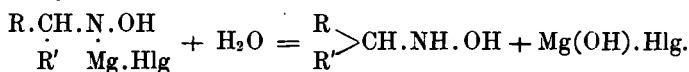


**289. M. Busch und Richard Hobein: Über das Verhalten von Organomagnesiumverbindungen gegen Oxime und deren O-Äther.**

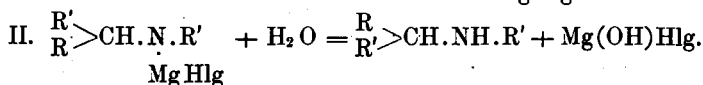
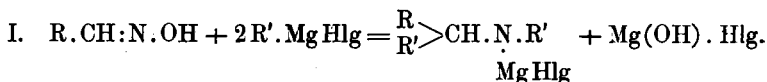
[Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Erlangen.]

(Eingeg. am 17. April 1907; mitget. in d. Sitzung von Hrn. J. Meisenheimer.)

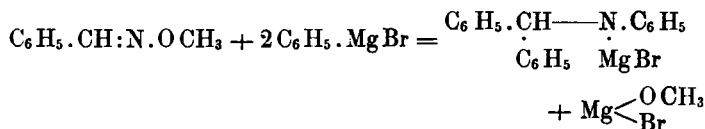
Im Anschluß an die Arbeit von Busch und Rinck<sup>1)</sup> über die Einwirkung von Magnesiumhalogenalkyl auf die Schiffischen Basen haben wir geprüft, ob auch die Kohlenstoff-Stickstoff-Doppelbindung der Oxime die genannten Magnesiumverbindungen anzulagern vermag; in solchem Falle mußten aus den Additionsprodukten *N*-Alkylhydroxylamine hervorgehen:



Unsere Versuche zeigen, daß die Oxime tatsächlich Magnesiumhalogenalkyl in der angedeuteten Weise aufzunehmen vermögen, der Prozeß aber nicht auf diesen Vorgang beschränkt bleibt, sondern auch die Hydroxylgruppe in Mitleidenschaft gezogen, d. h. durch Alkyl ersetzt wird. Die letztgenannte Reaktion scheint sogar insofern die bevorzugte zu sein, als sie in manchen Fällen allein eintritt, z. B. bei der Einwirkung von  $\alpha$ -Naphthylmagnesiumbromid auf Benzaldoxim. Daraus wird man schließen dürfen, daß der Ersatz der Hydroxylgruppe gegen Alkyl zuerst erfolgt und der ganze Prozeß sich im wesentlichen folgendermaßen abspielt:



Aber nicht nur *N*-Hydroxyl-, sondern auch an Stickstoff gebundenes Alkoxyyl kann gleich *C*-Alkoxyyl ebenfalls gegen Alkyl ausgetauscht werden; auch die *O*-Äther der Oxime lieferten mit Magnesiumhalogenalkyl dieselben sekundären Basen wie die Oxime; der Prozeß vollzieht sich hier also analog wie oben, z. B.:



<sup>1)</sup> Diese Berichte 38, 1767 [1905].

Die angeführten Reaktionen verlaufen jedoch keineswegs ganz glatt, es treten vielmehr Nebenreaktionen ein, die noch der Aufklärung harren.

#### $\alpha$ -Benzaldoxim und Phenylmagnesiumbromid.

2 g Magnesium (Band) wurden mit 13 g Brombenzol (d. i. mehr als die doppelte molekulare Menge) in absolutem Äther in Lösung gebracht, der Äther nach erfolgter Lösung zum größten Teil abdestilliert und nunmehr 5 g Benzaldoxim in kleinen Portionen hinzugefügt, wobei die Masse jedesmal lebhaft aufschäumt. Nach Vollendung der Reaktion wurde die entstandene Magnesiumverbindung durch Eiswasser zerlegt und konzentrierte Salzsäure in reichlichem Ueberschuß hinzugefügt. Dabei schied sich ein bräunlich gefärbter Körper ab (ca. 6 g), den wir durch zweimaliges Umkrystallisieren aus Alkohol, in welchem er sich ziemlich schwer löst, in weißen Nadeln vom Schmp. 199° erhielten.

Das Produkt erwies sich als das salzsaure Salz einer sekundären Base, das beim Erwärmen mit Wasser zerlegt wird und mit Nitrit ein öliges Nitrosamin liefert. Die Analyse wie das ganze Verhalten des Salzes ließen keinen Zweifel, daß das

#### Chlorhydrat des Diphenyl-anilido-methans, (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>CH.NH.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>,

vorlag, welches vor nicht langer Zeit von Busch und Rinck (l. c.) aus Benzylanilin und Phenylmagnesiumbromid gewonnen worden war.

0.2067 g Sbst.: 0.5822 g CO<sub>2</sub>, 0.1172 g H<sub>2</sub>O. — 0.1515 g Sbst.: 6.4 cm N (21°, 745 mm). — 0.1330 g Sbst.: 0.0665 g AgCl.

C<sub>19</sub>H<sub>17</sub>N.HCl. Ber. C 77.16, H 6.09, N 4.73, Cl 12.01.

Gef. » 76.99, » 6.31, » 4.71, » 12.36.

Zum Vergleich haben wir noch das Nitrat der Base dargestellt und bei demselben die früher angegebenen Eigenschaften vorgefunden. Führten wir an Stelle des  $\alpha$ -Benzaldoxims die stereoisomere  $\beta$ -Verbindung in die Reaktion ein, so blieb das Ergebnis das gleiche.

Bei der unter den gleichen Bedingungen eingeleiteten Einwirkung von Methylmagnesiumjodid und Benzylmagnesiumchlorid auf  $\alpha$ -Benzaldoxim konnten wir jedesmal nur minimale Mengen von basischen Produkten isolieren, so daß wir auf die Weiterführung dieser Versuche verzichteten.

#### $\alpha$ -Benzaldoxim und $\alpha$ -Naphthylmagnesiumbromid.

Die ätherische Lösung von 2 g Magnesium in 17.5 g  $\alpha$ -Naphthylbromid wurde mit 5 g Benzaldoxim versetzt und die Lösung noch

einige Zeit bei Siedetemperatur gehalten. Als wir nunmehr den Äther abdestillierten, machte sich noch zum Schluß eine Reaktion durch Aufschäumen der Masse bemerkbar. Das Reaktionsprodukt wurde wiederum durch Eiswasser zerlegt und Salzsäure im Überschuß hinzugegeben. Da hierdurch die Abscheidung eines festen Körpers nicht erreicht wurde, die Flüssigkeit aber bereits nach Aldehyd roch, haben wir die unter dem Einfluß der Salzsäure bereits einsetzende Hydrolyse durch Kochen weiter geführt. Alsdann wurde die Flüssigkeit mit Alkali übersättigt und wiederholt mit Äther extrahiert.

In dem ätherischen Auszug fanden wir neben reichlichen Mengen Naphthalin (12 g) nur noch eine primäre aromatische Base, die in Form ihres Chlorhydrats (2 g) isoliert und deren Identität mit  $\alpha$ -Naphthylamin unzweifelhaft festgestellt werden konnte. Wie eingangs angedeutet, muß das Naphthylamin intermediär gebildetem

Benzyliden- $\alpha$ -naphthylamin,  $C_6H_5 \cdot CH:N \cdot C_{10}H_7$ ,  
entstammen.

$\alpha$ -Benzaldoxim-methyläther und Phenylmagnesiumbromid.

2 g Magnesium wurden mit 13 g Brombenzol in Äther gelöst, der Äther zum größten Teil abdestilliert und nun tropfenweise Oximäther hinzugegeben. Die Masse wurde alsdann noch einige Zeit auf dem Wasserbade erwärmt, die Magnesiumverbindung durch Eiswasser zerlegt und reichlich konzentrierte Salzsäure zugesetzt. Dabei kam ein salzsaures Salz zur Abscheidung (5 g), das sich nach der Reinigung mittels Alkohol wiederum als das Chlorhydrat des Diphenylanilido-methans zu erkennen gab.

Dem sauren Filtrat konnte nach der Neutralisation mit Ammoniak durch Äther noch eine geringe Menge einer öligen Base entzogen werden; diese lieferte mit alkoholischer Salzsäure ein gut krystallisierendes Chlorhydrat, das beim Umkrystallisieren aus Alkohol in derben Kryställchen anfiel und unzersetzt sublimierte. Die nähere Untersuchung wurde der geringen Ausbeute wegen einstweilen zurückgestellt.

Als wir Phenylmagnesiumbromid (2 Mol.) mit dem Benzyläther des Benzaldoxims zusammenbrachten, kamen wir zu dem gleichen Resultat wie beim Methyläther. Aus 9 g Benzyläther gewannen wir 7.5 g Diphenylanilido-methanchlorhydrat neben geringen Mengen eines öligen Produkts, das sich ähnlich dem beim Benzaldoximmethyläther anfallenden basischen Nebenprodukt verhielt.

Benzaldoxim-methyläther und  $\alpha$ -Naphthylmagnesiumbromid.

5 g Oximäther wurden in die ätherische Lösung von 2 g Magnesium in 17.5 g  $\alpha$ -Bromnaphthalin eingetrofft, die Flüssigkeit noch einige Zeit im Sieden erhalten und der Äther darauf vollkommen abdestilliert. Nachdem der Rückstand in bekannter Weise mit Wasser und Salzsäure behandelt war, wurde das in reichlichen Mengen gebildete Naphthalin der Flüssigkeit mittels Äther entzogen.

Die in der salzsauren, wäßrigen Flüssigkeit vorhandenen basischen Anteile wurden nach dem Neutralisieren mit Ammoniak mit Äther aufgenommen. Dieser Auszug hinterließ beim Abdestillieren des Lösungsmittels ein halbfestes Produkt, aus dem durch Wasserdampf  $\alpha$ -Naphthylamin abgetrieben wurde, während ganz geringe Mengen eines basischen Öles zurückblieben.

Schließlich sei noch erwähnt, daß Ketoxime einigen orientierenden Versuchen zufolge nicht oder nur sehr schwer mit Magnesiumhalogenalkyl in Reaktion treten.

**290. M. Busch und Richard Hobein: Über Triphenylhydrazin.**

[Mitteilung aus dem Chem. Laborat. der Universität Erlangen.]

(Eingeg. am 17. April 1907; mitget. in d. Sitzung von Hrn. J. Meisenheimer.)

Die in der vorausgehenden Abhandlung mitgeteilte Beobachtung, daß in den Oximen und Oximäthern die Hydroxyl- bzw. Alkoxygruppe unter der Einwirkung von Magnesiumhalogenalkyl durch Alkyl ersetzt wird, führte zu einem entsprechenden Versuch mit Phenyl-hydroxylamin. Unsere Erwartung, auf dem angedeuteten Wege sekundäre Amine zu finden, erfüllte sich zwar nicht; das Ergebnis unseres Versuchs war aber um so interessanter, als sich zeigte, daß  $\beta$ -Arylhydroxylamin und Magnesiumhalogenaryl unter Bildung von Triarylhydrazinen mit einander in Reaktion treten können. So erhielten wir aus  $\beta$ -Phenyl-hydroxylamin und Phenylmagnesiumbromid das bisher noch unbekannte Triphenyl-hydrazin, so daß jetzt auch das letzte der vier möglichen phenylierten Hydrazine zugänglich ist.

Für den Bildungsmechanismus kommen zwei Möglichkeiten in Betracht: Entweder entsteht unter den obwaltenden Versuchsbedingungen