

Kupfersalzes reinigen liessen; mit Salzsäure aus Letzterem regeneriert, war der Farbstoff vollständig rein: orangerothe, bei 82.5—83° schmelzende Nadeln, in jeder Beziehung identisch mit einem aus Nitrosobenzol und Natronlauge hergestellten¹⁾ Präparat.

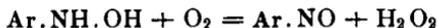
Aus 25 g Azoxybenzol liessen sich nicht mehr als annähernd 0.15 g Orthooxyazobenzol isoliren.

Zürich. Analyt.-chem. Laborat. des eidgenöss. Polytechnicums.

527. Eug. Bamberger und Bogdan Szolayski: Ueber die Einwirkung von Luft und Wasser auf β -Benzylhydroxylamin.

(Eingeg. am 7. November; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Marckwald.)

In einer früheren Mittheilung²⁾ ist der Nachweis geführt worden, dass sich Arylhydroxylamine durch die gemeinsame Einwirkung von Wasser und Luft bei gewöhnlicher Temperatur im Sinne der Gleichung:



zu Wasserstoffperoxyd und Nitrosoarylen (bezw. den secundär aus Letzteren hervorgehenden Azoxykörpern) oxydiren lassen.

Es schien uns von Interesse, auch aliphatische β -Hydroxylaminbasen der gleichartigen Behandlungsweise zu unterziehen mit Rücksicht auf die Frage, ob auch in diesem Falle neben Wasserstoffsuperoxyd Nitroso-, bezw. Azoxy-Verbindungen entstehen.

Der Versuch, zu dessen Gegenstand das auch in grösseren Mengen ziemlich leicht zugängliche β -Benzylhydroxylamin gewählt wurde, hat den Erwartungen nur unvollkommen entsprochen; die Luftoxydation des Benzylhydroxylamins, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}_2\cdot\text{NH}\cdot\text{OH}$, verlief zwar in Bezug auf die Wasserstoffperoxydbildung analog derjenigen der aromatischen Hydroxylamine, im Uebrigen aber nahm sie einen abweichenden Verlauf. Wir isolirten folgende Oxydationsproducte:

1. Benzaldoxim, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH:N}\cdot\text{OH}$;
2. Benzaldehyd und Benzoësäure;
3. Benzyl-iso-benzaldoxim, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}-\text{N}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_5$;



4. »Benzaldoximanhydrid«, $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}$, Schmp. 208° (neutral);
5. Neutraler Körper vom Schmp. 212—213°;
6. Saurer Körper $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2$;
7. Saurer Körper $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}$.

¹⁾ Diese Berichte 33, 1950. Vergl. auch die vorangehende Mittheilung.

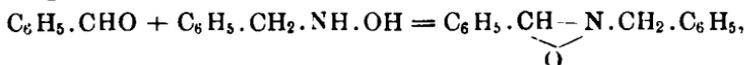
²⁾ Diese Berichte 33, 113.

Nitrosobenzyl, bezw. das polymere »Bisnitrosobenzyl« haben wir trotz eifrigen Suchens ebenso wenig aufgefunden, wie das durch andere Oxydantien aus β -Benzylhydroxylamin erhaltliche »Azoxybenzyl«¹⁾.

Die Entstehung des Benzaldoxims, des Hauptproducts der Reaction,



und ebenso diejenige des Benzaldehyds und der Benzoësäure, bedarf keiner besonderen Erörterung; auch nicht die des Benzylisobenzaldoxims, denn dasselbe wird offenbar durch Wechselwirkung zwischen Benzaldehyd und noch unverändertem Benzylhydroxylamin erzeugt:



ist also das Product einer längst bekannten Reaction²⁾. Es entsteht in recht beträchtlicher Menge aus Benzylhydroxylamin.

Die Natur der in nur geringer Quantität aufgefundenen Substanzen 4. und 5. konnte nicht enträthelt werden; die als »Benzaldoxim-anhydrid« bezeichnete (Schmp. 208°) ist mit keinem bekannten Körper von der Formel $C_{14}H_{12}N_2O$ identisch.

Am interessantesten erscheinen uns die unter 6. und 7. registrirten, auch nur in spärlicher Menge aufgefundenen Verbindungen; das Wesen der Letzteren (Formel $C_{14}H_{12}N_2O$) erschloss sich bei der hydrolytischen Spaltung; sie zerfiel dabei quantitativ in äquimolekulare Mengen von Benzaldehyd, Benzoësäure und Hydrazin — genau entsprechend der Gleichung:



Dadurch ist sie als Benzylidenderivat des Benzhydrazids,



charakterisirt, und in der That erwies sie sich mit diesem Körper, welchen wir vergleichshalber nach Curtius und Struve aus Benzaldehyd und Benzoylhydrazin darstellten, in allen Stücken identisch.

Mit dieser Erkenntniss war zugleich die Natur des Oxydationsproductes 6. aufgeklärt; es konnte seinem ganzen Verhalten nach nichts Anderes als symmetrisches Dibenzoylhydrazin,

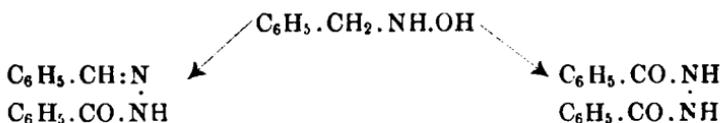


sein — eine Annahme, deren Richtigkeit durch directen Vergleich mit dem längst bekannten Diamidabkömmling ausser Zweifel gesetzt wurde.

¹⁾ Ueber Letzteres s. diese Berichte 30, 2281.

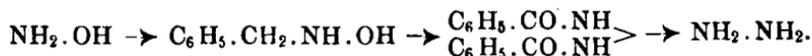
²⁾ Beckmann, diese Berichte 22, 438; Behrend und Leuchs, Ann. d. Chem. 257, 215.

Obwohl die Formelbeziehungen zwischen dem Benzylhydroxylamin und seinen zuletzt erwähnten, beiden Oxydationsproducten



anscheinend ziemlich einfacher Natur sind, wollte es uns nicht gelingen, die Zwischenglieder der Reaction ausfindig zu machen; wir sind daher ausser Stande zu sagen, in welcher Weise sich die Verkettung der beiden Stickstoffatome zum Diamidderivat vollzieht. Bemerkenswerth sind jedenfalls die äusseren Umstände dieser Hydrazinsynthese — Oxydation des Benzylhydroxylamins mit Wasser und Luft bei gewöhnlicher Temperatur. Wir dachten an die Möglichkeit, dass sich die Base zunächst in Benzaldoxim oder Benzhydroxamsäure verwandelt und dass eines von ihnen (eventuell unter Mitwirkung des Luftsauerstoffs) alsdann mit noch disponiblen Benzylhydroxylamin reagirt; indess sind alle zur Prüfung dieser Hypothese angestellten Versuche erfolglos geblieben¹⁾; auch Benzamid und Benzaldoxim liessen sich nicht zu einem Diamidabkömmling combiniren.

Durch die hier mitgetheilten Synthesen ist — beiläufig bemerkt — zwischen dem Hydroxylamin einerseits und dem Hydrazin andererseits auf experimentellem Weg eine Brücke geschlagen, denn die zur Diamidbildung führenden Vorgänge entsprechen den Symbolen:



Wir wollen die experimentellen Daten nicht mittheilen, ohne besonders darauf hinzuweisen, dass ausser den bisher aufgeführten Substanzen noch andere (und zwar in nicht unbedeutlicher Menge) entstehen, deren Reindarstellung uns nicht gelungen ist. Ueber ihre chemische Natur sind wir völlig im Unklaren. Sie stellen zähflüssige, auch im luftverdünnten Raum nicht unzersetzt destillirende Oele dar. Ferner sei der Möglichkeit gedacht, dass sich unter den Producten der Benzylhydroxylamin-Oxydation Benzhydroxamsäure und Phenylnitromethan befinden, deren eventueller Entstehung wir leider nicht die nöthige Aufmerksamkeit geschenkt haben.

¹⁾ Beim Stehenlassen wässriger Lösungen von Benzhydroxamsäure und β -Benzylhydroxylamin bei Gegenwart von überschüssigem Natriumbicarbonat scheiden sich allmählich weisse Nadeln eines Reactionsproductes aus, welches mit dem Hydrazin offenbar in keiner Beziehung steht und daher nicht untersucht wurde.

Experimenteller Theil.

Dass β -Benzylhydroxylamin ein autoxydabler Körper ist, weiss man längst. »Wie schon Beckmann bemerkt, zerfliesst die freie Base an der Luft allmählich zu einem in verdünnter Salzsäure unlöslichen Oel. Wenn man durch die wässrige oder ätherische Lösung der Base einen Luftstrom leitet, so wird dieselbe in kurzer Frist vollständig in ölige Producte verwandelt, welche jedenfalls Benzaldoxim enthalten.«

Behrend und König, von welchen diese Worte¹⁾ herrühren, ist die Bildung des Wasserstoffsperoxyds entgangen; es lässt sich mittels Jodwasserstoff, Titansäure, Schwefelsäure und Bichromat etc. mit aller Schärfe nachweisen. Seine Menge bleibt weit hinter der berechneten zurück, da ein Theil wahrscheinlich für Oxydationszwecke verbraucht wird.

Um die offenbar sehr mannichfaltigen Bestandtheile des bei der Oxydation sich bildenden Oeles zu entwirren, haben wir 210 g²⁾ β -Benzylhydroxylamin (in Portionen von je 30 g) in 9800 g Wasser suspendirt und Monate lang bei gewöhnlicher Temperatur Tag und Nacht der Wirkung eines mit schwefelsaurer Permanganatlösung und mit Kalilauge gereinigten Luftstroms überlassen. Schon im Verlauf mehrtägigen Durchleitens verwandelten sich die Krystalle der Base in ein schweres, zu Boden sinkendes, zähflüssiges Oel, welches allmählich wieder festere Consistenz annahm, sodass sich in der Flüssigkeit nach beendeter Oxydation eine halb feste, wurmförmig gekrümmte Masse befand. Dieselbe wurde nach 5 Monaten (nach dieser Zeit reducirte die Flüssigkeit Fehling's Lösung nicht mehr) abfiltrirt (Rückstand A), das Filtrat aber erschöpfend ausgeäthert (Extract B).

Als A wiederholt — bis zur Farblosigkeit der ablaufenden Tropfen — mit wenig kaltem Aether ausgezogen wurde, hinterblieb ein nahezu weisser, vollständig fester Körper; vom ätherischen Filtrat (A₂) wird zum Schluss die Rede sein.

Der Erstere erwies sich als Gemenge zweier Verbindungen, von welchem die eine durch mehrfach wiederholtes, kurzes Aufkochen mit doppelt normaler Natronlauge aufgelöst wurde, während die andere (A₁) unverändert blieb.

Benzylidenbenzhydrazid, C₆H₅.CH:N.NH.CO C₆H₅.

Als der alkalische Extract mit Kohlensäure gesättigt wurde, schied sich eine weisse, körnig krystallinische Masse aus, welche zum Zweck der Analyse nur einmal aus siedendem Benzol umkrystallisirt

¹⁾ Ann. d. Chem. 263, 210.

²⁾ Ein grosser Theil ging verloren, indem mehrere Kolben in Folge von Verstopfung eingedrückt wurden.

zu werden brauchte. Lange, weisse, seideglänzende Nadeln vom Schmp. 204—205° (uncorr.); aus langsam erkaltendem Alkohol glasglänzende, stark lichtbrechende Prismen. In Alkohol oder Chloroform bei Siedetemperatur unschwer, in der Kälte mässig löslich; Benzol nimmt selbst kochend nicht leicht auf. Natronlauge löst (auch in der Wärme) schwierig und langsam.

0.2099 g Sbst.: 0.579 g CO₂, 0.0987 g H₂O. — 0.1829 g Sbst.: 0.5055 g CO₂, 0.0937 g H₂O. — 0.1428 g Sbst.: 16.8 ccm N (19°, 713 mm).

C₁₄H₁₂N₂O. Ber. C 75.00, H 5.35, N 12.50.
Gef. » 75.22, 75.32, » 5.22, 5.69, » 12.65.

Die Substanz erwies sich in jeder Beziehung identisch mit dem Benzalbenzhydrazid, das wir nach Curtius und Struve's Angaben¹⁾ aus Benzaldehyd und Benzhydrazid darstellten. Da uns die Identität anfangs nicht bekannt war, klärten wir die Natur unseres Körpers auf analytischem Wege, nämlich durch

Hydrolyse mittels Salzsäure

auf.

1 g wurde unter Rückfluss und im Kohlensäurestrom drei Stunden lang der Einwirkung von 40 ccm siedender, doppelt normaler Salzsäure überlassen; die alsdann völlig klare Flüssigkeit schied beim Erkalten Nadeln von Benzoësäure aus. Ohne sie abzufiltriren, zog man mit Aether aus und trennte das in denselben übergehende Gemenge von Benzoësäure und Benzaldehyd mit verdünnter Natronlauge. Erstere, durch Ansäuern und Extraction regenerirt, wog 0.47 g und war direct rein (Schmp. 122°); das Gleiche gilt vom Benzaldehyd (0.4 g), dessen Phenylhydrazon im Rohzustande bei 156° schmolz.

Die nach Entfernung beider Körper verbleibende Flüssigkeit enthielt, wie das Verhalten gegen Fehling's Lösung und gegen Benzaldehyd (nach dem Neutralisiren) bewies, Diamid, dessen Chlorhydrat nach entsprechendem Einengen in prächtigen Prismen vom Schmp. 198° — also rein — auskrystallisirte; man führte die Gesamtmenge in Benzalazin über — hellgelbe, bei 92.5° schmelzende Nadeln, völlig identisch mit einem Vergleichspräparat. Da wir anfänglich kaum

¹⁾ Ihre Angabe »leicht löslich in Alkohol und Chloroform« (Journ. für prakt. Chem. 50, 301) hat uns anfangs an der Identität unseres Präparats mit dem ihrigen irre gemacht; erst als wir Letzteres darstellten und mit unserem direct verglichen, verschwand jeder Zweifel. Curtius und Struve gaben den Schmelzpunkt zu 202° an, wir fanden 204—205°. Die von Pinner (diese Berichte 27, 1008) durch Zerlegung von Diphenyldihydro-tetrazin mit Salzsäure erhaltene Verbindung C₁₄H₁₂N₂O vom Schmp. 206° ist höchstwahrscheinlich Benzylidenbenzhydrazid.

glauben konnten, aus Benzylhydroxylamin thatsächlich Hydrazin erhalten zu haben, wurde das Benzalazin analysirt:

0.1098 g Sbst.: 13.6 ccm N (18°, 726 mm).

$C_6H_5 \cdot CH:N:N:CH \cdot C_6H_5$. Ber. N 13.46. Gef. N 13.64.

Dem Gewicht des Benzalazins (0.86 g) entspricht eine Ausbeute von 0.13 g Diamid, N_2H_4 .

Die Gegenüberstellung der gefundenen und der berechneten Mengen an Spaltungsproducten:

	$C_6H_5 \cdot CHO$.	$C_6H_5 \cdot COOH$.	N_2H_4 .
Ber.	0.47	0.54	0.14.
Gef.	0.40	0.47	0.13,

beweist, dass eine Molekel unseres Untersuchungsobjectes bei der Hydrolyse in eine Molekel Benzaldehyd, eine Molekel Benzoësäure und eine Molekel Hydrazin zerfällt, mithin die Benzylidenverbindung des Benzhydrazids sein muss.

Benzaldoximanhydrid, $C_{14}H_{12}N_2O$.

A_1 (s. oben) stellt dieses Isomere der eben beschriebenen Verbindung dar; durch Krystallisation aus siedendem Benzol oder Amylalkohol gut zu reinigen.

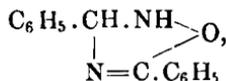
Weisse, seidenglänzende, kleine Nadeln, bei 208° unter Aufschäumen schmelzend; in Benzol, Chloroform, Aceton, Alkohol selbst bei Siedetemperatur schwer löslich, leichter in kochendem Xylol oder Amylalkohol, welche beide die Substanz beim Erkalten reichlich wieder ausscheiden.

0.1684 g Sbst.: 0.4637 g CO_2 , 0.0838 g H_2O . — 0.1730 g Sbst.: 0.4765 g CO_2 , 0.0938 g H_2O . — 0.1747 g Sbst.: 0.4810 g CO_2 , 0.0947 g H_2O . — 0.1411 g Sbst.: 16.9 ccm N (16.5°, 714 mm).

$C_{14}H_{12}N_2O$. Ber. C 75.00, H 5.35, N 12.50.

Gef. » 75.09, 75.11, 75.09, » 5.53, 6.02, 6.02, » 13.04.

Der Körper ist gegen die verschiedenen Reagentien von auffallender Beständigkeit; Salzsäure liess ihn auch bei längerem Kochen anscheinend unverändert; beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure scheinen (dem Geruch nach) Benzaldehyd und Ammoniak zu entstehen. Wir konnten die Substanz mit keiner bekannten identificiren. Ob darin vielleicht das Dihydroderivat des Dibenzylazoxims¹⁾,



vorliegt? Der Name »Benzaldoximanhydrid« soll lediglich ein Ausdruck der procentualen Zusammensetzung sein.

¹⁾ Tiemann und Krüger, diese Berichte 17, 1694; Günther, Ann. d. Chem. 252, 48.

Benzol gelöst und nach dem Erkalten unter Eiskühlung mit Petroläther versetzt wurden. Die von einem zunächst ausfallenden, dunklen, schmierigen Oel rechtzeitig abgegossene Lösung setzte bei weiterem Zusatz des Fällungsmittels das Benzylisobenzaldoxim als körnige Krystallmasse ab, während das Filtrat auf erneute Zugabe von Petroläther wieder Oel und zum Schluss abermals Krystalle des Oximäthers lieferte. Die beiden öligen Antheile wurden zusammen mit dem Inhalt der letzten Benzol-Petroläther-Mutterlauge nochmals der gleichen Behandlung unterzogen und so noch weitere Partien der krystallisirten Benzylverbindung zur Abscheidung gebracht; von den vereinigten Oelen später.

Das Benzyl-Isobenzaldoxim schmolz — aus siedendem Ligroin umkrystallisirt — constant bei 82.5—83°. Weisse, seideglänzende, stark verfilzte Nadeln.

0.1453 g Sbst.: 0.4217 g CO₂, 0.0818 g H₂O.

C₁₄H₁₃NO. Ber. C 79.62, H 6.16.

Gef. » 79.16, » 6.26.

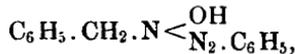
Mol.-Gewicht.

Kryoskopisch. Benzol = 12.07 g.

0.2589 g 0.501° M = 214. Mol.-Gew. Ber. 211.0.

0.4212 g 0.78° M = 223. Gef. 218.5.

Bei anderthalbstündigem Kochen mit 20 ccm ²/₁-normaler Salzsäure zerfiel der Ester (1 g) in Benzaldehyd und β-Benzylhydroxylamin. Ersteres wurde als solches und als Phenylhydrazon (Schmp. 156°), Letzteres als Phenylazohydroxybenzylamid¹⁾,



agnoscirt (weisse, bei 105—106° schmelzende Nadeln, deren alkoholische Lösung durch Eisenchlorid indigblau wird). Unser Benzylisobenzaldoxim zeigte sich identisch mit einem nach Beckmann aus Benzaldehyd und β-Benzylhydroxylamin vergleichshalber dargestellten Präparat.

Benzaldehyd und ein neutraler Körper vom Schmp. 212—213°.

Die im letzten Abschnitt erwähnten »vereinigten Oele« nahm man mit Aether auf, wobei eine dicke, schmierige Masse unlöslich zurückblieb. Nachdem sich aus dem öligen Aetherrückstand bei längerem Verweilen im Eisschrank noch geringe Mengen des früher abgehandelten »Benzaldoximanhydrids« (Schmp. 208°) ausgeschieden hatten, wurde der Rest des öfteren mit Natriumbisulfit durchgeschüttelt und auf diesem Wege nicht unerhebliche Mengen Benz-

¹⁾ Bamberger und Renaud, diese Berichte 30, 2286.

aldehyd entfernt. Die Sulfit-Behandlung musste schliesslich abgebrochen werden, da das Extractionsmittel den Aldehyd immer von Neuem und in anscheinend nicht abnehmender Menge aufnahm (stetige Neubildung desselben?). So liessen sich über 5 g Benzaldehyd (identificirt als Phenylhydrazon vom Schmp. 156^o) isoliren.

Das nach Beseitigung desselben hinterbleibende Oel wurde, nachdem alle Versuche, ihm krystallisirbare Stoffe zu entnehmen, fehlgeschlagen waren, der fractionirten Vacuumdestillation unterworfen. Bei 13 mm gingen über:

1 ccm bei 93 ^o	helles Oel,
2 > > 93—160 ^o	> > ,
3 > > 160—180 ^o	> > mit ganz wenig Krystallen (Schmp. unscharf 170—180 ^o).

Hier wurde die Destillation abgebrochen, da oberhalb 180^o heftige Zersetzung eintrat. Der braunschwarze, schmierige Inhalt des Siedekolbens — die Hauptmenge des ursprünglichen Oeles ausmachend — wurde in ganz wenig Alkohol aufgenommen und von 0.3 g festen Flocken abfiltrirt, welche nach zweimaliger Krystallisation aus kochendem Benzöl rein waren: weisse, seideglänzende, verfilzte Nadeln vom Schmp. 212—213^o, in kochendem Alkohol schwer, in kaltem fast garnicht löslich; indifferent gegen Aetzlauge, auch beim Erwärmen; ebenso gegen verdünnte Salzsäure bei kurzem Kochen. Die Natur des aus dem alkoholischen Filtrat zurückgewonnenen Oeles (13 g) konnte nicht aufgeklärt werden.

Die Verarbeitung des Aethers B (siehe den Anfang des experimentellen Theils) braucht nur kurz besprochen zu werden, da sie lediglich Substanzen ergab, die auch in dem bisher behandelten »Rückstand A« enthalten waren.

Der Extract hinterliess 25 g Oel, welches durch doppelt normale Natronlauge in neutrale und saure Körper zerlegt wurde. Letztere bestanden aus Benzaloxim (15 g rein isolirt) und geringen Mengen des symmetrischen Dibenzoylhydrazins (Schmp. 237^o); Erstere aus Benzaldehyd (2.6 g) und 4.5 g in Natriumbisulfit unlöslichem Oel unbekannter Natur.

Zürich. Analyt.-chem. Laborat. des eidgenöss. Polytechnicums.