

Das Diamidodiphenylenazon ist ein basischer Farbstoff, welcher tannirte Baumwolle mit der grünlich grauen Farbe der 2säurigen Salze anfärbt.

Sauerstoffhaltige Zwischenproducte wurden bei der alkalischen Reduction des *m*-Dinitrobenzidins bisher nicht beobachtet.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Organ. Laboratorium der techn. Hochschule zu Berlin.

### 500. Robert Behrend: Zur Umlagerung der Aldoxime.

(Eingegangen am 10. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Bei der Behandlung des Bisnitrosylparanitrobenzyl mit Kalilauge erhielten E. König und ich <sup>1)</sup> neben dem  $\alpha$ -Paranitrobenzaldoxim das bis dahin noch unbekannte  $\beta$ -Paranitrobenzaldoxim. Die Versuche, diesen Körper auf dem von Beckmann angegebenen Wege durch Einwirkung von Chlorwasserstoff auf die aetherische Lösung des  $\alpha$ -Oxims zu gewinnen, gelangen nicht <sup>2)</sup>. Wir fanden im Gegentheil, dass unter diesen Umständen gerade das  $\beta$ -Paranitrobenzaldoxim in das  $\alpha$ -Oxim übergeführt wird. Kurz nach Veröffentlichung dieser Resultate theilte Hr. Professor H. Goldschmidt mir brieflich mit, dass das  $\beta$ -Paranitrobenzaldoxim dennoch auf dem gewöhnlichen Wege erhalten werde, man brauche nur die ätherische Lösung des  $\alpha$ -Oxims mit Chlorwasserstoff zu sättigen und kurze Zeit stehen zu lassen. Ich habe seiner Zeit sofort einige Versuche zur Erklärung dieser scheinbaren Widersprüche angestellt, über die ich nach dem nunmehr erfolgten Erscheinen der Veröffentlichung Goldschmidt's <sup>3)</sup> kurz berichten möchte. Die Versuche ergaben eine vollkommene Bestätigung der Angaben sowohl Goldschmidt's als auch der unsrigen.

Bei unseren früheren Versuchen hatten wir genau wie bei der Darstellung des  $\beta$ -Benzaloxims gearbeitet, d. h. besten käuflichen Aether verwendet und auf völlige Sättigung mit Chlorwasserstoff kein Gewicht gelegt. Die ätherische Lösung des  $\alpha$ -Benzaloxims scheidet unter diesen Umständen bereits sehr bald nach Beginn der Salzsäure-

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 263, 347 ff.

<sup>2)</sup> a. a. O. 351.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XXIV, 2549.

zufuhr reichliche Mengen von salzsauren  $\beta$ -Benzoldoxim ab und beim Verdunsten des Aethers hinterbleibt der Rest ebenfalls als salzaures Salz. Dagegen kann man in die ätherische Lösung des  $\alpha$ -Paranitrobenzaldoxims so viel gut getrocknetes Salzsäuregas einleiten, dass dieselbe an der Luft merklich raucht<sup>1)</sup>, ohne einen Niederschlag zu erhalten und wenn man alsdann die Lösung unter möglichstem Ausschluss von Feuchtigkeit verdunstet, hinterbleibt entsprechend unseren früheren Angaben nur unverändertes salzsäurefreies  $\alpha$ -Oxim. Sättigt man aber die ätherische Lösung völlig mit Chlorwasserstoff, so erhält man in der That, wie Goldschmidt angiebt, eine reichliche Ausscheidung von salzsaurem  $\beta$ -Paranitrobenzaldoxim.

Für diese Versuche ist es ganz gleichgültig, ob man besten käuflichen Aether oder solchen verwendet, der durch Natrium völlig von Alkohol und Wasser befreit ist. Wir hatten ferner früher gefunden, dass das  $\beta$ -Paranitrobenzaldoxim durch ätherische Chlorwasserstofflösung in  $\alpha$ -Oxim verwandelt wird. Auch diese Thatsache ist richtig, sofern es sich um nicht allzu concentrirte ätherische Salzsäure handelt. Infolge der Schwerlöslichkeit des  $\beta$ -Oxims in Aether kann man hier die Umwandlung sehr gut beobachten. Wenn man reines  $\beta$ -Oxim mit einer zur Lösung unzureichenden Menge über Natrium getrockneten Aethers übergiesst und sorgfältig getrocknetes Chlorwasserstoffgas einleitet, so löst sich in kurzer Zeit Alles auf. Verdunstet man jetzt die Lösung, welche soviel Salzsäure enthalten kann, dass sie an der Luft raucht, unter Ausschluss von Feuchtigkeit im Vacuum, so hinterbleibt eine dem angewandten  $\beta$ -Oxim entsprechende Menge salzsäurefreier Substanz, welche aus mit etwas Natriumcarbonat versetztem Wasser umkrystallisirt, sich als  $\alpha$ -Paranitrobenzaldoxim erweist. Die Wägung muss bald nach dem Verdunsten des Aethers angestellt werden, da bei längerem Verweilen im Vacuum auch das salzsaure  $\beta$ -Paranitrobenzaldoxim Chlorwasserstoff verliert.

Wenn man in der eben beschriebenen Weise  $\beta$ -Paranitrobenzaldoxim in chlorwasserstoffhaltigem Aether löst, dann sofort mit überschüssiger starker Kalilauge ausschüttelt und die alkoholische Lösung durch Kohlensäure fällt, so erhält man ebenfalls nur  $\alpha$ -Paranitrobenzaldoxim. Die Umwandlung des  $\beta$ -Oxims in das  $\alpha$ -Oxim findet also in der stark chlorwasserstoffhaltigen Lösung und nicht etwa erst beim Eindunsten statt.

Wir haben für diese Umwandlung des  $\beta$ -Oxims früher eine Erklärung darin zu finden geglaubt, dass sich das  $\beta$ -Oxim nicht mit

---

<sup>1)</sup> Das Rauchen ist hier natürlich kein Zeichen dafür, dass die Lösung mit Chlorwasserstoff gesättigt ist; es zeigt nur an, dass beträchtliche Mengen freier Salzsäure vorhanden sind, die sich mit den Aetherdämpfen verflüchtigt.

Chlorwasserstoff zu vereinigen vermöge und dass daher die ätherische Chlorwasserstoffsäure eine katalytische Wirkung unter Ueberführung des Oxims in die für den freien Zustand stabilere Gleichgewichtslage ausübe. Diese Erklärung dürfte durch das Ergebniss der Versuche Goldschmidt's noch wahrscheinlicher gemacht sein. In verdünnter Lösung von Chlorwasserstoff in Aether vermag sich das Paranitrobenzaloxim mit ersterem nicht zu verbinden; unter diesen Umständen wird das  $\beta$ -Oxim in  $\alpha$ -Oxim übergeführt. In gesättigter Chlorwasserstofflösung findet die Vereinigung und zugleich Ueberführung des  $\alpha$ -Oxims in  $\beta$ -Oxim statt.

Dass in der That die Verbindung des  $\beta$ -Paranitrobenzaloxims mit Salzsäure nur sehr locker ist, geht daraus hervor, dass dieselbe im Vacuum bereits bei gewöhnlicher Temperatur sehr schnell allen Chlorwasserstoff verliert.

Aus einer ätherischen Lösung des  $\alpha$ -Paranitrobenzaloxim wurde durch Sättigen mit Chlorwasserstoff salzsaures  $\beta$ -Paranitrobenzaloxim abgeschieden, der Aether abgegossen, und das Salz zur Entfernung von Aether und Chlorwasserstoff 24 Stunden im Vacuum über Kali und Schwefelsäure aufbewahrt.

0.416 g des so getrockneten Salzes verloren bei weiterem Verweilen im Vacuum über Kali- und Schwefelsäure innerhalb 24 Stunden 0.062 g an Gewicht; nach 72 Stunden war das Gewicht constant. Der Verlust betrug 0.0725 g = 17.43 pCt. Salzsaures Nitrobenzaloxim enthält 18.02 pCt. Salzsäure.

Die rückständigen 0.3435 g Oxim lieferten aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt 0.27 g der charakteristischen Blättchen des  $\beta$ -Paranitrobenzaloxims; Schmelzpunkt etwa 165°. Das Filtrat liess beim Verdünnen mit Wasser eine weitere ebenfalls nur als Blättchen bestehende Krystallisation ausfallen. Eine Umwandlung des salzsauren  $\beta$ -Oxim in  $\alpha$ -Oxim bei der Abspaltung von Chlorwasserstoff findet demnach, wie zu erwarten, bei Ausschluss eines Lösungsmittels nicht statt.

Leipzig. I. Chem. Labor. der Universität. 30. September 1891.