

Ber. C 42.15, H 5.26, N 24.51.

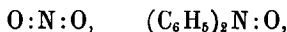
Gef. » 42.58, 42.49, » 5.24, 5.20, » 24.30, 21.73.

208. Heinrich Wieland und Fritz Kögl: Über organische Radikale mit vierwertigem Stickstoff (III.).

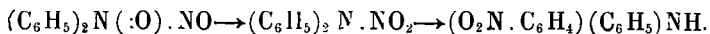
Aus d. Organ.-chem. Laborat. d. Techn. Hochschule München.]

(Eingegangen am 6. April 1922.)

Die Untersuchung von Wieland und Roth¹⁾ erfährt durch die vorliegende Abhandlung ihre Fortsetzung und Ergänzung. Dort lag das Interesse in der Beantwortung der Frage, ob die organischen Ebenbilder des Stickstoffdioxyds, die durch Dehydrierung der Diaryl-hydroxylamine zugänglichen Diaryl-stickstoffoxyde, deren einfachster Vertreter nachstehend formuliert ist:



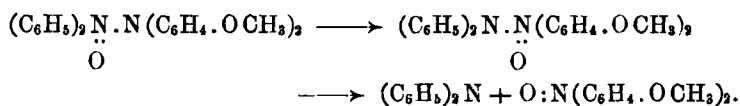
gleich diesem einfachen Derivat des vierwertigen Stickstoffs zu Kombinationen von der Art des Stickstofftrioxyds zusammenzutreten vermögen. Als Addend kam nicht nur das anorganische Radikal NO, das Stickoxyd, in Betracht und Anwendung, sondern auch der Typ des ihm nahe verwandten organischen Radikals des Diphenylstickstoffs $\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$. Derartige Verbindungen treten bekanntlich bei der Dissoziation ditertiärer aromatischer Hydrazine auf. In der zitierten Arbeit ist gezeigt worden, daß Diphenyl-stickstoffoxyd sich mit Stickoxyd sehr leicht vereinigt, daß zuerst ein sehr vergängliches Analogon des Stickstofftrioxyds sich bildet, das unter Verschiebung des Sauerstoffs in Diphenyl-nitramin übergeht; aber auch diese Stufe der Reaktion bleibt nicht bestehen, im Prinzip findet Umlagerung der Nitrogruppe unter Bildung von *p*-Nitro-diphenylamin statt.



Di-*p*-tolyl-stickstoffoxyd hat mit NO ein hellgelbes, kristallisiertes, unbeständiges Anlagerungsprodukt gegeben, das der Analyse nach aus den beiden Komponenten zusammengesetzt ist. Seine Konstitution können wir jetzt beweisen, denn der Körper läßt sich auf katalytischem Wege zu Di-*p*-tolylamin und Ammoniak reduzieren. Hier liegt zweifellos Di-*p*-tolyl-nitramin, der erste aromatische Vertreter dieser Verbindungsklasse vor.

¹⁾ B. 53, 210 [1920].

Es ist ferner möglich gewesen, ein Derivat des Diphenylstickstoffs mit Diphenylstickstoffoxyd in Reaktion zu bringen. An Stelle des sehr zersetzlichen *p, p'*-Tetramethyldiamino-diphenylstickstoffs, der früher ohne Erfolg eingesetzt war, haben wir Diphenylstickstoffoxyd mit Tetra-*p*-anisylhydrazin, d. h. mit Di-*p*-anisylstickstoff zusammengebracht. Dabei haben wir Di-*p*-anisylstickstoffoxyd erhalten, das von K. H. Meyer und H. Gottlieb-Billroth¹⁾ schon auf anderem Wege dargestellt worden ist. Es liegt hier die ganz analoge Umwandlung vor, wie wir sie oben beim Übergang des primären Additionsproduktes von NO in das Nitramin kennen gelernt haben und die auf einen Platzwechsel von einem Sauerstoffatom zurückzuführen ist:



Das zweite, dem Stickstofftrioxyd entsprechende System wird gleich ihm teilweise dissoziiert sein, so daß das schwer lösliche Di-*p*-anisylstickstoffoxyd Gelegenheit hat, aus der Reaktionslösung auszukristallisieren.

Als ungleich substituiertes Diarylstickstoffoxyd ist das *p*-Tolylphenyl-Derivat neu dargestellt worden. Es übertrifft seine Vorgänger bei weitem an Unbeständigkeit, indem sich seine Kristalle schon wenige Minuten nach der Isolierung zersetzen.

In der Absicht, ein Diphenylstickstoffoxyd mit basisch substituiertem Kern kennen zu lernen, das im Hinblick auf die unerwartete Stabilität der Dianisylverbindung von Interesse war, wurden weit zurückliegende Versuche²⁾ wieder aufgenommen, durch Umsetzung von *p*-Nitroso-*N*-dimethylanilin mit Phenylmagnesiumbromid zu seiner Vorstufe, dem Hydroxylamin $(\text{H}_3\text{C})_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot (\text{C}_6\text{H}_5)\text{N} \cdot \text{OH}$ zu gelangen. Der erwünschte Erfolg blieb aus. Wir fanden, daß die Komponenten der Reaktion zu einem großen Betrag ein Produkt gegenseitiger Zusammenlagerung liefern, aus dem bei der Zersetzung mit Wasser Nitroso-dimethylanilin zurückgebildet wird. Außerdem erhielten wir *p, p'*-Azo-*N*-dimethylanilin infolge einer Reduktionswirkung der Grignard-Verbindung, wie sie häufig beobachtet wird. Damit ist die gelbe, rote Salze bildende Base aufgeklärt, von der in der zitierten Abhandlung die Rede ist.

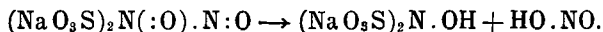
Es ist dann noch versucht worden, die an den Diarylstickstoffoxyden geprüften Radikal-Reaktionen auch auf das sogen. Frémysche Salz, das nitroso-disulfonsaure Natrium, zu übertragen, dessen violette Lösung nach den Feststellungen von Hantzsch und Semple³⁾ ja auch ein Molekül mit vierwertigem

¹⁾ B. 52, 1478 [1919].

²⁾ B. 36, 2319 [1903].

³⁾ B. 28, 2744 [1895].

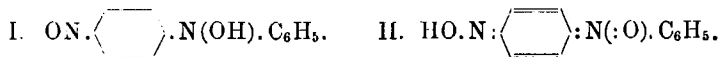
Stickstoff $(\text{NaO}_3\text{S})_2\text{N}:\text{O}$ enthält. Da das Salz in allen organischen Lösungsmitteln absolut unlöslich ist, konnte nur die Addition von Stickoxyd untersucht werden. Leitet man in seine neutrale wäßrige Lösung sorgfältig gereinigtes NO ein, so tritt sehr rasch Entfärbung ein, wobei sich salpetrige Säure bildet, wahrscheinlich auf Grund folgender Umsetzung:



Diese Reaktion tritt aber nur ein, wenn die Möglichkeit besteht, daß die Lösung minimal sauer wird. Fügt man ihr vorher einen Tropfen Ammoniak zu, so findet keine Reaktion zwischen dem gelösten Salz und Stickoxyd statt. Wir schließen daraus, daß nur die freie Säure in der formulierten Weise reagieren kann. Dadurch, daß bei der Reaktion selbst immer wieder salpetrige Säure (und aus ihr Salpetersäure) gebildet wird, kann durch die geringste Acidität der Lösung die Umsetzung des gesamten gelösten Salzes herbeigeführt werden.

Durch Phenyl-hydrazin wird das Frémysche Salz unter Entfärbung und Stickstoff-Entwicklung (aus dem Phenyl-hydrazin) zum Hydroxylamin-disulfonat reduziert. Dieser Verlauf der Reaktion ist für die Radikale des vierwertigen Stickstoffs charakteristisch, und da er, gemeinsam mit W. Scherer¹⁾, auch beim Porphyrexyd festgestellt worden ist, so halten wir es, auf Grund einer experimentellen Nachbearbeitung der darüber vorliegenden Angaben für absolut sicher, daß in ihm Piloty und Graf Schwerin²⁾ das erste organische Derivat des vierwertigen Stickstoffs entdeckt haben.

p-Nitroso-*N*-diphenylhydroxylamin, das intermolekulare Kondensationsprodukt von Nitroso-benzol³⁾, läßt sich nicht zu dem entsprechenden Diaryl-stickstoffoxyd dehydrieren. Die Nitrosogruppe an sich kann kein Hinderungsgrund sein, denn wir haben in der II. Abhandlung⁴⁾ gezeigt, daß *p*,*p'*-Dinitro-*N*-diphenylhydroxylamin sehr leicht in jenem Sinn umgewandelt werden kann. Vielmehr sehen wir darin einen Beweis dafür, daß »*p*-Nitroso-*N*-diphenylhydroxylamin« nicht die in dieser Bezeichnung liegende Konstitution (I.), sondern die für seine Salze schon früher angenommene⁵⁾ (II.) besitzt.



¹⁾ Dissertat., München 1920 (ungedruckt).

²⁾ B. 34, 2354 [1901].

³⁾ E. Bamberger, B. 31, 1513 [1898].

⁴⁾ B. 53, 227 [1920].

⁵⁾ Wieland und Gambarjan, B. 39, 3038 [1906].

Beschreibung der Versuche.

Di-*p*-tolyl-nitramin, $(\text{H}_3\text{C}.\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{N}.\text{NO}_2$,

selbst ist schon von Roth (l. c.) dargestellt und analysiert worden. Wir haben an seiner Vorschrift nichts geändert; auch unsere Präparate, hellgelbe Nadelchen, besaßen den angegebenen Schmp. 93° . Zur Reduktion wurden 0.3 g, in 20 ccm Äther gelöst, mit 0.15 g Palladiumschwarz unter Wasserstoff 2 Stdn. geschüttelt. Beim Öffnen des Apparates ließ sich reichlich Ammoniak nachweisen. Die farblose Äther-Lösung hinterließ nach dem Eindunsten glänzende, farblose Nadeln vom Schmp. 79° . Mit reinem Di-*p*-tolylamin gemischt, hielt das Reduktionsprodukt den Schmelzpunkt. Damit ist bewiesen, daß das angelagerte Stickoxyd nicht am Kern haften kann. Da der Komplex $:\text{N}.\text{O}.\text{N}:\text{O}$ äußerst unwahrscheinlich ist, so bleibt für das Additionsprodukt von Stickoxyd an Ditolylstickstoffoxyd nur die Formel des Nitramins übrig.

Diphenyl-stickstoffoxyd und Tetra-*p*-anisyl-hydrazin.

2 g frisch bereitetes Diphenyl-stickstoffoxyd, in der eben nötigen Menge absol. Äthers gelöst, werden mit einer ebenfalls gesättigten Benzol-Lösung von 2.5 g reinem, farblosem Tetra-*p*-anisyl-hydrazin¹⁾ zusammengebracht. Eine sichtbare Umsetzung ist nicht wahrzunehmen; nach 12-stündigem Stehen hat sich jedoch eine reichliche Krystallisation dunkelroter unregelmäßiger breiter Schuppen von Di-*p*-anisyl-stickstoffoxyd abgesetzt, die in ihrem Aussehen an sehr dünne Gelatineblättchen erinnern. Sie werden aus heißem Benzol umkrystallisiert und schmelzen dann bei 161° (u. Zers.). Die Ausbeute ist gut.

0.1091 g Sbst.: 0.2756 g CO_2 , 0.0589 g H_2O . — 0.2365 g Sbst.: 13.0 ccm N (16° , 724 mm).

$\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_3\text{N}$. Ber. C 68.82, H 5.78, N 5.74.

Gef. » 68.92, » 6.04, » 6.16.

Die Präparate von Meyer und Gottlieb scheinen eine geringe, analytisch nicht nachweisbare Verunreinigung enthalten zu haben, denn sie geben an, daß der Stoff bei 120° zu sintern beginne und schon bei 150° schmelze. Daß die auf zweierlei Wegen dargestellten Substanzen identisch sind, ergibt sich daraus, daß unser Di-*p*-anisyl-stickstoffoxyd durch Zinkstaub und Eisessig glatt zu Di-*p*-anisylamin reduziert wird. Aus Benzol-Gasolin umkrystallisiert, Schmp. 103° . Mischprobe mit Kontrollpräparat ebenso.

¹⁾ B. 45, 2600 [1912].

Ferner wurde der Oxydationswert gegen Jodkalium titrimetrisch bestimmt.

0.106 g Subst., in Eisessig gelöst, machten auf Zusatz von 10 ccm 15-proz. Jodkalium-Lösung die 12.98 ccm n_{10} -Thiosulfat-Lösung entsprechende Menge Jod frei. Berechnet für 3 Äquivalente 13.03 ccm.

p-Nitroso-*N*-dimethylanilin und Phenyl-magnesium-bromid.

Zu der aus 43.2 g Brom-benzol und 6.6 g Magnesium bereiteten Grignardschen Lösung läßt man bei -10° eine ätherische Lösung von 18 g Nitroso-dimethylanilin tropfen. Es bildet sich dabei ein schwarzbrauner Niederschlag, der unter den nötigen Vorsichtsmaßregeln abgesaugt wurde und bei der Zersetzung mit Eis im wesentlichen stark verunreinigtes Ausgangsmaterial zurückgab. Das Äther-Filtrat ist hellgelb gefärbt und trübt sich auf Wasserzusatz kaum; es ist also keine komplexe Magnesiumverbindung darin enthalten. Die Äther-Lösung wird, zum Schluß im Vakuum, eingedampft, der Rückstand wird beim Anreiben mit Gasolin krystallisiert. Die so erhaltenen orangegelben Nadelchen werden von verd. Salzsäure mit carminroter Farbe aufgenommen und durch Sodalösung wieder unverändert gefällt. Durch mehrfaches Umkrystallisieren aus Benzol-Gasolin wurde der Schmelzpunkt des Produktes auf 263° gebracht, während *p*, *p'*-Azo-dimethylanilin bei 265 – 266° schmelzen soll. Daß diese Base vorlag, wurde außer durch die Eigenschaften durch eine Mikroanalyse bestätigt, die Hr. Dr. F. Reindel ausgeführt hat.

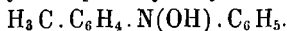
4.720 mg Subst.: 12.487 mg CO_2 , 2.991 mg H_2O .

$\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{N}_4$. Ber: C 71.60, H 7.51.

Gef. » 72.15, » 7.09.

Auch bei der Einwirkung von *p*-Tolyl- und Äthyl-magnesium-bromid auf *p*-Nitroso-*N*-dimethylanilin wurde Azo-dimethylanilin als isolierbares Reaktionsprodukt vorgefunden. In analoger Weise wurde bei einem Ansatz zwischen Phenyl-magnesiumbromid und *p*-Nitroso-anisol das *p*-Azo-anisol vom Schmp. 160° isoliert.

N-*p*-Tolyl-*N*-phenyl-hydroxylamin,



Zu der Grignard-Lösung, die aus 30.5 g Brom-benzol und 4.7 g Magnesium bereitet ist¹⁾, läßt man unter Kühlung

¹⁾ Um zu starke Biphenyl-Bildung zu vermeiden, muß das mit Äther verdünnte Brom-benzol nach und nach in allmählichem Zutropfen zur Reaktion gebracht werden, was sich bei allen Grignard-Reaktionen empfiehlt.

auf mindestens -10° die Lösung von 12 g *p*-Nitroso-toluol in 70 ccm absol. Äther langsam zutropfen. Der anfangs auftretende braune Niederschlag geht beim Schütteln in Lösung. Zur Zersetzung trägt man unter gleichzeitiger Außenkühlung so lange fein zerstößenes Eis ein, bis die Doppelverbindung zersetzt ist. Das entstandene Magnesiumhydroxyd soll als schwer bewegliches Magma am Boden bleiben, von dem man die Äther-Lösung ohne Benutzung eines Scheidetrichters vollständig abgießen kann. Sie wird 3 Stdn. über Chlorcalcium getrocknet, dann dampft man unter vermindertem Druck bei höchstens 20° den Äther ab. Das zurückbleibende, braungelbe Öl wird mit 25 ccm Gasolin verrieben und unter Rühren mit dem Glasstab im Kältegemisch zur Krystallisation gebracht. Nach $\frac{1}{2}$ Stde. wird der dicke Krystallbrei scharf abgesaugt und bis zur völligen Farblosigkeit mit Gasolin gewaschen. Das Hydroxylamin ist direkt rein. Die Ausbeute beträgt 8 g.

Zur Analyse wurde ein Teil in wenig Benzol bei 40° gelöst; nach Zugabe von Gasolin erschienen glänzende farblose Nadeln, die dem Diphenyl-hydroxylamin im Habitus ganz und gar gleichen. Die neue Verbindung schmilzt bei $65-66^{\circ}$ unter Zersetzung. Sie löst sich in konz. Schwefelsäure unter Aufzischen mit blaugrüner Farbe, beim Verdünnen mit Wasser wird ein grünes Sulfat gefällt.

0.1778 g Sbst.: 0.5102 g CO_2 , 0.1050 g H_2O . — 0.1240 g Sbst.: 8.0 ccm N (19.5° , 719 mm).

$\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{ON}$. Ber. C 78.36, H 6.58, N 7.03.
Gef. » 78.28, » 6.61, » 7.12.

Bei der Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure in alkoholischer Lösung erhielt man *p*-Tolyl-phenyl-amin vom Schmp. 87° .

Zur Darstellung von *p*-Tolyl-phenyl-stickstoffoxyd werden 3 g des Hydroxylamins in 20 ccm absol. Äther gelöst und bei -5° mit 3 g Silberoxyd, das man in 3 Anteilen einträgt, und 1 g geglühtem Natriumsulfat geschüttelt. Fast sofort tritt die prächtige granatrote Farbe des Radikals auf. Man dampft nach 5 Min. die rasch filtrierte Lösung im Vakuum auf die Hälfte des Volumens ein. Bei starker Kühlung im Kältegemisch krystallisiert jetzt das neue Stickstoffoxyd in breiten, roten Nadeln aus. Die Substanz ist aber so unbeständig, daß sie schon während des Absaugens sich zersetzt und darum nicht zur Analyse gebracht werden konnte.