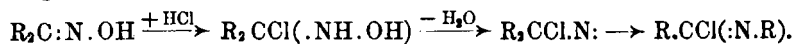


278. Julius Stieglitz und Paul N. Leech: Die molekulare Umlagerung von Triphenylmethyl-hydroxylamin¹⁾.

[Mitteilung aus dem Kent Chemical Laboratory, of the University of Chicago.]

(Eingegangen am 6. Mai 1913.)

In der Anwendung der Stieglitzschen Theorie²⁾ der molekularen Umlagerungen von Säure-bromamiden³⁾, von Hydroxamsäuren⁴⁾ und von Säureaziden⁵⁾ auf die Beckmannsche Umlagerung von Keton-oximen⁶⁾ ist von dem einen von uns angenommen worden, daß zuerst ein sich umlagerndes einwertiges Stickstoff-Derivat, wie bei allen andren oben genannten Umlagerungen entsteht. Dieses sollte zustande kommen durch Wasserverlust an einem sich zunächst bildenden Additionsprodukt eines Moleküls Oxim mit einem Molekül Säure. Zum Beispiel sollte die Umlagerung von Benzophenon-oxim bei Gegenwart von Phosphorpentachlorid wie folgt verlaufen⁷⁾:



Benzchloranilid ist ja auch das erste faßbare Produkt der Reaktion⁸⁾. Es wurde damals betont⁹⁾, daß »die Frage (des Additionsproduktes) und das Problem des Einflusses der Raumisomerie (bei der Umlagerung) der strengen experimentellen Untersuchung anheim gestellt werden würden«. Diese Theorie der Beckmannschen Umlagerung ist von Montagne¹⁰⁾ kritisiert worden, gerade auf Grund der bekannten raumisomeren Verhältnisse, die Anlaß gaben zu der eben zitierten Bemerkung. Andererseits haben auch unlängst wichtige Unter-

¹⁾ Ein kurzer Auszug ist auf dem VIII. Internationalen Kongreß für angewandte Chemie gegeben worden. Sept. 1912, Band 25, 443.

²⁾ Stieglitz, Am. 18, 751 [1896]; 29, 49 [1903]; Stieglitz und Earle, ibid. 30, 399, 412 [1903]; Slossen, ibid. 29, 289 [1903]; Hilpert, ibid. 40, 155 [1908]; Stieglitz und Peterson, B. 43, 782 [1910]; Peterson, Am. 46, 325 [1911].

³⁾ A. W. Hofmann, B. 14, 2725 [1882]; 15, 408 [1883].

⁴⁾ Lossen, A. 161, 359 [1872] usw.; L. W. Jonas, Am. 48, 1 [1912].

⁵⁾ Cartius, B. 27, 778 [1895]; J. pr. [2] 50, 289 usw.

⁶⁾ B. 19, 988 [1887] usw.

⁷⁾ Am. 18, 754 [1896].

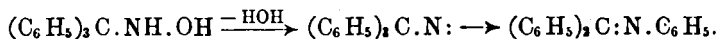
⁸⁾ Die von andren vertretene Ansicht, daß ein Zwischenprodukt $R_2C:N.Cl$ Anlaß zur Umlagerung gibt, ist bekanntlich von Stieglitz und Peterson (loc. cit.) widerlegt worden durch die Darstellung von Chlorimino-ketonen und den Nachweis, daß diese selbst beim Erhitzen auf etwa 100° sich nicht umlagern.

⁹⁾ Stieglitz, Am. 18, 754 (Fußnote) [1896]. Die oben eingeklammerten Worte sind der Klarheit halber eingerückt worden.

¹⁰⁾ B. 43, 2014 [1910].

suchungen von Schroeter¹⁾ die von dem einem von uns gemachten Annahmen gerechtfertigt und, insbesondere die von vornherein gehegte Vermutung bestätigt, daß bei näherer Untersuchung der Rolle, welche die Raumisomerie bei der Umlagerung spielt, der scheinbare Widerspruch mit der obigen Theorie der Umlagerung verschwinden würde. Unsere eigenen Untersuchungen auf diesem Gebiete waren vorderhand auf die Darstellung von raumisomeren Chlorimino-ketonen und -estern und auf die Prüfung ihrer Umlagerungsfähigkeit gerichtet, da die Chlorimino-Verbindungen die allereinfachsten Raumisomeren dieser Art darstellen. Sobald nun diese Arbeiten die damit verknüpften Probleme zur Lösung gebracht hatten, wurde mit der experimentellen Prüfung der Anwendbarkeit der Stieglitzschen Theorie auf die Derivate des Hydroxylamins begonnen durch eine Untersuchung²⁾ der Umlagerung von Triphenylmethyl-hydroxylamin und dessen Derivaten unter dem Einfluß von Phosphorpentachlorid und anderen Reagenzien.

In dem Körper $(C_6H_5)_3C.NH.OH$ liegt eine Verbindung vor, welche die nämliche Struktur hat wie das Zwischenprodukt $(C_6H_5)_2C.Cl(NH.OH)$, dessen Bildung bei der Umlagerung von Benzophenon-oxim angenommen worden war. Der Körper stellt auch die möglichst einfache Verbindung dar zur Untersuchung der Rolle der $NH.OH$ -Gruppe: er ist nämlich gesättigt in Bezug auf die Kohlenstoff-Stickstoff-Bindung und enthält keinen besonders reaktionsfähigen Wasserstoff, außer in der Hydroxylamin-Gruppe. Der Erwartung entsprechend bewirkt Phosphorpentachlorid eine glatte leichte Umlagerung des Triphenylmethyl-hydroxylamins in Benzophenon-anil unter genau denselben Bedingungen wie bei der Umlagerung von Benzophenon-oxim:



Untersuchungen über benzoiliertes Triphenylmethyl-hydroxylamin sind zum Teil zum Abschluß gebracht worden und haben, ebenfalls wie erwartet, ergeben, daß Basen³⁾ anstatt Wasser entziehender Mittel, dessen Umlagerung bewirken.

Die Möglichkeit eines direkten Austausches einer Alkyl- oder Arylgruppe gegen Br^+ , Cl^+ , HO^+ , unter Umwandlung der

¹⁾ Ibid. 44, 1201 [1911].

²⁾ Diese wurde 1910—1911 mit Guy Reddick begonnen und infolge dessen Erkrankung mit Paul Leech 1911—1913 weitergeführt. Ein vorläufiger Bericht ist in der allgemeinen Sitzung der American Chemical Society im Juni 1911 gegeben worden.

³⁾ Stieglitz, Am. 29, 51 [1903].

labilen positiv¹⁾ geladenen Atome in die stabilen negativ geladenen, Br^- , Cl^- , HO^- , wird nicht in Abrede gestellt. Bis jetzt ist aber, unseres Wissens, ein solcher direkter Umtausch noch nie beobachtet worden bei Verbindungen, die sonst in jeder Weise den sich leicht umlagernden Bromamiden, Chloramiden, Aziden, Oximen usw. analog sind, außer darin, daß die Bildung von einwertigen Stickstoff verhindert wird²⁾.

Besonders bemerkenswert ist es auch, daß es uns bis jetzt auf keine Weise gelungen ist, Benzophenon-chlorimin, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}:\text{NCl}$, zur Umlagerung zu bringen³⁾. Der Weg über die einwertigen Stickstoffverbindungen scheint daher der leichteste Weg zur Umlagerung zu sein — ob er auch der einzige Weg ist, kann nur die Zukunft entscheiden. Die eben besprochene Möglichkeit stets im Auge behaltend, haben wir gegenwärtig die Untersuchung von Alkylderivaten, z. B. $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}:\text{N}(\text{CH}_3)\text{OH}$, im Gange, um zu bestimmen, ob die Alkylgruppe die Umlagerung überhaupt verhindert⁴⁾ oder ob sie bei einer eventuellen Umlagerung verloren geht⁵⁾, oder ob die Umlagerung direkt und glatt verläuft. Im letzten Fall würde ein direkter Austausch ohne Bildung eines einwertigen Stickstoffderivats als Zwischenprodukt angezeigt werden⁶⁾.

Zum Schluß möge darauf hingewiesen werden, daß es unlängst dem einen von uns und G. Curme gelungen ist, den quantitativen Nachweis zu bringen von der Zwischenbildung eines ungesättigten

¹⁾ Vgl. W. A. Noyes, Am. Soc. **23**, 460 [1901]; Stieglitz, *ibid.* **23**, 796 [1901] und Walden, Ph. Ch. **43**, 385 [1903].

²⁾ Stieglitz und Slossen, B. **34**, 1613 [1901]; Stieglitz, Am. **29**, 51 [1903]; Slossen, *ibid.* **29**, 289 [1903].

³⁾ Ein weiterer Versuch, die Umlagerung durch Erhitzen im Chlorstrom zu bewirken, soll gemacht werden aus Gründen, die in einem demnächst eingehenden Bericht über die Umlagerung von Triphenylmethyl-brom- und -chloraminen erklärt werden sollen.

⁴⁾ Stieglitz und Slossen, *loc. cit.*

⁵⁾ Stieglitz, B. **43**, 783 [1910]; Schroeter, *ibid.* **44**, 1201 [1911].

⁶⁾ Das Verhalten von durch negative und positive Gruppen modifizierten Phenylgruppen, $(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{C}_6\text{H}_4\text{X})(\text{C}_6\text{H}_4\text{Y})\text{C}:\text{NH}.\text{OH}$, bei der Umlagerung wird ebenfalls untersucht, um quantitatives Material zu schaffen zur Beurteilung des Einflusses solcher Substitutionen auf die Wahl der an das Stickstoff bei der Umlagerung wandernden Phenylgruppe. Solches Material wird als nötig erachtet, um der Frage der angeblichen Beeinflussung der Umlagerung durch Raumisomerie sowie der Frage der elektrischen Verhältnisse bei der Umlagerung näher zu treten. Schließlich sollen auch die raumisomeren Verbindungen *d*- und *l*-RR'R''C.NH.OH untersucht werden (vergl. Montagne, *loc. cit.*).

Stickstoffradikals (wahrscheinlich Phenylimin, $C_6H_5.N\cdot$; möglicherweise, aber unwahrscheinlich Phenylamin, $C_6H_5.NH\cdot$) durch die Messung der Geschwindigkeit der Umwandlung von Hydrazobenzol in Azobenzol und Anilin¹⁾.

Experimentelles.

Zur Bereitung von Triphenylmethyl-hydroxylamin wurde die Methode von Mothwurf angewendet mit einigen Veränderungen, deren wichtigste in der Fällung des Hydrochlorids der Base aus Ätherlösung bestand, anstatt des oxalsauren Salzes. Zur Warnung soll auch berichtet werden, daß bei dem Abdestillieren von Alkohol und Benzol von dem Reaktionsprodukt auf dem Wasserbad bei gewöhnlichem Luftdruck einmal der Kolbeninhalt aufs heftigste explodierte. Beim Destillieren unter vermindertem Druck ist niemals eine ähnliche Zersetzung vorgekommen. Ob die Explosion veranlaßt worden ist durch eine plötzliche Zersetzung von Triphenylmethyl-hydroxylamin oder von freiem Hydroxylamin, welches zugegen sein konnte, bleibt unentschieden, jeder andere Anlaß zur Zersetzung erschien ausgeschlossen.

Umlagerung von Triphenylmethyl-hydroxylamin.

3 g Triphenylmethyl-hydroxylamin (Schmp. 130°) wurden in 60 ccm trockenem Äther suspendiert und mit 3 g Phosphorpentachlorid behandelt. Ein gelber Körper schied sich ab, während die Lösung sich gelb färbte. Die Reaktion wurde durch zehn Minuten langes Erwärmen zu Ende geführt. Dann wurde der gelbe, hauptsächlich aus chlorwasserstoffsäurem Benzophenon-phenylimid bestehende Niederschlag auf ein Filter gebracht und mit trockenem Äther gewaschen. Der Schmelzpunkt der Verbindung, ohne weitere Reinigung, lag bei $188-190^\circ$. Durch sorgfältige Behandlung des Salzes mit kohlensaurem Kalium bei Gegenwart von Äther und durch vollständiges Trocknen (Calciumchlorid) des Äthers und Verdunsten desselben unter Ausschluß von Feuchtigkeit wurde die freie Base erhalten (bei Gegenwart von Feuchtigkeit zersetzt sie sich in Anilin und Benzophenon). Durch Umkrystallisieren aus leichtsiedendem Ligroin und dann aus Alkohol wurden gelbe Krystalle vom Schmp. $111-112^\circ$ erhalten. Pauly²⁾ gibt den Schmelzpunkt von Benzophenon-phenylimid, aus Anilin und Benzophenon-dichlorid dargestellt, als bei 109° liegend an; aber ein nach seiner Methode dargestelltes Präparat gab uns den Schmp. $111-112^\circ$ und eine Mischung dieser synthetischen Verbindung mit der aus Triphenylmethyl-hydroxylamin erhaltenen schmolz ebenfalls bei $111-112^\circ$. Die beiden Verbindungen sind daher identisch.

¹⁾ B. 46, 911 [1913].

²⁾ A. 187, 196 [1866].

0.2911 g Sbst.: 14.2 ccm N über 33% KOH (21.5°, 747.5 mm).

$C_{19}H_{15}N$. Ber. N 5.45. Gef. N 5.45.

Ein Teil von dem aus Triphenylmethyl-hydroxylamin erhaltenen Umlagerungsprodukt wurde durch Erwärmen mit Chlorwasserstoffsäure in alkoholischer Lösung verseift; Zugabe von Wasser fällte Benzophenon, dessen Schmelzpunkt bei 46.5—47° gefunden wurde; mit synthetischem Benzophenon (Schmp. 48°) zu gleichen Mengen vermischt, ergab es den Schmp. 47—48°, wodurch es vollkommen identifiziert wird. In dem wäßrigen Filtrat vom Benzophenon wurde Anilin nachgewiesen durch die Chlorkalk-Probe, sowie durch die Probe mit Chlorkalk und Phenol. Benzophenon und Anilin sind die Produkte der Verseifung von Benzophenon-phenylimid und es ist daher der Nachweis von der Natur des Umlagerungsprodukts von Triphenylmethyl-hydroxylamin unter dem Einfluß von Phosphor-pentachlorid vollständig erbracht worden.

Über das Verhalten der Derivate des Triphenylmethyl-hydroxylamins wird nach Abschluß der Arbeiten berichtet werden.

Chicago, den 11. April 1913.

274. Julius Stieglitz und Isabelle Vosburgh: Die molekulare Umlagerung von Triphenylmethyl-bromamin¹⁾.

[Mitteilung aus dem Kent Chemical Laboratory of the University of Chicago.]

(Eingegangen am 6. Mai 1913.)

Die von Hofmann²⁾ entdeckte Umlagerung von Säure-halogenamiden unter Bildung von Aminen und deren Derivaten wird bekanntlich bewirkt durch Basen (Alkalien, Silber, Carbonat³⁾, Natrium-Alkoholat³⁾ usw.). Die zunächst reagierenden Produkte sind jedenfalls die Metallsalze⁴⁾ der Säure-halogenamide. Solchen Salzen kann man aber bekanntlich zwei verschiedene Strukturformeln zuschreiben, $R.CO.NMe(Hal)$, wie Hofmann, Hoogewerff und van Dorp⁵⁾ und ursprünglich auch Lengfeld und Stieglitz⁶⁾ die Salze aufgefaßt haben, oder auch $R.C(OMe).NHal$, wie sie fast gleichzeitig von

¹⁾ Ein kurzer Auszug wurde auf dem VIII. Internationalen Kongreß für angewandte Chemie, September 1912, gegeben, Band 25, 445.

²⁾ B. 14, 2725 [1882]; 15, 408 [1883] usw.

³⁾ Lengfeld und Stieglitz, Am. 15, 215, 504 [1893].

⁴⁾ Hofmann, loc. cit.; Hoogewerff und van Dorp, R. 6, 373 [1887] usw.; Lengfeld und Stieglitz, loc. cit. und andre.

⁵⁾ loc. cit.

⁶⁾ loc. cit.