

Einwirkung von Nitrosodimethylanilin auf Benzoylcarbinol: 3 g Benzoylcarbinol (136) und 3.3 g Nitrosoverbindung in 30 ccm Alkohol wurden bei  $10^0$  mit 20 ccm *n*-Natronlauge versetzt: Erwärmung und rascher Farbumschlag nach Braunrot. Man ließ  $\frac{1}{2}$  Stde. bei  $0^0$  stehen und filtrierte dann gebogene, dunkelbraune Blättchen ab, die gründlich mit Wasser verrührt, abgesaugt, auf Ton gebracht und dann 20 Stdn. in der Pistole über  $P_2O_5$  getrocknet wurden: 1.08 g = 20% d. Th. Nach 4-maligem Umkrystallisieren aus Ligroin lag der Schmp. bei  $86-88^0$  und zeigte, mit dem früher beschriebenen Anil<sup>8)</sup> gemischt, keine Schmp.-Depression.

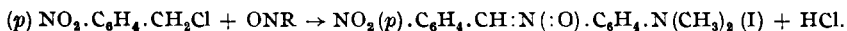
$C_{10}H_{10}ON_2$  (252). Ber. C 76.19, H 6.41, N 11.12. Gef. C 76.10, H 6.51, N 11.19

Die Spaltung durch Säure ergab Phenylglyoxalhydrat vom Schmp.  $73-74^0$ . Ob außer dem Anil auch das empfindliche Nitron entstand, ließ sich nicht entscheiden; dafür spräche höchstens die dunkelrote Farbe der Lösung. Es wurde nur festgestellt, daß überschüssiges Benzoylcarbinol auf dieses Nitron einwirkt, wobei in geringer Menge eine dunkelgelbe, N-haltige Substanz vom Zers.-Pkt.  $150^0$  erhalten wurde, aber nicht das Anil. Die zu letzterem führende Einwirkung muß daher über ein anderes Zwischenprodukt verlaufen als die von Nitrosodimethylanilin auf Phenacyl-pyridiniumbromid.

#### 426. Fritz Kröhnke: Über Nitrone, III. Mittel.\*): *cis-trans*-Isomerie bei Anilen?

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Berlin.]  
(Eingegangen am 7. November 1938.)

Die Umsetzung von *p*-Nitrobenzylchlorid mit Nitrosodimethylanilin ist bereits mehrfach untersucht worden, die Ergebnisse widersprechen sich jedoch zum Teil. F. Sachs, R. Kempf und H. Barschall<sup>1)</sup> arbeiteten in heißer, alkoholischer Lösung mit Natronlauge und erhielten eine Substanz vom Schmp.  $212^0$ , die sie mehrmals umkrystallisierten und für verunreinigtes Anil hielten. Einen fast gleichen Versuchsansatz wählten F. Barrow und E. D. Griffith<sup>2)</sup>, doch ließen sie ihn bei  $20^0$  stehen; dabei erhielten sie das Nitron (I) vom Schmp.  $201^0$ .



Ähnliche Bedingungen wie Sachs und Mitarbeiter wählten auch E. Bergmann und J. Hervey<sup>3)</sup> in einer Arbeit, die sich mit der Frage des Auftretens von freien substituierten Methylenen bei chemischen Reaktionen beschäftigt. Aus dem Ausbleiben einer Reaktion zwischen *p*-Nitrobenzylchlorid und Benzoldiazoniumchlorid scheinen sie den Schluß zu ziehen, daß bei der zu *p*, *p'*-Dinitrostilben führenden Einwirkung von Alkali Abspaltung eines H-Atoms der Benzylgruppe mit dem Cl eines anderen Moleküls nicht in Betracht komme, so daß nur die Annahme eines Radikals mit  $R \cdot CH <$ , also

\*) II. Mittel.: vergl. voranstehende Arbeit.

<sup>1)</sup> B. **35**, 1224 [1902], u. zw. S. 1238.

<sup>2)</sup> Journ. chem. Soc. London **119**, 212 [1921], u. zw. S. 214.

<sup>3)</sup> B. **62**, 898 [1929], u. zw. S. 910.

mit zweiwertigem Kohlenstoff, übrig bleibe. Um dieses „abzufangen“, verwandten sie Aldehyde<sup>4)</sup> und aromatische Nitrosoverbindungen. Mit letzteren sollte das Nitron entstehen. Sie erhielten indes eine violette Verbindung vom Schmp. 206° (aus Xylol), deren C- und H-Zahlen sehr gut auf das Anil stimmten (Ber. C 66.9, H 5.6. Gef. C 66.9, H 5.3) und nahmen daher, ohne die Ergebnisse von Barrow und die analytisch richtigen von Sachs zu beachten, an, daß das zuerst entstandene Nitron Sauerstoff abgespalten hätte zum Anil, denn: „Von den Nitronen ist bekannt, daß sie unter Sauerstoff-Abspaltung in Schiffsche Basen übergehen können.“ Da aber ihr „Anil“ sich als nicht identisch erwies mit dem bereits bekannten<sup>5)</sup> aus *p*-Dimethylaminoanilin und *p*-Nitrobenzaldehyd, so kommen sie zu dem Schluß: „Ohne Frage handelt es sich hier um ein *cis-trans*-isomeres Paar von Anilen.“

Zur Klärung dieser sich widersprechenden Angaben wurden die Versuche aller drei Arbeiten nachgemacht, wobei die Ergebnisse der sorgfältigen Arbeit der englischen Autoren in allen Punkten bestätigt werden konnten, desgleichen die präparativen Angaben von Bergmann und Hervey sowie von Sachs, nicht aber die analytischen der ersteren. Denn in der von ihnen erhaltenen, violetten Verbindung vom Schmp. 206° liegt sicher nicht das Anil vor, sondern das Nitron, da die C-Zahlen um 3.7% unter dem dafür berechneten Wert liegen. Die Autoren haben sich wohl außer durch das unrichtige Analysenergebnis durch das vom Nitron (blutrote Blättchen) abweichende Aussehen ihres violetten „Anils“ täuschen lassen. Dieser Unterschied wird aber nicht durch *cis-trans*-Isomerie hervorgerufen, sondern scheint durch die Beimengung von wenig Anil im Nitron bedingt zu sein. Es hat sich gezeigt, daß Nitron und Anil, die sich äußerlich ununterscheidbar ähnlich sehen, beim Zusammengeben in organischen Lösungsmitteln in tiefvioletten Krystallen herauskommen, vielleicht infolge Bildung einer Molekülverbindung. Doch ist der Anteil an Anil in dem Bergmannschen Körper auch dann gering, wenn man den Ansatz länger erhitzt, als Bergmann und Hervey angegeben haben. Die Herkunft der geringen Mengen Anil ist nicht sicher aufgeklärt, doch kommt einfache Sauerstoff-Abspaltung aus dem Nitron, die auch sonst nie beobachtet sein dürfte, nicht als Erklärung in Frage. Man könnte an Reduktion des Nitrons durch Kaliummethylat denken. Möglich ist aber auch, daß sich das Nitron in der alkalischen Lösung teilweise in Aldehyd und Hydroxylamin spaltet<sup>6)</sup>. Es ist früher gezeigt worden<sup>7)</sup>, daß sich das *p*-Dimethylamino-phenylhydroxylamin sofort in Amin und Nitrosoverbindung disproportioniert; ersteres würde mit dem Aldehyd das Anil geben.

Weiter wurde festgestellt, daß Aldehyde aus Benzylhalogeniden noch auf einem anderen Wege als über die Nitrone gebildet werden können. Läßt man Benzylchlorid, -bromid oder -jodid in Alkohol mit Nitrosodimethylanilin und Natronlauge bei 20° mehrere Stunden stehen, so erhält man reichlich Benzaldehyd neben Azoxydimethylanilin, aber kein Nitron. Hierfür könnte die summarische Gleichung:



<sup>4)</sup> Die Umsetzung mit Aldehyden ist ebenfalls bereits von Barrow u. Griffith, a. a. O. (Fußnote 2), untersucht worden.

<sup>5)</sup> R. Möhlau u. R. Adam, C. 1907 I, 107—108; Schmp. 217°.

<sup>6)</sup> O. L. Brady u. Mitarb., Journ. chem. Soc. London 1926, 2403; 1929, 2272.

<sup>7)</sup> F. Kröhnke u. E. Börner, B. 69, 2008 [1936].

zutreffen. Aber auch beim Kochen von Bromid oder Jodid in Alkohol mit der Nitroverbindung ohne Alkali erhält man, etwa nach:



dieselben Verbindungen. Dabei kann das Nitron nicht Zwischenprodukt sein, da es nicht isoliert wurde, obwohl es unter diesen Bedingungen beständig ist.

Aus den mitgeteilten Versuchen sollen über das Auftreten oder Nicht-Auftreten von freien Methylenen bei chemischen Reaktionen keine Schlußfolgerungen gezogen werden, da sich die Frage auf diesem Wege, worauf W. Hückel<sup>8)</sup> überzeugend hinweist, überhaupt nicht entscheiden läßt.

Nach Widerlegung des wohl letzten Falles von angeblicher *cis-trans*-Isomerie bei Anilen bleibt die Frage nach dem Grunde des Ausbleibens einer solchen Isomerie bei Azomethinen offen. Es läßt sich nur allgemein vermuten, daß dieses durch die Natur der N—C-Bindung verursacht wird. In diesem Zusammenhang ist es von Interesse, daß auch bei Carbodiphenyl-imiden, R.N:C:N.R, eine derartige Isomerie bisher nicht aufgefunden werden konnte<sup>9)</sup>, obwohl die Voraussetzungen dafür hier besonders günstig sein dürften.

### Beschreibung der Versuche.

Die Einwirkung von 4.3 g *p*-Nitrobenzylchlorid auf 3.8 g Nitrosodimethylanilin in 30 ccm Methylalkohol mit 2 g Kaliumcarbonat nach Bergmann und Hervey<sup>4)</sup> ergab nach 2-stdg. Erhitzen auf dem Wasserbad und gründlichem Waschen mit Wasser 3 g dunkelviolette, zugespitzte, schmale Prismen vom Schmp. 201°; sie enthielten weder Asche noch Azoxydimethylanilin. Verlust bis 95°: 0.6%.

Ber. für Anil C<sub>15</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub> (269). C 66.9, H 5.57.

Ber. für Nitron C<sub>15</sub>H<sub>15</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub> (285). „ 63.16, „ 5.26. Gef. C 63.24, H 5.15.

Durch Zersetzen des Nitrons mit heißer 5-*n*. Schwefelsäure, Alkalischemachen und Ausäthern wurde das Nitroso-dimethylanilin nachgewiesen.

2 g Benzylbromid (frisch dest.) und 3.55 g Nitrosodimethylanilin in 45 ccm Alkohol erhitzte man unter langsamem Durchleiten von Stickstoff 1 Stde. auf 65°; danach war das Benzylbromid noch nicht ganz verbraucht. Man isolierte 0.7 g Azoxydimethylanilin, Schmp. nach Auskochen mit Alkohol und Umkrystallisieren aus Acetophenon 236°, und nach Ansäuern und Ausäthern 0.8 g Benzaldehyd als Phenylhydrazon (= etwa 40% d. Th.). Ähnlich verliefen Versuche mit Benzyljodid. Bei beiden Halogeniden ließ sich schon in der Kälte nach mehrstündigem Stehenlassen mit Nitrosodimethylanilin in Alkohol Benzaldehyd nachweisen, bei Benzylchlorid erst nach Zusatz von *n*-Natronlauge. Benzylbromid und Nitrosobenzol wirkten in heißem Alkohol nicht aufeinander ein, ebensowenig reagierte bemerkenswerterweise *p*-Nitrobenzylbromid mit Nitrosodimethylanilin. — Auch Benzylalkohol (1 g, frisch dest.) in 30 ccm Alkohol wird mit 3 g Nitrosodimethylanilin und 2 ccm *n*-Natronlauge nach 70 Min. langem Erhitzen unter Durchleiten von Stickstoff teilweise zu Benzaldehyd oxydiert: Ausb. 0.2 g unreines Phenylhydrazon.

<sup>8)</sup> „Theoret. Grundlagen der organ. Chemie“, Bd. 1, 2. Aufl., S. 264, Leipzig 1934.

<sup>9)</sup> Nach freundlicher Privatmitteilung von Hrn. Prof. F. Zetzsche; vergl. dessen Arbeit in B. 71, 1088 [1938].