

Über die Struktur der künstlichen Harze

IV. Mitteilung: Zur Reaktion von p-Nitrophenol mit Hexamethylentetramin

Von

G. Zigeuner und K. Jellinek

Aus dem Institut für Organische und Pharmazeutische Chemie der Universität
Graz

(Eingelangt am 3. November 1956)

p-Nitrophenol reagiert mit Hexamethylentetramin zum 2,2'-Dihydroxy-5,5'-dinitro-dibenzylamin und nicht, wie J. C. Duff und E. J. Bills annehmen, zum 2,2'-Dihydroxy-5,5'-dinitro-dibenzyl-N-hydroxymethyl-amin.

J. C. Duff, E. J. Bills und V. J. Furness^{1, 2} haben die Reaktion verschiedener Phenole mit Hexamethylentetramin untersucht und hierbei in Übereinstimmung mit den Befunden von A. Zinke, G. Zigeuner und Mitarbeitern¹⁻¹⁰ sowie K. Hultzs¹¹ festgestellt, daß hier in der Primärstufe Dihydroxydibenzylamine entstehen. Lediglich bei der Umsetzung von p-Nitrophenol mit Hexa in wäßriger Lösung soll nach Duff¹ nicht das entsprechende 2,2'-Dihydroxy-5,5'-dinitro-dibenzylamin IV, sondern das 2,2'-Dihydroxy-5,5'-dinitro-dibenzyl-N-hydroxymethyl-amin I entstehen.

¹ J. C. Duff und E. J. Bills, J. Chem. Soc. London 1934, 1305.

² J. C. Duff und V. J. Furness, J. Chem. Soc. London 1951, 1512.

³ A. Zinke und St. Pucher, Mh. Chem. 79, 26 (1948).

⁴ A. Zinke, G. Zigeuner, G. Weiß und W. Schaden, Mh. Chem. 81, 999 (1950).

⁵ A. Zinke, G. Zigeuner, G. Weiß und W. Leupold-Löwenthal, Mh. Chem. 81, 1098 (1950).

⁶ A. Zinke, G. Zigeuner und G. Weiß, Mh. Chem. 80, 160 (1949).

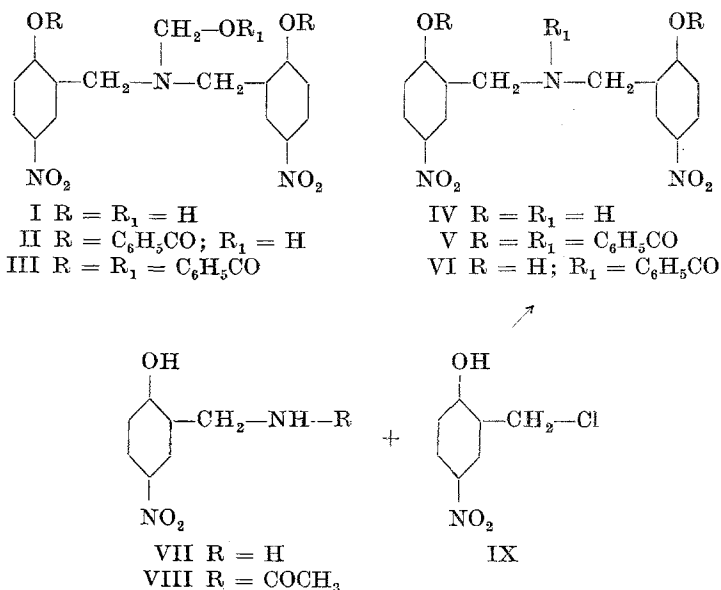
⁷ A. Zinke, G. Zigeuner und G. Weiß, Mh. Chem. 80, 148 (1949).

⁸ G. Zigeuner und W. Schaden, Mh. Chem. 81, 1017 (1950).

⁹ G. Zigeuner und Th. Völker, Mh. Chem. 83, 100 (1952).

¹⁰ G. Zigeuner und O. Gabriel, Mh. Chem. 81, 952 (1950).

¹¹ K. Hultzs, Chem. Ber. 82, 24 (1949).



Dieser Befund steht mit den bisher allgemein gemachten Erfahrungen hinsichtlich der Stabilität von N-Hydroxymethyl-Verbindungen in Widerspruch, da eine N-Hydroxymethylgruppe unter den von *Duff*¹ angewandten Bedingungen (12stünd. Kochen in wäßr. Lösung) kaum stabil bleiben würde. Aus I soll nach *Duff*¹ ein Dibenzoat II entstehen. Unserer Ansicht nach müßte jedoch I in ein Tribenzoat III überführbar sein¹².

Um die Befunde von *J. C. Duff*¹ zu überprüfen, stellten wir zunächst durch Hitzehärtung von p-Nitrophenol und Urotropin das entsprechende Dibenzylamin IV dar; IV wird durch Benzoylierung in das Tribenzoat V übergeführt, welches seinerseits durch alkoholische Lauge in das N-Benzoyl-2,2'-dihydroxy-5,5'-dinitro-dibenzylamin VI umgewandelt wird. Dieser Befund spricht nach den Ergebnissen von *A. Zinke* und *St. Pucher*³ sowie *G. Zigeuner*, *W. Schaden* und *O. Gabriel*¹³ für die Struktur IV des gewonnenen Härtungsproduktes. Weiters wurde die Konstitution von IV durch Synthese aus dem 2-Hydroxy-5-nitro-benzylamin VII

¹² So werden nach *G. Zigeuner* und *E. Ziegler*, *Mh. Chem.* **79**, 100 (1947), Hydroxymethylgruppen in o-Hydroxybenzylalkoholen bei der Benzoylierung nach *Schotten-Baumann* sehr leicht und noch vor dem phenolischen Hydroxyl angegriffen. Diese Hydroxymethylgruppen ähneln in ihrem reaktiven Verhalten den N-Hydroxymethylgruppen, so daß auch beim Benzoylieren von II mit der Veresterung der N-Hydroxymethylgruppe unter Bildung des Tribenzoates III zu rechnen wäre.

¹³ *G. Zigeuner*, *W. Schaden* und *O. Gabriel*, *Mh. Chem.* **81**, 1108 (1950).

und dem 2-Hydroxy-5-nitro-benzylchlorid IX bewiesen. Auch das hier erhaltene Produkt IV ergab das Tribenzoat V und das Monobenzoat VI.

Bei Nacharbeitung der Versuche von Duff¹ konnte ebenso wie bei der Hitzehärtung von p-Nitrophenol und Hexa nur die Dibenzylaminverbindung IV erhalten werden, welche durch Überführung in die Verbindungen V und VI identifiziert wurde. Durch diese Ergebnisse ist der Befund von J. C. Duff¹ bezüglich der Bildung eines N-Hydroxymethyl-2,2'-dihydroxy-5,5'-dinitro-dibenzylamins I widerlegt.

Nach K. Hultsch¹¹ sowie G. Zigeuner und W. Schaden⁸ soll die verhältnismäßig große Stabilität der o,o'-Dihydroxydibenzylamine durch die Ausbildung von H-Brücken zwischen dem phenolischen Hydroxyl und dem freien Elektronenpaar des Brücken-N-Atoms bedingt sein. Für diese Annahme der Ausbildung von H-Brücken in o,o'-Dihydroxydibenzylaminen sprechen auch mehrere Beobachtungen, welche wir an den Verbindungen IV, V und VI machten. Während z. B. das 2,2'-Dihydroxy-5,5'-dinitro-diphenylmethan¹⁴ farblos ist, zeigt das Dibenzylamin IV eine kräftig gelbe Eigenfarbe. Wir erklären diesen Unterschied dadurch, daß im Diphenylmethan ebenso wie im p-Nitrophenol selbst ein durch Wechselwirkung von Hydroxylgruppe, Nitrogruppe und Benzolkern bedingter stabilerer Grundzustand vorliegt, welcher die Farblosigkeit dieser Verbindung zur Folge hat. In der Verbindung IV ist dieser Grundzustand durch Ausbildung von H-Brücken zum N gestört¹⁵. Blockiert man das einsame Elektronenpaar des N in IV durch Bildung des Hydrochlorids, so bildet sich unter Aufhebung der H-Brücke der oben geschilderte Grundzustand in den beiden Nitrophenolkernen aus; das Hydrochlorid ist daher farblos. Bei Ersatz sämtlicher aktiven Wasserstoffe von IV durch Benzoylreste resultiert wieder eine farblose Verbindung (V). Auch diese Entfärbung ist durch die Aufhebung der H-Brücken bedingt. Verseift man nun V zum N-Monobenzoat VI, so ist trotz der vorhandenen freien Hydroxyle eine Ausbildung von H-Brücken und damit eine Störung des Grundzustandes in den p-Nitrophenolkernen nicht mehr in dem Maße möglich wie in IV, da das einsame Elektronenpaar des N von VI durch die CO-Gruppe des Benzoylrestes bis zu einem gewissen Grade in Anspruch genommen wird. Aus diesem Grunde ist VI im Gegensatz zu IV nur schwach gelb gefärbt. Analoge Effekte

¹⁴ D. R. P. 73946; Frdl. 3, 77.

¹⁵ Wahrscheinlich beruht die kräftige Färbung des Natrium-p-nitrophenolats auf ähnlichen Effekten. Während hier jedoch der Hydroxylwasserstoff gänzlich abgezogen ist, wird er in der Verbindung IV nur teilweise durch die H-Brückenbildung in Anspruch genommen. Diese H-Brückenbildung führt höchstwahrscheinlich zur Ausbildung eines „Krypto-Ammoniumsalzes“ und somit eines Kryptophenolates. Aus diesem Grunde ist auch die Färbung von IV weniger kräftig als die Färbung des p-Nitrophenolats. Das Na-Salz von IV jedoch ist wieder kräftig rot gefärbt.

können am 2-Hydroxy-5-nitrobenzylamin VII und seinen Derivaten beobachtet werden. Während VII kräftig gelb gefärbt ist, ist das Hydrochlorid farblos, das N-Monoacetat VIII schwach gelb gefärbt.

Experimenteller Teil

1. 2,2'-Dihydroxy-5,5'-dinitro-dibenzylamin IV

15 g p-Nitrophenol und 3 g Hexamethylenetetramin werden verrieben und das Gemenge $3\frac{1}{2}$ bis 4 Stdn. auf 100 bis 105° erhitzt (Ammoniak- und Methylaminentwicklung). Die Masse wird hierauf mit 50 ccm heißem Alkohol übergossen und zur vollständigen Kristallisation über Nacht stehen gelassen. Das fein kristalline gelbe Produkt wird abgenutscht, 2mal mit je 100 ccm Alkohol ausgekocht und heiß filtriert. Der trockene Rückstand wird mit Tetrahydrofuran angerieben und anschließend aus Nitrobenzol umkristallisiert. Schmp. 255 bis 260° (Zers.); feine gelbe Nadeln, teilweise zu Büscheln verwachsen.

$C_{14}H_{13}O_6N_3$. Ber. C 52,70, H 4,11, N 13,19. Gef. C 53,04, H 3,79, N 13,03.

2. 2,2'-Dibenzoyloxy-5,5'-dinitro-dibenzyl-N-benzoyl-amin V

1 g des Dibenzylamins IV wird in 100 ccm 10%iger NaOH gelöst und unter Schütteln portionsweise mit insgesamt 10 ccm Benzoylchlorid versetzt. Das fein kristallin anfallende Tribenzoat wird mit Wasser gewaschen, nach dem Trocknen bei 50° mit Benzol-Alkohol (30 : 70) angerieben und aus Benzol-Alkohol 40 : 60 umkristallisiert. Schmp. 181°; weiße Nadeln.

$C_{35}H_{25}O_9N_3$. Ber. C 66,56, H 3,99, N 6,65. Gef. C 66,62, H 4,18, N 6,60.

3. N-Benzoyl-2,2'-dihydroxy-5,5'-dinitro-dibenzylamin VI

1 g der Tribenzoylverbindung V wird in 20 ccm 5%iger alkohol. NaOH suspendiert und 15 Min. auf 50° erwärmt. Man neutralisiert mit HCl (1 : 10) gegen Universalindikator, wobei sich VI zunächst ölig abscheidet und nach einigem Stehen kristallin erstarrt. Das Rohprodukt wird aus Nitrobenzol-Chlorbenzol (1 : 1) umkristallisiert, Schmp. 205°; kleine schwachgelbe Nadeln.

$C_{21}H_{17}O_7N_3$. Ber. N 9,93. Gef. N 9,75.

4. Totalsynthese des 2,2'-Dihydroxy-5,5'-dinitro-dibenzylamins IV

a) 0,5 g 2-Hydroxy-5-nitro-benzylamin VII und 0,5 g 2-Hydroxy-5-nitro-benzylchlorid IX werden in 100 ccm Nitrobenzol aufgeschlämmt und unter starkem Turbinieren am siedenden Wasserbad erhitzt. Dabei tritt allmählich Lösung des gelben Benzylamins VII ein und nach einigen Stunden beginnt die Ausscheidung des farblosen Hydrochlorids von IV. Nach dem Filtrieren wird mit wäbr. Bicarbonatlösung behandelt, wobei das tiefgelbe freie Dibenzylamin IV anfällt. Nadeln aus Nitrobenzol, Schmp. 255 bis 260° (Zers.); Mischschmp. mit dem unter 1 erhaltenen Dibenzylamin IV 255 bis 260° (Zers.).

b) Darstellung des Tribenzoats wie unter 2. Schmp. 181°, Mischschmp. mit dem unter 2 erhaltenen Tribenzoat V 181°.

$C_{35}H_{25}O_9N_3$. Ber. N 6,65. Gef. N 6,66.

c) Darstellung des Monobenzoats wie unter 3. Schmp. 205° ; Mischschmp. mit dem unter 3 erhaltenen Monobenzoat VI: 205° .

5. *Reaktion von p-Nitrophenol mit Hexa nach J. C. Duff und E. J. Bills¹*

a) p-Nitrophenol und Hexamethylentetramin werden nach *J. C. Duff* umgesetzt und wie bei 1 aufgearbeitet. Aus Nitrobenzol gelbe Nadeln, Schmp. 255 bis 260° (Zers.). Mischschmp. mit dem unter 1 erhaltenen Dibenzylamin IV: 255 bis 260° (Zers.).

$C_{14}H_{13}O_6N_3$. Ber. N 13,19. Gef. N 13,24.

b) Darstellung des Tribenzoats V wie unter 2. Schmp. 181° , Mischschmp. mit dem bei 2 erhaltenen Tribenzoat V 181° .

$C_{35}H_{25}O_9N_3$. Ber. N 6,65. Gef. N 6,60.

c) Darstellung des Monobenzoats wie unter 3. Schmp. 205° , Mischschmp. mit dem bei 3 erhaltenen Monobenzoat VI 205° .