

71. Stephan Gambarjan und Onik Cialtician: Die Zersetzung von *O*-Benzoyl-*N,N*-dibenzyl-hydroxylamin.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Universität Erivan, Armenien.]

(Eingegangen am 6. Dezember 1926.)

Das *O*-Benzoyl-*N,N*-dibenzyl-hydroxylamin wurde aus Dibenzylamin und Benzoylperoxyd¹⁾ dargestellt: $C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot O \cdot OC \cdot C_6H_5 + HN(C_7H_7)_2 = C_6H_5 \cdot COOH + C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot N(C_7H_7)_2$, doch wurde das Verfahren, wie es in der zitierten Abhandlung für andere sekundäre Amine beschrieben ist, in zwei Punkten abgeändert: 1. wurde die Umsetzung, anstatt unter Kühlung, bei der Siedetemperatur des Äthers ausgeführt, wodurch die Dauer der Reaktion von Tagen auf Stunden eingeschränkt wurde, und 2. fanden wir es vorteilhaft, von dem großen Überschuß an Amin, der früher zur Bindung der entstehenden Benzoesäure angewandt wurde, abzusehen. Das erhaltene *O*-Benzoyl-*N,N*-dibenzyl-hydroxylamin schmolz bei 95.5–96.5°, übereinstimmend mit der Angabe von Behrend und Leuchs²⁾, die denselben Körper (Schmp. 96–97°) durch Benzoylieren des *N,N*-Dibenzyl-hydroxylamins erhalten haben. Zur besseren Identifizierung wurde die erhaltene Benzoylverbindung mit alkohol. Natron zum *N,N*-Dibenzyl-hydroxylamin verseift, welches, den Angaben entsprechend, bei 123° schmolz.

O-Benzoyl-*N,N*-dibenzyl-hydroxylamin zeigt eine große Tendenz zur Abspaltung der Benzoesäure, die auch schon bei Abwesenheit von Verseifungsmitteln eintritt. Eine im Kochen erhaltene Xylol-Lösung des Benzoylderivates scheidet beim Abkühlen reichlich Krystalle von Benzoesäure ab, und es entsteht nach der Gleichung: $C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot N(C_7H_7)_2 = C_6H_5 \cdot COOH + C_6H_5 \cdot CH \cdot N \cdot C_7H_7$, Benzal-benzyl-amin, das durch eine allerdings nicht allzu gut stimmende Analyse und durch die Verseifung zu Benzaldehyd und Benzylamin identifiziert wurde.

Die Reaktion ist analog der von Wieland³⁾ beobachteten teilweisen Zersetzung, die Tetrabenzyl-hydrazin bei der Vakuum-Destillation erleidet: $(C_7H_7)_2N \cdot N(C_7H_7)_2 = (C_7H_7)_2NH + C_6H_5 \cdot CH \cdot N \cdot C_7H_7$. Analog im Verlauf, könnte unsere Reaktion der Wielandschen auch ursächlich gleich sein. Wie allgemein bei Tetraaryl-hydrazinen nimmt auch hier Wieland eine Dissoziation des Tetrabenzyl-hydrazins in das freie Radikal Dibenzyl-stickstoff an, deren Disproportionierung dann Dibenzylamin und Benzal-benzyl-amin ergibt.

Dementsprechend unterliegt auch das *O*-Benzoyl-*N,N*-dibenzyl-hydroxylamin der Spaltung in die freien, in diesem Falle allerdings von einander verschiedenen Radikale des Dibenzylstickstoffs und des Restes der Benzoesäure. Der letztere nimmt den nach Ingold⁴⁾ im Zustande der beginnenden Dissoziation sich befindenden Wasserstoff des Dibenzylstickstoffs $C_7H_7 \cdot N \cdot HCH \cdot C_6H_5$ auf und liefert die Benzoesäure, während der Dibenzyl-stickstoff sich nach dem Verlust des Wasserstoffs in Benzal-benzyl-amin verwandelt. Die teilweise Zersetzung des *O*-Benzoyl-*N,N*-dibenzyl-hydroxylamins in diesem Sinne vollzieht sich bereits beim Kochen seiner Benzol-

¹⁾ B. 58, 1775 [1925].

²⁾ A. 257, 221 [1890].

³⁾ B. 53, 1330 [1920].

⁴⁾ Journ. chem. Soc. London 1926, 1305.

Lösung, allerdings viel langsamer als in Xylol. Das *O*-Benzoyl-*N,N*-dibenzyl-hydroxylamin unterscheidet sich darin wesentlich vom Tetrabenzyl-hydrazin, welches einer teilweisen Zersetzung erst bei der Vakuum-Destillation, und zwar bei 260° , unterliegt.

Beschreibung der Versuche.

Darstellung des *O*-Benzoyl-*N,N*-dibenzyl-hydroxylamins.

2.42 g (10 MM) Benzoylperoxyd, in 40 g kochendem Äther gelöst, wurden tropfenweise mit 2.36 g (12 MM) Dibenzylamin versetzt. Nach $1\frac{1}{2}$ -stdg. Kochen wurde das überschüssige Dibenzylamin mit verd. Schwefelsäure entfernt (als Nitrat bestimmt = 2.5 MM) und dann mit verd. Natronlauge die Benzoesäure (9.5 MM). Der Rest ergab nach Entfernung des Äthers 2.37 g (7.5 MM) des auf einem Tonteller zerriebenen *O*-Benzoyl-*N,N*-dibenzyl-hydroxylamins, welches, einmal aus Methylalkohol krystallisiert, bei 95.5° bis 96.5° schmolz.

Verseifung des *O*-Benzoyl-*N,N*-dibenzyl-hydroxylamins.

1 g (3.15 MM) *O*-Benzoyl-*N,N*-dibenzyl-hydroxylamin, in 35 ccm Äther gelöst, wurde mit alkohol. Natron (0.1 g Natrium enthaltend) vermischt. Die gallertartig erstarnte Lösung wurde mit Wasser versetzt und die ätherische Schicht abgehoben. Aus dieser wurde durch ätherische Oxalsäure ein Oxalat gefällt, welches, mit Wasser zersetzt, reines *N,N*-Dibenzyl-hydroxylamin vom Schmp. $123-124^{\circ}$ lieferte. Die Ausbeute betrug 0.37 g (1.73 MM) = 55 % der Theorie.

Zersetzung des *O*-Benzoyl-*N,N*-dibenzyl-hydroxylamins.

Eine Lösung von 3.8 g (12 MM) *O*-Benzoyl-*N,N*-dibenzyl-hydroxylamin in Xylol wurde $2\frac{1}{2}$ Stdn. gekocht. Beim Abkühlen schied sich Benzoesäure ab, deren Menge mit der aus Xylol mit Natronlauge entfernten zusammen 1.2 g (9.84 MM) ausmachte. Die Xylol-Lösung hinterließ nach Entfernung des Kohlenwasserstoffs ein Öl, das im Vakuum (7 mm) destilliert wurde: 1. Fr. $74-149^{\circ}$: 0.45 g, 2. Fr. $149-150^{\circ}$: 1.1 g.

Die zweite Fraktion wurde zu einer Stickstoff-Bestimmung verwertet: 0.1602 g Sbst.: 11.9 ccm N (19° , 680 mm). — $C_{14}H_{13}N$. Ber. N 7.18. Gef. N 7.65.

Verseifung des Benzal-benzyl-amins.

0.35 g (1.79 MM) derselben Fraktion, die zur Analyse gedient hatte, wurden in Äther gelöst und mit Salzsäure ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung gab nach Verdampfen des Äthers mit Phenyl-hydrazin-Acetat Benzaldehyd-phenylhydrazone; Schmelzpunkt für sich und als Mischprobe 157° . Der salzaure Auszug wurde auf einem Wasserbade verdampft; hierbei hinterblieben 0.2 g (1.4 MM) Benzylamin-Chlorhydrat: Schmp. 143° (Wieland: 140°). Isonitril-Reaktion.

Chloroplatinat, aus Äthylalkohol umkrystallisiert und bei 80° getrocknet:

81.10 mg Sbst.: 25.3 mg Pt. — $C_{14}H_{20}N_2PtCl_6$. Ber. Pt 31.28. Gef. Pt 31.27.