

0.2213 g Sbst.: 0.4923 g CO₂, 0.1179 g H₂O. — 0.1938 g Sbst.: 17 ccm N (27°, 767 mm).

C₁₄H₁₆O₄N₂. Ber. C 60.86, H 5.79, N 10.14.
Gef. » 60.67, » 5.96, » 10.07.

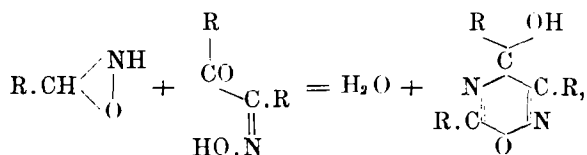
Technologisches Institut der Universität Berlin.

577. Otto Diels und Erich Sasse: Zur Kenntnis der Oxidiazine (II).

[Aus dem I. Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 1. Oktober 1907.)

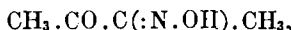
Nach Beobachtungen von O. Diels und R. van der Leeden¹⁾ lassen sich Isonitrosoketone mit Aldoximen zu »Oxidiazinen« kondensieren:



die, wie damals gezeigt worden ist, durch charakteristische Eigenschaften ausgezeichnet sind.

Wir haben seitdem diese eigentümliche Reaktion an einer Reihe weiterer Beispiele studiert und berichten im folgenden über die gewonnenen Resultate.

Das bei den früheren Versuchen verwendete Diacetylmonoxim,



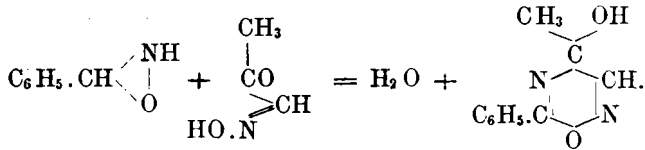
haben wir nunmehr durch die Monoxime zweier α -Ketoaldehyde, nämlich Isonitroso-aceton und Isonitroso-acetophenon,



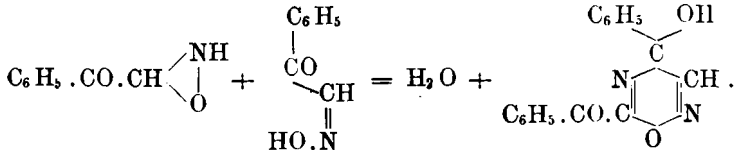
ersetzt, weil diese Verbindungen — sofern sie überhaupt in der gewünschten Richtung reagierten — die Entstehung einfacherer Repräsentanten versprachen. Es stellte sich heraus, daß die Oxidiazinkondensation bei Verwendung von *syn*-Benzaldoxim-chlorhydrat als

¹⁾ Diese Berichte 38, 3357 [1905].

zweiter Komponente bei beiden Oximen sehr glatt verläuft und z. B. beim Isonitrosoacetone zum 4-Methyl-6-phenyl-4-oxy-oxdiazin (1.2.5) führt:



Interessanter erscheint die Beobachtung, daß sowohl Isonitrosoacetone wie Isonitrosoacetophenone unter der Wirkung wasserfreier Salzsäure eine Selbstkondensation erleiden, wobei gleichfalls Oxidiazine entstehen. Wir erklären diese Tatsache so, daß unter den gewählten Versuchsbedingungen die zwei stereo- resp. strukturisomeren Formen des betreffenden Oxims sich gegenseitig verkuppeln¹⁾. Beim Isonitrosoacetophenone dürfte nach dieser Anschauung der Vorgang in folgender Weise verlaufen:



Es entsteht also ein Oxidiazin, das im Gegensatz zu den bisher beschriebenen Repräsentanten eine Ketogruppe enthält. Infolgedessen läßt es sich ohne Schwierigkeit in das entsprechende Oxim von der empirischen Formel: $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N}_3$ überführen.

Eine Substanz von der gleichen empirischen Zusammensetzung ist in der Literatur bereits mehrfach beschrieben worden. So von Müller und v. Pechmann²⁾, die die Verbindung aus Phenylglyoxal und salzsaurem Hydroxylamin erhielten, und von R. Scholl³⁾, der sie aus Isonitrosoacetophenone und salzsaurem Hydroxylamin darstellte.

Nach der Beschreibung, die die genannten Autoren von der fraglichen Substanz gemacht haben, sind wir geneigt, sie für identisch mit unserem soeben erwähnten Oximierungsprodukt von der Formel: $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N}_3$ zu halten.

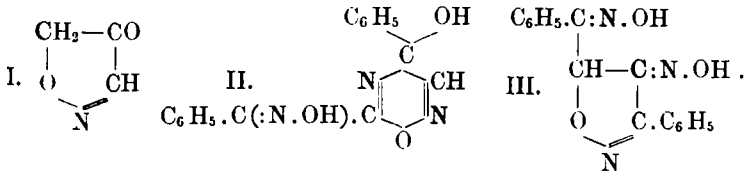
Ist diese Annahme zutreffend, so scheint uns die Anschauung Scholls über die Konstitution der von ihm, sowie von Müller und v. Pechmann dargestellten Verbindung einer Berichtigung zu bedürfen. Nach Scholl sollen in der letzteren, sowie in den analogen,

¹⁾ loc. cit., S. 3362.

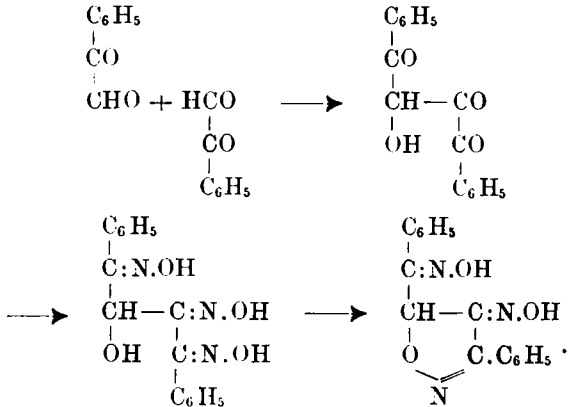
²⁾ Diese Berichte **22**, 2560 [1889].

³⁾ Diese Berichte **23**, 3578 [1890]; **30**, 1312 [1897].

aus Isonitrosoaceton gewonnenen Produkten Derivate eines Isoxazolons (I) vorliegen:



Während nach unserer Ansicht der Verbindung $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N}_3$ die Formel II zukommt, interpretiert Scholl ihre Eigenschaften nach Formel III. Nach seiner Anschauung soll unter der Wirkung des salzsauren Hydroxylamins zunächst Isonitrosoacetophenon in Phenylglyoxal und Hydroxylamin gespalten werden, hierauf der gebildete Aldehyd sich aldolartig mit einem zweiten Moleküle vereinigen und endlich wiederum Oximierung und Ringschluß stattfinden:



Die Wahrscheinlichkeit eines derartigen Reaktionsverlaufs erscheint uns deswegen nicht sehr groß, weil nach unseren früheren Beobachtungen¹⁾ die Oxidiazinbildung auch unter solchen Bedingungen eintritt, wo die Möglichkeit einer primären Spaltung des betreffenden Isonitrosokörpers ausgeschlossen ist. So bei der Reaktion zwischen Acetaldoxim und Diacetylmonoxim. Aber auch in den Fällen, wo die Kondensation bei Gegenwart von Salzsäure vor sich geht, also zum Beispiel bei der Einwirkung von *syn*-Benzaldoximchlorhydrat auf Diacetylmonoxim, verläuft die Reaktion augenblicklich und verhältnismäßig so glatt, daß die Annahme einer zunächst eintretenden Spaltung wenig plausibel erscheint.

¹⁾ Diese Berichte **38**, 3366 [1905].

stanzen die Frage nach deren Identität mit den Oxdiazinen entscheiden wird,

4-Methyl-6-phenyl-4-oxy-oxdiazin-(1.2.5).

1. Chlorhydrat. 4 g in 5 ccm Methylalkohol gelöstes Isonitrosoacetone werden mit 7.2 g frisch dargestelltem, in 15 ccm Methylalkohol gelöstem *syn*-Benzaldoximchlorhydrat vermischt. Alsbald beobachtet man eine Erwärmung — ein Zeichen der zwischen den beiden Stoffen eintretenden Reaktion. Zu ihrer Vervollständigung überläßt man das Gemisch noch einen Tag bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst und fügt dann unter Eiskühlung und kräftigem Reiben der Gefäßwände allmählich etwa 200 ccm gekühlten Äther hinzu. Nach eintägigem Stehen bei 0° haben sich am Boden des Gefäßes weiße, drusenförmig verwachsene Krystalle abgesetzt. Unterläßt man die Eiskühlung, oder gibt man den Äther zu schnell hinzu, so fällt das Chlorhydrat als braune, ölige Masse aus, die nur sehr schwer zum Erstarren zu bringen ist. — Die Ausbeute beträgt etwa 67—69 % der Theorie. Die Substanz läßt sich durch wiederholtes Lösen in Methylalkohol und Fällen mit Äther, sowie durch Umkrystallisieren aus siedendem Methyläthylketon reinigen.

0.1149 g Sbst.: 0.2249 g CO₂, 0.0515 g H₂O. — 0.1995 g Sbst.: 21.8 ccm N (21°, 757 mm). — 0.1491 g Sbst.: 0.0957 g AgCl.

C₁₀H₁₁O₂N₂Cl. Ber. C 52.95, H 4.90, N 12.39, Cl 15.64.
Gef. » 53.38, » 4.90, » 12.45, » 15.87.

Im Schmelzpunktröhrchen erhitzt, beginnt die Verbindung bei 130° zu sintern, zwischen 134—135° erweicht sie und ist bei 137—138° völlig geschmolzen.

Sie löst sich leicht in kaltem Methyl- und Äthylalkohol, sowie in Aceton und Methyläthylketon, sehr schwer dagegen in Benzol und Essigäther, gar nicht in Petroläther. Mit Wasser zersetzt sie sich sofort unter Abspaltung von Chlorwasserstoff. Erhitzt man sie über freier Flamme, so schmilzt sie zunächst und verpufft bei weiterer Erhitzung plötzlich unter lebhafter Lichterscheinung und Verbreitung eines eigentümlichen Geruches, während eine pechartige, schwer verbrennbare Kohle zurückbleibt.

2. Freie Base. Zur Darstellung der freien Base werden mehrere Gramme des gereinigten Chlorhydrats mit der etwa 100—200-fachen Gewichtsmenge Wasser längere Zeit zum Sieden erhitzt. Hierauf wird der Niederschlag abgesaugt, mit heißem Wasser bis zum Verschwinden der Chlorreaktion gewaschen und mehrere Stunden im Trockenschrank bei 100° getrocknet.

0.1042 g Sbst.: 0.2428 g CO₂, 0.0495 g H₂O. — 0.1367 g Sbst.: 17.8 ccm N (19°, 746 mm).

C₁₀H₁₀O₂N₂. Ber. C 63.10, H 5.32, N 14.77.
Gef. » 63.55, » 5.31, » 14.91.

Im Capillarrohr erhitzt, bräunt sich die Verbindung zwischen 170° und 180° und zersetzt sich unter weiterer Bräunung zwischen 220° und 225°.

Sie löst sich in Alkalien, Ammoniak und in Mineralsäuren verschiedener Konzentration und kann durch Neutralisation wieder gewonnen werden. Von kochendem Wasser wird sie in sehr geringer Menge aufgenommen und fällt beim Erkalten in flockigen, voluminösen Krystallen aus, die auf dem Filter einen seidenglänzenden Filz bilden. In den meisten organischen Lösungsmitteln ist sie so gut wie unlöslich. Wenig löslich ist sie in siedendem Methylalkohol und Pyridin, scheidet sich aber aus diesen Lösungsmitteln in unansehnlichen Krystallen ab.

Einwirkung von Jodmethyl auf die Base C₁₀H₁₀O₂N₂.

Jodmethylat, C₁₂H₁₅O₂N₂J₃.

2.5 g Base werden mit 5 ccm Jodmethyl 3 Stunden im Einschlußrohr auf 100° erhitzt, wobei sich der Inhalt des Rohres in ein tief dunkelbraunes Öl verwandelt. Dasselbe wird zur Entfernung des noch vorhandenen Jodmethyls mehrmals mit geringen Mengen Äther digeriert, wobei es alsbald zu einem Brei feiner Krystalle erstarrt. Das so erhaltene Jodderivat liefert, aus 20 ccm Methylalkohol umkrystallisiert, 3.3 g eines dunkel gefärbten Produktes, das, wie die Schmelzpunktsbestimmung zeigt, noch unrein ist und zur weiteren Reinigung zunächst aus einer verdünnten Lösung — 1 g Substanz in 22 ccm Methylalkohol — und dann aus einer konzentrierten — 1 g in 10 ccm Methylalkohol — umkrystallisiert werden muß.

0.1924 g Sbst.: 0.1718 g CO₂, 0.0451 g H₂O. — 0.1732 g Sbst.: 6.9 ccm N (16°, 766 mm). — 0.1563 g Sbst.: 0.1847 g AgJ.

C₁₃H₁₅O₂N₂J₃. Ber. C 24.01, H 2.53, N 4.68, J 63.46.
Gef. » 24.35, » 2.62, » 4.69, » 63.85.

Die Verbindung schmilzt bei 108—109°. Sie bildet dunkelbraune, glänzende Krystalle und löst sich außer in Methylalkohol ziemlich leicht in Aceton.

Einwirkung gasförmiger Salzsäure auf Isonitroso-acetophenon.

4-Phenyl-6-benzoyl-4-oxy-oxdiazin-chlorhydrat-(1.2.5):

5 g Isonitrosoacetophenon werden in 50 ccm absolutem Äther gelöst und in die Lösung eine Stunde lang ein mäßig starker Salz-

säurestrom eingeleitet. Um eine Verflüchtigung von Ätherdämpfen zu vermeiden, wird zweckmäßig am Rückflußkühler gearbeitet. Nach beendetem Einleiten wird das Gefäß sorgfältig verstopft und bis zum nächsten Tage sich selbst überlassen. Es scheiden sich dann derbe, gelbe, prismatische Nadeln in büschelförmigen Drusen ab. Da die Substanz gegen Feuchtigkeit außerordentlich empfindlich ist, und, namentlich, wenn sie noch Salzsäure enthält, an der Luft oberflächlich verharzt, so wird sie nach dem Abgießen der Mutterlauge noch im ursprünglichen Gefäß mit absolutem Äther gewaschen, zerkleinert, schnell auf Ton gebracht, mit gehärtetem Filtrierpapier abgepreßt und im Exsiccator über Kali getrocknet. Die Ausbeute beträgt etwa 1.7—2.3 g.

0.1677 g Sbst.: 0.3700 g CO₂, 0.0610 g H₂O. — 0.1146 g Sbst.: 8.8 ccm N (22°, 754 mm). — 0.1668 g Sbst.: 0.0726 g AgCl.

C₁₆H₁₃O₃N₂Cl. Ber. C 60.64, H 3.84, N 8.87, Cl 11.20.

Gef. » 60.17, » 4.07, » 8.68, » 10.76.

Die Substanz zersetzt sich bei 215° mit großer Heftigkeit. Diese Eigenschaft der Verbindung, sich plötzlich zu zersetzen und dabei eine äußerst schwer verbrennbare Kohle zu hinterlassen, erschwerte die Elementaranalyse außerordentlich. Trotzdem die Substanz mit Kupferoxyd gemischt und vorsichtig erwärmt wurde, erstreckte sich öfters die Zersetzung, sobald sie an einem Ende des Schiffchens begonnen hatte, im Augenblick durch die ganze Masse. Andererseits wurde noch, nachdem schon mehrere Stunden Sauerstoff durch das Verbrennungsrohr geleitet worden war, eine Kohlensäureabsorption in großen Zwischenräumen im Kaliapparate beobachtet.

Wegen der schwach basischen Eigenschaften der Grundsubstanz löst sich das Chlorhydrat nur in stark angesäuertem Alkohol oder Äther. In den übrigen organischen Lösungsmitteln ist das Salz recht schwer löslich.

Darstellung der freien Base, C₁₆H₁₂O₃N₂.

Die freie Base läßt sich durch Kochen des reinen Chlorhydrats mit viel Wasser in derselben Weise gewinnen, wie dies weiter oben beschrieben worden ist.

0.1259 g Sbst.: 0.3111 g CO₂, 0.0534 g H₂O. — 0.1506 g Sbst.: 13.3 ccm N (21°, 754 mm). — 0.1764 g Sbst.: 0.4396 g CO₂, 0.0706 g H₂O. — 0.1534 g Sbst.: 13.4 ccm N (20°, 748 mm).

C₁₆H₁₂O₃N₂. Ber. C 68.53, H 4.32, N 10.02.

Gef. » 67.39, 67.97, » 4.74, 4.47, » 10.02, 10.10.

Der Schmelzpunkt der Substanz ist unscharf und wurde je nach der Art des Erhitzens bei etwa 220—226° gefunden. In Wasser und den organischen Lösungsmitteln ist die Verbindung unlöslich, dagegen

wird sie von alkali- und ammoniakhaltigem Wasser oder Alkohol aufgenommen.

Natriumsalz: 2 g der Base werden in einer Schale mit 7.2 ccm einer 2.3-prozentigen alkoholischen Natriumlösung versetzt und längere Zeit damit digeriert. Das anfangs schwach gelblich gefärbte Pulver verwandelt sich dabei in eine dunkel orange gefärbte Masse. Man läßt diese einen Tag stehen, bis der Alkohol nahezu verdunstet ist, dann wird die Substanz in Methylalkohol aufgenommen und zu der filtrierten Lösung Äther bis zur beginnenden Trübung hinzugefügt. Überläßt man diese Lösung bei 0° einige Zeit sich selbst, so scheidet sich das Natriumsalz in schönen, leuchtend gelben Kristallen ab.

0.1508 g Sbst.: 0.0352 g Na_2SO_4 .

$\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}_3\text{Na}$. Ber. Na 7.63. Gef. Na 7.57.

Beim Erhitzen im Capillarrohr zersetzt sich das Salz plötzlich bei 215°. Es löst sich sehr leicht in Wasser, Methyl- und Äthylalkohol, nicht in Äther, nur sehr wenig in Benzol und Essigester.

Oxim, $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N}_3$.

3 g der zuletzt beschriebenen Base werden in 16 ccm doppelt normaler Natronlauge gelöst und mit 0.75 g in wenig heißem Wasser gelöstem Hydroxylaminchlorhydrat versetzt. Nach dreitägigem Stehen der alkalischen Lösung wird verdünnte Salzsäure im Überschuß hinzugefügt und der in gelblichweißen Flocken ausfallende Körper abgesaugt. Zur Trennung des Oxims von etwa noch vorhandenem Keton wird der Niederschlag nach dem Absaugen abermals vorsichtig in normaler Natronlauge gelöst und dann mit normaler Salzsäure bis zur eben beginnenden Trübung versetzt, worauf man noch 0.2—0.3 ccm derselben Säure hinzufügt. Zu der von dem entstandenen Niederschlag abfiltrierten, klaren Lösung wird wiederum Salzsäure im Überschuß hinzugegeben. Der Niederschlag wird scharf abgesaugt, ausgewaschen und getrocknet.

0.1258 g Sbst.: 0.3034 g CO_2 , 0.0522 g H_2O . — 0.1579 g Sbst.: 18.9 ccm N (23°, 766 mm). — 0.1528 g Sbst.: 0.3653 g CO_2 , 0.0623 g H_2O .

$\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N}_3$. Ber. C 65.04, H 4.44, N 14.27.

Gef. • 65.78, 65.20, » 4.64, 4.56, » 13.68.

Das Oxim wird leicht von Alkalien, dagegen kaum von den organischen Lösungsmitteln aufgenommen.

Im Schmelzröhrchen erhitzt, zersetzt es sich zwischen 221° und 222°.

Wie bereits im allgemeinen Teil angedeutet wurde, halten wir die von Müller und v. Pechmann, sowie von Scholl erhaltene Verbindung $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N}_3$ mit der unsrigen für identisch.

Scholl gibt zwar den Schmp. zu 207—211°, v. Pechmann zu 219° an, doch scheinen uns diese Differenzen bei den eigentümlichen Zersetzungserscheinungen der fraglichen Substanz belanglos.