werden; er ist also als Diphenyl-nitron zu benennen.



Staudinger und *Miescher*⁶⁾ stellten diese Verbindung vor kurzem in sehr eleganter Weise dar, indem sie auf Nitrosobenzol Diphenyldiazomethan einwirken liessen.

Wir haben das Phenylhydroxylaminderivat aus dem Diphenylbrommethan leicht und in guter Ausbeute vermitteltst Cuprioxyd zum Diphenylnitron oxydieren können, und unsere Darstellungsweise, ausgehend von den leicht zugänglichen Materialien: Diphenylbrommethan und Phenylhydroxylamin, dürfte zweifellos die bequemste Methode zur Gewinnung dieses Nitrons sein. Seine Eigenschaften interessierten uns besonders deswegen, weil vor kurzem *Rupe* und *Diehl*⁷⁾ einen nitronartigen Körper durch Oxydation des *Methylencampher-phenylhydroxylamins* erhalten haben. Diese Verbindung ist zweifellos dimolekular. Wir haben deshalb mit dem Diphenylnitron Molekulargewichtsbestimmungen in Eisessiglösung und in Naphtalin kryoskopisch ausgeführt;

¹⁾ Vergl. die vorhergehende Abhandlung.

²⁾ *Rupe* und *Diehl*, *Helv.* **4**, 388 (1921).

³⁾ *Wieland* und *Gambarian*, *B.* **39**, 3036 (1906).

⁴⁾ Seitdem wurden in unserem Laboratorium verschiedene Kondensationsprodukte aus Phenylhydroxylamin und Oxymethylenverbindungen dargestellt, alle sind in Alkalien unlöslich.

⁵⁾ *Pfeiffer*, *A.* **411**, 72 (1916).

⁶⁾ *Staudinger* und *Miescher*, *Helv.* **2**, 554 (1919).

⁷⁾ a. a. O.

sie stimmten sicher auf die einfach molekulare Formel, wie das übrigens schon *Staudinger* und *Miescher* mittelst einer nach der Siedepunktmethode ausgeführten (in Chloroform) Bestimmung feststellten.

Experimenteller Teil.

Diphenylmethyl-β-phenylhydroxylamin.

Verreibt man äquivalente Mengen von Diphenylbrommethan und Phenylhydroxylamin zusammen, so fängt die Masse gleich an, weich und teigig zu werden unter Orangefärbung; schliesslich schmilzt sie unter beträchtlicher Erwärmung zu einer dunkelroten Schmiere zusammen. Da es sehr schwierig war, auf solche Weise zu einem reinen Produkte zu gelangen, so wurde die Kondensation in Gegenwart von Substanzen vorgenommen, welche den frei werdenden Bromwasserstoff binden konnten, da dieser jedenfalls die Schuld an dem unerwünschten Verlaufe der Reaktion trägt. Dafür eignete sich am besten das krystallisierte Natriumacetat. 5 gr Diphenylbrommethan und 2,8 gr krystallwasserhaltiges Natriumacetat werden gut zerrieben in ein weites Reagensglas gebracht, 2,2 gr reines, frisch dargestelltes, weisses Phenylhydroxylamin dazu gegeben und mit einem Glasstabe gut durchgerührt. Das Bild der Reaktion ist dasselbe wie oben: Zusammensintern, Schmelzen unter Wärmeentwicklung, Orangefärbung; es bildet sich eine schleimige, von Natriumacetatkrystallen durchsetzte Masse, welche stark nach Essigsäure riecht. Man versetzt mit Wasser, schüttelt mit Äther aus und verjagt das Lösungsmittel im Vakuum; man erhält dann ein Rohprodukt in 80—90 % Ausbeute, das nach dem Waschen mit Alkohol für die meisten präparativen Zwecke genügend rein ist (Smp. 120°). Durch Umkrystallisieren aus Alkohol oder Benzol gewinnt man den Körper in feinen weissen Nadeln vom Smp. 125° (*Angeli* gibt 127° an). Es empfiehlt sich, zur Darstellung nicht über die oben angegebenen Mengenverhältnisse hinaus zu gehen, weil das Durchrühren bei grösseren Quantitäten Schwierigkeiten macht; aber man kann leicht und rasch ein Dutzend Versuche nacheinander ansetzen.

0,2106 gr Subst. gaben 9,7 cm³ N₂ (16°, 740 mm)

C₁₉H₁₇ON Ber. N 5,09 %

Gef. „ 5,17 %

Der Körper ist in heissem Alkohol sowie in Äther leicht, in kaltem Alkohol ziemlich schwer löslich; im übrigen können wir die Angaben, welche von *Angeli* und seinen Mitarbeitern über ihn gemacht wurden, bestätigen. In wässriger Alkalilauge ist die Substanz, auch in der Wärme,

unlöslich. Gibt man zu einer alkoholischen Lösung etwas Ferrichloridlösung, so beobachtet man im ersten Augenblick eine Fällung, welche sich aber beim Umschütteln mit intensiver, bald aufhellender Rotfärbung löst.

Diphenyl-N-nitron.

Man löst das Phenylhydroxylaminderivat in reinem Methylalkohol und fügt portionenweise unter Umschütteln eine Lösung von Cupriacetat (Mischung von 2 Teilen reinem Methylalkohol und 1 Teil Wasser) hinzu und erwärmt auf dem Wasserbade, doch nicht bis zum Sieden des Alkohols. Sobald nach längerem Digerieren ein Überschuss an der Kupfersalzlösung vorhanden ist (eine filtrierte Probe bleibt grün gefärbt), filtriert man heiss von dem in reichlicher Menge abgeschiedenen Cuproxyd ab und wäscht mit heissem Alkohol nach. Aus dem Filtrate fallen beim Erkalten glänzende Nadeln aus; nach dem Absaugen krystallisiert man sie aus kochendem Äthylalkohol um. Schwach gelbliche, glänzende, zu Büscheln vereinigte Nadeln vom Smp. 214—215°. (*Staudinger* und *Miescher*: 216—217°).

0,1631 gr Subst. gaben 7,2 cm³ N₂ (15°, 742 mm)

C₁₉H₁₅ON Ber. N 5,12 %

Gef. „ 5,02 %

0,1835 gr Subst. gaben in 11,41 gr Eisessig gelöst eine Gefrierpunktserniedrigung von 0,262°

0,1249 gr Subst. gaben in 10,30 gr Naphtalin gelöst eine Schmelzpunktserniedrigung von 0,340°

Mol.-Gew. Ber. 273 Gef. 246, 239.

Basel, Anstalt für Organische Chemie.