

Hartmut Rembges¹⁾, Fritz Kröhnke und Isolde Vogt²⁾

Die Reaktion von Nitro-benzylpyridiniumsalzen mit Phenylhydroxylamin

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Gießen

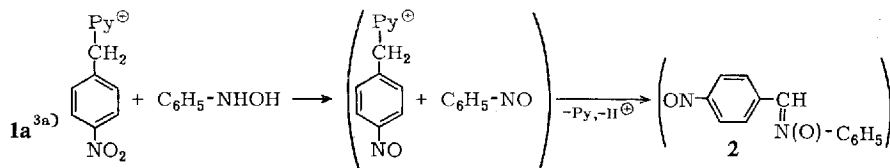
(Eingegangen am 30. Juni 1970)

4-Nitro-benzylpyridiniumsalze werden von Phenylhydroxylamin zuerst an der Nitrogruppe angegriffen. Unter Pyridin-Abspaltung entstehen Nitrone von Derivaten des Azoxy- und des Azobenzols, deren Konstitution durch unabhängige Synthesen gesichert wird.

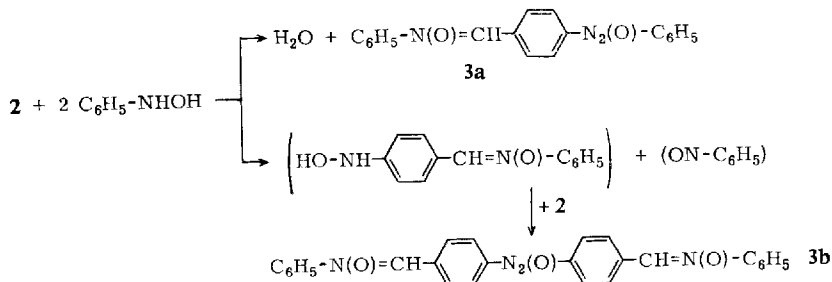
The Reaction of (Nitrobenzyl)pyridinium Salts with Phenylhydroxylamine

On reaction with phenylhydroxylamine, (4-nitrobenzyl)pyridinium salts are first attacked at the nitro group. Elimination of pyridine yields nitrones of azoxy- and azobenzene derivatives. The structures assigned to the new compounds are confirmed by alternate synthesis.

Phenylhydroxylamin reagiert in Gegenwart von Natriummethanolat oder -äthanolat in Alkohol mit 1-[4-Nitro-benzyl]-pyridiniumbromid (**1a**) unter rascher Reduktion der Nitrogruppe zum 1-[4-Nitroso-benzyl]-pyridiniumsalz, das mit dem entstandenen Nitrosobenzol in bekannter Weise³⁾, also unter Pyridin-Abspaltung, das — nicht isolierte — Nitrosonitron **2** gibt:



Das Nitrosonitron **2** gibt mit weiterem Phenylhydroxylamin das Azoxy-nitron **3a** sowie auch das Hydroxylamino-nitron, das mit **2** das Azoxy-bis-nitron **3b** bildet:

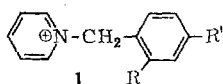


¹⁾ Teilweise aus der Dissertation von H. Rembges, Univ. Gießen 1963.

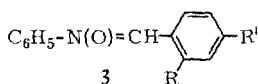
²⁾ S. Zt. Mitarbeiterin am ehem. Dr. A. Wander-Forschungsinstitut, Säckingen (Baden).

³⁾ F. Kröhnke, Angew. Chem. 65, 612 (1953). ^{3a)} Py[⊕] steht hier und im folgenden für Pyridinium[⊕]; die Anionen wurden meist weggelassen.

Daß **2** die Muttersubstanz von **3a**, **3b** sowie auch von der **3a** entsprechenden Azoverbindung **3c** ist, wird durch Versuche mit 4-Nitroso-benzaldehyd wahrscheinlich, der mit Phenylhydroxylamin ganz analog reagiert. Die Bildung von **3b** erfordert pro Mol **1a** $1\frac{1}{2}$ Mol PhNHOH, die von **3a** dagegen 2 Mol PhNHOH. Tatsächlich ist auch beim Molverhältnis **1a**: PhNHOH = 1 : 2 das Azoxybenzol-dicarbaldehyd-(4,4')-bis-[N-phenyl-oxim] (**3b**) Hauptprodukt (73%); beim Molverhältnis 1 : 4 dagegen **3a** (48%). Beim Molverhältnis 1 : 7 wird aus **3a** ein Atom Sauerstoff entfernt, und zwar aus der Azoxy-, nicht aus der Nitrongruppe (\rightarrow Azonitron **3c**; 79%). Dementsprechend erhält man **3c** auch glatt durch Behandeln von **3a** mit Phenylhydroxylamin. Nach Azoxy- und Azobenzol, die ebenfalls entstehen dürften, wurde nicht gefahndet; ersteres läßt sich übrigens nicht in entsprechender Weise zu Azobenzol reduzieren.

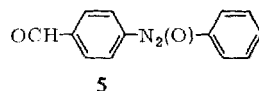
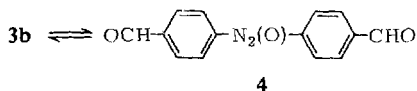


	R	R'
a	H	NO ₂
b	H	N ₂ (O)C ₆ H ₅
c	H	N ₂ C ₆ H ₅
d	NO ₂	NO ₂
e	NO ₂	N ₂ (O)C ₆ H ₅
f	N ₂ (O)C ₆ H ₅	NO ₂



	R	R'
a	H	N ₂ (O)C ₆ H ₅
b	H	N ₂ (O)--CH=N(O)C ₆ H ₅
c	H	N ₂ C ₆ H ₅
d	NO ₂	NO ₂
e	NO ₂	N ₂ (O)C ₆ H ₅
f	N ₂ (O)C ₆ H ₅	NO ₂

Das Azoxy-bis-nitron **3b** wurde in den bekannten⁴⁾ Azoxybenzol-dicarbaldehyd-(4,4') (**4**) und sein Bis-phenylhydrazon⁵⁾ übergeführt, auch wurde **3b** aus **4** mit 2 Moll. PhNHOH resynthetisiert:



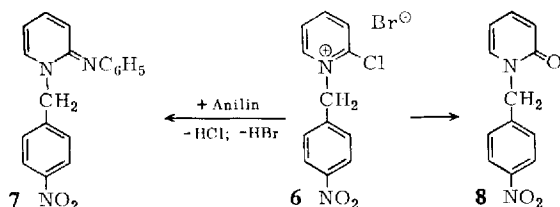
Das Azoxynitron **3a** und das Azonitron **3c** ließen sich auch durch Umsetzung der Pyridiniumsalze **1b** bzw. **1c** mit Nitrosobenzol gewinnen, **3a** außerdem aus 4-Nitrosobenzaldehyd und Phenylhydroxylamin (1 : 4). Die Spaltung des Azoxynitrons **3a** mit Säure führt zu dem noch nicht bekannten 4-Benzolazoxy-benzaldehyd (**5**). Seine

⁴⁾ L. Gattermann, Ber. dtsch. chem. Ges. **29**, 3039 (1896).

⁵⁾ A. Kirpal, Ber. dtsch. chem. Ges. **30**, 1598 (1897).

Konstitution ergibt sich auch aus der Oxydation von **3a** mit Kaliumpermanganat in saurer Lösung, die zu der von *Angeli*⁶⁾ auf anderem Wege dargestellten Azoxybenzol-carbonsäure-(4) führt.

Phenylhydroxylamin tritt also nicht als nucleophiler Partner in die 4- oder 2-Stellung des Pyridinkerns ein, wobei das 1-[4-Nitro-benzyl]-pyridon-(4)- bzw. -pyridon-(2)-anil entstehen müßte. Letzteres (**7**) konnten wir aus 2-Chlor-pyridin mit 4-Nitro-benzylbromid (\rightarrow **6**) und anschließender Einwirkung von Anilin gewinnen.



Das Salz **6** wird durch heißes Wasser zum 1-[4-Nitro-benzyl]-pyridon-(2) (**8**) hydrolysiert⁷⁾.

Das **7** entsprechende Pyridon-(4)-anil ließ sich indessen aus 4-Chlor-pyridin wegen dessen Polymerisationsneigung⁸⁾, die durch die Gegenwart von Pyridiniumsalzen katalysiert wird⁹⁾, nicht darstellen.

Von allen weiterhin untersuchten Nitro-benzylpyridiniumsalzen verhielt sich nur das 1-[2,4-Dinitro-benzyl]-pyridiniumchlorid (**1d**)¹⁰⁾ gegenüber Phenylhydroxylamin in Gegenwart von Natriummethanolat ähnlich wie **1a**. Aus Ansätzen mit dem Molverhältnis **1d** : PhNHOH = 1 : 4 konnte in 43proz. Ausbeute das Azoxynitron **3f** isoliert werden, außerdem **3d**¹⁰⁾, nicht aber Verbindungen, die **3a** oder **3c** entsprechen würden. Primärprodukt ist jedenfalls das *aci*-Nitrobetain¹⁰⁾.

Überraschenderweise ist also nur die *ortho*-ständige Nitrogruppe in **1d** reduziert worden; das inverse Azoxynitron **3e** war dünnschichtchromatographisch im Rohprodukt nicht nachweisbar. Wohl aber wurde **3e** aus dem Pyridiniumsalz **1e** mit Nitrosobenzol leicht gewonnen. Analog entstand auf diesem zweiten Wege auch **3f** aus **1f** mit Nitrosobenzol.

In geringerer Ausbeute ließen sich **3a** und **3f** auch aus 1-[4-Nitro-benzyl]- bzw. aus 1-[2,4-Dinitro-benzyl]-isochinolinium-Salz gewinnen; 1-[4-Nitro-benzyl]-chinoliniumchlorid reagiert dagegen nicht in diesem Sinne. — Wie Phenylhydroxylamin verhält sich *p*-Tolylhydroxylamin.

Versucht man, Nitrosobenzol mit 4-Hydroxylamino-benzaldehyd im Molverhältnis 2 : 1 umzusetzen, so entsteht nicht der **3a** zugrunde liegende Aldehyd **5**, sondern Azoxybenzol-dicarbaldehyd-(4,4') (**4**):

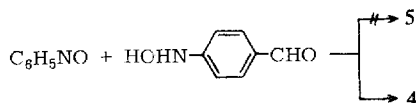
6) *A. Angeli und B. Valori*, Atti. Reale Accad. naz. Lincei (5) **22** I, 136 (1913), C. **1913** I, 1414.

7) Vgl. damit das Verhalten des 1-Phenacyl-2-chlor-pyridiniumbromids: *F. Kröhnke und W. Heffe*, Ber. dtsh. chem. Ges. **70**, 877 (1937).

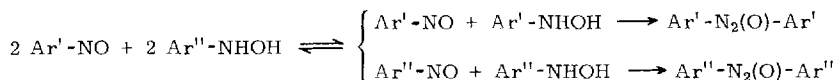
8) *L. Hattinger und A. Lieben*, Mh. Chem. **6**, 315 (1885); *J. P. Wibaut und F. W. Broekman*, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **58**, 885 (1939); **78**, 593 (1959).

9) *K. Thomas und D. Jerchel*, Angew. Chem. **70**, 729 (1958).

10) *F. Kröhnke und H. Schmeiss*, Ber. dtsh. chem. Ges. **72**, 440 (1939).



Das stimmt mit der bekannten Tatsache überein, daß sich unsymmetrisch substituierte Azoxyverbindungen $\text{Ar}'-\text{N}_2(\text{O})-\text{Ar}''$ nach der *Bambergerschen Methode*¹¹⁾ aus aromatischen Nitroso- und Hydroxylamino-Verbindungen nur in Ausnahmefällen und in schlechter Ausbeute herstellen lassen. Über ein der Kondensation vorgelagertes Redox-Gleichgewicht bilden sich bevorzugt die symmetrisch substituierten Verbindungen¹²⁾.



Durch Erhöhung der Konzentration einer Komponente sollte sich jedoch eine Gleichgewichtsverschiebung und damit eine erhöhte Bildungswahrscheinlichkeit für Produkte vom Typ $\text{Ar}'-\text{N}_2(\text{O})-\text{Ar}''$ erreichen lassen. Das ist tatsächlich der Fall, wie am Beispiel der Bildung von **3a** aus Phenylhydroxylamin und **1a** bzw. 4-Nitroso-benzaldehyd festgestellt wurde.

Daß bestimmte Nitroverbindungen mit Phenylhydroxylamin unter Bildung unsymmetrisch substituierter Azoxyverbindungen reagieren können, hat bereits *Meisenheimer*¹³⁾ gezeigt.

Es ist in diesem Zusammenhang von Interesse, daß **4** nach *Huntress* und *Foote*¹⁴⁾ auch in Gegenwart von wäßrigem Alkali, ohne Phenylhydroxylamin, auf dem Wege einer „Disproportionierung“ aus **1a** entstehen kann¹⁵⁾. Der erste Reaktionsschritt dürfte an der reaktiven Py^\oplus -Methylengruppe erfolgen, denn Trimethyl-[4-nitro-benzyl]-ammoniumbromid wird unter diesen Bedingungen nicht angegriffen¹⁶⁾. Da dieser Reaktionsweg, wie Kontrollversuche zeigten, nur in Gegenwart von Wasser beschritten wird, unsere vorstehend beschriebenen Versuche hingegen in wasserfreiem Medium durchgeführt wurden, sind weitere Vergleichsmöglichkeiten nicht gegeben.

Eine Variante des Verfahrens von *Huntress* und *Foote* fanden wir, als wir **1a** mit Piperidin/Wasser kochten. Unter dem Einfluß der Base entsteht zunächst der freie Aldehyd **4**, der dann mit Piperidin zum gelben 4,4'-Bis-dipiperidinomethyl-azoxybenzol weiterreagiert; die Ausbeute beträgt 52%. Mit wasserfreiem Piperidin ist kein definiertes Produkt zu erhalten.

11) *E. Bamberger* und *E. Renauld*, Ber. dtsch. chem. Ges. **30**, 2278 (1897).

12) *Y. Ogata*, *M. Tsuchida* und *Y. Takagi*, J. Amer. chem. Soc. **79**, 3397 (1957).

13) *J. Meisenheimer*, Ber. dtsch. chem. Ges. **53**, 358 (1920).

14) *E. H. Huntress* und *G. L. Foote*, J. Amer. chem. Soc. **64**, 1017 (1942); die Angabe, **4** gäbe kein Phenylhydrazon, trifft allerdings nicht zu (s. Versuchsteil). — *S. R. Hanna*, Chem. Commun. **1965**, 487.

15) Über den Mechanismus der Verdrängung des Pyridins aus dem 4-Nitro-benzylpyridinium-Kation durch das OH^- -Ion, eine Reaktion 2. Ordnung, s. Dissertation *H. Rembges*, S. 23 ff., Univ. Gießen 1963.

16) *J. Rothberg* und *E. R. Thornton*, J. Amer. chem. Soc. **85**, 1704 (1963); **86**, 3296 (1964).

17) Manche subst. Phenacyl-pyridiniumbromide geben mit *N*-Aryl-hydroxylaminen in Methanol labile Molekülverbindungen, meist im Verhältnis 1:1 der Komponenten; so etwa 4-Brom-, sowie 4-Phenyl-phenacyl-pyridiniumbromid mit *p*-Tolylhydroxylamin: rechtwinklige Blättchen bzw. hellgelbe Schuppen, die sich ab 130° bzw. 115° zersetzen.

$\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{BrNO}[\text{Br}] + \text{C}_7\text{H}_9\text{NO}$ (480.2) Ber. N 5.83 Gef. N 5.77

$\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{NO}[\text{Br}] + \text{C}_7\text{H}_9\text{NO}$ (477.4) Ber. N 5.88 Gef. N 5.88

Unter Methanol tritt schon bei Raumtemperatur Zersetzung ein, wobei sich Azoxybenzol bzw. Azoxytoluol isolieren lassen.

Es gelang nicht, die eingangs beschriebene, zu **3a**, **3b**, **3c** bzw. **3f** führende Reaktion von **1a** bzw. **1d** auf andere als die dort erwähnten Pyridiniumsalze auszudehnen¹⁷⁾. Eine Übersicht über erfolglos herangezogene Salze läßt folgendes erkennen: Bei 2- und 3-Nitro-benzylpyridiniumsalzen haben die Nitrogruppen der entsprechenden Betaine schwächeren bzw. gar keinen, bei 2,4,6-Trinitro-benzyl-¹⁰⁾, 4-Nitro-diphenylmethyl-¹⁰⁾ und 4,4'-Dinitro-diphenylmethyl-pyridiniumsalz¹⁸⁾ hingegen stärkeren *aci*-Nitro-Charakter als bei **1a**. Daraus folgt, daß für die Umsetzung mit Phenylhydroxylamin sowohl zu schwach wie zu stark ausgeprägte *aci*-Nitro-Strukturen hinderlich sind. So läßt sich auch verstehen, daß im Salz **1d** lediglich die *ortho*-ständige und nicht die stärker als in **1a** polarisierte *para*-ständige Nitrogruppe reagiert.

Der Versuchsteil beschreibt noch die zu C-[4-Nitro-phenyl]-N-[4-formyl-phenyl]-nitron¹⁹⁾ führende Umsetzung von **1a** mit 4-Nitroso-benzaldehyd; die gute Ausbeute von 81% dabei zeigt erneut, daß die Nitrosogruppe gegenüber dem Methylen in $\text{Py}^{\ominus}-\text{CH}_2-$ viel schneller als die Aldehydgruppe zum Zuge kommt.

Unser Dank gilt vor allem Herrn Fritz Enners für seine geschickte präparative Mitarbeit, sowie Fräulein M. Barnack für die Anfertigung der IR-Spektren und Herrn A. Schönke für die Ausführung der C,H-Bestimmungen; Herrn Prof. Dr. H.-G. Boit danken wir für Nomenklatur-Vorschläge.

Beschreibung der Versuche

1-[4-Benzolazoxy-benzyl]-pyridiniumbromid (1b): 2.12 g (10 mMol) 4-Methyl-azoxybenzol²⁰⁾ werden in 150 ccm siedendem Tetrachlorkohlenstoff gelöst und nach Zugabe von 1.87 g *N*-Brom-succinimid (ber. 1.78 g) und 0.5 ccm Brom mit einer Quecksilber-Dampflampe bestrahlt, bis alles *N*-Brom-succinimid verbraucht ist (ca. 3–5 Stdn.). Nach dem Abkühlen wird filtriert und i. Vak. eingengt. Ohne weitere Reinigung setzt man den Rückstand mit 4 ccm Pyridin in 4 ccm Acetonitril um. Das Gemisch erstarrt nach kurzer Zeit. Man nimmt das Salz unter Zusatz von A-Kohle in heißem Wasser auf und erhält nach Einengen i. Vak. 0.74 g (20%) an Rohprodukt. Aus Äthanol/Essigester dünne, blaßgelbe Täfelchen vom Schmp. 191°.

$\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{N}_3\text{O}]\text{Br}$ (370.3) Ber. C 58.39 H 4.37 N 11.35 Gef. C 58.20 H 4.40 N 11.14
Bräunlich-violette Farbreaktion mit Pikrylchlorid/ $\text{CHCl}_3/\text{NaOH}$.

1-[4-Benzolazo-benzyl]-pyridiniumbromid (1c): Aus 1.96 g (10 mMol) 4-Methyl-azobenzol²¹⁾ erhält man analog 2.62 g (74%) Rohprodukt. Aus Äthanol/Essigester dünne, orangefarbene Täfelchen vom Schmp. 203°.

$\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{N}_3]\text{Br}$ (354.3) Ber. C 61.03 H 4.55 N 11.86 Gef. C 61.00 H 4.60 N 11.89
Tiefviolette Farbreaktion mit Pikrylchlorid/ $\text{CHCl}_3/\text{NaOH}$.

1-[2-Nitro-4-benzolazoxy-benzyl]-pyridiniumbromid (1e): 2.41 g (10 mMol) 3-Nitro-4-methyl-azobenzol¹³⁾ in 55 ccm Eisessig werden mit 20 ccm *Perhydrol* 2 Stdn. auf dem Wasser-

¹⁸⁾ Über dieses Salz und sein *aci*-Nitrobetain s. Dissertat. H. Rembges, Univ. Gießen 1963, S. 30f; 75ff.

¹⁹⁾ Diese Verbindung (Schmp. 234°) ist soeben von T. Abdel Nour und A. Salama, J. chem. Soc. [London] C 1969, 2513, beschrieben worden; die Autoren haben ihre Entstehung auf die gleiche Art vermutet, nach der wir sie durchgeführt haben (s. auch I. c.⁴⁾).

²⁰⁾ D. Bigiavi und V. Sabatelli, Gazz. chim. ital. 57, 561 (1927).

²¹⁾ J. Burns, H. McCombie und H. A. Scarborough, J. chem. Soc. [London] 1928, 2931, s. auch C. Mills, J. chem. Soc. [London] 67, 930 (1895).

bad erhitzt. Die mit Wasser quantitativ fällbare, rohe Azoxyverbindung wird getrocknet und sofort weiterverarbeitet, wie für **1b** angegeben. Man erhält 2.55 g (62%) **1e** in blaßgelben Prismen vom Schmp. 203° (aus Äthanol).

$C_{18}H_{15}N_4O_3]Br$ (415.3) Ber. C 52.06 H 3.64 Br 19.24 N 13.49
Gef. C 52.40 H 3.60 Br 18.98 N 13.67

Beim Schütteln mit 2*n* NaOH/CHCl₃ wird letzteres tiefblauviolett.

Das entsprechende 1-[2-Nitro-4-benzolazo-benzyl]-pyridiniumbromid, aus 3-Nitro-4-methyl-azobenzol¹³⁾ über dessen 4-Brommethyl-Derivat erhalten (80%), bildet gelbrote Prismen vom Schmp. 198° (aus Äthanol).

$C_{18}H_{15}N_4O_2]Br$ (399.3) Ber. C 54.15 H 3.79 Br 20.02 N 14.03
Gef. C 54.10 H 3.90 Br 19.81 N 14.00

Die wäBr. Lösung wird mit Na₂CO₃-Lösung unbeständig tiefblau, auf Zusatz von Pikrylchlorid/CHCl₃ beständig tiefblau.

1-[4-Nitro-2-benzolazoxy-benzyl]-pyridiniumbromid (**1f**): Das benötigte 5-Nitro-2-methyl-azoxybenzol wird aus 5-Nitro-2-methyl-azobenzol²²⁾ hergestellt, wie bei **1e** beschrieben. Aus 2.57 g (10 mMol) Azoxyverbindung erhält man 2.90 g (70%) Bromid **1f**; aus Äthanol schwach gelbrosa Prismen vom Schmp. 198°.

$C_{18}H_{15}N_4O_3]Br$ (415.3) Ber. N 13.49 Gef. N 13.52

Beim Schütteln mit Natronlauge/Chloroform wird **1f** kurzzeitig blau, auf Zusatz von Pikrylchlorid vertieft sich die blaue Farbe stark.

N-Phenyl-*C*-[4-benzolazoxy-phenyl]-nitron (**3a**)

a) Aus **1a**: 2.95 g (10 mMol) **1a** und 4.37 g (40 mMol) Phenylhydroxylamin werden in 50 ccm Methanol gelöst und mit 10 ccm *n* CH₃ONa versetzt. Der Ansatz bleibt über Nacht stehen und liefert nach Waschen mit kaltem Methanol 2.30 g Rohprodukt. Durch Extraktion mit heißem Äthanol gewinnt man 1.50 g (47%) **3a**, während **3b** ungelöst zurückbleibt: gelbe Blättchen vom Schmp. 187° (aus Äthanol). 0.5 g der vorgereinigten Substanz werden in 20 ccm Methylenechlorid an einer Säule von Aluminiumoxid²³⁾ (11 × 2.2 cm) chromatographiert. Nachdem die Hälfte der Säule durchwandert ist, sind eine gelbe und zwei orange-farbene Zonen zu erkennen; die beim Eluieren mit Essigester schnell wandernde, gelbe Zone wird aufgefangen und liefert 0.1 g hellgelbe, glänzende Blättchen vom Schmp. 193–194°.

$C_{19}H_{15}N_3O_2$ (317.4) Ber. C 71.89 H 4.77 N 13.22 Gef. C 71.67 H 4.96 N 13.34

b) Aus 4-Nitroso-benzaldehyd: 0.27 g (2 mMol) 4-Nitroso-benzaldehyd und 0.87 g (8 mMol) Phenylhydroxylamin in 15 ccm Methanol werden mit 0.5 ccm *n* CH₃ONa versetzt. Über Nacht fällt 0.33 g (52%) hellgelbes Rohprodukt aus. Die chromatographische Reinigung erfolgt wie unter a) beschrieben.

c) Aus **1b**: In einer Lösung von 1.20 g Nitrosobenzol in 50 ccm Äthanol werden 3.70 g (10 mMol) feingepulvertes **1b** suspendiert. Beim langsamen Zutropfen von 10 ccm *n* NaOH in der Kälte bildet sich ein hellgelber Niederschlag. Nach Waschen mit Wasser und wenig Äthanol beträgt die Ausb. 2.85 g (90%). Die chromatographische Reinigung erfolgt wie unter a) beschrieben. Die nach a), b) und c) gewonnenen Substanzen weisen identische IR-Spektren auf. IR (KBr): 1587, 1542, 1482, 1460, 1444, 1408, 1320, 1305, 1194, 1083, 1075, 863, 763, 687/cm. Die Misch-Schmp. (193–194°) zeigen keine Depression.

²²⁾ L. Chardonnens und P. Heinrich, Helv. chim. Acta **23**, 1413 (1940).

²³⁾ Hier und im folgenden: „Bas. Aluminiumoxid Woelml“, Akt.-St. I.

Das *Phenylhydrazon* kristallisiert aus Eisessig/Wasser in hellroten, glänzenden Blättchen vom Schmp. 148°.

Das analog dargestellte *C-[4-p-Toluolazoxy-phenyl]-N-p-tolyl-nitron* bildet nach chromatographischer Reinigung hellgelbe Spieße vom Schmp. 212°.

4-Benzolazoxy-benzaldehyd (5): 3.17 g (10 mMol) feingepulvertes **3a** werden in einem Gemisch von 50 ccm Wasser und 110 ccm konz. Schwefelsäure gelöst. Nach 50 Min. setzt man Wasser zu, bis eine Fällung auftritt und schüttelt dann mit 3 mal 100 ccm Benzol aus. Der nach Entfernen des Lösungsmittels verbleibende Rückstand beträgt 2.10 g (93%). Aus Petroläther gelbe Blättchen vom Schmp. 90°.

$C_{13}H_{10}N_2O_2$ (226.2) Ber. C 69.02 H 4.46 N 12.37 Gef. C 68.85 H 4.66 N 12.44

Das *Phenylhydrazon* kristallisiert aus Eisessig/Wasser in hellroten, glänzenden Blättchen vom Schmp. 148°.

Azoxybenzol-carbonsäure-(4): In eine Suspension von 3.17 g (10 mMol) vorgereinigtem *Nitron 3a* in 100 ccm Wasser, 15 ccm Dioxan und 40 ccm halbkonz. Schwefelsäure trägt man während einer Stde. 6 g *Kaliumpermanganat* ein und rührt zwei weitere Stdn. Dabei macht sich deutlicher Nitrobenzol-Geruch bemerkbar. Man reduziert den Überschuß an $KMnO_4$ bzw. MnO_2 mit schwefliger Säure: 1.35 g (36%). Man löst in verd. Natronlauge, kocht mit A-Kohle auf und fällt mit verd. Salzsäure wieder aus. Fast farblose, verfilzte Nadelchen vom Schmp. 241° nach Umkristallisieren aus Äthanol/Wasser und Umfällen mit Benzol/Petroläther (Schmp. der β -Form nach *Angeli* und *Valori*⁶⁾: 241°).

$C_{13}H_{10}N_2O_3$ (242.1) Ber. C 64.44 H 4.13 N 11.66 Gef. C 64.40 H 4.01 N 11.56

Azoxybenzol-dicarbaldehyd-(4,4')-bis-[N-phenyl-oxim] (3b)

a) Aus **4**: 0.25 g (1 mMol) **4** und 0.22 g (2 mMol) *Phenylhydroxylamin* werden in 10 ccm Dioxan warm gelöst. Fast augenblicklich kristallisieren 0.36 g (83%) orangegelbe, glänzende Blättchen aus; Schmp. aus Pyridin/Dioxan 246–252°.

$C_{26}H_{20}N_4O_3$ (436.5) Ber. C 71.55 H 4.62 N 12.84 Gef. C 72.01 H 4.73 N 12.79

b) Aus **1a**: 2.95 g (10 mMol) *1-[4-Nitro-benzyl]-pyridiniumbromid* (**1a**) und 2.18 g (20 mMol) *Phenylhydroxylamin* in 50 ccm Methanol werden mit 10 ccm $n\text{-}CH_3ONa$ versetzt. Der Ansatz bleibt über Nacht stehen und liefert nach Filtrieren und Waschen mit Methanol 2.30 g orangegelbes Rohprodukt. Durch mehrfaches Auskochen mit Äthanol wird leichter lösliches **3a** entfernt, und es verbleiben 1.60 g (73%) **3b**. Umkristallisieren aus Pyridin und Dioxan liefert goldorangefarbene, glänzende Blättchen vom Schmp. 246–252°.

c) Aus *4-Nitroso-benzaldehyd*: 0.27 g (2 mMol) *4-Nitroso-benzaldehyd* und 0.65 g (6 mMol) *Phenylhydroxylamin* werden in 15 ccm Methanol gelöst. Nach 15 Stdn. haben sich 0.33 g (76%) an Rohprodukt abgeschieden. Der Schmelzpunkt liegt nach Auskochen mit Äthanol und einmaligem Umkristallisieren aus Pyridin bei 242°. Die nach a), b) und c) gewonnenen Substanzen weisen identische IR-Spektren auf. IR (KBr): 1587, 1547, 1486, 1450, 1415, 1321, 1310, 1198, 1082, 1072, 862, 768, 689/cm.

Die Misch-Schmpp. (a/b, b/c, a/c) zeigen keine nennenswerte Depression.

N-Phenyl-C-[4-benzolazo-phenyl]-nitron (3c)

a) Aus **1a**: 2.95 g (10 mMol) **1a** und 7.64 g (70 mMol) *Phenylhydroxylamin* in 50 ccm Methanol werden mit 10 ccm $n\text{-}CH_3ONa$ versetzt. Nach 8 Tagen bei 0° isoliert man 2.38 g (79%) an Rohprodukt. Orangerote, feine Nadeln vom Schmp. 179° (aus Tetrachlorkohlenstoff). Die Substanz wird in Methylenchlorid an basischem Aluminiumoxid chromatographiert²³⁾.

Die beim Eluieren mit Essigester auftretende erste Zone liefert ca. 17% rote Prismen vom Schmp. 189°.

IR (KBr): 1588, 1546, 1485, 1460, 1413, 1330, 1305, 1231, 1196, 1087, 861, 765, 710/cm.

$C_{19}H_{15}N_3O$ (301.4) Ber. N 13.96 Gef. N 13.83

b) *Aus 3a*: Zu einer siedenden Lösung von 1.05 g (3.3 mMol) **3a** in 50 ccm Äthanol gibt man 2.51 g (23 mMol) *Phenylhydroxylamin* und 2 ccm *n* CH_3ONa . Nach 20 Min. lassen sich mit Wasser 0.52 g (52%) einer rotbraunen Substanz fällen. Einmal aus Tetrachlorkohlenstoff umkristallisiert, zeigt das Produkt den Schmp. 189° und das gleiche IR-Spektrum wie die unter a) beschriebene Verbindung.

c) *Aus 1c*: 3.54 g (10 mMol) **1c** und 1.07 g (10 mMol) *Nitrosobenzol* werden unter leichtem Erwärmen in 100 ccm Äthanol gelöst und dann mit 30 ccm *n* NaOH versetzt. Nach Kühlen und Waschen mit Wasser beträgt die Ausb. 2.30 g (76%). Schmp. nach Umkristallisieren aus Tetrachlorkohlenstoff und Essigester 189°. Misch-Schmp. und IR-Spektrum erweisen die Identität mit der unter a) und b) beschriebenen Substanz. Umsetzung von **3c** mit Phenylhydrazin in Eisessig/Wasser führt zu dem schon von *Alway*²⁴⁾ beschriebenen *4-Benzolazo-benzaldehyd-phenylhydrazon* vom Schmp. 151° (*Alway*²⁴⁾: 154°). Das IR-Spektrum ist identisch mit dem einer authent. Probe. Der Misch-Schmp. zeigt keine Depression.

N-Phenyl-C-[2-nitro-4-benzolazoxy-phenyl]-nitron (3e): 2.08 g (5 mMol) **1e** und 0.6 g *Nitrosobenzol* werden unter leichtem Erwärmen in 50 ccm Äthanol gelöst. Nach dem Abkühlen tropft man langsam 2.5 ccm 2 *n* NaOH zu, wobei sich ein gelber Niederschlag abscheidet. Die Fällung wird mit Wasser vervollständigt; nach Waschen mit eiskaltem Äthanol und Äther erhält man 1.32 g (73%) an Rohprodukt. Nach fünfmaligem Umkristallisieren aus Äthanol schmilzt die Substanz immer noch unscharf zwischen 130 und 138°.

IR (KBr): 1598, 1510, 1474, 1435, 1335, 1182, 1088, 760, 683/cm.

$C_{19}H_{14}N_4O_4$ (362.4) Ber. C 62.95 H 3.89 N 15.46 Gef. C 63.10 H 3.90 N 15.60

N-Phenyl-C-[4-nitro-2-benzolazoxy-phenyl]-nitron (3f)

a) *Aus 1d*: 2.96 g (10 mMol) *1-[2,4-Dinitro-benzyl]-pyridiniumchlorid (1d)*¹⁰⁾ und 4.36 g (40 mMol) *Phenylhydroxylamin* in 20 ccm Methanol werden unter Kühlung langsam mit 10 ccm *n* CH_3ONa versetzt. Über Nacht scheiden sich 2.10 g an Rohprodukt ab. Nach Waschen mit Äther und zweimaligem Auskochen mit je 50 ccm Äthanol verbleiben 1.56 g (43%) **3f**. Umkristallisieren aus Dioxan, wobei die Lösung nur kurz erhitzt werden darf, ergibt hellgelbe, winzige Prismen vom Schmp. 194°.

IR (KBr): 1593, 1513, 1474, 1438, 1404, 1346, 1295, 1167, 1068, 898, 769, 741, 684/cm.

$C_{19}H_{14}N_4O_4$ (362.4) Ber. C 62.95 H 3.89 N 15.46 Gef. C 62.40 H 3.84 N 15.60

Bei dem in Äthanol löslichen Anteil des Rohproduktes handelt es sich um das bei 149° schmelzende *N-Phenyl-C-[2,4-dinitro-phenyl]-nitron (3d)*. Der Misch-Schmp. mit einer nach *Kröhnke* und *Schmeiss*¹⁰⁾ hergestellten authent. Probe zeigt keine Depression.

b) *Aus 1f*: In einer Lösung von 0.6 g *Nitrosobenzol* in 100 ccm Äthanol werden 2.08 g (5 mMol) feingepulvertes **1f** suspendiert. Beim Zutropfen von 5 ccm *n* NaOH in der Kälte bildet sich ein hellgelber Niederschlag. Nach Waschen mit Wasser und Äthanol beträgt die Ausb. 0.87 g (48%). Aus Dioxan gelbe Prismen vom Schmp. 194°. Das IR-Spektrum ist identisch mit dem der unter a) beschriebenen Verbindung. Der Misch-Schmp. zeigt keine Depression.

²⁴⁾ *F. J. Alway*, Am. chem. J. **28**, 34 (1902), Ref. C. 1902 II, 700.

Das analoge *C*-[4-Nitro-2-*p*-toluolazoxy-phenyl]-*N*-*p*-tolyl-nitron (aus **1d** mit *p*-Tolylhydroxylamin in einer Ausb. von 32% erhalten) bildet aus Dioxan Büschel hellgelber Nadelchen vom Schmp. 186°.

Azoxybenzol-dicarbaldehyd-(4,4') (4)

a) Aus **3b**: 0.44 g (1 mMol) **3b** werden in 10 ccm Eisessig und 4 ccm Wasser suspendiert und nach Zusatz von 1 ccm konz. *Salzsäure* erwärmt, bis sich alles gelöst hat. Füllen mit Wasser liefert 0.23 g (91%) an Rohprodukt. Gelbliche Nadeln aus Benzol und Eisessig/Wasser; Schmp. 185–186°.

$C_{14}H_{10}N_2O_3$ (254.3) Ber. C 66.14 H 3.96 N 11.02 Gef. C 66.30 H 4.00 N 11.10

b) Aus 4,4'-*Bis*-dipiperidinomethyl-azoxybenzol: Ein Ansatz aus 0.56 g (1 mMol) davon (s. weiter unten) und 10 ccm *Wasser*/Eisessig (1 : 2) wird 10 Min. erhitzt und dann mit Wasser gefällt. Die Rohausb. beträgt 0.25 g (98%). Aus Eisessig/Wasser rötliche Nadeln vom Schmp. 185°.

c) Aus 4-Hydroxylamino-benzaldehyd durch Oxydation mit Nitrosobenzol: Nach *Alway*²⁵⁾ wird eine Lösung von 4-Hydroxylamino-benzaldehyd hergestellt, indem 3.02 g (20 mMol) 4-Nitro-benzaldehyd in 32 ccm Äthanol und 4 ccm Eisessig unter Kühlung mit 3 g *Zinkstaub* reduziert werden. Nach Filtrieren gibt man zu der Lösung, die theoretisch 2.74 g (20 mMol) 4-Hydroxylamino-benzaldehyd enthalten müßte, 4.28 g (40 mMol) Nitrosobenzol in 7 ccm Äthanol. Es scheiden sich 1.93 g (76%) Rohprodukt ab. Aus Benzol und Eisessig/Wasser gelbliche Nadeln vom Schmp. 185–186° (*Alway*²⁶⁾: 180°).

IR (KBr): 1675 (C=O), 1592, 1465, 1410, 1318, 1296, 1212, 1198, 1153, 860, 837, 790/cm.

Die IR-Spektren der nach a), b) und c) gewonnenen Substanzen sind identisch mit dem einer nach *Alway*²⁶⁾ hergestellten authent. Probe. Die Misch-Schmpp. zeigen keine Depression.

Entsprechend der Literaturangabe²⁴⁾ kristallisiert das *Bis*-phenylhydrazon aus Eisessig und Pyridin in goldglänzenden Blättchen vom Schmp. 218–225°.

4,4'-*Bis*-dipiperidinomethyl-azoxybenzol

a) Aus **4**: Ein Ansatz aus 0.51 g (2 mMol) **4** und 15 ccm *Piperidin* wird 1 Stde. unter Rückfluß erhitzt und anschließend mit Wasser bis zur vollständigen Fällung versetzt. Rohausb. 0.96 g (86%). Blaßgelbe Prismen vom Schmp. 186–188° (aus Pyridin).

b) Aus **1a**: 5.90 g (20 mMol) **1a** werden in 18 ccm *Piperidin* und der gleichen Menge *Wasser* 40 Min. unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen wird die zunächst ölige Fällung mit Dioxan verrieben, bis sie kristallisiert, und anschließend gut mit Methanol gewaschen. Die Ausbeute an winzigen gelben Prismen beträgt 2.90 g (52%), aus wenig Pyridin Schmp. 186–188°, Misch-Schmp. mit dem unter a) beschriebenen Produkt ohne Depression.

$C_{34}H_{50}N_6O$ (558.8) Ber. C 73.07 H 9.02 N 15.04 Gef. C 73.06 H 8.95 N 15.17

2-Chlor-1-[4-nitro-benzyl]-pyridiniumbromid (**6**): 10.8 g (50 mMol) 4-Nitro-benzylbromid und 4.6 ccm (50 mMol) 2-Chlor-pyridin bleiben in 2.5 ccm Dimethylformamid 4 Wochen bei Raumtemperatur stehen. Es kristallisieren 3.2 g Blättchen aus, weitere 1.5 g fallen aus der Mutterlauge mit Äther; Gesamtausb. 29%. Nach mehrfachem Umkristallisieren aus Nitromethan, wobei jeweils nur kurz erhitzt werden darf, erhält man farblose Schuppen vom Schmp. 158°.

$C_{12}H_{10}ClN_2O_2$]Br (329.8) Ber. N 8.49 Gef. N 8.20

²⁵⁾ F. J. Alway, Ber. dtsch. chem. Ges. **36**, 2303 (1903).

²⁶⁾ F. J. Alway, Ber. dtsch. chem. Ges. **35**, 2434 (1902).

Mit heißem *Wasser* bildet sich *1-[4-Nitro-benzyl]-pyridon-(2)* (8) in 92proz. Ausb. Farblose Prismen aus *Wasser* vom Schmp. 139°.

$C_{12}H_{10}N_2O_3$ (230.2) Ber. N 12.17 Gef. N 12.16

1-[4-Nitro-benzyl]-pyridon-(2)-anil (7): 0.66 g (2 mMol) des Salzes 6 und 0.2 ccm (2 mMol) *Anilin* löst man in 6 ccm Äthanol. Die Farbe schlägt von Rot nach Orange um; man fällt dann mit 2 ccm verd. Natronlauge und 10 ccm *Wasser*. Aus Äthanol kommen 0.29 g (49%) hellgelbe Spieße vom Schmp. 143°.

$C_{18}H_{15}N_3O_2$ (305.3) Ber. C 70.83 H 4.96 N 13.77 Gef. C 70.95 H 5.19 N 13.78

C-[4-Nitro-phenyl]-N-[4-formyl-phenyl]-nitron: 2.95 g (10 mMol) **1a** und 1.35 g (10 mMol) *4-Nitroso-benzaldehyd* werden in 100 ccm Äthanol heiß gelöst und vorsichtig mit etwa 5–6 ccm 2*n* NaOH versetzt, bis die Lösung alkalisch reagiert. Gleich anfangs fällt ein hellgelber Niederschlag. Man beläßt über Nacht bei 20° und fällt mit *Wasser* nach: 2.19 g (81%). Zweimal aus Dimethylformamid umkristallisiert bildet das Nitron lange, gelbe Nadeln, die sich bei 235° zersetzen (Lit.⁴⁾; Schmp. 224°; s. auch l. c.¹⁹⁾).

$C_{14}H_{10}N_2O_4$ (270.3) Ber. N 10.37 Gef. N 10.52

[225/70]