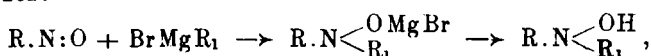


136. Heinrich Wieland und Alexander Roseau: Die Grignardsche Reaktion bei Nitrosoverbindungen.

[Aus dem Chem. Laborat. der Kgl. Bayr. Akad. der Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 9. Juni 1915.)

Die Nitrosogruppe zeigt in vielen Reaktionen Übereinstimmung mit der Carbonylgruppe; so reagieren Nitrosoverbindungen in der Addition von Wasserstoff, in der Kondensation mit vielen Ketonen, mit primären Aminen und Hydroxylaminen gleich den Aldehyden. Bei Einwirkung des Grignardschen Reagens sollte ganz allgemein aus der Nitrosogruppe die Gruppe des homologen Hydroxylamins entstehen:



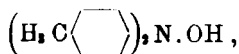
wie aus Aldehyden oder Ketonen der homologe Alkohol.

In den meisten Fällen wird aber diese Stufe der Reaktion übersprungen, da das Hydroxylaminderivat der reduzierenden Wirkung von einem zweiten Molekül der komplexen Magnesiumverbindung unterliegt. Man erhält gleich das sekundäre Amin, während der verfügbar gewordene Sauerstoff den organischen Bestandteil der Metallverbindung in Alkohol, in der aromatischen Reihe in Phenol, umwandelt. Man kann mit einiger Wahrscheinlichkeit folgenden Verlauf annehmen:



Die Zersetzung der beiden rechts stehenden Produkte mit Wasser gibt Amin und Alkohol.

In einem wichtigen Fall, bei der Synthese des Diphenylhydroxylamins aus Nitrosobenzol und Phenylmagnesiumbromid ist die Reaktion unter ganz bestimmten Bedingungen nach Wunsch verlaufen¹⁾, obwohl auch hier nebenbei die Produkte der weitergehenden Umsetzung, Diphenylamin und Phenol, auftreten. Wir haben auf dem gleichen Wege auch das *p*-Ditolylhydroxylamin:



gewonnen, sind aber bei der Übertragung auf aliphatische Grignard-Verbindungen bis jetzt weniger glücklich gewesen, indem analog dargestellte Präparate von Phenyl-äthylhydroxylamin, $\text{C}_6\text{H}_5\text{.N(OH).C}_2\text{H}_5$, stets von großen Mengen Äthylanilin begleitet waren. Sicher-

¹⁾ B. 45, 494 [1912].

lich wird aber eine weitere Durcharbeitung der Reaktion auch zur Reingewinnung der gemischt aromatischen, sekundären Hydroxylamine führen.

Bei den Nitrosaminen, wo die Nitrosogruppe am Stickstoff haftet, ist es in keinem Fall gelungen, die Reaktion in der ersten Stufe, beim Derivat des Oxy-hydrazins, $\text{R} \text{>N.N} \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{R}_1 \end{smallmatrix}$, aufzuhalten; über diese Versuche, die in der aliphatischen Reihe zu auffallenden »Ausweichreaktionen« führen, ist schon berichtet worden¹⁾; es nehmen an ihnen die benachbarten Alkylgruppen mit ihren Wasserstoffatomen teil. Bei aromatischen Nitrosaminen, die mit aromatischen Magnesiumverbindungen umgesetzt werden, ist eine Beteiligung des Benzolkerns unwahrscheinlich, und in der Tat hat hier der einfachste Fall, die Umsetzung von Diphenylnitrosamin mit Phenylmagnesiumbromid, zu einer, auch präparativ empfehlenswerten Synthese des Triphenylhydrazins geführt. Auch bei dieser Reaktion wird nebenbei, unter Spaltung der N—N-Bindung Diphenylamin, und wahrscheinlich Diphenylhydroxylamin gebildet. Daß die Methode sich verallgemeinern läßt, geht aus der vorhergehenden Mitteilung hervor.

Je lockerer die Nitrosogruppe am Stickstoff haftet, um so leichter tritt die erwähnte Spaltung ein. So entsteht bei der Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid auf Nitroso-carbazol in guter Ausbeute Diphenylamin, ein Resultat, das anfangs überraschen mag. Auch Nitroso-acetanilid gibt unter diesen Umständen Diphenylamin. Nebenbei werden naturgemäß Carbazol und Acetanilid zurückgebildet. Wir glauben, daß diese Bildungsweise sekundärer aromatischer Amine in manchen Fällen Berücksichtigung verdient, wo die gebräuchlichen Methoden versagen. Ihrem Mechanismus nach erinnert die Reaktion an die von Lachman²⁾ untersuchte Einwirkung von Zinkäthyl auf Diphenylnitrosamin. Er erhält dabei ein Additionsprodukt, das durch Wasser in Diphenylamin, Diäthyl-hydroxylamin und Zinkhydroxyd zerlegt wird.

p-Ditolyl-hydroxylamin.

4.7 g Magnesiumspäne werden langsam, unter Vermeidung einer heftigen Reaktion in der Lösung von 35 g reinem *p*-Bromtoluol (aus *p*-Toluidiu nach Sandmeyer gewonnen) in 200 ccm absolutem Äther zur Lösung gebracht. Dazu läßt man bei $-5-10^\circ$ die absolut

¹⁾ B. 44, 898 [1911].

²⁾ Am. 21, 433 [1899]. — B. 33, 1022 [1900].

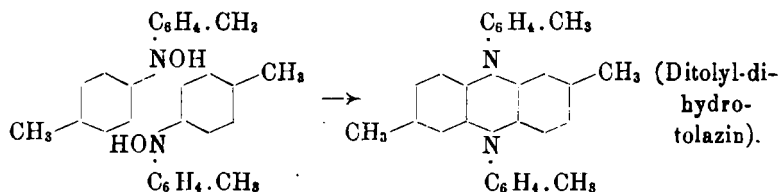
trockne, ätherische Lösung von 12 g *p*-Nitroso-toluol¹⁾ innerhalb einer Stunde tropfen. An der Einfallstelle rotgelber Niederschlag, der beim Schütteln in Lösung geht. Die rotbraune Lösung wird nach dem Stehen über Nacht mit wenig Eis zersetzt, der Äther abgehoben, mit Chlorcalcium getrocknet und im Vakuum bei 20–25° unter Einleiten von Wasserstoff möglichst rasch abgedampft. Der krystallinisch erstarrende Rückstand wird mit Gasolin zerrieben, abgesaugt, mehrmals mit Gasolin gewaschen. Man erhält so das analysenreine, wenngleich noch schwach gelblich gefärbte Ditolyhydroxylamin. Ausbeute 9 g. Schmp. 91–92° unter Zersetzung, nachdem schon bei 80° eine deutliche Rotfärbung begonnen hat.

0.3155 g Sbst.: 0.9134 g CO₂, 0.1989 g H₂O. — 0.1940 g Sbst.: 12 ccm N (21°, 715 mm).

C₁₄H₁₅ON. Ber. C 78.83, H 7.04, N 6.57.

Gef. » 78.96, » 7.05, » 6.74.

Die Substanz ist spielend leicht löslich in Äther, Alkohol, Benzol, Aceton, Chloroform, wenig in Petroläther. In konzentrierter Schwefelsäure löst sie sich mit roter Farbe, die nach kurzer Zeit in Grün umschlägt. Ditolyhydroxylamin ist ebenso, wie Diphenylhydroxylamin, weder in wäßrigen Säuren noch Alkalien löslich. Durch Mineralsäuren wird es in komplizierter Weise zersetzt. Uns hat vorerst nur die Seite der Zersetzung beschäftigt, bei der unter doppelter Wasserabspaltung zwischen zwei Molekülen das Perazin der Tolyreihe entsteht:



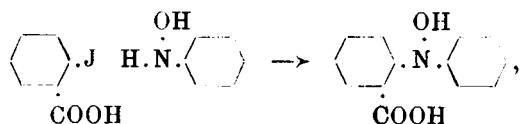
¹⁾ Bei dem gebräuchlichen Verfahren der Oxydation von *p*-Tolylhydroxylamin (Bamberger, B. 28, 247 [1895]) geht viel Substanz in Form von Chinol verloren. Man verfährt daher besser gemäß der folgenden kleinen Abänderung: In einem Rundkolben von 1½–2 l wird die konzentrierte, wäßrige Lösung von 22 g Natriumbichromat, vermischt mit 120 ccm 20-prozentiger Schwefelsäure, im Kältegemisch bis zum beginnenden Gefrieren herabgekühlt. Unter kräftigem Umschütteln läßt man die ebenfalls stark vorgekühlte, gesättigte Ätherlösung von 24.6 g reinem (farblosem) Tolyhydroxylamin rasch zufließen und bläst dann aus dem gleichen Kolben zuerst den Äther und dann das Nitrosotoluol mit Wasserdampf ab. Das Nitrosotoluol kann fast ohne Verlust im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure und Ätzkali getrocknet werden. Ausbeute ⅔–¾ der Theorie.

Man erhält es in geringer Menge neben anderen Produkten (darunter Ditolyllamin), wenn man die Ätherlösung des Ditolylhydroxylamins mit ätherischer Salzsäure fällt, den Äther nach der Klärung abgießt und den anfangs farblosen Niederschlag mit Wasser und frischem Äther durchschüttelt. In das Wasser geht mit braungrüner Farbe ein Teil des Perazins als *ortho*-chinoides Salz — infolge von Oxydation durch den Luftsauerstoff —. Es ist an seinem charakteristischen Spektrum erkennbar¹⁾. Zur Sicherheit wurde die grüne Lösung mit Zinkstaub reduziert, das Perazin in Substanz isoliert und von neuem in das krystallisierte, grüne Chlorhydrat verwandelt.

Bei der Reduktion liefert Ditolylhydroxylamin quantitativ Ditolyllamin. Mit Diphenylhydrazin wird es in gleicher Weise zu einem rotvioletten Farbstoff kondensiert, wie dies früher beim Diphenylhydroxylamin beschrieben wurde. Dagegen tritt im Einklang mit der Konstitution dieser Farbstoffklasse und mit den dort gebrachten Erörterungen mit *p*-Ditolylhydrazin keine Farbstoffbildung ein. Ditolylhydroxylamin ist nicht längere Zeit haltbar, nach einigen Tagen beginnt die Zersetzung der Substanz, bei der neben Ditolyllamin ein roter, anscheinend hochmolekularer Körper auftritt, der in Alkalien mit roter Farbe in Lösung geht.

Ditolylhydroxylamin wird von Oxydationsmitteln ebenso leicht angegriffen wie die Stammsubstanz. Die Isolierung des Ditolylnickstoffoxyds, $(C_6H_4.CH_2)_2N:O$, ist aber bisher noch nicht in Angriff genommen worden.

Anhangsweise sei hier erwähnt, daß durch Umsetzung von Halogenbenzolen mit Phenylhydroxylamin unter der katalytischen Mitwirkung von Kupferpulver (Reaktion von Ullmann) keine Diarylhydroxylamine erhalten werden. *o*-Jod-benzoesäure, die am ehesten in Betracht kam, reagiert mit Phenylhydroxylamin nicht nach der Gleichung:



sondern nach achtstündigem Kochen des Ansatzes in Benzollösung wurde neben Azoxybenzol in beträchtlicher Menge Phenyl-anthranilsäure, das Reduktionsprodukt der Diphenylhydroxylamin-*o*-carbonsäure, gefunden. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Benzol-Gasolin farblose, glänzende Blättchen vom Schmp. 181°. Löslich in Soda.

¹⁾ B. 41, 3497 [1908].

0.0904 g Sbst.: 0.2435 g CO₂, 0.0398 g H₂O.
 C₁₂H₁₁O₂N. Ber. C 73.42, H 5.16.
 Gef. » 73.46, » 4.93.

Triphenyl-hydrazin, (C₆H₅)₂N.NH.C₆H₅.

6.2 g Magnesium werden in 40 g Brombenzol und 200 ccm absolutem Äther unter den üblichen Vorsichtsmaßregeln — zur Vermeidung zu starker Diphenylbildung — gelöst. Dazu läßt man bei -15° eine gesättigte Ätherlösung von 10 g Diphenylnitrosamin unter kräftigem Umschütteln langsam zutropfen. Blaugrauer Niederschlag, der mit roter Farbe in Lösung geht. Nach Stehen über Nacht wird mit wenig Eis zersetzt, Magnesiumhydroxyd mit 20 ccm Eisessig in Lösung gebracht, die Ätherlösung mit Bicarbonat durchgeschüttelt, mit Chlorcalcium getrocknet und in offener Schale an der Luft zur langsamen Verdunstung gebracht. Der schmierige Rückstand — durch Ausschütteln mit Lauge kann man darin Phenol isolieren — wird nun mehrfach mit kaltem Gasolin digeriert, die verdunsteten Gasolin-auszüge hinterlassen das kristallisierte Gemisch von Biphenyl und Triphenylhydrazin. Durch Digerieren mit Äther-Gasolin (1:1) wird der Kohlenwasserstoff herausgelöst, das Hydrazin wird durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Alkohol in farblosen Prismen vom Schmp. 142° rein erhalten.

0.1768 g Sbst.: 0.5386 g CO₂, 0.0970 g H₂O. — 0.1056 g Sbst.: 10.1 ccm N (20°, 722 mm).

C₁₈H₁₅N₃. Ber. C 83.03, H 6.15, N 10.77.
 Gef. » 83.08, » 6.14, » 10.56.

In den Eigenschaften stimmt die Substanz vollkommen mit denen, die Busch und Hobein¹⁾ für das von ihnen entdeckte Triphenylhydrazin angeben, überein.

Nitroso-carbazol und Phenylmagnesiumbromid.

Zur Lösung von 5.4 g Magnesium in 35 g Brombenzol und 150 ccm Äther läßt man unter starker Kühlung 8.1 g Nitrosocarbazol, in trockenem Äther gelöst, langsam zutropfen. Nach 15-stündigem Stehen Zersetzung mit Eis. Die Ätherlösung scheidet beim Eindampfen reines Carbazol (Schmp. 238°) aus, mit ätherischer Salzsäure erhält man in reichlicher Menge das Chlorhydrat des Diphenylamins.

Nitroso-acetanilid reagiert ganz gleichartig. Nach Ausfällung des Diphenylamins wird die Ätherlösung zur Entfernung der Salzsäure mit Wasser ausgeschüttelt. Zum Schluß gibt der Trockenrückstand vom Äther beim Auskochen mit Wasser Acetanilid.

¹⁾ B. 40, 2101 [1907].