

558. Hermann Zimmer: Ueber die Einwirkung von Aldehyden auf Benzeylamidoxim.

(Aus dem I. Berl. Univ.-Laborat. No. DCCLXXXIII; vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Tiemann.)

Nachdem Hr. Professor Tiemann gezeigt hatte, dass das so überaus reactionsfähige Benzeylamidoxim mit Acetaldehyd unter Wasserabspaltung ein Condensationsproduct liefert ¹⁾, versuchte ich, an einer Anzahl anderer Aldehyde die Allgemeinheit dieser Reaction nachzuweisen.

Die so erhaltenen Condensationsproducte bezeichne ich als Hydrazoxime (siehe die vorstehende Mittheilung von F. Tiemann). Sie sind sämmtlich schön krystallisirende Verbindungen, die sich beim Erwärmen ihrer angesäuerten Lösungen wie auch beim Kochen mit Natronlauge in ihre Componenten spalten lassen. Sie sind schwache Basen und bilden beim Einleiten von Salzsäuregas in die absolut-ätherische Lösung Chlorhydrate, welche schon durch feuchte Luft nach einiger Zeit zersetzt werden. Aus den Lösungen der Basen in concentrirter, kalter Salzsäure fällt nicht zu verdünntes Platinchlorid orangefarbene Doppelsalze, die jedoch sehr leicht zersetzlich sind. Mit Fehling'scher Lösung sowie mit Eisenchlorid geben die Hydrazoxime bei gewöhnlicher Temperatur keine Reaction. Kaliumpermanganat oxydirt sie ohne Schwierigkeit zu den entsprechenden Azoximen, die sich aber durch Reduction mit Natriumamalgam nicht wieder in Hydrazoxime zurückverwandeln lassen.

Den ersten Versuch stelle ich mit Phenylacetaldehyd an, welcher nach dem von Erlenmeyer ²⁾ angegebenen Verfahren dargestellt wurde. Die dabei zur Verwendung kommende Chlorphenylmilchsäure wurde ebenfalls nach den Vorschriften von Erlenmeyer und Lipp mit quantitativer Ausbeute gewonnen, zeigte aber von der Erlenmeyer'schen Chlorphenylmilchsäure, deren Schmelzpunkt im wasserfreien Zustande bei 104° angegeben ist, einige Abweichungen. Sie schmolz bei 56.5° und verlor bei längerem Erhitzen auf dem Wasserbad ein Molekül Krystallwasser. Dem würde ein theoretischer Gewichtsverlust von 8.24 pCt. entsprechen. Gefunden wurde I. 8.18 pCt., II. 8.23 pCt. Der Schmelzpunkt der wasserfreien Säure wurde zu 86° bestimmt. Zu demselben Resultat gelangte gleichzeitig mit mir in hiesigem Laboratorium J. Stieglitz, dem ich die folgenden analytischen Zahlen verdanke:



¹⁾ Diese Berichte XXII, 2412.

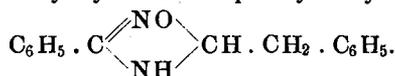
²⁾ Ann. Chem. Pharm. 219, 182.

	Theorie		Versuch		
			I.	II.	III.
C ₉	108	49.43	49.15	49.37	—
H ₁₁	11	5.03	5.05	5.15	—
O ₄	64	29.29	—	—	—
Cl	35.5	16.25	—	—	16.40
	<hr/>	<hr/>			
	218.5	100.00			

Die Umsetzung zu Phenylacetaldehyd erfolgte ohne Schwierigkeit nach dem oben erwähnten Verfahren.

Phenylacetaldehyd condensirt sich mit Benzenylamidoxim zu:

Benzenylhydrazoximphenyläthyliden,



15 Gewichtstheile Phenylacetaldehyd wurden mit 17 Theilen Benzenylamidoxim in verdünnter, alkoholischer Lösung ca. 6 Stunden am Rückflusskühler in gelindem Sieden erhalten. Dabei wurde die anfänglich farblose Lösung allmählich grüngelb. Sobald ein Tropfen derselben, auf einem Uhrglas verdunstet, Aldehydgeruch nicht mehr hinterlässt, ist die Reaction beendet. Beim Erkalten scheidet sich alsdann ein schöner, weisser Krystallbrei aus, welcher beim Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol feine, weisse Nadeln lieferte. Die Ausbeute betrug ca. 95 pCt. des angewandten Benzenylamidoxims. Ebenso wurde die Verbindung erhalten, wenn Phenylacetaldehyd direct auf Benzenylamidoxim einwirkte. Die Ausbeute war aber weniger günstig als bei der ersten Darstellungsweise.

Das Benzenylhydrazoximphenyläthyliden schmilzt bei 136°, ist in kaltem Wasser unlöslich, in heissem Wasser sehr schwer löslich. Aether, Chloroform und Benzol lösen es leicht. Aus letzterem wird es durch Ligroin als weisser, voluminöser Niederschlag gefällt. Durch Salzsäure, sowie durch Alkali wird die Verbindung beim Erwärmen in ihre Componenten gespalten.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch		
			I.	II.	III.
C ₁₅	180	75.63	75.48	75.32	—
H ₁₄	14	5.88	6.27	6.20	—
N ₂	28	11.77	—	—	11.81
O	16	6.72	—	—	—
	<hr/>	<hr/>			
	238	100.00			

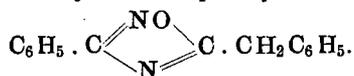
Beim Einleiten von Salzsäuregas in die absolut ätherische Lösung der Base erhält man das Chlorhydrat als krystallinischen Niederschlag.

Chlorbestimmung im chlorwasserstoffsauren Salz:

Ber. für C ₁₅ H ₁₄ N ₂ O, HCl	Gefunden
Cl 12.93	13.14 pCt.

Durch Oxydation mit der berechneten Menge Kaliumpermanganat (10.6 g auf 23.8 g des Hydrazoxims) erhält man das entsprechende Azoxim

Benzenylazoximphenyläthenyl,

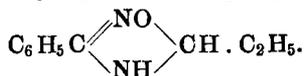


Die Oxydation wird in verdünnter, heisser, essigsaurer Lösung vorgenommen. Ein zu langes Erhitzen wie grosser Säureüberschuss ist dabei zu vermeiden. Der beim Erkalten sich bildende Krystallkuchen wird abgehoben, in absolutem Alkohol gelöst und nach dem Filtriren mit Wasser ausgefällt. Das Azoxim schmilzt bei 118° und ist unlöslich in Wasser. In Alkohol und Chloroform ist es leicht, in Aether und Benzol schwerer löslich. Alkalien wie Säuren zeigten keine Einwirkung.

Elementaranalyse:

		Theorie		Versuch	
				I.	II.
C ₁₅	180	76.27	76.03	—	—
H ₁₂	12	5.09	5.34	—	—
N ₂	28	11.86	—	11.97	—
O	16	6.78	—	—	—
<hr/>		236	100.00		

Benzenylhydrazoximpropyliden,



13.6 g Benzenylamidoxim wurden in viel Wasser gelöst und 4.8 g Propionaldehyd hinzugegeben. Nach ungefähr 48 Stunden schieden sich schöne, weisse Krystalle aus. Genaues Einhalten der Gewichtsverhältnisse wie Reinheit des Aldehyds sind wesentlich für das Gelingen der Reaction. Zur Analyse wurde die Substanz aus heissem Wasser umkrystallisirt und ihr Schmelzpunkt bei 64° bestimmt. Sie ist schwer löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol wie auch in Ligroin. Salzsäure und Alkalien bewirkten beim Erwärmen wieder Spaltung, welche sich durch den deutlich wahrnehmbaren Geruch nach Propionaldehyd bemerkbar machte.

Elementaranalyse:

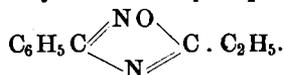
Theorie			Versuch		
			I.	II.	III.
C ₁₀	120	68.18	67.74	68.15	—
H ₁₂	12	6.82	7.09	7.19	—
N ₂	28	15.91	—	—	16.17
O	16	9.09	—	—	—
<hr/>					
	176	100.00			

Durch Einleiten von Salzsäuregas in die absolut ätherische Lösung der Base wurde das Chlorhydrat ausgeschieden.

Chlorbestimmung im chlorwasserstoffsäuren Salz:

Ber. für C ₁₀ H ₁₂ N ₂ O · HCl	Gefunden
Cl 16.71	16.63 pCt.

Benzenylazoximpropenyl,

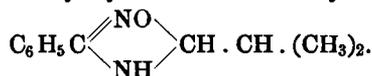


17.6 g Benzenylhydrazoximpropyliden wurden durch 10.6 g Kaliumpermanganat in verdünnter essigsaurer Lösung oxydirt. Das sich dabei bildende Oel wurde mit Wasserdampf übergetrieben, im Scheidetrichter getrennt und der Rest dem Wasser durch Ausschütteln mit Aether entzogen. Nach wiederholtem Fractioniren ging das fast farblose Oel constant bei 230—235° über, erstarrte jedoch auch in einer Kältemischung nicht. Es löst sich in Alkohol und wird aus dieser Lösung durch Wasser als Oel gefällt. Säuren und Alkalien hatten keine Einwirkung.

Elementaranalyse:

Theorie			Versuch	
			I.	II.
C ₁₀	120	68.97	68.75	—
H ₁₀	10	5.75	5.89	—
N ₂	28	16.09	—	15.87
O	16	9.19	—	—
<hr/>				
	174	100.00		

Benzenylhydrazoximisobutyliden,



Die Verbindung entsteht, wenn man äquimolekulare Mengen von Benzenylamidoxim und Isobutylaldehyd in verdünnter wässriger Lösung, der man wenig Alkohol hinzufügt, zusammenbringt. Nach

tüchtigem Schütteln lässt man die Mischung mehrere Tage an einem warmen Orte stehen. Das Hydrazoxim scheidet sich dabei als schön weisse Krystallmasse aus, die aus heissem Wasser in langen, glänzenden, seidenweichen Nadeln krystallisirt. Die Ausbeute betrug gegen 100 pCt. des angewandten Benzenylamidoxims. Der Schmelzpunkt wurde bei 96° gefunden.

Die Substanz löst sich nicht in kaltem Wasser. Leicht löslich ist sie in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol. In Lignoïn ist sie in der Kälte schwer, beim Erwärmen leicht löslich. In kalter concentrirter Salzsäure löst sie sich gleichfalls. Verdünnte Säuren wirken in der Kälte nicht ein, dagegen tritt schon bei gelindem Erwärmen die Spaltung in beide Componenten ein. Natronlauge bewirkt gleichfalls Spaltung.

Elementaranalyse:

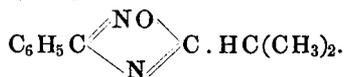
	Theorie		Versuch	
			I.	II.
C ₁₁	132	69.47	69.41	—
H ₁₄	14	7.37	7.58	—
N ₂	28	14.74	—	14.89
O	16	8.42	—	—
	190	100.00		

Das Chlorhydrat wurde in gleicher Weise wie bei den bereits beschriebenen Verbindungen erhalten.

Chlorbestimmung im chlorwasserstoffsauren Salz:

Ber. für C ₁₁ H ₁₄ N ₂ O, HCl	Gefunden
Cl 15.67	15.49 pCt.

Benzenylazoximisobutenyl,

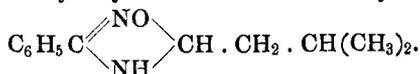


9.5 g des Hydrazoxims wurden mit 5.3 g Kaliumpermanganat in stark verdünnter essigsaurer Lösung vorsichtig oxydirt. Es bildete sich anfangs eine milchige Trübung, dann schieden sich Tropfen eines farblosen Oeles aus, welches sich mit Wasserdämpfen übertreiben liess. Die Hauptmasse des Oeles wurde im Scheidetrichter vom Wasser getrennt, der Rest mit Aether ausgezogen. Nach mehrmaliger Fraction ergab sich als Siedepunkt 253—255°. Das Azoxim löst sich in Alkohol, Aether und Chloroform und kann aus der alkoholischen Lösung mit Wasser gefällt werden. Alkalien wie Säuren zeigen keine Einwirkung.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch	
			I.	II.
C ₁₁	132	70.21	70.45	—
H ₁₂	12	6.38	6.69	—
N ₂	28	14.89	—	14.80
O	16	8.52	—	—
	188	100.00		

Benzenylhydrazoximisoamyliden,



13.6 g Benzenylamidoxim wurden in 1 L Wasser gelöst und dann 8.6 g Valeraldehyd hinzugefügt. Auch empfiehlt es sich, um leichtere Lösung des Valeraldehyds zu bewirken, die Flüssigkeit mit etwas Alkohol zu versetzen. Nach tüchtigem Durchschütteln machte sich Trübung bemerkbar und nach 36 Stunden hatte sich ein dicker, weisser Krystallbrei ausgeschieden, welcher aus stark verdünntem Alkohol in feinen, weissen Nadeln krystallisirte. Die Ausbeute war eine quantitative. Die Substanz ist nicht in kaltem Wasser, schwer in heissem Wasser löslich. In Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol löst sie sich leicht. In Ligroïn ist sie schwer löslich, es ist jedoch nicht möglich sie mit Ligroïn aus der Benzollösung zu fällen. Sie schmilzt bei 83° und wird analog den übrigen Hydrazoximen durch Säuren wie Alkalien in Amidoxim und Aldehyd unter Aufnahme eines Moleküls Wasser gespalten. Die Bildung des Chlorhydrats geschieht ebenfalls wie bei den bereits beschriebenen Hydrazoximen.

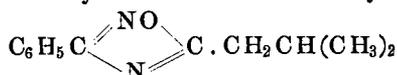
Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch		
			I.	II.	III.
C ₁₂	144	70.59	70.55	70.54	—
H ₁₆	16	7.84	8.17	8.23	—
N ₂	28	13.73	—	—	13.79
O	16	7.84	—	—	—
	204	100.00			

Chlorbestimmung im chlorwasserstoffsauren Salz:

Berechnet für C ₁₂ H ₁₆ N ₂ O, HCl	Gefunden
Cl 14.76	15.01 pCt.

Benzylazoximisoamyl,



Die Oxydation des Benzenylhydrazoximisoamylidens wurde gleichfalls in verdünnter, essigsaurer Lösung vorgenommen. Aus dem

Oxydationsgemisch wurde dann das Azoxim mit Wasserdämpfen übergetrieben, im Scheidetrichter getrennt und die gelöst bleibenden Reste mit Aether extrahirt. Das durch wiederholtes Fractioniren gereinigte Oel zeigte einen constanten Siedepunkt bei 257°, war fast farblos, besass schwach aromatischen Geruch und wurde weder im luftverdünnten Raum noch in einer Kältemischung fest. Es löste sich leicht in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol und wurde aus der alkoholischen Lösung durch Wasser als Oel gefällt. Alkalien wie Säuren gaben auch hier keine Einwirkung.

Elementaranalyse:

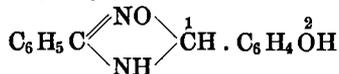
		Theorie	Versuch		
			I.	II.	III.
C ₁₂	144	71.29	71.69	71.41	—
H ₁₄	14	6.93	7.26	7.26	—
N ₂	28	13.86	—	—	13.68
O	16	7.92	—	—	—
		<hr/>			
		202			100.00

Während die Condensation des Benzenylamidoxims mit den Aldehyden der Fettreihe ohne jede Schwierigkeit erfolgt — auch Formylaldehyd liefert in wässriger Lösung ein Reactionsproduct — verläuft dieselbe Reaction in der aromatischen Reihe weniger glatt.

Benzaldehyd lieferte sowohl bei dem Arbeiten in verdünnter alkoholischer Lösung als auch bei directer Einwirkung auf Benzenylamidoxim nicht das Hydrazoxim, sondern gleich das bei 107° schmelzende Dibenzenylazoxim.

Leichter bildet sich das

Benzenylhydrazoximsalicyden,



Diese Verbindung lässt sich am bequemsten durch längeres gelindes Erhitzen eines Gemisches aus äquimolekularen Mengen von Benzenylamidoxim und Salicylaldehyd gewinnen. Nach dem Erkalten erstarrt das Gemisch zu einem festen Krystallkuchen, welcher aus Alkohol umkrystallisirt wird. Vermischt man die Lösungen des Benzenylamidoxims und des Salicylaldehyds in verdünntem Alkohol und lässt das Gemisch mehrere Wochen stehen, so scheidet sich das Hydrazoxim in schönen, weissen Nadeln aus. Der Schmelzpunkt der reinen Substanz liegt bei 155°.

Das bei der obigen Umsetzung intact gebliebene Phenolhydroxyl des Salicylaldehyds bedingt die Löslichkeit des Benzenylhydrazoximsali-

cidens in Alkalilauge. Salzsäure scheidet es wieder aus dieser Lösung aus. In Wasser ist es sehr schwer, in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol leicht löslich.

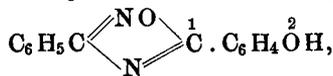
In verdünntem Alkohol gelöst, giebt die Verbindung mit Eisenchlorid rothbraune bis violette Färbung.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch	
			I.	II.
C ₄₄	168	70.00	69.65	—
H ₁₂	12	5.00	5.02	—
N ₂	28	11.67	—	11.71
O ₂	32	13.33	—	—
	<u>240</u>	<u>100.00</u>		

Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat liess sich die Substanz überführen in:

Benzenylazoximsalicenyl,



welches sich von dem von Spilker¹⁾ dargestellten Salicenylazoxim-

benzenyl, $(\text{H}^2\text{O}) \text{C}_6\text{H}_4 \overset{1}{\text{C}} \begin{array}{l} \diagup \text{NO} \\ \diagdown \text{N} \end{array} \text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, durch die verschiedene

Lage des Sauerstoffatoms und der doppelten Bindungen unterscheiden sollte. In ihrem chemischen Verhalten sind jedoch beide Isomere gleich; auch die Schmelzpunkte und Löslichkeitsverhältnisse derselben stimmen überein.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch	
			I.	II.
C ₁₄	168	70.59	70.10	—
H ₁₀	10	4.20	4.53	—
N ₂	28	11.77	—	12.11
O ₂	32	13.44	—	—
	<u>248</u>	<u>100.00</u>		

Die soeben mitgetheilten Beobachtungen deuten darauf hin, dass bei der Darstellung eines der beiden zuletzt erwähnten Azoxime eine Atomumlagerung stattfindet.

¹⁾ Diese Berichte XXII, 2780.