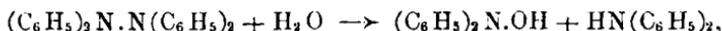


**64. Heinrich Wieland und Alexander Roseau:  
Zur Kenntnis des Diphenyl-hydroxylamins.**

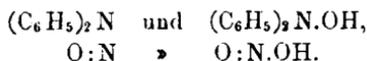
[Mitteilung aus dem Chem. Laborat. der Akad. der Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 10. Februar 1912.)

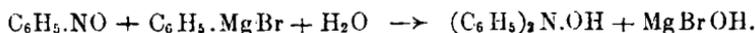
Nach dem  $\beta,\beta$ -Diphenyl-hydroxylamin  $(C_6H_5)_2N.OH$ , fahndet der eine von uns seit nunmehr fünf Jahren. Bei der Säurespaltung der Tetraaryl-hydrazine<sup>1)</sup> trat die Verbindung als nicht isolierbares Zwischenprodukt von enormer Veränderlichkeit auf:



und neuerdings hat sie durch die Entdeckung des Diphenylstickstoffs<sup>2)</sup> erhöhtes Interesse gewonnen, da sie zu ihm in der gleichen Beziehung steht, wie die salpetrige Säure zum Stickoxyd:



Nach überaus zahlreichen Versuchen, bei denen wohl kaum eine Möglichkeit unversucht gelassen wurde, ist uns jetzt die Darstellung der Substanz geglückt, und zwar nach der Methode, die von Anfang an und seither des öfteren von neuem wieder ausprobiert worden war, nämlich durch Umsetzung von Nitrosobenzol mit Phenylmagnesiumbromid:



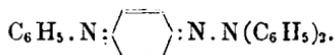
So wie das Verfahren jetzt vor uns liegt, ist es äußerst einfach und gibt bis zu 50% der Theorie Ausbeuten an reiner Substanz. Es ist aber unerlässlich, in keinem einzigen Punkt von dieser Darstellungsart abzuweichen, da sonst entweder die Reaktion anders verläuft oder die Isolierung der sehr zersetzlichen Substanz unmöglich ist.

Diphenyl-hydroxylamin ist ein schön krystallisierter Körper vom Schmelz- und Zersetzungspunkt 60°, im äußeren Habitus dem Monophenyl-hydroxylamin sehr ähnlich. In ganz reinem Zustand ist es im Vakuum etwa 8 Tage unzersetzt haltbar, Lösungen und nicht völlig reine Präparate zersetzen sich schon im Verlauf eines Tages. Diphenylhydroxylamin ist eine neutrale Substanz. Die mit Lauge versetzte alkoholische Lösung läßt auf Wasserzusatz die gelöste Verbindung — z. T. zersetzt — wieder ausfallen, wäßrige Lauge nimmt nichts davon auf. Ebenso wenig lösen verdünnte Säuren, und auch in ätherischer Lösung tritt mit ätherischem Chlorwasserstoff kein Chlorhydrat-Niederschlag auf.

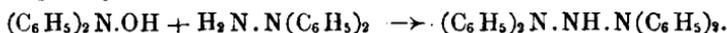
<sup>1)</sup> B. 41, 3478 [1908].

<sup>2)</sup> A. 381, 200 [1911].

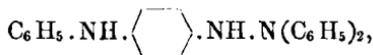
Zinnchlorür und Salzsäure reduzieren zu Diphenylamin. Der Hydroxylamincharakter äußert sich in der Reduktionswirkung gegenüber ammoniakalischer Silberlösung, die in der Kälte schon geschwärzt wird. Von den Kondensationsreaktionen, die die Parallele mit der salpetrigen Säure erfordert, wurde vorerst die Vereinigung mit primären und sekundären Aminén angesehen, die zu Farbstoffen führt. Genauer untersucht wurde die Kondensation mit Diphenylhydrazin, und zwar in Berücksichtigung folgenden Zusammenhanges. Vor zwei Jahren haben Wieland und Wecker<sup>1)</sup> bewiesen, daß der violette Farbstoff, der bei der Oxydation von Diphenylhydrazin entsteht, identisch ist mit dem Chlorhydrat des Chinon-anil-diphenylhydrazons,



Für seine Bildung wurde angenommen, daß es durch Kombination von zuerst entstehendem Diphenylhydroxylamin mit überschüssigem Diphenylhydrazin gebildet werde. Die Reaktion sollte zuerst zum Tetraphenyl-triazan führen:



Dieses sollte sich nach Art der Diazoamidokörper umlagern zu

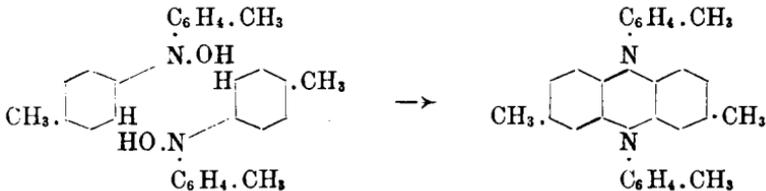


und aus dieser Leukoverbindung sollte durch Oxydation das Farbsalz hervorgehen. Der gleiche Farbstoff konnte auch gewonnen werden, als die Spaltung des Tetraphenylhydrazins durch Eisessig bei Gegenwart von salzsaurem Diphenylhydrazin vorgenommen wurde. Dadurch wurde die Annahme des intermediären Auftretens von Diphenylhydroxylamin bei der Säurespaltung des Tetraphenylhydrazins sehr wahrscheinlich gemacht, außerdem aber der oben geschilderte Verlauf der Farbstoffbildung bei der Oxydation des Diphenylhydrazins ziemlich sicher bewiesen. Wir können jetzt auch das freie Diphenylhydroxylamin mit salzsaurem Diphenylhydrazin zu dem Farbstoff von Wieland und Wecker kondensieren und bringen so den früheren Arbeiten eine endgültige Bestätigung. An sich könnte bei dieser Kondensation nur die Leukoverbindung auftreten; die Oxydation zum Farbstoff wird vom überschüssigen Diphenylhydroxylamin besorgt, das hierbei in Diphenylamin übergeht. Diese Oxydationswirkung zeigt die Analogie unseres Körpers mit der salpetrigen Säure von einer neuen Seite. Hierher gehört auch der Zerfall, den Diphenylhydroxylamin beim Aufbewahren erfährt. Man erhält viel Diphenylamin neben einem

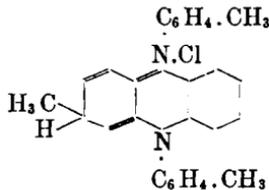
<sup>1)</sup> B. 43, 3260 [1910].

roten Körper von höherem Oxydationswert, der noch nicht untersucht ist. Eine ähnliche Disproportionierung (in Stickoxyd und Salpetersäure) findet ja auch bei der Zersetzung der salpetrigen Säure statt.

Außer dem Diphenylhydroxylamin haben wir auch das *p*-Ditolyl-Homologe dargestellt. Es interessierte uns namentlich wegen seiner Beziehungen zu dem genau untersuchten Tetratolyl-hydrazin. Hier wurde bei der Säurespaltung neben *p*-Ditolylamin Ditolyl-dihydro-tolazin erhalten, eine Verbindung, die durch ihre merkwürdige Salzbildung auffiel<sup>1)</sup>. Für ihre Entstehung wurde angenommen, daß sie aus dem primär auftretenden Ditolylhydroxylamin unter Wasserabspaltung nach folgendem Schema sich bilde:



Die ätherische Lösung des Ditolylhydroxylamins hat uns nun mit ätherischer Salzsäure, wie bei der Spaltung von Tetratolylhydrazin, das olivgrüne Salz des Tolazins von der unzweifelhaften Struktur



gegeben, so daß jetzt die Interpretation jenes Vorganges einwandfrei bewiesen ist. Das Studium der so außerordentlich reaktionsfähigen Diarylhydroxylamine wird uns noch einige Zeit beschäftigen.

#### Darstellung von Diphenyl-hydroxylamin.

9.2 g Magnesium werden durch 60 g Brombenzol (verdünnt mit dem dreifachen Volumen trocknen Äthers) bei möglichst tiefer Temperatur<sup>2)</sup> zur Lösung gebracht. In die auf  $-15^\circ$  abgekühlte Lösung läßt man, stets intensiv kühlend, tropfenweise die gesättigte Ätherlösung von 18 g absolut trockenem Nitrosobenzol fließen. An der Einfallstelle entsteht ein gelblichbrauner Niederschlag, der sich beim Schütteln alsbald löst. Man läßt nun über Nacht gut verstopft stehen und gießt dann die braunrot gefärbte Ätherlösung auf Eis, dessen Menge man

<sup>1)</sup> B. 41, 3483 [1908].

<sup>2)</sup> Um die Bildung von Diphenyl zurückzudrängen.

so bemißt, daß mit dem ausgeschiedenen Magnesiumhydroxyd ein dicker Brei entsteht, auf dem sich, frei von Emulsionen, die orange-gelbe Ätherlösung befindet. Sie kann direkt abgegossen werden und wird über Chlorcalcium, gut verschlossen 3—4 Stunden, am besten in Eis stehend, getrocknet. Dann saugt man den Äther im Wasserbad von 20—25° möglichst rasch an der Pumpe im Vakuum ab; durch die Capillare wird Wasserstoff eingeleitet. Dabei soll auch das aus einem Überschuß von Phenylmagnesiumbromid stets gebildete Benzol möglichst entfernt werden. Es bleibt so ein orangerotes Öl, das häufig direkt erstarrt, auf Zusatz von 100 ccm Gasolin aber stets bei richtig durchgeführter Operation, das Diphenyl-hydroxylamin in schönen Nadeln abscheidet. Nach häufigem Waschen mit Gasolin ist die Verbindung rein und nur mehr schwach gelblich gefärbt. Man kann Diphenylhydroxylamin bei raschem Arbeiten aus Gasolin umkrystallisieren und erhält so nahezu farblose Krystalle. Das Gleiche gelingt auch beim Lösen der Substanz in einer Spur Benzol und bei nachherigem Zusatz von Gasolin. Es hat sich aber gezeigt, daß umkrystallisierte Präparate schon nach 2 Tagen sich zersetzten, während das reine Rohprodukt sich etwa 8 Tage lang fast unverändert hielt. Diphenylhydroxylamin muß wegen seiner Lichtempfindlichkeit im braunen Exsiccator aufbewahrt werden. Die Verbindung schmilzt bei 60° zu einer roten Flüssigkeit, in der die Substanz schon völlig verändert ist. Die Löslichkeit ist in allen organischen Lösungsmitteln, außer in Gasolin, außerordentlich groß, in Wasser ist sie minimal. Die Ausbeute beträgt 12—14 g, nahezu 50% der Theorie.

0.1437 g Sbst.: 0.4094 g CO<sub>2</sub>, 0.0756 g H<sub>2</sub>O. — 0.1100 g Sbst.: 7.7 ccm N (16°, 715 mm).

C<sub>12</sub>H<sub>11</sub>NO. Ber. C 77.83, H 5.94, N 7.57.

Gef. » 77.71, » 5.88, » 7.76.

Molekulargewichtsbestimmung. 0.1517 g Sbst. in 24.8 g Benzol,  $\lambda = 0.17^\circ$ . — 0.2906 g Sbst. in 24.8 g Benzol,  $\lambda = 0.32^\circ$ .

C<sub>12</sub>H<sub>11</sub>NO. Ber. Mol.-Gew. 185. Gef. 183, 189.

In konzentrierter Schwefelsäure löst sich Diphenylhydroxylamin mit tiefblauer Farbe, die der bekannten Farbreaktion des Diphenylamins aufs Haar gleicht. Über den Mechanismus dieser Reaktion, dessen Ableitung nunmehr einen neuen Beleg erhalten hat, vergleiche man A. 381, 210. Über den neutralen Charakter der Verbindung ist oben schon das Nähere gesagt.

#### Farbstoff von Wieland und Wecker aus Diphenyl-hydroxylamin.

1.85 g Diphenylhydroxylamin (2 Mol.) und 1.1 g salzsaures Diphenylhydrazin (1 Mol.) werden innig gemischt und in 10 Portionen

zu je 0.3 g in 3 ccm Alkohol unter Zugabe von 2 Tropfen verdünnter Salzsäure, am besten im Reagensglase, vorsichtig im Wasserbade erwärmt. Alsbald schlägt die anfangs rötliche Farbe in ein tiefes Violett um; wenn der Höhepunkt der Färbung erreicht ist (nach 1—2 Minuten bei einer Maximaltemperatur von 50°), kühlt man ab, gießt dann die 10 Portionen zusammen auf Eis, das mit etwas Ammoniak versetzt ist, und nimmt die braunrote Base, das Chinon-anil-diphenylhydrazon, in Äther auf. Der Äther wird dann mit verdünnter Salzsäure ausgeschüttelt, wobei der Farbstoff teils in Lösung geht, teils in prächtigen, goldglänzenden Partikeln sich an der Grenzfläche des Lösungsmittels ausscheidet. Er erwies sich in allem identisch mit dem früher beschriebenen Farbstoff und gab bei der Reduktion als einzige Produkte Diphenylamin und *p*-Amido-diphenylamin. In dem Äther, aus dem die Farbbase ausgeschüttelt worden war, fand sich neben schmierigen Nebenprodukten in ansehnlicher Menge Diphenylamin vor, wodurch bewiesen ist, daß bei der Farbstoffbildung ein Teil des Diphenylhydroxylamins reduziert wird.

Außer Diphenylhydroxylamin entstehen bei der Reaktion zwischen Nitrosobenzol und Phenylmagnesiumbromid ziemlich viel Diphenylamin, nachgewiesen durch Ausfällung als Chlorhydrat, und durch eine merkwürdige Reduktionswirkung in bedeutender Menge Azobenzol. Auf dieses wurde man aufmerksam, als bei der Reduktion der Gesamtlösung durch Zinnchlorür und Salzsäure, ehe die Isolierung des Diphenylhydroxylamins gelungen war, neben großen Mengen von Diphenylamin Benzidin angetroffen wurde.

Später wurde dann, als sein Generator, Azobenzol mit Wasserdampf abgeblasen und einwandfrei als solches nachgewiesen.

Schließlich sei noch darauf hingewiesen, daß nur die angegebene Menge Phenylmagnesiumbromid ( $2\frac{1}{2}$  Mol. anstatt 1 Mol. berechnet) zum Ziel führt. Ein größerer Überschuß liefert so große Mengen Diphenylamin, daß das in der Ausbeute stark zurücktretende Diphenylhydroxylamin aus Löslichkeitsgründen nicht mehr isolierbar ist; bei Einwirkung von weniger Magnesiumverbindung — wir haben 18 g Nitrosobenzol mit  $1\frac{1}{2}$  Mol. umgesetzt — haben wir trotz genauer Innehaltung der Vorschrift nur dunkle Schmierien erhalten. Es scheint, daß der Überschuß des Reagens notwendig ist, um die labile Additionsverbindung aus Nitrosobenzol und Phenylmagnesiumbromid<sup>1)</sup>,

<sup>1)</sup> vergl. Wieland und Gambarjan, B. 39, 1499 [1906] und Gambarjan, Dissertation, München 1907, S. 65. Hier ist kein Lösungsmittel für die Darstellung angegeben. Soweit mir erinnerlich, wurde in Benzol gearbeitet.

die bei der Zerlegung durch Wasser in Nitrosobenzol und Benzol gespalten wird, in die feste Additionsverbindung umzulagern. Die experimentellen Daten für das Ditolyhydroxylamin werden in einer späteren Abhandlung gebracht werden.

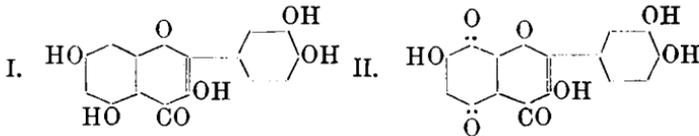
### 65. M. Nierenstein:

#### Beitrag zur Kenntnis der Anthocyane. II.

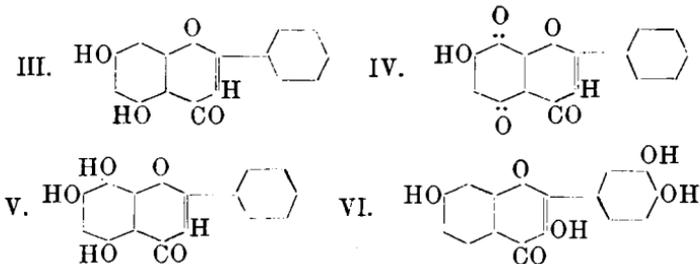
#### Über ein anthocyanin-artiges Oxydationsprodukt des Chrysin.

(Eingegangen am 12. Februar 1912.)

Vor kurzem haben Nierenstein und Wheldale<sup>1)</sup> über ein Oxydationsprodukt des Quercetins (I.), das Querceton (II.), berichtet und auf sein anthocyanin-artiges Verhalten hingewiesen.



Ich habe nun des weiteren diese Reaktion auf das Chrysin (III.) übertragen und das rote Chryson (IV.), das die Reaktionen für Anthocyanin gibt, erhalten. Wie das Querceton, so geht auch das Chryson bei der reduzierenden Acetylierung und darauffolgender Verseifung in das hydroxylreichere gelbe Oxy-chrysin (V.) über.



Diese Oxydation verlief dagegen negativ beim Fisetin (VI), was mit seiner Konstitution und unserer Formulierung des Oxydationsvorganges im Einklange steht.

Oxydation des Chrysin (III) zum Chryson (IV).

2 g Chrysin — aus einer Populusart nach Piccard<sup>2)</sup> gewonnen — werden in 60 ccm Eisessig gelöst und mit 4 g Chromsäure in 80 ccm

<sup>1)</sup> B. 44, 3487 [1911].

<sup>2)</sup> B. 6, 884, 1160 [1873]; 7, 888, 1485 [1874].