

## 249. J. Mai: Ueber Einwirkung von Diazoverbindungen auf Oxime.

(Eingegangen am 23. Mai.)

In einer vorläufigen Mittheilung<sup>1)</sup> habe ich eine Reaction angegeben, welche zwischen Diazoverbindungen und Oximen in alkalischer Lösung stattfindet. Die hierbei resultirenden Körper wurden einer näheren Untersuchung unterworfen, so dass ich heute in den Stand gesetzt bin, weitere Angaben über die Bildungsweise und die Zusammensetzung, soweit sie sich aus den Analysendaten ergibt, zu machen. Die in Bälde erscheinenden Fortsetzungen werden sich mit der Constitution und den verschiedenartigen Zersetzungen durch Wärme, verdünnte resp. concentrirte Säuren und reducirende Agenzien beschäftigen.

### Aethylalldoxim und *p*-Diazotoluolchlorid.

2.5 g *p*-Toluidin werden in salzsaurer Lösung mit Natriumnitrit diazotirt und tropfenweise zu einer mit Eis gekühlten Lösung von 3 g Aethylalldoxim und 2 g Aetzkali in Wasser hinzugefügt. Der Reactionsverlauf ist nun bei fast vollkommen gleichen Bedingungen ein stets verschiedener. Werden die Lösungen getheilt, so entsteht zuweilen in der einen Hälfte der gesuchte Körper quantitativ, während die andere so viel ölige Beimengungen liefert, dass das Product kaum rein zu erhalten ist. Diese letzteren bestehen zum grossen Theil aus *p*-Diazotoluolimid, dessen Entstehung nie ganz zu vermeiden ist. Dasselbe macht sich sofort durch den ihm charakteristischen Geruch bemerkbar.

Die Fällung, welche bei günstigem Reactionsverlauf festere Consistenz annimmt, wird am besten ausgeäthert. Nach dem Verdunsten des Aethers bleibt eine halbfeste Masse zurück, welche bei längerem Stehen oder durch Reiben mittels eines Glasstabes vollkommen fest wird. Zur Reinigung wird aus heissem Ligroin einige Male umkrySTALLISIRT. So dargestellt bildet der Körper beinahe farblose Blättchen, die bei 86° schmelzen und sich über 120° unter Gasentwicklung zersetzen. Die Substanz löst sich in Aether schwer, leichter in Alkohol. Gegen verdünnte Säuren ist sie in der Kälte relativ beständig. Aus der Lösung in Eisessig scheidet sie sich unverändert ab. Vielleicht lässt sich diese Eigenschaft zur Bestimmung der Moleculargrösse nach der Gefrierpunktmethode verwerthen. Die Analysen führten zu folgenden Resultaten:

0.1005 g Substanz lieferten bei 15° 743 mm 21 ccm Stickstoff.

0.1775 g Substanz lieferten 0.1047 g Wasser und 0.3635 g Kohlensäure.

0.1497 g Substanz lieferten 0.0915 g Wasser und 0.3055 g Kohlensäure.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXIV, 3418.

	Gefunden			Berechnet für $C_9H_{11}N_3O$ ( $C_7H_7N_2Cl + C_2H_5NO - HCl$ )
C	55.8	55.7	—	61.0 pCt.
H	6.6	6.8	—	6.2 „
N	—	—	23.9	23.7 „

Mit der Annahme, dass ein Molekül Oxim sich mit einem Molekül *p*-Diazotoluolchlorid unter Austritt von Salzsäure verbunden hätte, ist der zu niedrige Gehalt an Kohlenstoff in keiner Weise in Einklang zu bringen. Dagegen führen die analytischen Daten zu der Formel  $C_{11}H_{16}N_4O_2$ .

Der Körper verlangt:

C	55.9 pCt.
H	6.7 „
N	23.7 „

Ziehen wir von letzterer Formel  $C_{11}H_{16}N_4O_2$  diejenige des von vornherein erwarteten Körpers ab, so bleibt  $C_2H_5NO$  d. h. ein weiteres Molekül Aethylaldoxim. Demnach haben sich 2 Moleküle des Oxims mit 1 Molekül des Diazokörpers unter Austritt von Salzsäure verbunden.

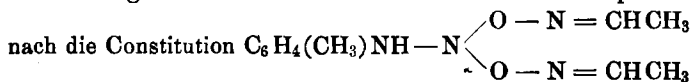
Dieser Reactionsverlauf wird dadurch zur Gewissheit, dass bei den nachher zu behandelnden homologen und analogen Verbindungen immer dieselben Erfahrungen gemacht wurden. Ausserdem beobachtete ich stets, dass bei dem Zusammengeben von äquimolecularen Mengen der Reagenzien ein grosser Theil der Diazolösung nicht in Reaction trat, sondern sich in der alkalischen Flüssigkeit zersetzte.

Betrachten wir die durch Ausprobiren gefundenen Mengen der Reagenzien, so entsprechen auch diese den durch die Theorie nachträglich geforderten.

Angewandt wurden jeweils 3 g Oxim und 2.5 g Toluidin, ein ähnliches Verhältniss wird von der Theorie gefordert (118 g Oxim und 107 g Toluidin.)

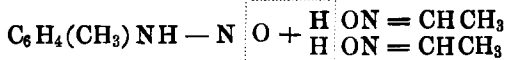
Was die Constitution der erhaltenen Körper betrifft, so möchte ich mit allem Vorbehalt zwei Möglichkeiten ins Auge fassen.

Nehmen wir an, dass zuerst durch Einwirkung äquimolecularer Mengen ein Körper von der Formel  $C_6H_4(CH_3)N=N-O-N=CHCH_3$  entstanden wäre, so könnte sich das zweite Molekül Oxim nach Art der Aldehydadditionen anlagern, wobei die doppelte Stickstoffbindung sich lösen müsste. Der resultierende Körper hätte demnach die Constitution



Da die Reaction nur in alkalischer Lösung verläuft, so können wir statt des Diazotoluolchlorides dessen Hydrat als reagierend

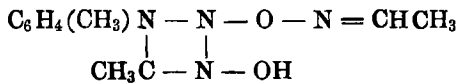
betrachten. Giebt man dem letzteren die desmotrope Formel  $C_6H_4(CH_3)NH - NO$ , so ist die obige Reaction noch einfacher zu deuten:



Beide Annahmen führen für den Körper zu derselben Constitution.

Schliesslich wäre es nicht unmöglich, dass das zweite Molekül Oxim sich ringförmig an die doppelt gebundenen Atome angelagert hätte.

Die Constitution der Verbindung wäre alsdann:



Die mannigfachen Zersetzungen des Körpers werden darüber Aufschluss ertheilen.

#### Aethylaldoxim und Diazobenzolchlorid.

Die Einwirkung der beiden Reagenzien auf einander geht genau in derselben Weise vor sich wie oben erörtert wurde. Nur ist hier der Umstand misslich, dass sich der entstehende Körper beim Umkrystallisiren aus heissem Ligroin immer als Oel abscheidet, welches erst nach und nach fest wird. Zur weiteren Reinigung muss der Körper aus Aether umkrystallisirt werden, was wegen der grossen Löslichkeit mit erheblichen Verlusten verbunden ist.

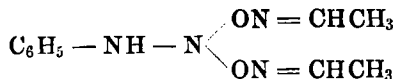
Der Körper schmilzt bei  $86^{\circ}$  und fängt bei  $120^{\circ}$  an, sich unter Gasentwicklung zu zersetzen.

0.1003 g Substanz lieferten bei  $13.5^{\circ}$  743 mm, 22 ccm Stickstoff.

0.1446 g Substanz lieferten bei  $13^{\circ}$  749 mm, 31.4 ccm Stickstoff.

	Gefunden		Ber. für $C_{10}H_{14}N_4O_2$
	I	II	
N	25.2	25.2	25.2 pCt.

Demnach haben sich auch hierbei 2 Moleküle des Aldoxims mit 1 Molekül Diazobenzolchlorid unter Austritt von Salzsäure verbunden. Der entstehende Körper hat also die analoge Zusammensetzung bzw. unter Annahme der früher gemachten Voraussetzungen die Structur:



#### Acetoxim und *p*-Diazotoluolchlorid.

2 g *p*-Toluidin werden diazotirt und zu einer mit Eis gekühlten verdünnten wässrigen Lösung von 3 g Acetoxim und 2 g Aetzkali tropfenweise unter stetem Umrühren hinzugefügt. Es entsteht eine

fast farblose feste Abscheidung; dieselbe wird abfiltrirt, abgepresst und durch Auswaschen mit kaltem Ligroin von Verunreinigungen befreit. Man krystallisirt aus einem Gemisch gleicher Theile Alkohol und Aether. Die Krystalle sind blättchenförmig, besitzen einen schwachen Stich ins Röthliche und schmelzen unter Gasentwicklung bei 140—145° Die Ausbeute ist eine fast quantitative.

Die ausgeführten Analysen ergaben folgende Resultate:

0.1008 g Substanz lieferten bei 22° 751 mm, 19.6 ccm Stickstoff.

0.1 g Substanz lieferten bei 23° 750 mm, 19.35 ccm Stickstoff.

0.1518 g Substanz lieferten 0.1060 g Wasser, 0.3245 g Kohlensäure.

0.1615 g Substanz lieferten 0.1137 g Wasser, 0.3455 g Kohlensäure.

	Gefunden				Berechnet	Berechnet
	I	II	III	IV	für $C_{13}H_{20}N_4O_2$	für $C_{10}H_{13}N_3O$
C	58.3	58.3	—	—	59	62.8
H	7.7	7.8	—	—	7.5	6.8
N	—	—	21.6	21.5	21.2	21.9

Die analytischen Werthe lassen auch bei dem Ketoxim auf ein Einwirkungsproduct von 2 Molekülen Oxim auf 1 Molekül *p*-Diazotoluolchlorid (d. h.  $C_{13}H_{20}N_4O_2$ ) schliessen.

#### Acetoxim und Diazobenzolchlorid.

Man verfährt genau wie bei Diazotoluolchlorid. Die Reaction verläuft hierbei etwas heftiger, weshalb sich ein weniger reines Product abscheidet.

Dasselbe wird ebenfalls aus Alkohol-Aether umkrystallisirt und zeigt ein ganz analoges Aussehen und Verhalten.

0.1005 g Substanz liefern bei 24° 755 mm, 20.3 ccm Stickstoff.

0.1110 g Substanz liefern bei 24° 753 mm, 22.8 ccm Stickstoff.

0.1 g Substanz liefern bei 22° 755 mm, 20.1 ccm Stickstoff.

0.1476 g Substanz lieferten 0.1067 g Wasser, 0.3133 g Kohlensäure.

	Gefunden				Berechnet	Berechnet
	I	II	III	IV	für $C_{12}H_{18}N_4O_2$	für $C_9H_{11}N_3O$
C	57.8	—	—	—	57.6	61
H	8	—	—	—	7.2	6.2
N	—	22.5	22.6	22.8	22.4	23.7

Die analytischen Daten weisen wiederum unzweideutig auf eine Verbindung von 2 Molekülen Acetoxim mit 1 Molekül Diazobenzolchlorid hin.

#### Diazobenzolchlorid und Benzaldoxim resp. Isobenzaldoxim.

An den beiden stereochemisch isomeren Oximen des Benzaldehyds habe ich die Reaction zuerst beobachtet. Isobenzaldoxim wird in Wasser bis zur klaren Lösung mit Kalilauge versetzt und unter Abkühlen

Diazobenzolchlorid hinzugefügt. Es entsteht ein hellgelber voluminöser Niederschlag, der sich auch bei sofortigem Abfiltriren dunkler färbt. Das Product wird getrocknet und mit kaltem Aether übergossen, wobei die gefärbten harzartigen Producte in Lösung gehen und ein beinahe farbloses Pulver zurückbleibt. Dasselbe ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln fast unlöslich. Man nimmt es zur Reinigung am besten in viel Aether auf und erhält nach Abdunsten des letzteren ein krystallinisches Product.

Mit Benzaldoxim wird die Reaction gerade so ausgeführt. Dieselbe verläuft hierbei so heftig, dass oft Verharzung eintritt. Das mit Hülfe von Aether gereinigte Product gleicht dem aus Isobenzaldoxim erhaltenen völlig. Beide Körper schmelzen unter Zersetzung bei  $125^{\circ}$ .

#### Stickstoffbestimmungen des Benzaldoximderivates.

0.1008 g Substanz lieferten bei  $20^{\circ}$  748 mm, 14.8 ccm Stickstoff.

0.1000 g Substanz lieferten bei  $20^{\circ}$  749 mm, 14.4 ccm Stickstoff.

#### Stickstoffbestimmungen des Isobenzaldoximderivates.

0.081 g Substanz lieferten bei  $20^{\circ}$  755 mm, 11.35 ccm Stickstoff.

0.0738 g Substanz lieferten bei  $24^{\circ}$  753 mm, 10.7 ccm Stickstoff.

#### Verbrennung des Isobenzaldoximderivates.

0.2058 g Substanz lieferten 0.1226 g Wasser, 0.5237 g Kohlensäure.

	Gefunden					Berechnet	Berechnet
	I	II	III	IV	V	für $C_{20}S_{18}N_4O_2$	für $C_{13}H_{11}N_3O$
C	69.3	—	—	—	—	69.3	69.3
H	6	—	—	—	—	5.2	4.8
N	—	16.4	16.2	15.9	16	16.2	18.6

Es ist hiermit zur Genüge bewiesen, dass die Oxime des Benzaldehyds in derselben Weise reagiren wie die Oxime der aliphatischen Reihe.

Ausserdem bin ich eben damit beschäftigt, die Einwirkung von Oximen substituierter Aldehyde resp. Ketone, sowie von Dioximen auf Diazoverbindungen zu untersuchen.

Heidelberg. Universitätslaboratorium.