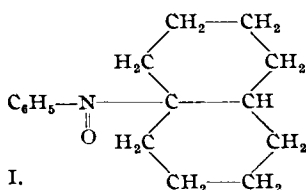


### 237. Walter Hückel und Wolfgang Liegel: Ein neues Radikal mit vierwertigem Stickstoff: Phenyl-9-*trans*-dekalyl-stickstoffoxyd.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität u. Techn. Hochschule Breslau.]

(Eingegangen am 1. Juni 1938.)

Die Anzahl der bisher bekannten Radikale mit vierwertigem Stickstoff ist gering. Außer O. Pilotys Porphyrexid und Porphyrindin<sup>1)</sup> sind nur einige wenige einfach gebaute Radikale mit aromatischen Substituenten vom Typus des Diphenylstickstoffoxyds dargestellt worden. In der vorliegenden Arbeit wird ein gemischt aromatisch-hydroaromatisches Radikal, das



Phenyl-*tert*.-9-*trans*-dekalyl-stickstoffoxyd (I) beschrieben. Die Darstellung eines Radikals ohne aromatischen Substituenten ist bisher nicht gelungen.

Zur Auffindung des Radikals führte die Bearbeitung der Frage, inwieweit sich eine Nitrosogruppe, die sich nicht an einem aromatischen Kern befindet, analog der Carbonylgruppe verhält. Als Beispiel für eine nicht aromatische

Nitrosoverbindung wurde das 9-Nitroso-*trans*-dekalin<sup>2)</sup> gewählt. Damit war gleichzeitig die Möglichkeit gegeben, die bereits gut bekannten Reaktionen einer aromatischen Nitroso-Verbindung mit denen einer nicht aromatischen zu vergleichen. Über letztere ist seit den Arbeiten Pilotys über das Nitrosoisobutan eigentlich nichts mehr bekannt geworden.

Das bereits von Piloty festgestellte Unvermögen nichtaromatischer Nitroso-Verbindungen zu Kondensations-Reaktionen wurde am 9-Nitroso-*trans*-dekalin von neuem bestätigt. Weder mit Anilin noch mit Cyclohexylamin noch mit Phenylhydroxylamin trat unter verschiedenen Bedingungen eine Kondensation zu einer Azo- bzw. Azoxy-Verbindung ein.

Glatt dagegen verläuft die Umsetzung mit Phenyl-magnesiumbromid nach Grignard. Ohne den von Wieland bei der gleichen Umsetzung des Nitrosobenzols erwähnten Schwierigkeiten, die wir in einem Kontrollversuch bestätigen konnten, zu begegnen, gelangten wir zum Phenyl-*tert*.-dekalylhydroxylamin, einer farblosen Substanz vom Schmp. 141—143°. An der Luft oxydiert es sich langsam unter Rotfärbung zum Phenyl-9-*trans*-dekalyl-stickstoffoxyd. Dieses wird am besten durch Schütteln einer benzolischen Lösung des Hydroxylamins mit Sauerstoff gewonnen; dabei wird Wasserstoffperoxyd gebildet. Das durch Hochvakuumsublimation gereinigte Phenyl-9-*trans*-dekalyl-stickstoffoxyd bildet rote Krystalle vom Schmp. 83°, die sich monatelang halten. Durch Reduktion entsteht daraus, ebenso wie aus dem Hydroxylamin, Phenyl-*tert*.-dekalylamin,  $C_6H_5.NH.C_{10}H_{17}$ .

Methyl-magnesiumjodid, Cyclohexyl-magnesiumchlorid und *tert*. Butylmagnesiumbromid bewirkten lediglich eine Reduktion des Nitrosodekalins zum Hydroxylamino-dekalin.

#### Beschreibung der Versuche.

##### Phenyl-9-*trans*-dekalyl-hydroxylamin.

Zu einer eisgekühlten Grignard-Lösung aus 10.5 g Brombenzol und 1.6 g Magnesium in 60 ccm Äther wird eine himmelblaue Lösung von

<sup>1)</sup> B. **36**, 1302 [1903]; O. Piloty u. B. Graf Schwerin, B. **34**, 1880 [1901].

<sup>2)</sup> W. Hückel u. M. Blohm, A. **502**, 124 [1933].

5 g 9-Nitroso-*trans*-dekalin in 100 ccm absol. Äther langsam hinzufließen gelassen. Die Reaktionsflüssigkeit nimmt dabei eine hellorange Farbe an, während sich an der Wandung des Kolbens einige farblose Krystalle abscheiden. Man gießt auf Eis; die ätherische Schicht wird mit dem durch dreimaliges Ausäthern erhaltenen Ätherauszug vereinigt. Am besten arbeitet man in Stickstoffatmosphäre. Nach dem Abdampfen des Äthers hinterbleiben 8.3 g rot gefärbte Krystalle, die man mehrmals mit auf  $-15^{\circ}$  abgekühltem Petroläther vom Sdp. 30—40 $^{\circ}$  auszieht. Durch Umkrystallisieren aus niedrig siedendem Petroläther unter Luftabschluß werden 6.3 g derbe, farblose Krystalle erhalten, die im offenen Capillarrohr bei 141—143 $^{\circ}$  unter Rotfärbung schmelzen und auch bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft allmählich rötlich werden.

4.219 mg Sbst.: 12.091 mg CO<sub>2</sub>, 3.557 mg H<sub>2</sub>O. — 12.64 mg Sbst.: 0.630 ccm N<sub>2</sub> (19.5 $^{\circ}$ , 750 mm).

C<sub>16</sub>H<sub>22</sub>ON. Ber. C 78.32, H 9.45, N 5.71. Gef. C 78.16, H 9.45, N 5.74.

Mol.-Gew. in Benzol, in Stickstoffatmosphäre bestimmt: 0.1353 in 17.483 Benzol,  $\Delta = 0.163^{\circ}$ . Mol.-Gew. gef. 242, ber. 245.

Acetylverbindung, dargestellt mit der gleichen Menge Essigsäureanhydrid und etwas wasserfreiem Natriumacetat durch kurzes, vorsichtiges Erwärmen über freier Flamme. Krystalle vom Schmp. 87 $^{\circ}$  (aus Petroläther).

3.996 mg Sbst.: 11.06 mg CO<sub>2</sub>, 3.16 mg H<sub>2</sub>O. — 10.618 mg Sbst.: 0.440 ccm N<sub>2</sub> (21 $^{\circ}$ , 759 mm).

C<sub>18</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub>N. Ber. C 75.23, H 8.77, N 4.87. Gef. C 75.47, H 8.85, N 4.80.

Benzoylverbindung, aus 0.4 g in 5 ccm Pyridin und 0.25 g Benzoylchlorid. Krystalle vom Schmp. 133 $^{\circ}$  (aus Petroläther).

4.014 mg Sbst.: 11.666 mg CO<sub>2</sub>, 2.876 mg H<sub>2</sub>O. — 13.322 mg Sbst.: 0.475 ccm N<sub>2</sub> (19 $^{\circ}$ , 759 mm).

C<sub>23</sub>H<sub>27</sub>O<sub>2</sub>N. Ber. C 79.05, H 7.80, N 4.01. Gef. C 79.20, H 8.02, N 4.15.

*p*-Nitrobenzoyl-Verbindung, aus 0.4 g und 0.3 g *p*-Nitrobenzoylchlorid in Pyridin. Hellgelbe Krystalle vom Schmp. 142—143 $^{\circ}$  (aus Petroläther).

4.040 mg Sbst.: 10.40 mg CO<sub>2</sub>, 2.37 mg H<sub>2</sub>O. — 9.549 mg Sbst.: 0.600 ccm N<sub>2</sub> (21 $^{\circ}$ , 737 mm).

C<sub>23</sub>H<sub>26</sub>O<sub>4</sub>N. Ber. C 70.03, H 6.64, N 7.10. Gef. C 70.21, H 6.58, N 7.07.

#### Phenyl-9-*trans*-dekalyl-amin.

a) 0.5 g Phenyl-dekalyl-hydroxylamin wurden in 20 ccm absol. Alkohol gelöst und mit 1 g Natrium reduziert. Nach beendeter Reaktion wurde mit Salzsäure angesäuert, der Alkohol mit Wasserdampf abgeblasen, der Rückstand alkalisch gemacht und ausgeäthert. Zur Trennung von neutralen Bestandteilen wurde das im Äther befindliche Amin mit verd. Schwefelsäure herausgeholt, durch Alkalischemachen wieder in Freiheit gesetzt, von neuem ausgeäthert und nach dem Abdampfen des Äthers mehrmals aus Petroläther, Sdp. 30—50 $^{\circ}$ , umkrystallisiert. Erhalten wurden 0.2 g farblose Krystalle vom Schmp. 81 $^{\circ}$ .

3.870 mg Sbst.: 11.930 mg CO<sub>2</sub>, 3.510 mg H<sub>2</sub>O. — 7.926 mg Sbst.: 0.415 ccm N<sub>2</sub> (19 $^{\circ}$ , 759 mm).

C<sub>16</sub>H<sub>23</sub>N. Ber. C 83.79, H 10.11, N 6.11. Gef. C 84.00, H 10.17, N 6.10.

b) 1 g Phenyl-dekalyl-hydroxylamin wurde in 40 ccm Alkohol gelöst und mit 2 g eines Palladium-Calciumcarbonat-Katalysators (etwa

5% Pd) bei Zimmertemperatur hydriert. Wasserstoffaufnahme 120 ccm, ber. rund 100 ccm, in 45 Min. Das Amin ist sofort rein, Schmp. 81°, keine Schmelzpunktsdepression mit dem nach a) gewonnenen. Die Darstellung einer Acetyl- und einer Benzoylverbindung gelang nicht.

*p*-Nitroso-phenyl-9-*trans*-dekalyllamin.

Zu einer Lösung von 0.4 g Amin in 4 ccm Alkohol + 0.4 ccm konz. Salzsäure wurde unter Kühlung mit Eis langsam eine Lösung von 0.5 g Natriumnitrit in 1 ccm Wasser zutropfen gelassen. Die dunkelgrüne Flüssigkeit wurde noch einige Stunden stehengelassen und dann mit 50 ccm Wasser versetzt, wobei die Nitrosoverbindung ausfiel. Das Nitroso-phenyldekalyllamin wurde mit Alkohol und Wasser gewaschen, getrocknet und aus Petroläther, Sdp. 50—70°, umkrystallisiert. Tiefgrüne Krystalle vom Schmp. 159°.

5.381 mg Sbst.: 14.600 mg CO<sub>2</sub>, 4.030 mg H<sub>2</sub>O. — 2.970 mg Sbst.: 0.276 ccm N<sub>2</sub> (17.5°, 751 mm).

C<sub>16</sub>H<sub>22</sub>ON<sub>2</sub>. Ber. C 74.36, H 8.58, N 10.85. Gef. C 74.00, H 8.38, N 10.86.

Die grüne Farbe weist darauf hin, daß kein Nitrosamin vorliegt, sondern eine Nitrosoverbindung, die dem *p*-Nitroso-dimethylanilin entspricht. Dies wird bestätigt durch das Ergebnis der Reduktion, die zu einem Amin führt, das stark luftempfindlich ist, was für eine *p*-Stellung der Aminogruppe spricht. Wegen seiner leichten Veränderlichkeit wurde es nicht rein erhalten; durch seine beständige Acetylverbindung ließ es sich jedoch gut charakterisieren. Es ist bemerkenswert, daß das Phenyldekalyllamin, obwohl es ein sekundäres Amin ist, eine Nitrosierung erfährt, wie sie sonst nur bei tertiären aromatischen Aminen bekannt ist. Offensichtlich setzt das tertiäre Dekalyl die Reaktionsfähigkeit der *sek.* Aminogruppe durch Abschirmung so stark herab, daß sie als reaktionsfähige Gruppe praktisch nicht mehr in Erscheinung tritt.

Katalytische Hydrierung des *p*-Nitroso-phenyl-9-dekalyllamins: 0.5 g *p*-Nitroso-amin wurden in 10 ccm absol. Alkohol gelöst und unter Zusatz von einigen Tropfen Salzsäure und Palladium-Tierkohle hydriert. Der Katalysator wurde abfiltriert, das Filtrat mit Wasser verdünnt, das Amin durch Alkali in Freiheit gesetzt und ausgeäthert. Die ätherische Lösung, die sich an der Luft violett färbte, wurde über Natriumhydroxyd getrocknet und mit einigen Tropfen Essigsäureanhydrid, in absol. Äther gelöst, versetzt. Die Acetylverbindung fiel aus der ätherischen Lösung aus; sie wurde noch 2-mal aus Benzol-Petroläther umkrystallisiert; Schmp. 212—213°.

Reduktion des *p*-Nitroso-phenyl-9-dekalyllamins mit Zink und Eisessig: 0.5 g *p*-Nitroso-amin wurden in 10 ccm Alkohol gelöst und mit 0.5 g Zink und einigen Tropfen Eisessig versetzt. Die Reduktion war nach einigen Minuten beendet. Nach dem Abfiltrieren des unverbrauchten Zinks wurde die Lösung mit Wasser verdünnt und alkalisch gemacht. Das Amin wurde ausgeäthert und ebenfalls in die Acetylverbindung übergeführt. Sie schmolz bei 212—213° und gab mit obiger keine Schmelzpunkts-Depression.

5.444 mg Sbst.: 15.050 mg CO<sub>2</sub>, 4.450 mg H<sub>2</sub>O. — 2.949 mg Sbst.: 0.253 ccm N<sub>2</sub> (20°, 751 mm).

C<sub>16</sub>H<sub>26</sub>ON<sub>2</sub>. Ber. C 75.46, H 9.18, N 9.79. Gef. C 75.40, H 9.12, N 9.89.

Phenyl-9-*trans*-dekalyllamin-stickstoffoxyd.

a) Aus den petrolätherischen Mutterlaugen des Phenyl-dekalylhydroxylamins: Die rot gefärbten Mutterlaugen wurden mit Natronlauge und Salzsäure durchgeschüttelt, getrocknet und eingeeengt. Nach einigen Tagen hatten sich rote Krystalle gebildet, die auf Ton abgepreßt und im Hochvak. sublimiert wurden. Die dabei zuerst erhaltene Fraktion vom Schmp. 78° enthält noch etwas Phenyldekalylhydroxylamin, die zweite ist rein. Granatrote Krystalle vom Schmp. 83°, die beim Verreiben etwa die Farbe von Kaliumpyrochromat annehmen.

b) Durch Autoxydation des Phenyl-dekalylhydroxylamins in Benzol-Lösung: 1 g Hydroxylamin wurde in 50 ccm Benzol gelöst; die Lösung wurde in einer Schüttelente mit Sauerstoff behandelt. In 3 Tagen wurde die berechnete Menge Sauerstoff (50 ccm bei 21°, 760 mm) aufgenommen; zwei Versuche hatten dasselbe Ergebnis:

|    |  | Minuten |     |      |      | Stunden |      |      |      |      |      |
|----|--|---------|-----|------|------|---------|------|------|------|------|------|
|    | Zeit   | 5       | 15  | 40   | 60   | 2       | 4    | 10   | 12   | 60   | 80   |
| I  | O <sub>2</sub> -Aufnahme.....<br>(21°, 760 mm) | 5.8     | 9.4 | 13.8 | 15.3 | 18.6    | 22.8 | 30.3 | 32.1 | 48.5 | 49.6 |
|    | Zeit   | 5       | 15  |      | 60   | 2       |      |      | 12   | 60   |      |
| II | O <sub>2</sub> -Aufnahme.....<br>(0°, 760 mm)  | 5.3     | 8.5 |      | 13.8 | 16.7    |      |      | 28.9 | 43.7 |      |

Durch Ausschütteln der Benzol-Lösung mit Wasser konnte rund  $\frac{1}{6}$  der theoretisch nach der Gleichung:  $2C_6H_5.N(OH).C_{10}H_{17} + O_2 = 2C_6H_5.NO.C_{10}H_{17} + H_2O_2$  entstehenden Menge Wasserstoffperoxyd, das ohne weiteres mit Titanschwefelsäure nachweisbar war, titrimetrisch erfaßt werden. Nach der Behandlung der Benzol-Lösung mit Natronlauge und Salzsäure wurde durch darauffolgende Wasserdampfdestillation das Radikal sofort rein, Schmp. 83°, erhalten.

4.113, 4.125 mg Sbst.: 11.90, 11.90 mg CO<sub>2</sub>, 3.30, 3.285 mg H<sub>2</sub>O. — 10.645, 10.277 mg Sbst.: 0.535 ccm N<sub>2</sub> (19.5°, 752 mm), 0.512 ccm N<sub>2</sub> (19°, 741 mm).

C<sub>16</sub>H<sub>23</sub>ON. Ber. C 78.65, H 9.07, N 5.73.

Gef. „ 78.91, 78.68, „ 8.99, 8.91, „ 5.82, 5.68.

Mol.-Gew.-Bestimmung durch Gefrierpunktserniedrigung in Benzol: 0.1949 g Sbst. in 17.20 g Benzol;  $\Delta = 0.2465^\circ$ . Mol.-Gew. gef. 234.5, ber. 244.

Titration: a) 0.175 g wurden in wenig Alkohol gelöst und mit angesäuertem KJ-Lösung zusammengegeben. Nach 5 Min. wurde mit  $n_{10}$ -Thiosulfat titriert. Verbr. 21.8 ccm, ber. 21.5 ccm für 3 Atome Jod. Aus der Lösung konnten nach dem Alkalisigmachen 0.160 g Phenyl-*tert.*-dekalyllamin (ber. 0.164 g) durch Wasserdampfdestillation erhalten werden.

b) Zu einer Lösung von 0.087 g in Eisessig wurde KJ-Lösung gegeben und das ausgeschiedene Jod titriert. Verbr. 10.55 ccm  $n_{10}$ -Thiosulfat (ber. 10.69); erhalten 0.079 g Amin (ber. 0.082 g).

Reduktion zu Phenyl-*tert.*-dekalyllamin: 1 g des Radikals, in 50 ccm Alkohol gelöst, wurde mit 2 g Palladium-Calciumcarbonat-Katalysator in 1 Stde. hydriert; Wasserstoffaufnahme 165 ccm bei 19°, 744 mm statt ber. 156 ccm. Es war quantitativ Phenyl-*tert.*-dekalyllamin, Schmp. 81°, entstanden.