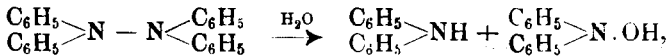


484. Heinrich Wieland und Stephan Gambarjan:
 Ueber substituirte Diphenylhydroxylamine. (II. Abhandlung¹).)

[Mittheilung aus dem chem. Laborat. der Akad. der Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 13. August 1906.)

Bei der Spaltung des neulich genauer beschriebenen Tetraphenylhydrozins mit Säuren liess sich neben Diphenylamin die zweite Molekülhälfte, das erwartete Diphenylhydroxylamin:



vorerst nicht in freiem Zustand erhalten. Wir prüften daher eine Reihe anderer experimenteller Möglichkeiten durch und zogen dabei auch ein Derivat der gesuchten Verbindung heran, das E. Bamberger²) durch Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf Nitrosobenzol erhalten hat, das *p*-Nitroso-diphenylhydroxylamin, (*p*)ON.C₆H₄.N(OH).C₆H₅, entstanden durch aldolartige Vereinigung zweier Moleküle. Die Constitution dieser Verbindung, die den Charakter einer ziemlich starken Säure besitzt, hat ihr Entdecker mit seinen Schülern einwandfrei festgelegt. Wir wollten nun zuerst den noch unbekanntem Methylkörper darstellen, an ihm die Nitrosogruppe reduciren, über die Diazoverbindung den Stickstoff entfernen und dann die Methylgruppe wieder abspalten. Allein schon in den ersten Stadien der Ausführung scheiterte der Versuch, indem die Methylverbindung — gegen Säuren und Alkalien ziemlich beständig — durch die gelindesten Reductionsmittel die Methylgruppe verlor und in *p*-Amidodiphenylamin überging.

Dieses Verhalten entspricht nicht der angenommenen Constitution eines methylirten Hydroxylamins, (*p*)ON.C₆H₄.N(OCH₃).C₆H₅, es erinnert vielmehr an die leichte Reducirbarkeit der Chinone und verstärkt gewichtige Zweifel, die sich gegen die angeführte Formulirung der salzartigen Derivate des Bamberger'schen Körpers erheben. Vor allem muss es höchst auffallend erscheinen, dass die Substitution durch zwei Phenylgruppen dem Hydroxylwasserstoffatom im Hydroxylamin ausgesprochene Ionisationsfähigkeit, dem Molekül den Charakter einer Säure verleihen soll, ein Einfluss, der beim Kohlenstoff, in der analogen Reihe des Triphenylcarbinols, in keiner Weise zu entdecken ist. Ausserdem hätte sich das von uns dargestellte und untersuchte Dinitro-diphenylhydroxylamin, *o*, *p*-(NO₂)₂C₆H₃.N(OH).C₆H₅, von dem sich ebenso, wie vom Nitrosokörper, stark gefärbte Salze ab-

¹) I. Abhandlung, diese Berichte 39, 1499 [1906].

²) Diese Berichte 31, 1513 [1898].

leiten, ebenfalls methyliren lassen müssen, was aber in Wirklichkeit nicht der Fall ist.

All' diese berührten Momente finden ihre Erklärung, wenn man annimmt, dass das *p*-Nitroso-diphenylhydroxylamin eine Pseudosäure ist, die sich bei der Salzbildung in eine chinoiden *aci*-Form



umlagert¹⁾; die davon abgeleitete Constitution des Methylkörpers erklärt ganz einfach — aus seiner chinoiden Natur — den leicht erfolgenden Uebergang in *p*-Amido-diphenylamin.

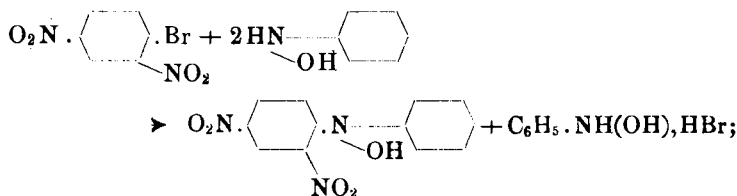
Das Gleiche gilt für die Salzbildung des Dinitro-diphenylhydroxylamins; hier leiten sich die Salze von einer chinoiden Nitronsäure der Form $\text{HO}\cdot\text{ON}:\langle\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2\rangle\text{N}(\text{O})\langle\text{C}_6\text{H}_5\rangle$ ab, und wir verstehen leicht,

dass die Methylirungsversuche unter gewöhnlichen Bedingungen hieversagen²⁾.

Für die Richtigkeit der Constitution des freien *p*-Nitroso-diphenylhydroxylamins konnten wir den Argumenten Bamberger's ein weiteres, wichtiges beifügen, indem wir zeigen konnten, dass beim Kochen mit Säuren oder Alkalien die Verbindung theilweise rückwärts in Nitroso-benzol gespalten wird.

Ueber *o*,*p*-Dinitro-diphenylhydroxylamin.

Diese Verbindung wurde durch Umsetzung von Brom-dinitrobenzol-(1.2.4) mit Phenylhydroxylamin erhalten. Jedoch verläuft die Reaction keineswegs nach der einfachen Gleichung:



sondern das überschüssige, zur Bindung des Bromwasserstoffs nöthige, Phenylhydroxylamin wird durch das gebildete Dinitrodiphenylhydro-

¹⁾ Natürlich hat die entsprechende Formel mit 5-werthigem Stickstoff $\text{HON}:\langle\text{C}_6\text{H}_4\rangle:\text{N}(\text{O})\langle\text{C}_6\text{H}_5\rangle$ ebenfalls ihre Berechtigung.

²⁾ Vergl. A. Hantzsch, diese Berichte 39, 1073 [1906].

xylamin auffallender Weise reducirt, sodass sich der abgespaltene Bromwasserstoff an Anilin gebunden vorfindet. Als drittes Reactionsproduct erhält man (neben stark gefärbten Harzen) durch theilweise Umsetzung des gebildeten Anilins mit Brom-dinitrobenzol das bekannte Dinitro-diphenylamin. Die Constitution des Dinitrodiphenylhydroxylamins wurde durch glatte Reduction zum 2.4-Diamido-diphenylamin, $(\text{NH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3.\text{NH}.\text{C}_6\text{H}_5$, festgelegt.

Die Umlagerung in die *aci*-Form erfolgt leicht schon durch Soda und Ammoniak unter Bildung tiefroth gefärbter Salze, die z. Th. hydrolytisch gespalten sind; denn auch bei einem Ueberschuss von Alkali kann man der wässrigen Lösung einen Theil der freien Säure (in ihrer Pseudoform) durch Aether entziehen.

p-Brom-nitrobenzol tritt auch nach vielständigem Kochen nicht mit Phenylhydroxylamin in Wechselwirkung; auch ein Zusatz von Lithiumjodid¹⁾ leitete die Reaction nicht ein. Dagegen verhält sich Pikrylchlorid, das wegen der grossen Aehnlichkeit nicht weiter untersucht wurde, wie Bromnitrobenzol.

Verhalten gegen Säuren.

Die beschriebenen secundären, aromatischen Hydroxylamine unterscheiden sich von den primären durch die Unbeweglichkeit der Hydroxylgruppe bei der Berührung mit Säuren; die Amidophenol-Umlagerung des Phenylhydroxylamins konnte hier nicht beobachtet werden. Dagegen geben sie mit concentrirter Schwefelsäure charakteristische, intensive Färbungen — der Nitrosokörper eine blutrothe, der Dinitrokörper eine violette —, die vollkommen denen des hypothetischen Diphenylhydroxylamins²⁾ selbst entsprechen. Von Wichtigkeit ist, dass aus diesen gefärbten Lösungen die Hydroxylamine unverändert wieder gewonnen werden können, des weiteren auch, dass sich die Bildung des Dinitro-diphenylhydroxylamins auch vom Dinitrodiphenylamin aus nachweisen lässt: Durch Kochen mit Bleisuperoxyd in Benzollösung lässt sich Dinitrodiphenylamin theilweise zu einer in Alkalien unlöslichen Verbindung — dem nicht isolirten Hydrazin — oxydiren, die mit concentrirter Schwefelsäure die charakteristische Färbung des Hydroxylamins giebt; und das Vorhandensein des Dinitrodiphenylhydroxylamins in dieser gefärbten Lösung kann bei Zusatz von Alkali an der Bildung des stark gefärbten Alkalisalzes erkannt werden. Es vollzieht sich also hier der gleiche Process wie bei der Oxydation des Diphenylamins, wo die intermediäre Bildung des Tetraphenylhydrazins und die Spaltung an der Stickstoffbindung



¹⁾ A. Wohl, diese Berichte 39, 1951 [1906].

²⁾ Vergl. diese Berichte 39, 1501 [1906].

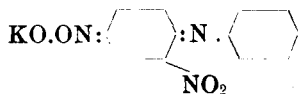
als Grundlagen der bekannten Farbreaction erkannt worden sind. Uebrigens kann man die Diphenylamin-Reaction direct auf das Dinitro-derivat übertragen, indem seine orange-gelb gefärbte Lösung in concentrirter Schwefelsäure auf Zusatz von Nitrit oder Bleisuperoxyd sofort in die tiefviolette des Hydroxylamins verwandelt wird.

Die Neigung zur Bildung gefärbter Verbindungen beim Zusammenbringen mit Säuren beschränkt sich bei den untersuchten substituirten Diphenylhydroxylaminen auf die Verbindung mit concentrirter Schwefelsäure; Salzsäure und Eisessig geben keine Färbungen.

Salzbildung der entsprechenden Diphenylamine.

Anhangsweise soll dieses Thema hier kurz besprochen werden: *p*-Nitroso- und 2,4-Dinitro-Diphenylamin weisen für die Salzbildung ähnliche Verhältnisse auf, wie die zugehörigen Hydroxylamine. Auch hier ist ein Uebergang in eine chinoide Säureform möglich, der beim Nitroso-diphenylamin schon beim Zusammenbringen mit starken, wässrigen Alkalien erfolgt¹⁾; seine Salze leiten sich vom Anil des Chinonoxims ab²⁾ HO.N: :N. .

Dagegen lässt sich Dinitro-diphenylamin nicht ohne weiteres zur Salzbildung herbei: Hier erfolgt die Isomerisation erst durch alkoholisches Kali zu einem blutrothen Kaliumsalz, das aber durch Wasser wieder hydrolytisch zerlegt wird. Mit einem Ueberschuss von Alkali kann man dieses Salz, dem sicherlich die Constitution



zukommt, in krystallisirter Form erhalten. Es erscheint in prächtigen, bronceglänzenden Blättchen, die in Alkohol und Essigester mit tieferer Farbe löslich sind, durch Spuren von Wasser aber sofort wieder gespalten werden. Bemerkenswerth ist hier die geringe Acidität der *aci*-Nitroverbindung gegenüber dem Chinonoxim, die wohl mit der grösseren Bildungstendenz der Oximgruppe in chinoïden Systemen zusammenhängt.

Experimentelles.

p-Nitroso-diphenylhydroxylamin, ON.C₆H₄.N(OH).C₆H₅.

Die Darstellung geschah nach der Vorschrift Bamberger's durch Eintragen von Nitrosobenzol in concentrirte Schwefelsäure unter Küh-

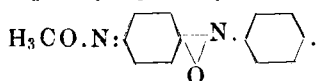
¹⁾ Ikuta, Ann. d. Chem. 243, 275.

²⁾ Vergl. auch A. Wohl, diese Berichte 36, 4136 [1903].

lung. Dabei erhält man sofort die tiefrothe Lösung, in der das *p* Nitroso-diphenylhydroxylamin salzartig gebunden erscheint. Durch Wasser wird die Verbindung ausgefällt.

Zur Rückwärtsspaltung des *p*-Nitroso-diphenylhydroxylamins in Nitrosobenzol wurde eine Probe mit 20-proc. Schwefelsäure oder etwas verdünnterer Natronlauge am absteigenden Kühler gekocht; nach kurzer Zeit setzt sich das Nitrosobenzol in der charakteristischen Form im Kühlrohr an und wurde mit Leichtigkeit als solches identificirt. Bei der Empfindlichkeit des Nitrosobenzols gegen die beiden spaltenden Reagentien ist die übergehende Menge gering.

aci-p-Nitroso-diphenylhydroxylamin-methyläther,



4.5 g Nitrosodiphenylhydroxylamin, in 100 ccm 1.5-procentiger Natronlauge gelöst, werden 1 Stunde mit 4 g Dimethylsulfat geschüttelt. Dem getrockneten rothbraunen Niederschlag (4.3 g) wurde durch häufiges Auskochen mit Gasolin oder — rascher, aber weniger rein — mit höher siedendem Petroläther der Methylkörper entzogen. Die orangerothenen Nadeln schmelzen nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Methylalkohol scharf bei 137—138° (im Gegensatz zur Muttersubstanz ohne Zersetzung). Die Reinigung des Rohproductes ist mit grossem Materialverlust verbunden.

0.2420 g Stbst.: 0.6066 g CO₂, 0.1186 g H₂O. — 0.1872 g Stbst.: 20.5 ccm N (15°, 719 mm).

C₁₃H₁₂O₂N₂. Ber. C 68.42, H 5.26, N 12.28.

Gef. » 68.36, » 5.45, » 12.14.

Der Körper ist in allen organischen Lösungsmitteln leicht löslich, in unreinem Zustand spielend, ausser in Gasolin. In gereinigter Form lässt er sich aus heissem Wasser umkrystallisiren.

Die Methylverbindung zeigt merkliche Basicität, indem sie von mässig starker, wässriger Salzsäure gelöst wird. Beim Kochen mit 20-proc. Schwefelsäure tritt unter Spaltung Nitroso-benzol auf.

Reduction.

1. Mit Zinkstaub. 0.5 g des Körpers, in Methylalkohol gelöst, wurden mit 0.5 g Zinkstaub und dann allmählich mit 1 g Eisessig versetzt. Die Temperatur wurde auf ca. 30° gehalten, nach kurzem Stehen wurde mit Wasser versetzt, alkalisch gemacht und die Base mit Aether aufgenommen. Der ätherischen Lösung wurde die Base nochmals durch Anschütteln mit Salzsäure entzogen und aus dieser Chlor-

hydratlösung die gereinigte Base durch Natronlauge gefällt. Aus Gasolin 2 Mal umkrystallisirt, schmolz sie bei 65°.

2. Mit Schwefelwasserstoff. 0.2 g, in absolutem Alkohol gelöst, wurden 1 Stunde lang mit Schwefelwasserstoff behandelt. Die bedeutend schwächer gefärbte Lösung wurde vom Schwefel abfiltrirt und im Vacuum eingedampft. Der Rückstand gab an Gasolin die Base ab, die nicht scharf bei 65° schmolz.

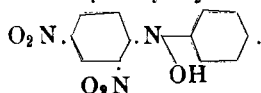
Das nach 1. und 2. gewonnene *p*-Amido-diphenylamin wurde durch folgende Reactionen exact nachgewiesen.

a) Die wässrige Lösung des Chlorhydrats gab mit Schwefelsäure den Niederschlag des schwer löslichen Sulfats;

b) Durch die sehr charakteristische Diazoreaction¹⁾;

c) Durch die Farbreactionen, die bei der Einwirkung von Oxydationsmitteln hervorgerufen werden. (Vergl. Beilstein, Bd. IV, S. 584.)

2.4-Dinitro-diphenylhydroxylamin,



3 g 1.2.4-Brom-dinitrobenzol werden mit 3 g reinem Phenylhydroxylamin in alkoholischer Lösung (30 ccm) 1½ Stunden auf dem Wasserbade am Rückflusskühler gekocht. Aus der rothen Lösung krystallisirt beim Erkalten Dinitrodiphenylamin in rothen Nadeln aus, nachgewiesen durch Schmelzpunkt und Mischprobe (156°). Das Filtrat wird nun, am besten im Vacuum, zur Trockne verdampft und der Rückstand mit Aether ausgezogen. Dabei bleibt bromwasserstoffsaures Anilin ungelöst zurück. (Nachweis durch Chinonbildung und Diazotirung. Das Kuppelungsproduct mit β -Naphтол schmolz bei 132—133° anstatt bei 134°.)

Aus der Aetherlösung trennt man das Dinitro-diphenylhydroxylamin von den gebildeten Harzen und von etwas unverändertem Bromdinitrobenzol durch erschöpfendes Ausschütteln mit verdünnter Natronlauge. Die alkalische, ausserordentlich stark gefärbte Lösung wird unter Kühlung mit Schwefelsäure angesäuert, die Verbindung in Aether aufgenommen und nach dem Trocknen der Aether verdampft. Der dunkel gefärbte Rückstand wird beim Reiben fest; man reinigt ihn durch Auskochen mit wenig Schwefelkohlenstoff und krystallisirt dann die zurückbleibende Verbindung aus wenig Benzol um. Je nach der Krystallgrösse mehr oder weniger tief orangefarbene, breite Nadeln,

¹⁾ Ann. d. Chem. 243. 281.

die bei 114—115° unter Zersetzung schmelzen. Die Ausbeute an Rohproduct betrug im besten Fall 50 pCt. der Theorie, die Reinigung verschlang ausserdem viel Material.

0.0970 g Sbst.: 0.1874 g CO₂, 0.0324 g H₂O. — 0.2188 g Sbst.: 30.3 ccm N (16°, 719.5 mm).


C₁₉H₉O₅N₃. Ber. C 52.32, H 3.27, N 15.31.
Gef. » 52.68, » 3.71, » 15.27.

Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, kaum in Gasolin und Wasser. Durch Natronlauge, Soda oder Ammoniak tritt sofort Lösung zum äusserst stark braunstichig roth gefärbten Salz ein, das sich von der chinoïden *aci* Form ableitet. Beim Stehen der alkalischen Lösung tritt Isonitrilgeruch auf, wie wir das auch bei den Salzen des *p*-Nitroso-diphenylhydroxylamins beobachteten.

Reduction.

0.25 g werden in methylalkoholischer Lösung mit überschüssigem Zinkstaub und 0.7 g Eisessig versetzt und zur Vollendung der Reaction noch kurz auf dem Wasserbade erwärmt. Die Isolirung und Reinigung der Base wurde in der gleichen Weise ausgeführt, wie dies für das Amido-diphenylamin oben beschrieben ist. Aus Gasolin wurde so das Diamido diphenylamin in schönen, farblosen Nadeln erhalten und durch Vergleich mit einem Controllpräparat sicher identificirt. (Mischprobe, Schmp. 130°.)

Nachtrag.

Die Untersuchung der Reaction zwischen Brom-dinitrobenzol und Hydroxylamin habe ich seit einigen Wochen, von anderen Gesichtspunkten aus, ebenfalls in Angriff genommen. Das dabei entstehende *o*, *p*-Dinitro-Phenylhydroxylamin scheint nur in der chinoïden Form HO.ON::N.OH zu existiren. Ich hoffe, bald Näheres

darüber mittheilen zu können.

H. W.