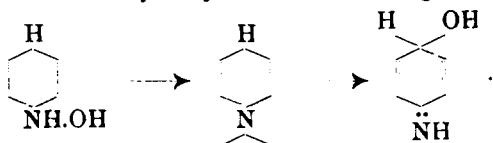


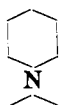
# 10. Eug. Bamberger: Ueber den Mechanismus der Umlagerung von Arylhydroxylaminen in Amidophenole. (II.)

(Eingegangen am 30. November.)

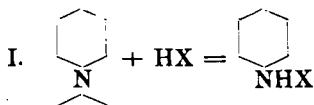
In einer kürzlich erschienenen Abhandlung<sup>1)</sup> ist der Nachweis geführt, dass der Umlagerung der Arylhydroxylamine in Amidophenole die Bildung von »Imidochinolen« vorausgeht und zugleich die Hypothese aufgestellt worden, dass die Imidochinole nicht direct, sondern indirect — nämlich unter Vermittelung der ungesättigten Arylimide — aus den Hydroxylaminbasen hervorgehen:



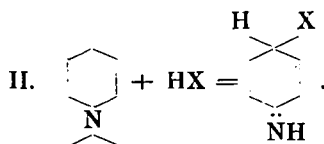
Es liegt in der Natur der Arylimide als Molekularreste, dass sie nicht existenzfähig sind; ein strenger Nachweis ihres — wenn auch nur vorübergehenden — Auftretens wird daher unausführbar sein, und man wird sich mit Indicienbeweisen begnügen müssen. Solche glaube ich nun in einer Reihe von Reactionen gefunden zu haben, welche auf die Bildung jener ungesättigten Zwischenphase hindeuten oder wenigstens unter ihrer Annahme am leichtesten verständlich werden. Bei dem hypothetischen Charakter der folgenden Erklärungsversuche liegt es auf der Hand, dass sie mit allem Vorbehalt gegeben werden; ich zweifle nicht, dass der eine oder andere in Zukunft einer besseren Auslegung wird weichen müssen.

Von einem Arylimid  ist zu erwarten, dass es in seinem

Sättigungsbestreben gewisse Atome oder Atomgruppen additionell aufnehmen wird, und zwar wird die Aufnahme dieser (im Folgenden als HX bezeichneten) Addenden in zweierlei Art erfolgen können, entweder nach Schema

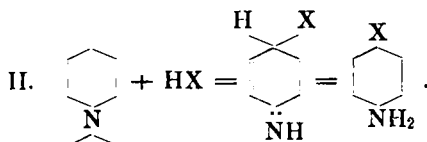


oder nach Schema

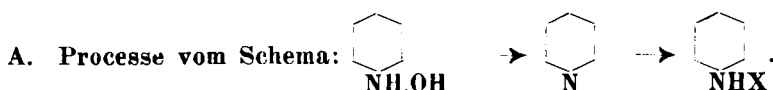


<sup>1)</sup> Diese Berichte 33, 3600 [1900].

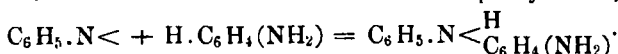
Ein derartiges alicyclisches System wird sich aber voraussichtlich spontan zum »echten« Benzolderivat isomerisiren, sodass Gleichung II in folgender Weise zu vervollständigen ist:



Thatsächlich sind eine Reihe von Umsetzungen der Arylhydroxylamine beobachtet worden, welche sich — wie mir scheint — ohne Zwang in den Rahmen der in den Gleichungen I und II zum Ausdruck gebrachten Hypothesen einfügen lassen.



1. Beim Erwärmen einer Mischung von Phenylhydroxylamin mit Anilin entsteht sowohl Para- wie Ortho-Amidodiphenylamin<sup>1)</sup>:

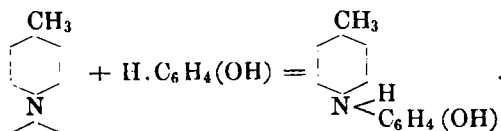


Paraamidodiphenylamin ist auch eines der vielen Producte, welche aus der Einwirkung verdünnter Schwefelsäure auf Phenylhydroxylamin hervorgehen; da bei dieser Reaction zugleich Anilin<sup>2)</sup> entsteht, so ist die Paraamidodiphenylaminbildung offenbar der Einwirkung des Letzteren auf die Hydroxylaminbase zuzuschreiben.

2. Phenylhydroxylamin verwandelt sich beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure (zum geringen Theil) in Paraoxydiphenylamin,  $\text{C}_6\text{H}_5.\text{NH}.\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})$ .

Für diesen sonderbaren Reactionsverlauf weiss ich keine andere Erklärung, als dass die Hydroxylaminbase in der oben erörterten Weise in Paraamidodiphenylamin übergeht und dass dieses dann durch die Schwefelsäure in Paraoxydiphenylamin und Ammoniak hydrolytisch zerlegt wird; eine derartige Hydrolyse scheint sich thatsächlich verwirklichen zu lassen.

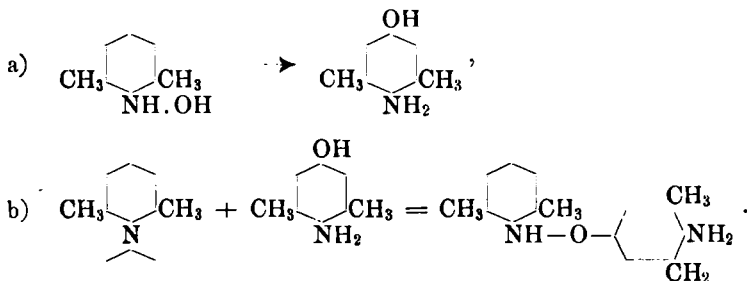
3. Paratolylhydroxylamin vereinigt sich mit Phenol zu Paraoxyphenyl-*p*-tolylamin:



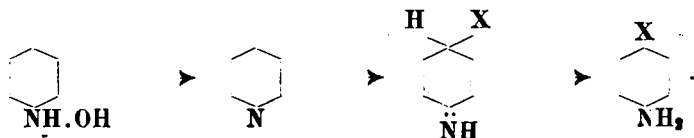
<sup>1)</sup> Bamberger und Lagutt, diese Berichte 31, 1500 [1898].

<sup>2)</sup> Ueber die Entstehungsweise des Anilins siehe diese Berichte 33, 3605 (Fussnote) und 3617 [1900].

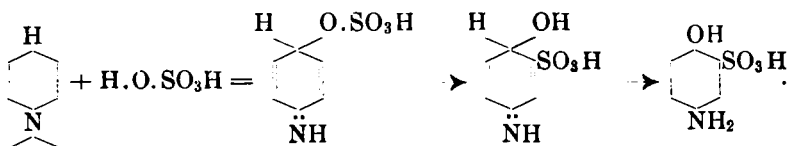
4. 2,6-Dimethylphenylhydroxylamin liefert bei der Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure eine primäre Aminbase  $C_{16}H_{20}N_2O$ , welche vielleicht als ein Amidoderivat des tetramethylirten Diphenylhydroxylamins anzusprechen ist; sollte diese (mit allem Vorbehalt ausgesprochene) Vermuthung zutreffend sein, so könnte der Process in folgender Weise dargestellt werden:



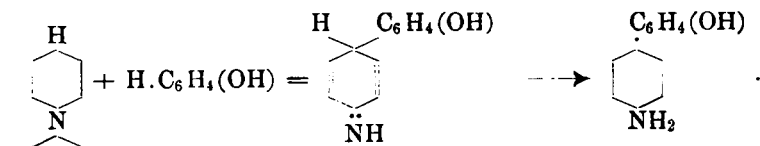
#### B. Processe vom Schema:



1. Phenylhydroxylamin geht bei der Behandlung mit Schwefelsäure zum Theil in Paraamidophenolsulfosäure<sup>1)</sup> über:

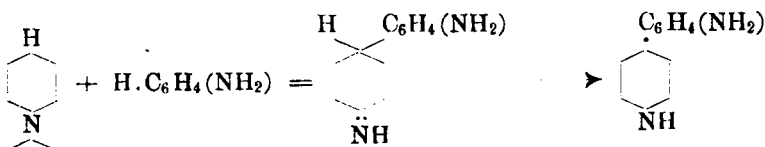


2. Phenylhydroxylamin verwandelt sich unter der Einwirkung des Phenols in Paraoxyparaamidodiphenyl (der Beweis für die Natur des Reactionsproductes wurde durch eine eindeutige Synthese erbracht):



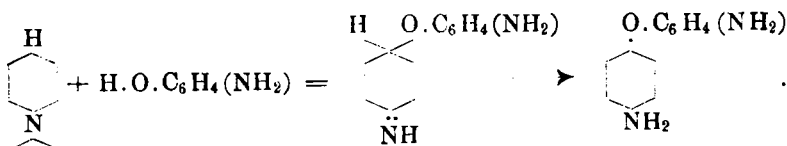
<sup>1)</sup> Vergl. die frühere Mittheilung, diese Berichte 33, 3602, 3613 [1900].

3. In ganz analoger Weise bildet sich aus Phenylhydroxylamin und Anilin (unter anderem) Benzidin<sup>1)</sup>:

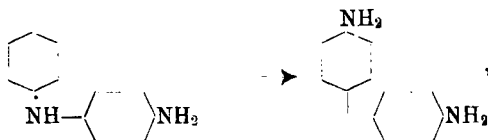


Dasselbe tritt auch unter den Producten der Einwirkung verdünnter Schwefelsäure auf Phenylhydroxylamin auf — offenbar, weil das bei dieser Reaction zugleich entstehende Anilin Gelegenheit hat, auf noch unverändertes Phenylhydroxylamin unter Bildung von Benzidin einzuwirken.

4. Mit conc. Schwefelsäure erzeugt Phenylhydroxylamin (unter Anderem) Diparadiamidodiphenyloxyd — in äusserst geringer Menge. Dasselbe dürfte durch Vereinigung primär erzeugten Paraamidophenols mit noch unverändertem Phenylhydroxylamin entstehen:

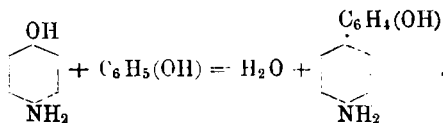


<sup>1)</sup> Bamberger und Lagutt, diese Berichte 31, 1500 [1898]. Das Benzidin kann nicht als Umlagerungsproduct des bei derselben Reaction zugleich entstehenden Paraamidodiphenylamins (s. A. 1) aufgefasst werden:



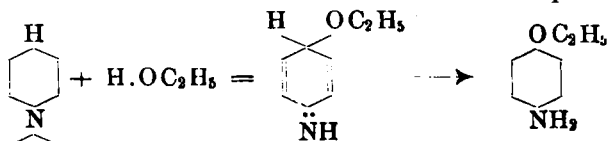
da eine solche Isomerisation unausführbar ist.

Man könnte ferner der Interpretation der Vorgänge B 2 und 3 mit dem Einwand begegnen, dass die Bildung dieser Diphenylderivate der Wechselwirkung zwischen Phenol (bzw. Anilin) einerseits und dem (aus Phenylhydroxylamin so leicht entstehenden) *p*-Amidophenol andererseits zuzuschreiben ist:



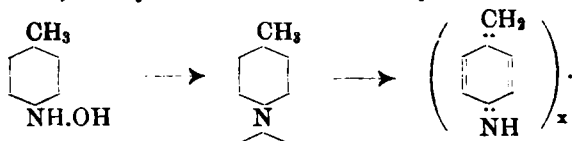
Zur Prüfung dieser Hypothese angestellte Versuche habe ihre Unzulässigkeit ergeben: Paraamidophenol liess sich durch Phenol nicht in Oxyamidodiphenyl überführen.

5. Dass die unter der Einwirkung alkoholischer Schwefelsäure vor sich gehende Umwandlung der Arylhydroxylamine in Phenetidine vielleicht ebenfalls unter den hier vertretenen Gesichtspunkt fällt:

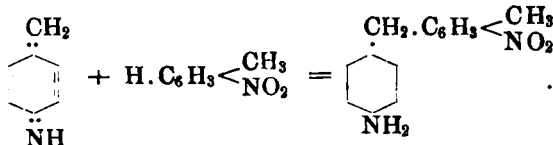


wurde bereits in der früheren Mittheilung erörtert<sup>1)</sup>.

6. In gleichartiger Weise ist wohl auch der durch concentrirte Schwefelsäure herbeizuführende Uebergang von Paratolylhydroxylamin in (polymeres) Benzylenimid bezw. dessen Hydrat zu interpretiren<sup>2)</sup>:

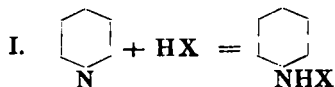


Findet die Einwirkung der Schwefelsäure auf Paratolylhydroxylamin bei Gegenwart von Paranitrotoluol statt, so erhält man nitrirtes Amidophenyl-Tolylmethan, indem das zunächst entstehende, monomolekulare Benzylenimid, bevor es Zeit zur Polymerisation findet, die Molekularbestandtheile des Nitrotoluols additionell aufnimmt:

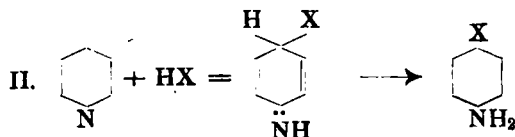


Dies Diphenylmethanderivat ist identisch mit dem von Gattermann und Koppert bei der Elektrolyse von *p*-Nitrotoluol erhaltenen und durch eine Synthese structurell klargelegten Nitroamidobenzyltoluol<sup>3)</sup>.

In Bezug auf die Frage, welches von den beiden Reactionsschemen



oder



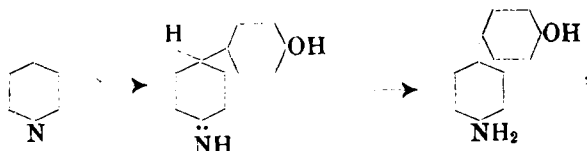
<sup>1)</sup> Diese Berichte 33, 3612 [1900].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 33, 3605, 3613 [1900].

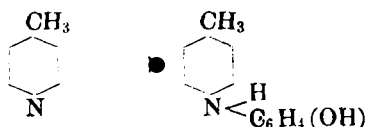
<sup>3)</sup> Diese Berichte 26, 1852 und 2810 [1893].

sich verwirklicht, ist das Verhalten des Phenyl- und des *p*-Tolyl-Hydroxylamins gegenüber Phenol von Interesse.

Aus Ersterem erhält man ganz überwiegend — nach Schema II — Paraoxyparaamidodiphenyl:



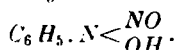
aus Paratolylhydroxylamin dagegen, bei welchem die paraständige Methylgruppe einer Addition im Sinne von II im Wege zu stehen scheint, bildet sich nach Schema I



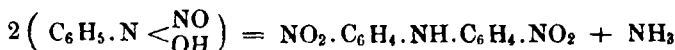
Paraoxyphenyl-Paratolylamin.

### Anhang.

*Ueber die Selbstzersetzung des Nitrosophenylhydroxylamins,*



Ich habe vor einiger Zeit<sup>1)</sup> mitgetheilt, das aus dem Nitrosamin des Phenylhydroxylamins, wenn man dasselbe in Benzollösung bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlässt, im Verlauf verhältnissmässig kurzer Zeit ein mannigfaltig zusammengesetztes Gemenge von Zersetzungsproducten erhalten wird, unter welchen der Menge nach *p,p*-Dinitrodiphenylamin überwiegt, im Sinne der Gleichung:



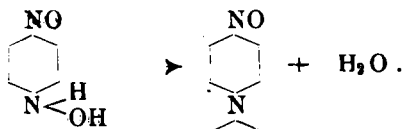
entstehend. Ich theilte diese eigenthümliche Reaction damals mit, ohne einen Erklärungsversuch binzuzufügen; jetzt dürfte der Zeitpunkt gekommen sein, das Versäumte nachzuholen:

Erste Phase: Umlagerung des *N*-Nitroso-Phenylhydroxylamins in *p*-Nitroso-Phenylhydroxylamin:

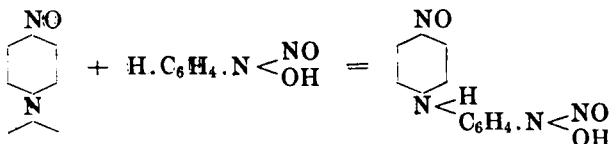


<sup>1)</sup> Diese Berichte 31, 574 [1898].

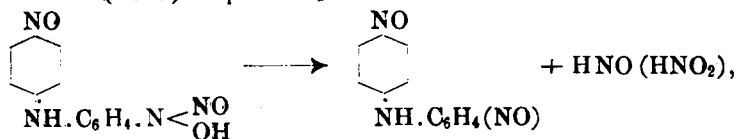
Zweite Phase:



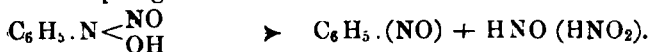
Dritte Phase:



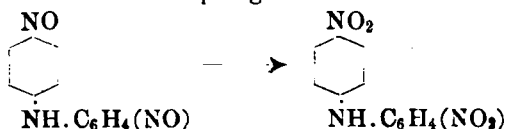
Vierte Phase: Zerfall dieses Nitrosamins in Dinitrosodiphenylamin und (HNO) resp.  $\text{HNO}_2$ :



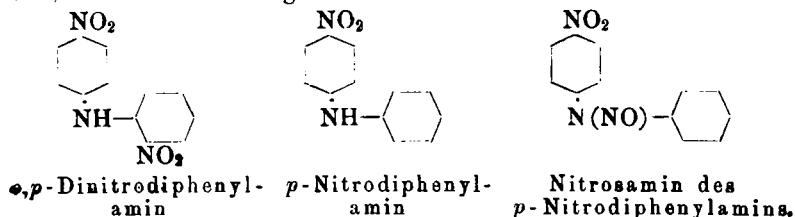
eine Dissociation, welche genau analog ist der bekanntlich<sup>1)</sup> leicht eintretenden Zersetzung des Phenylhydroxylaminnitrosamins in Nitrosobenzol und salpetrige Säure:



Fünfte Phase: Oxydation des Dinitroso- zum Dinitro-Diphenylamin durch die bei der Selbstzersetzung des Phenylhydroxylaminnitrosamins sich bildende salpetrige Säure:



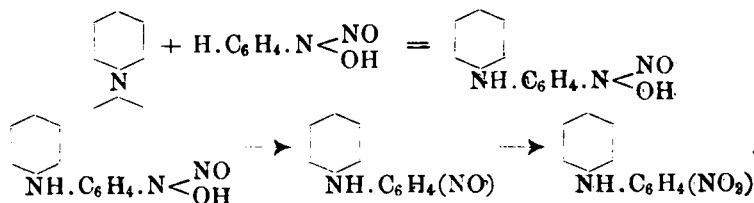
In gleichem Sinne dürfte die Bildung der übrigen Producte der Selbstzersetzung des Phenylhydroxylaminnitrosamins<sup>2)</sup> zu interpretiren sein, nämlich die Bildung von:



<sup>1)</sup> Diese Berichte 27, 1554 [1894].

<sup>2)</sup> Diejenigen, deren Genesis schon besprochen wurde (diese Berichte 31, 575 [1898]), sind im Text nicht nochmals erwähnt.

*o,p*-Dinitrodiphenylamin entsteht selbstverständlich auf analoge Weise wie das *p,p*-Derivat (s. oben). Die Bildung des Paranitrodiphenylamins ist höchstwahrscheinlich auf intermediär (durch spontane Denitrosirung) erzeugtes Phenylhydroxylamin zurückzuführen, welches in dem oben erörterten Sinn mit noch unverändertem Nitrosamin in Wechselwirkung tritt:



Dass sich (bei der Anwesenheit von salpetriger Säure) auch das Nitrosamin des Paranitrodiphenylamins bilden kann, ist selbstverständlich.

Nach der hier wiedergegebenen Auffassungsweise entspricht die Selbstzersetzung des Phenylhydroxylaminnitrosamins in ein Gemenge nitrirter Diphenylamine im Princip durchaus der unter A. 1 besprochenen Bildung von Amidodiphenylaminbasen aus Phenylhydroxylamin und Anilin.

Zürich. Analyt.-chem. Laboratorium des eidgenöss. Polytechnicums.

## 11. Johannes Thiele: Ueber Abkömmlinge des Cyclopentadiëns. [Vorläufige Mittheilung ans dem chem. Laboratorium der Acad. d. Wissensch. in München.]

(Eingegangen am 16. Januar.)

### Cyclopentadiënkaliurn.

Im Cyclopentadiënn lässt sich ein Wasserstoffatom sehr leicht direct durch Kalium ersetzen, wahrscheinlich in der Methylen-Gruppe, deren Wasserstoffatome, wie ich kürzlich nachwies<sup>1)</sup>, durch die Nachbarschaft der beiden Aethylendoppelbindungen sehr reactionsfähig sind.

20 g Kalium werden durch Schütteln unter warmem Benzol auf das Feinste granulirt und mit etwa 300 ccm Benzol<sup>2)</sup> in einen mit

<sup>1)</sup> Diese Berichte **83**, 666 [1900].

<sup>2)</sup> Ersetzt man das Benzol durch Ligroin, so findet auffallender Weise keine merkliche Einwirkung des Cyclopentadiëns statt.