

129. H. W. Bresler, W. H. Friedemann und J. Mai:
Ueber die Einwirkung von Diazohydraten auf Oximino-
verbindungen.

(Eingegangen am 22. Februar 1906.)

Um zu erfahren, inwiefern sich die in früheren Mittheilungen¹⁾ beschriebene Reaction erweitern und verallgemeinern lässt, welche Grenzen gezogen und welche Bedingungen zum Eintritt derselben erforderlich sind, wurden eingehende Untersuchungen angestellt.

I. Ketoxime.

1. Acetoxim.

Dieser leicht zugängliche Körper wurde auf seine Reactionsfähigkeit den verschiedensten Diazoverbindungen gegenüber geprüft. Zur Erzielung einer fast theoretischen Ausbeute bei der Gewinnung von Acetoxim wurden folgende Bedingungen eingehalten.

28 g Hydroxylaminchlorhydrat werden mit 25 ccm Wasser und 22 g Aceton übergossen und eine gesättigte, wässrige Lösung von 16 g Natronhydrat portionsweise unter stetem Umrühren ohne irgend welche Kühlung zugegeben. Beim Erkalten erstarrt das ölig ausgeschiedene Acetoxim zu einem Krystallbrei; die Ausbeute beträgt stets 26—27 g Acetoxim, d. i. 93—95 pCt.

Dieses Princip, so concentrirt als möglich zu arbeiten, wurde auch mit grossem Vortheil auf die Darstellung der anderen Oxime übertragen. Dabei bedingt die entstehende concentrirte Kochsalzlösung eine nahezu quantitative, directe Abscheidung des Oxims, wodurch ein Ausäthern der restirenden Lösung meist überflüssig ist.

Acetoxim + Diazotoluolhydrate.

3-Methylbenzoldiazo-bisacetoxim. 3.6 g Acetoxim wurden mit 3 g Natronhydrat in Wasser gelöst und bei 0° mit einer Diazolösung, erhalten aus 2.8 g *m*-Toluidin, 5 ccm concentrirter Salzsäure und 2 g Natriumnitrit, tropfenweise versetzt. Es schied sich ein gelbfärbter Niederschlag ab, welcher mit Wasser gewaschen und auf Thon getrocknet wurde. Zur Entfernung gebildeter Nebenproducte wurde die Masse mit Ligroin so oft extrahirt, bis dieselbe farblos blieb, und dann aus Aethylalkohol umkrystallisirt. Die Verbindung bildet feine, gelbliche Nadelchen, welche bei 125° schmelzen, in Aether und Benzol leicht, in Alkohol schwerer und in Ligroin nicht löslich sind. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid intensiv blau gefärbt.

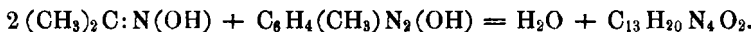
¹⁾ Diese Berichte 24, 3418 [1891]; 25, 1685 [1892]; 32, 1546 [1899].

0.1404 g Sbst.: 0.3050 g CO₂, 0.0980 g H₂O. — 0.1236 g Sbst.: 24.4 ccm N (16°, 702 mm). — 0.1846 g Sbst.: 35.1 ccm N (17°, 748 mm).

C₁₃H₂₀N₄O₂. Ber. C 59.1, H 7.6, N 21.2.

Gef. » 59.2, » 7.7, » 21.3, 21.7.

Die analytischen Werthe deuten auch hier auf einen Reactionsverlauf im Sinne folgender Zeichen:



2-Methylbenzoldiazo-bisacetoxim. Diese Verbindung, welche in analoger Weise wie das *m*-Derivat erhalten wurde, bildet, aus Aether umkrystallisirt, feine, gelbe Nadelchen, die bei 89° schmelzen und in Benzol, Aceton, Ligroin löslich sind. Eisenreaction grün-blau.

0.1142 g Sbst.: 0.2484 g CO₂, 0.0795 g H₂O. — 0.1042 g Sbst.: 21 ccm N (15°, 702 mm). — 0.1349 g Sbst.: 25.9 ccm N (18°, 732 mm).

C₁₃H₂₀N₄O₂. Ber. C 59.1, H 7.6, N 21.2.

Gef. » 59.3, » 7.7, » 21.5, 21.3.

Das *p*-Isomere ist schon früher beschrieben worden und giebt mit Ferrichlorid eine tief indigoblaue Färbung, welche bald in grün übergeht. Während nun das *p*- und *m*-Derivat relativ beständige Körper darstellen, ist die *o*-Verbindung ziemlich leicht zersetzlich. Bei Versuchen, sie aus verdünntem Alkohol umzukrystallisiren oder aus der kaltgesättigten, alkoholischen Lösung durch Wasser zu fällen, trat stets theilweise Zersetzung unter Auftreten des Geruchs nach Diazotoluolimid ein. Es scheint, dass die Stellung der Methylgruppe nicht ohne Einfluss auf die Beständigkeit dieser Diazoxime ist.

Acetoxim und Diazoxylohydrat.

2.5-Dimethylbenzoldiazo-bisacetoxim. Diese Verbindung wurde beim Vermischen gut gekühlter Lösungen von Acetoxim und Diazo-*p*-xylohydrat erhalten. Aus Ligroin umkrystallisirt, bildet sie gelbliche Nadelchen, die bei 99° schmelzen und von den üblichen Lösungsmitteln leicht aufgenommen werden. Der Körper ist sehr zersetzlich, was auch hier wie beim *o*-Diazotoluolderivat durch die dem Stickstoff benachbarte Methylgruppe bedingt sein kann. Die Reinigung desselben war daher nur mit grossen Substanzverlusten möglich; 6 g Rohproduct gaben nur 0.02 g reines Diazoxim.

Etwas bessere Ausbeuten wurden durch langsames Verdunsten der methylalkoholischen Lösung erhalten.

0.1408 g Sbst.: 0.3126 g CO₂, 0.1024 g H₂O. — 0.1418 g Sbst.: 26 ccm N (15°, 710 mm).

C₁₄H₂₂N₄O₂. Ber. C 60.4, H 7.9, N 20.1.

Gef. » 60.5, » 8.0, » 20.0.

Eisenchlorid färbt die alkoholische Lösung dunkel blaugrün.

2,4-Dimethylbenzoldiazo-bisacetoxim. Das Paarungsproduct mit diazotirtem *m*-Xylidin wird analog dargestellt, trocken mit Ligroïn gewaschen und aus Alkohol-Aether umkrystallisirt. Kleine Blättchen mit einem Stich in's Rosa vom Schmp. 87°.

0.1201 g Subst.: 21 ccm N (16°, 762 mm).

$C_{14}H_{22}N_4O_2$. Ber. N 20.4. Gef. N 20.1.

Combination mit Diazopseudocumolhydrat. Angewandt wurden 2.6 g Pseudocumidin, 3 g Acetoxim und 2 g Aetzkali. Es fiel eine halb feste Masse aus, die bald erhärtete. Aus Ligroïn krystallisiren bräunliche, stark glänzende Nadeln vom Schmp. 98°.

0.1352 g Subst.: 0.302 g CO_2 , 0.1028 g H_2O . — 0.114 g Subst.: 18.4 ccm N (17°, 762 mm).

$C_{15}H_{24}N_4O_2$. Ber. C 61.64, H 8.22, N 19.17.
Gef. » 60.91, » 8.43, » 18.78.

Acetoxim und Diazo- β -naphtalin. Ein beständiges Product aus diesen Componenten konnte nicht erhalten werden. Bei Zugabe der Diazolösung schied sich ein fleischfarbiger Niederschlag ab, der sich jedoch schon beim Filtriren zersetzte. Versuche, welche mit natriumcarbonat- und ammoniak-alkalischen Lösungen angestellt wurden, hatten ebenfalls keinen besseren Erfolg.

Paarung mit Diazophenoläthern. Das Diazophenol selbst lieferte keine Fällung; die Flüssigkeit färbte sich unter spontaner Gasentwicklung tief braunroth, und auf Zusatz von Essigsäure fiel auch nichts aus. Positive Resultate wurden mit den Aethern erzielt.

4-Methoxybenzoldiazo-bisacetoxim. 5.3 g Acetoxim wurden mit 4 g Natronhydrat gelöst und bei 0° mit diazotirtem *p*-Anisidin (4.7 g) versetzt. Erhalten 10 g Rohfällung, welcher mit Ligroïn die Verunreinigungen entzogen wurden. Aus Methylalkohol scheiden sich glänzende, perlmutterschimmernde Krystalle aus vom Schmp. 125°.

Durch Zusatz von Eisenchlorid entsteht eine grünblaue Färbung, die bald in violett übergeht.

0.1602 g Subst.: 0.3280 g CO_2 , 0.1080 g H_2O . — 0.1404 g Subst.: 0.2862 g CO_2 , 0.0940 g H_2O . — 0.1862 g Subst.: 34 ccm N (14°, 708 mm). — 0.1477 g Subst.: 27.1 ccm N (22°, 740 mm).

$C_{13}H_{20}N_4O_3$. Ber. C 55.71, H 7.14, N 20.00.
Gef. » 55.84, 55.6, » 7.48, 7.43, » 19.95, 20.23.

4-Aethoxybenzoldiazo-bisacetoxim. 2 g *p*-Phenetidin werden diazotirt und mit 2.1 g Acetoxim in alkalischer Lösung gepaart. Es fällt ein weisser Körper aus, der in Ligroïn, Benzol und Aether sehr leicht löslich ist. Daneben entsteht zuweilen ein rothes Oel, was

dann eine weitere Reinigung sehr erschwert. Man löst am besten in Alkohol, fällt mit Wasser und krystallisirt nun aus wenig Alkohol. Er bildet so ein fast farbloses Krystallpulver vom Schmelzpunkt 125—127°.

0.1555 g Sbst.: 25.8 ccm N (20°, 765 mm).

$C_{11}H_{22}N_4O_3$. Ber. N 19.04. Gef. N 19.11.

Combination mit Diazosulfonsäure resp. Diazocarbon-säure. Bis jetzt konnte durch Einwirkung von *p*-Diazobenzolsulfosäure weder in alkalischer noch in essigsaurer Kuppelung mit Acetoxim ein Reactionsproduct isolirt werden.

Acetoxim und *p*-Diazobenzoëssäure. 2 g *p*-Amidobenzoëssäure wurden in üblicher Weise diazotirt und in die alkalische Lösung von 2.1 g Acetoxim eingetragen, wobei ein jeweils wieder verschwindender Niederschlag entsteht. Auf Zusatz von verdünnter Essigsäure fällt derselbe aus und muss zur Vermeidung von Zersetzung sehr schnell filtrirt werden. Der anfangs schaumige Niederschlag bildet trocken ein weissgelbes Pulver. Die Säure ist unlöslich in Ligroïn und Aether, leicht löslich in warmem Alkohol oder Benzol. Am besten wird die Reinigung vorgenommen durch Lösen in Benzol und Füllen mit Ligroïn.

0.310 g Sbst.: 0.6 g CO_2 , 0.19 g H_2O . — 0.1043 g Sbst.: 16.6 ccm N (10°, 748 mm).

$C_{13}H_{18}N_4O_4$. Ber. C 53.06, H 6.12, N 19.05.

Gef. » 52.77, » 6.80, » 18.75.

Aus der Säure wurde das Ammoniumsalz dargestellt und mit dessen Lösungen folgende Niederschläge erhalten: mit Eisenchlorid schwarz, Kupferacetat grünschwarz, Sublimat gelb. Chlorbaryum fällt nichts. Auf Zusatz von Silbernitrat scheidet sich ein voluminöser, hellgelber Körper aus, der beim Erhitzen heftig verpufft.

Die Silberbestimmung wurde derart ausgeführt, dass man portionsweise kleine Mengen in einem Porzellantiegel zersetzte.

0.0934 g Sbst. gaben nach dem Glühen 0.0261 g Ag.

$C_{13}H_{17}O_4N_4Ag$. Ber. Ag 26.9. Gef. Ag 27.9.

Acetoxim und diazotirtes Benzidin. Hier konnten zwei Körper erwartet werden, je nachdem der eine oder beide Diazocomplexe sich an der Reaction betheiligten. Man diazotirt das Benzidin nach der bekannten Vorschrift und lässt es dann zur alkalischen Oximlösung fließen, wobei ein voluminöser Niederschlag von heterogenem Aussehen entsteht. Nach dem Filtriren, Waschen und Trocknen ist der Rückstand braun gefärbt. Bei Behandlung mit Aether geht ein Theil in Lösung und scheidet sich nach dem Verdunsten in gelben

Krystallen ab (b). Der andere Theil (a) löste sich in Benzol und verpuffte beim Erhitzen, während der ätherlösliche Körper ruhig schmolz.

Aus der Unlöslichkeit in Aether und dem Verpuffen liess sich vermuthen dass die Verbindung a noch Diazocharakter besitzt. Es wurden nun weitere Versuche angestellt, um eventuell durch Variiren der Mengenverhältnisse den einen oder anderen Körper zu gewinnen.

a) Man liess 1 Molekül Diazolösung auf 2 Moleküle Oxim so einwirken, dass man zunächst nur die Hälfte der Ersteren zugoss. Der Rest wurde zum Filtrat hinzugefügt. Beide Niederschläge wurden abgesaugt und erwiesen sich als identisch. Hieraus scheint hervorzugehen, dass bei der Paarung nicht gleich beide Diazogruppen angegriffen werden, da sonst schon mit der halben Diazolösung das ganze Oxim hätte verbraucht sein müssen. Der Diazohabitus dieser Substanz erhellte auch aus deren Verhalten beim Uebergiessen mit Alkohol, wobei eine energische Gasentwicklung zu constatiren war.

b) Um die vollständig substituirte Verbindung zu erhalten, wendet man einen grossen Ueberschuss von Oxim (mehr als 4 Moleküle) an und lässt 24 Stunden stehen. Man extrahirt den trocknen Rückstand mit Aether und lässt diesen verdunsten. Eine vollkommene Reinigung durch Krystallisation war bis jetzt nicht möglich. Durch fractionirte Fällung der Benzollösung mit Ligroïn konnte eine kleine Menge zur Schmelzpunktsbestimmung gereinigt werden. Derselbe liegt bei 147°. — Es mag noch hinzugefügt werden, dass es uns nicht gelang, durch Modification der Versuchsbedingungen die Bildung des einen oder des anderen Körpers ganz auszuschliessen.

Combination mit homologen Ketoximen.

2. Methyl-äthyl-ketoxim.

4.3 g Oxim wurden in Wasser unter Zusatz von 5 g Natriumcarbonat gelöst und mit einer Diazolösung aus 2.5 g Anilin unter Kühlung versetzt. Der erhaltene Niederschlag, 5.5 g Rohproduct, wurde aus 75-procentigem Alkohol krystallisirt. Schmp. 95°. Eisenchlorid färbt die alkoholische Lösung blaugrün.

0.1428 g Sbst.: 0.3153 g CO₂, 0.1 g H₂O. — 0.1212 g Sbst.: 22 ccm N (12°, 718 mm). — 0.1718 g Sbst.: 31.8 ccm N (21°, 740 mm).

C₁₄H₂₂N₄O₂. Ber. C 60.43, H 7.78, N 20.14.

Gef. » 60.21, » 7.91, » 20.33, 20.62.

Die analytischen Daten weisen demnach auf ein Benzoldiazobis-methyläthylketoxim hin. Dasselbe Oxim wurde auch mit diazotirtem *p*-Nitro-anilin gepaart. Der grünlichgelbe Niederschlag lieferte, aus verdünntem Methylalkohol krystallisirt, braunroth schimmernde Blättchen vom Schmp. 71°, die sich durch Eigenschaften und Analyse als *p*-Nitro-diazobenzolimid auswiesen.

0.1292 g Sbst.: 39 ccm N (14°, 740 mm).

$C_6H_4N_4O_2$. Ber. N 34.14. Gef. N 34.58.

Das wohl primär gebildete Diazoxim erleidet schon bei der geringsten Erwärmung diese bereits früher erwähnte Umsetzung.

3. Diäthyl-ketoxim.

Benzoldiazo-*bis*-diäthylketoxim. 5 g Oxim wurden mit 5 g Soda unter Zusatz von etwas Natronlauge gelöst und mit der berechneten Menge Diazobenzolchloridlösung versetzt. Der Niederschlag liess sich schwer filtriren und zersetzte sich unter Bräunung. Arbeitet man jedoch mit dem Doppelten der theoretischen Menge Oxim, so scheiden sich zuerst feine Oeltröpfchen ab, die in der Kälte erstarren und dann leicht filtrirbar sind. In Benzol, Ligroin und Alkohol ist der Körper leicht löslich; zur Reinigung löst man in kaltem Methylalkohol und versetzt mit verdünntem Methylalkohol bis zur beginnenden Trübung. Lässt man dann den Alkohol langsam verdunsten, so erhält man schimmernde Krystalle vom Schmp. 55°. Eisenchlorid erzeugt eine grünblaue Färbung, die bald in reines Grün umschlägt.

0.1144 g Sbst.: 0.2620 g CO_2 , 0.0912 g H_2O . — 0.1569 g Sbst.: 27 ccm N (14°, 704 mm). — 0.2023 g Sbst.: 33 ccm N (11°, 749 mm).

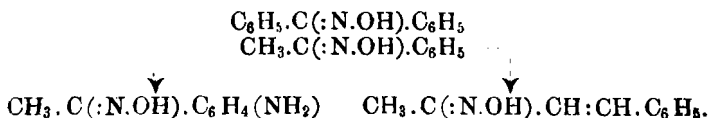
$C_{15}H_{26}N_4O_2$. Ber. C 62.41, H 8.50, N 18.3.

Gef. » 62.44, » 8.86, » 18.7, 19.1.

Mit diazotirtem *p*-Toluidin und *p*-Anisidin wurden nur schmierige Massen erhalten.

Combination mit phenylirten Ketoximen.

Das Benzophenonoxim ist nur in warmen Alkalilauge löslich und reagirt nicht mit Diazohydraten. Versuche, durch Einführung von positiven Gruppen den sauren Charakter der Phenylreste abzuschwächen und dadurch eine Reaction zu erzielen, mussten aufgegeben werden, da sowohl *p*-Aminobenzophenonoxim, als auch dessen Tetramethylderivat sich als in Alkalien fast unlöslich erwiesen. Daher wurde ein anderer Weg zur graduellen Abschwächung eingeschlagen. Vor allem wurde das eine Phenyl durch Methyl substituirte und in das andere Phenyl einmal die Aminogruppe eingeführt und das andere Mal die Gruppe selbst örtlich weiter hinausgerückt, wie folgendes Schema verdeutlicht:



Während nun das Acetophenonoxim selbst noch nicht reagirt, fanden bei *p*-Amino-acetophenonoxim und Benzyliden-aceto-

phenonoxim »thatsächliche« Kuppelungen statt. Die Producte waren leicht zersetzlich und konnten daher nicht weiter identificirt werden.

Die hier zum ersten Male in die Erscheinung tretende Gesetzmässigkeit hat sich im weiteren Verlaufe der Untersuchung für alle analogen Fälle bestätigt.

II. Aldoxime.

Propion-aldoxim und p-Diazotoluolhydrat.

Die Reaction vollzieht sich hier wie bei Acetaldoxim. Bei Zusatz der Diazolösung entsteht eine milchige Trübung. Das sich am Boden ansammelnde Oel wird bald fest und kann abfiltrirt oder ausgeäthert werden. Aus heissem Ligroïn erhält man farblose Krystalle, die bei 74° zu schmelzen beginnen und sich dann bald unter Gasentwicklung zersetzen. Leicht löslich in Benzol und Aether.

0.1236 g Subst.: 22 ccm N (12°, 764 mm).

$C_{13}H_{20}N_4O_2$. Ber. N 21.21. Gef. N 21.24.

Geht man nun in der homologen Reihe weiter, so entstehen zwar anfangs farblose Ausscheidungen, die jedoch bald unter Rothfärbung verharzen, sodass immer nur der Eintritt der Reaction constatirt werden konnte. Man combinirte Isobutyraldoxim, Valeraldoxim und Oenanthaldoxim einerseits mit Diazobenzolhydrat und *p*-Diazotoluolhydrat andererseits.

Combinationen mit p-Dimethylamino-benzaldoxim.

Das Benzaldoxim war bereits früher gekuppelt worden, wobei immer nur geringe Mengen des reinen Körpers zu erhalten waren, indem sich auch bei vorsichtigstem Arbeiten der grösste Theil der Rohfällung unter Verfärbung zersetzte. Auch hier konnte nun die saure Natur des Phenyls vermindert werden, um beständigere Verbindungen zu erzielen, was auch in der That gelang. Man wählte das leicht zugängliche Oxim des *p*-Dimethylaminobenzaldehyds, welches mit geringer Modification der üblichen Methode quantitativ darzustellen ist.

Man erhitzt die Componenten (10 g Aldehyd, 100 ccm Alkohol, concentrirte, wässrige Lösungen von 6 g salzsaurem Hydroxylamin und 5 g Natriumcarbonat) zwei Stunden auf dem Wasserbade und fällt nach dem Erkalten das Oxim mit Wasser; zur Reinigung löst man in Alkali, fällt mit Essigsäure und krystallisirt aus 20–25-procentigem Alkohol um.

Benzoldiazo-bis-4-dimethylaminobenzaldoxim. 7 g Oxim wurden mit 2 g Natronhydrat in Wasser gelöst und mit einer Diazolösung aus 2 g Anilin versetzt. Sofort trat eine charakteristische, dunkelrothe Färbung ein, und dann schied sich ein gelber Niederschlag aus, welcher getrocknet und mit Aether übergossen wurde,

wobei die Verunreinigungen in Lösung gingen. Der Rückstand ist in fast allen organischen Flüssigkeiten unlöslich. Aus einer Mischung von Chloroform und Methylalkohol krystallisirt er in schwach gelb gefärbten Nadeln vom Schmp. 183—185°.

0.2 g Sbst.: 0.4910 g CO₂, 0.1137 g H₂O. — 0.2 g Sbst.: 34.7 ccm N (16°, 742 mm).

C₂₄H₂₈N₆O₂. Ber. C *66.66, H 6.48, N 19.47.
Gef. » 66.94, » 6.32, » 19.74.

4 - Methylbenzoldiazo-bis-4-dimethylaminobenzaldoxim.
Das Paarungsproduct mit diazotirtem *p*-Toluidin wurde analog dargestellt. Der Körper ist in Aethyl- und Methyl-Alkohol fast unlöslich; aus Chloroform krystallisiren bei Zusatz von Methylalkohol gelbe Nadeln, die bei 167° schmelzen.

0.2 g Sbst.: 0.4950 g CO₂, 0.1250 g H₂O. — 0.1726 g Sbst.: 29.2 ccm N (20°, 744 mm).

C₂₅H₃₀N₆O₂. Ber. C 67.26, H 6.72, N 18.83.
Gef. » 67.49, » 6.93, » 18.89.

4 - Methoxybenzoldiazo-bis-4-dimethylaminobenzaldoxim.

Das diazotirte *p*-Anisidin combinirt sich sehr leicht mit obigem Oxim. Das Rohproduct wird mit Aether gewaschen und aus Benzol krystallisirt. Gelbe Nadeln vom Schmp. 162°.

0.2 g Sbst.: 0.4752 g CO₂, 0.1190 g H₂O. — 0.1635 g Sbst.: 26.9 ccm N (21°, 748 mm).

C₂₅H₃₀N₆O₃. Ber. C 64.93, H 6.49, N 18.18.
Gef. » 64.79, » 6.60, » 18.42.

Die oben erwähnte intensive Rothfärbung beim Eintritte der Reaction rührt von der intermediären Bildung des Natriumsalzes her, welches sich bald hydrolysirt und die freie Säure liefert.

Als Resumé dieser Versuche lassen sich die Thesen aufstellen:

1. Die Einführung positiver Gruppen in die Oxime übt einen günstigen Einfluss auf den Verlauf der Reaction aus.
2. Negative Radicale schwächen die Reactionsfähigkeit der Oxime und können dieselbe ganz aufheben.
3. Beständige Verbindungen erhält man nur bei den niederen Gliedern der homologen Reihe.

Bern den 20. Februar 1906.