

zu ersehen. Das trimolekulare Acetonperoxyd vom Schmp. 97° fiel nach Zugabe von Wasser aus der Reaktionslösung aus. Die jodometrisch ermittelten Peroxydgehalte der anderen Peroxyde sind willkürlich auf dimolekulares Peroxyd umgerechnet. Die Abwesenheit von Peressigsäure wurde mit Diphenylsulfid bewiesen¹⁷⁾. Die isolierten Flüssigkeiten zersetzten sich bei der Destillation; dabei entstehen höhersiedende Verbindungen, deren Struktur noch unbekannt ist. Nähere Angaben sind der Diplomarbeit H. FERNEKES, Univ. Mainz 1958, zu entnehmen.

¹⁷⁾ L. HORNER und L. JÜRGENS, *Angew. Chem.* **70**, 266 [1958].

LEOPOLD HORNER, LOTHAR HOCKENBERGER¹⁾
und WOLFGANG KIRMSE

Azin-bis-oxyde und Nitrimine aus Diazoalkan-Derivaten

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Mainz

(Eingegangen am 3. August 1960)

Herrn Professor Dr. Richard Kuhn zum 60. Geburtstag gewidmet. L. Horner

Phenyldiazomethan, *o*-Diazomethyl-benzoesäure-methylester und α -Furyldiazomethan spalten in Berührung mit NO Stickstoff ab und werden in Azin-bis-oxyde übergeführt. Diese nehmen weiteres NO auf, wobei nebeneinander Nitrimine, Carbonylverbindungen und N₂O entstehen. Diphenyldiazomethan, 9-Diazo-fluoren, *o*-Diazomethyl-benzoesäure-methylester, α -Furyldiazomethan und Phenyldiazomethan wurden in die entsprechenden Nitrimine umgewandelt. Aus Dimethyldiazomethan und Methyl-phenyl-diazomethan entstehen die entsprechenden Azine.

In einer früheren Publikation²⁾ haben wir das chemische Verhalten des durch Photolyse von Diphenyldiazomethan nach Stickstoffablösung verbleibenden Fragmentes beschrieben. Wir haben zeigen können, daß in Abhängigkeit von der Natur des organisch gebundenen Wasserstoffs mit dem Lösungsmittel R-H-Reaktionen ablaufen bzw. Azin gebildet wird. Mit Alkoholen bzw. Aminen entstehen Äther bzw. die höher alkylierten Amine. Elementarer Sauerstoff wird nur im Licht aufgenommen, und es bildet sich in guter Ausbeute Benzophenon. Es wurde darauf hingewiesen^{2,3)}, daß NO zur Charakterisierung des nach Stickstoffabspaltung verbleibenden Fragmentes ungeeignet ist, da NO bereits im Dunkeln mit Diphenyldiazomethan reagiert.

¹⁾ Auszug aus der geplanten Dissertat., Univ. Mainz 1961.

²⁾ W. KIRMSE, L. HORNER und H. HOFFMANN, *Liebigs Ann. Chem.* **614**, 21 [1958].

³⁾ W. KIRMSE, *Naturwissenschaften* **46**, 379 [1959].

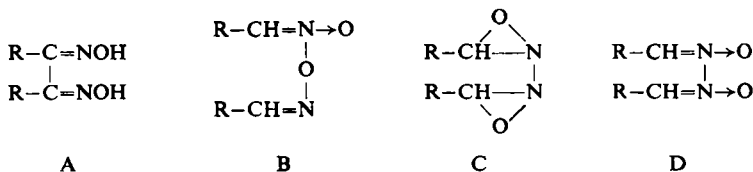
In der vorliegenden Veröffentlichung wurde das Verhalten folgender Verbindungen gegen NO untersucht:

Phenyldiazomethan	Diazocyclopentadien
<i>o</i> -Diazomethyl-benzoesäure-methylester	Diazoessigester
α -Furyldiazomethan	Azibenzil
Diphenyldiazomethan	Diazoacetophenon
9-Diazo-fluoren	einige Chinondiazide sowie
Methyl-phenyl-diazomethan	Dimethyldiazomethan

BILDUNG VON AZIN-BIS-OXYDEN UND NITRIMINEN

Schüttelt man Phenyldiazomethan in einem Gemisch aus Cyclohexan und Benzol unter NO, so wird rasch Stickstoff abgespalten und die entsprechende Menge NO aufgenommen. Gleichzeitig scheidet sich eine farblose, kristalline Substanz ab, die isoliert werden kann, sich aber bei weiterem Schütteln unter NO wieder auflöst. Analyse und Mol.-Gewichtsbestimmungen sprechen dafür, daß zwei Molekülfragmente unter Aufnahme von zwei Molekeln NO zusammengetreten sind.

Zur Auswahl standen 4 Kombinationen:



Die Konstitution A ($\text{R}=\text{C}_6\text{H}_5$) kann ausgeschlossen werden, da die gefundene Verbindung mit keinem der drei isomeren Benzildioxime übereinstimmt und diese Oxime unter analogen Reaktionsbedingungen kein NO aufnehmen. Die Konstitution B ($\text{R}=\text{C}_6\text{H}_5$) wurde von W. M. LAUER und W. S. DYER⁴⁾ für eine Verbindung vorgeschlagen, die sie durch Oxydation von Benzophenonoxim mit Kaliumhexacyanoferrat(III) in alkalischem Medium erhalten hatten. Diese Formulierung steht jedoch im Widerspruch zum Ergebnis der Reduktion mit Triphenylphosphin, die das oben genannte Produkt in Benzaldazin überführt.

Die Isonitronform C sollte in essigsaurer Lösung aus KJ Jod frei machen⁵⁾. Die gefundene Substanz setzt jedoch weder Jod frei noch zeigt sie im IR-Spektrum die für Isonitron typische Absorptionsbande.

Die noch übrig bleibende Struktur D ist mit beobachteten Reaktionen gut vereinbar:

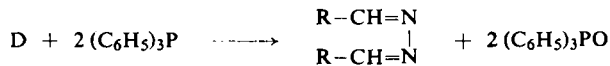
a) Bei der katalytischen Hydrierung in Gegenwart von Raney-Nickel bzw. Palladium werden 3–3.5 Moll. Wasserstoff aufgenommen, wobei Benzylamin, Benzaldehyd und Ammoniak gebildet werden.



⁴⁾ W. M. LAUER und W. S. DYER, J. Amer. chem. Soc. **64**, 1453 [1942].

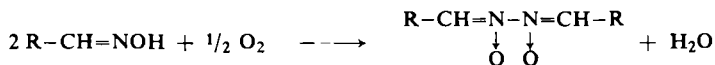
⁵⁾ H. KRIMM, Chem. Ber. **91**, 1057 [1958]; W. D. EMMONS, J. Amer. chem. Soc. **78**, 6208 [1956]; L. HORNER und E. JÜRGENS, Chem. Ber. **90**, 2184 [1956].

b) Mit Triphenylphosphin erhält man Benzaldazin und Triphenylphosphinoxid⁶⁾.



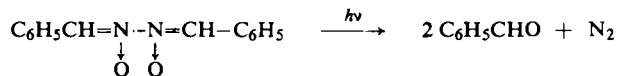
c) Mit alkoholischem Ammoniumsulfid erhält man in guter Ausbeute Benzaldoxim. Dieser Befund steht mit der symmetrischen Formel D in guter Übereinstimmung.

d) Letzte Zweifel an der Azin-bis-oxyl-Struktur der gefundenen Produkte werden durch deren Synthese aus Oximen mit nitrosen Gasen oder mit Kaliumhexacyanoferrat(III) in alkalischem Medium beseitigt:



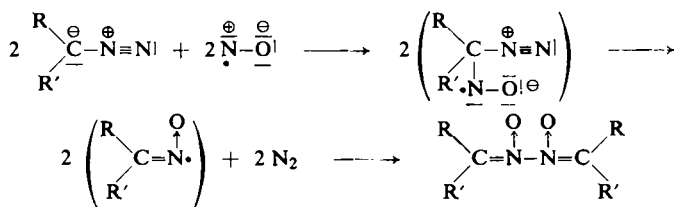
Bereits E. BECKMANN⁷⁾ hat aus Oximen Azin-bis-oxyl dargestellt, ohne daß ihm damals eine verbindliche Strukturzuordnung möglich war.

Mit der Konstitution D stimmt auch das Ergebnis der Photolyse überein. So zerfällt Benzaldazin-bis-oxyl beim Belichten in Stickstoff und Benzaldehyd.



Azin-bis-oxyl entstehen durch Schütteln unter NO aus folgenden Verbindungen: Phenyl Diazomethan, *o*-Diazomethyl-benzoesäure-methylester und α -Furyldiazomethan.

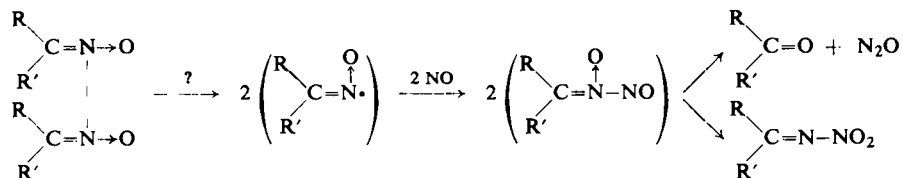
Für die Spaltung der Diazoalkan-Abkömmlinge durch NO schlagen wir nachstehende Reaktionsfolge vor:



SPALTUNG DER AZIN-BIS-OXYDE DURCH NO

Azin-bis-oxyl, gleichgültig ob aus Diazomethan-Derivaten und NO oder aus Oximen stammend, nehmen weiteres NO auf. Es entstehen hierbei in wechselnden Mengen Nitrimine, Carbonylverbindungen und N₂O.

Wir stellen hierfür folgenden Reaktionsverlauf zur Diskussion:



⁶⁾ L. HORNER und W. JURGELEIT, Liebigs Ann. Chem. 591, 138 [1955].

⁷⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. 22, 1590 [1889]; E. BECKMANN diskutierte damals eine peroxydische Struktur; G. PONZIO und G. BUSTI, Gazz. chim. ital. 36, II 343 [1906]; C. 1906 II, 1494.

Demnach öffnet NO die N—N-Bindung in den Azin-bis-oxyden (Gleichgewicht?), wobei das nicht faßbare Zwischenprodukt einerseits in die Carbonylverbindung und N₂O zerfällt und andererseits sich in das Nitrin umlagert. Alle drei Komponenten konnten gefaßt und identifiziert werden: N₂O IR-spektroskopisch und das Nitrin durch Abbau und Synthese.

Einige typische Abbaureaktionen seien am Beispiel des Benzophenon-nitrimins erläutert:

a) Durch saure Hydrolyse erhält man Benzophenon und N₂O. Gegen alkoholische Natronlauge ist die Verbindung beständig.

b) Bei der katalytischen Hydrierung entsteht Benzhydylamin, nach Aufnahme von 1 Mol. Wasserstoff Benzophenon-imid.

c) Aus α -Furyldiazomethan und NO entsteht ein Nitrin, das von J. W. SUGGITT⁸⁾ aus Furfurol und Nitramin dargestellt werden konnte. Dieses Nitrin liefert mit Phenylhydrazin in lebhafter Reaktion Furfuralhydrazin und N₂O.

d) Schließlich entspricht auch das IR-Spektrum der Erwartung³⁾.

Außer Benzophenon-nitrin wurden die dem 9-Diazo-fluoren, *o*-Diazomethyl-benzoesäure-methylester, Furyldiazomethan und Phenylidiazomethan entsprechenden Nitrime dargestellt. Aus Diazocyclopentadien wurde keine definierte Verbindung erhalten.

Bei den oben genannten Beispielen wurde immer neben den Nitrinen die entsprechende Carbonylverbindung gefunden und im Gasraum stets N₂O nachgewiesen. Aus Diazocarbonylverbindungen konnten zwar keine Nitrime isoliert werden, jedoch waren im IR-Spektrum schwache Nitrinbanden zu erkennen.

Methyl-phenyl-diazomethan und Dimethyldiazomethan zeigen ein abweichendes Verhalten. Unter Abgabe von 1 Mol. Stickstoff auf 2 Moll. Diazo-Verbindung entstehen quantitativ die entsprechenden Azine.



Ob NO bei dieser Umsetzung eine Rolle spielt, muß noch untersucht werden.

Die Frage, ob Azin-bis-oxyde in Radikale zerfallen, muß noch genauer geprüft werden. Diphenyl-pikrylhydrazyl wird in der Wärme entfärbt und Tetraäthyl-*p*-phenyldiamin in das Wurstersche Salz übergeführt.

Nachtrag b. d. Korr.: Die Messung der paramagnetischen Elektronenresonanz im Bereiche $g = 2$ gab bei Benzaldazin-bis-oxyd, 4,4'-Dichlor-benzaldazin-bis-oxyd und Anisaldazin-bis-oxyd keinen Hinweis auf Zerfall in Radikale. Die Festsubstanzen wurden bei Raumtemperatur und bei kontinuierlichem Erhitzen bis 250° sowie in Toluol (bei Raumtemperatur und bei 95–100°) gemessen.

Herrn Prof. Dr. R. HONERJÄGER und Herrn Dr. CONRAD, Physikalisches Institut der Freien Universität Berlin, sowie Herrn Prof. Dr. R. KUHN und Herrn Dr. K. HAUSSER vom Max-Planck-Institut für medizinische Forschung, Heidelberg, danken wir für die Durchführung der Messungen.

Die vorliegende Untersuchung wurde von der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT, dem FONDS DER CHEMIE und der FARBWERKE HOECHST AG gefördert. Die BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK, Ludwigshafen, und die FARBENFABRIKEN BAYER, Leverkusen, haben uns Chemikalien zur Verfügung gestellt. Ihnen allen gebührt unser Dank.

⁸⁾ J. W. SUGGITT, G. S. MYERS und G. F. WRIGHT, *J. org. Chemistry* **12**, 373 [1947].

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Umsetzung von Diazoverbindungen mit Stickoxyd

Die Diazoverbindungen wurden mit NO in einer Schüttelente umgesetzt, die mit zwei Gasbüretten verbunden war. Mit Hilfe zweier durch einen Motor bewegter Niveauflaschen wurde das Stickoxyd kontinuierlich durch die Schüttelente bewegt. Hierdurch wurde die Atmosphäre über der Reaktionslösung stetig erneuert.

Phenyldiazomethan: Eine Lösung von 4.5 g (40 mMol) Phenyldiazomethan in 150 ccm Cyclohexan/Benzol (1:1) wurde unter NO geschüttelt. Es schied sich zunächst ein Niederschlag von Benzaldazin-bis-oxyd ab, der sich nach einiger Zeit wieder vollständig löste. In dieser Reaktionsphase war keine Änderung des Gasvolumens festzustellen. Nach weiterem 18–20stdg. Schütteln hatte das Gasvolumen um etwa 40% d. Th. abgenommen und blieb dann konstant. Das Lösungsmittel wurde abgezogen und der Rückstand in wenig Methanol aufgenommen und gekühlt. Dabei fielen 1.5 g farblose Kristalle vom Schmp. 126° aus. Ausb. an *Benzalnitrimin* 25% d. Th.

$C_7H_6N_2O_2$ (150.1) Ber. C 56.00 H 4.03 N 18.56 Gef. C 55.64 H 3.45 N 17.91

Im Filtrat befanden sich 60% *Benzaldehyd*, der mit 2.4-Dinitro-phenylhydrazin nachgewiesen wurde.

Das sich abscheidende, farblose Zwischenprodukt wurde isoliert und ist mit *Benzaldazin-bis-oxyd* identisch. Schmp. 106–107°.

$C_{14}H_{12}N_2O_2$ (240.2) Ber. C 69.99 H 5.03 N 11.66 Gef. C 69.83 H 4.97 N 11.28

α -Furyldiazomethan: Eine Lösung von 4 g (40 mMol) α -Furyldiazomethan in 120 ccm Cyclohexan/Benzol (1:1) wurde unter NO geschüttelt. Zuerst fiel das *α -Furfuraldazin-bis-oxyd* in farblosen Kristallen aus, die sich bei weiterem Schütteln wieder lösten. Die Volumenabnahme im Gasraum betrug nach 30 Stdn. etwa 25% der berechneten Gasmenge. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. bei 25–30° Badtemperatur abgezogen, der Rückstand in 5–8 ccm Methanol aufgenommen. Beim Abkühlen schied sich ein kristalliner Niederschlag aus, der sich aus Methanol, Äthanol oder Benzol umkristallisieren läßt. Schmp. 115–116°. Ausb. 1.3 g (25% d. Th.) *α -Furfuralnitrimin*.

$C_5H_4N_2O_3$ (140.1) Ber. C 42.86 H 2.88 N 20.00 Gef. C 42.83 H 3.08 N 19.98

o-Diazomethyl-benzoesäure-methylester: Eine Lösung von 3.5 g (20 mMol) *o*-Diazomethyl-benzoesäure-methylester in 160 ccm Benzol/Cyclohexan (1:1) wurde unter NO geschüttelt, wobei sich bald ein Niederschlag von blaßgelben Kristallen ausschied. Während dieser Zeit war keine Änderung des Gasvolumens zu beobachten, nur eine leichte Gasentwicklung war in der Reaktionslösung sichtbar.

Bei weiterem Schütteln unter NO ging der Niederschlag unter Aufnahme von NO wieder völlig in Lösung, und die orangefarbene Färbung hellte sich allmählich nach Hellgelb auf. Nach 18 Stdn. entsprach die NO-Aufnahme ungefähr 70% des berechneten Volumens.

Das Lösungsmittel wurde i. Vak. bei 25° Badtemperatur abgezogen, der flüssige Rückstand in 10 ccm Methanol aufgenommen und 24 Stdn. auf –20° abgekühlt. Die ausgefallenen Kristalle wurden aus Methanol umkristallisiert. Schmp. 131°. Die Ausb. an *o*-Carbomethoxy-benzalnitrimin betrug 2.1 g (50% d. Th.).

$C_9H_8N_2O_4$ (208.2) Ber. C 51.92 H 3.87 N 13.46 Gef. C 51.69 H 3.80 N 9.36⁹⁾

⁹⁾ Es ist nicht ausgeschlossen, daß sich Nitrimine in Gegenwart von Kupferoxyd bereits zersetzen.

Aus der methanol. Mutterlauge des Nitrimins konnte in 35-proz. Ausbeute ein 2,4-Dinitrophenylhydrazon vom Schmp. 215° isoliert werden. In einem 2. Ansatz wurde der primär ausgefallene farblose Niederschlag isoliert. Schmp. 98°. Die Substanz kann aus Chloroform umkristallisiert werden.

$C_{18}H_{16}N_2O_6$ (356.3) Ber. C 60.67 H 4.53 N 7.86

Gef. C 60.56 H 4.63 N 8.56 Mol.-Gew. (ebullioskop. in Chlf.) 390

Diphenyldiazomethan: 4 g (20 mMol) Diphenyldiazomethan wurden in 160 ccm Cyclohexan/Benzol (1:1) gelöst und unter NO geschüttelt. Nach etwa 1–2 Stdn. war die vorher dunkelrote Lösung braungelb und im Laufe weiterer 2 Stdn. grüngelb geworden. Nach ungefähr 4 Stdn. wurde kein NO mehr aufgenommen. Die Gasaufnahme betrug dann ungefähr 40% des berechneten Volumens.

Das Lösungsmittel wurde bei 25–30° Badtemperatur i. Vak. abgezogen, der Rückstand mit 10 ccm Methanol aufgenommen und 24 Stdn. auf –20° gekühlt. Es hatte sich dann das *Nitrimin des Benzophenons* in blaßgelben Kristallen abgeschieden. Ausb. 1.6 g (35% d. Th.). Das Nitrimin kann aus Methanol, besser aber aus 90-proz. Essigsäure, umkristallisiert werden. Die farblosen Kristalle schmelzen dann bei 67–69°.

$C_{13}H_{10}N_2O_2$ (226.3) Ber. C 69.01 H 4.46 N 12.38

Gef. C 69.03 H 4.53 N 12.12 Mol.-Gew. (kryoskop. in Benzol) 222

In der Mutterlauge des Nitrimins konnten noch 54% d. Th. *Benzophenon* als 2,4-Dinitrophenylhydrazon abgeschieden werden.

9-Diazo-fluoren: 4 g (20 mMol) 9-Diazo-fluoren wurden in 140 ccm trockenem Benzol gelöst und 15 Stdn. unter NO geschüttelt. Es wurden hierbei 40–45% des berechneten Volumens an NO aufgenommen. Die zunächst rote Lösung färbte sich bald braunrot und hatte sich am Schluß stark aufgehellt. Das Lösungsmittel wurde bei 30° Badtemperatur i. Vak. abgesaugt und der Rückstand in wenig Methanol aufgenommen, wobei sich sofort gelbe Kristalle abschieden. Die Verbindung läßt sich aus Methanol, Äthanol oder 80-proz. Essigsäure umkristallisieren. Ausb. 1.5 g (34% d. Th.). Das gelbe *Nitrimin* schmilzt bei 141°.

$C_{13}H_8N_2O_2$ (224.2) Ber. C 69.64 H 3.60 N 12.50 Gef. C 69.87 H 3.60 N 11.95

Im Filtrat des Nitrimins wurden noch 50% d. Th. *Fluorenon* als 2,4-Dinitrophenylhydrazon ausgefällt.

Methyl-phenyl-diazomethan: Eine Lösung von 5 g (40 mMol) Methyl-phenyl-diazomethan in 120 ccm Benzol/Cyclohexan (1:1) wurde 12 Stdn. unter NO geschüttelt. Die zunächst hellrote Farbe der Lösung war dann in Hellgelb übergegangen. Das vorgegebene Gasvolumen hatte sich in dieser Zeit um fast 20 mMol vermehrt. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels blieben gelbe Kristalle zurück, die nach Schmp. und Misch-Schmp. mit *Acetophenonazin* identisch waren. Ausb. quantitativ.

Auch Dimethyldiazomethan wird unter NO quantitativ in das entsprechende Azin umgewandelt.

Darstellung von Azin-bis-oxyden durch Oxydation von Oximen

4,4'-Dichlor-benzaldazin-bis-oxyd: In eine äther. Lösung von 15.6 g (100 mMol) *p*-Chlorbenzaldoxim wurden nitrose Gase eingeleitet, erzeugt durch Einwirkung von Salpetersäure auf Arsentrioxyd. Nach kurzer Zeit fielen lange, farblose Nadeln vom Schmp. 130° aus. Ausb. 6 g (40% d. Th.). Die Verbindung ist in Chloroform löslich und kann daraus durch Zugabe von Benzol umgelöst werden. An der Luft färbt sie sich gelb.

$C_{14}H_{10}Cl_2N_2O_2$ (309.2) Ber. C 54.39 H 3.26 N 9.06 Gef. C 54.22 H 3.23 N 8.40

2,2'-Dinitro-benzaldazin-bis-oxyd: In die gekühlte ätherische Lösung von 16.6 g (100 mMol) *o*-Nitro-benzaldoxim wurden nitrose Gase eingeleitet. Nach Sättigung der Lösung fielen farblose Nadeln vom Schmp. 121° aus. Ausb. 5.7 g (35% d. Th.). Auch diese Substanz kann aus Chloroform umkristallisiert werden.

$C_{14}H_{10}N_4O_6$ (330.3) Ber. C 50.91 H 3.05 N 16.97 Gef. C 50.72 H 3.33 N 16.57

In entsprechender Weise wurden die schon beschriebenen⁷⁾ Oxydationsprodukte von Benzaldoxim, Anisaldoxim und Furfuraldoxim dargestellt. Die Ausbeute betrug durchschnittlich 35–40% d. Th.

Chemische Umsetzungen mit Aldazin-bis-oxiden

Katalyt. Hydrierung mit Raney-Nickel: 1.2 g (5 mMol) *Benzaldazin-bis-oxyd* wurden mit ungefähr der gleichen Menge an Raney-Nickel in Methanol hydriert. Nach Aufnahme von ungefähr 3 Moll. *Wasserstoff* wurde aufgearbeitet. Zur Bestimmung des gebildeten Ammoniaks wurde die Schüttelente evakuiert und das abgesaugte Gas durch eine Vorlage von $n/_{10}$ HCl geleitet. Die Vorlage enthielt 70% des erwarteten *Ammoniaks*. Die vom Katalysator abgetrennte Hydrierlösung wurde mit Salzsäure angesäuert und das Lösungsmittel abdestilliert. Im Rückstand befanden sich 37% d. Th. *Benzylamin-hydrochlorid*, im Destillat 55% d. Th. *Benzaldehyd*. Benzaldehyd wurde als 2,4-Dinitro-phenylhydrazon nachgewiesen. Die Hydrierung mit Pd-Katalysator führte zum gleichen Resultat.

Reduktion mit Triphenylphosphin: 0.5 g (2 mMol) *Benzaldazin-bis-oxyd* wurden in Alkohol mit 1 g (4 mMol) *Triphenylphosphin* 30 Min. erhitzt. Die vorher farblose Reaktionslösung färbte sich nach kurzer Zeit gelb. Nach beendeter Reaktion wurde das Lösungsmittel i. Vak. abgezogen und der Rückstand in wenig trockenem Benzol aufgenommen. Mit Petroläther fiel ein Niederschlag, der als *Triphenylphosphinoxid* identifiziert werden konnte. Ausb. 58% d. Th.

Das Filtrat wurde eingedampft, das zurückbleibende gelbe Öl in Benzol aufgenommen und an neutralem Al_2O_3 adsorbiert. Aus einer gelben Zone konnten 52% d. Th. *Benzaldazin* isoliert werden.

Ein anderes Eluat enthielt *Benzaldehyd*, der wahrscheinlich aus dem zwischendurch gebildeten Benzaldazin-monoxyd durch Zersetzung hervorgegangen war¹⁰⁾. Das Azin-bis-oxyd wird von Triphenylphosphin auch in der Kälte reduziert.

Reduktion mit Ammoniumsulfid: 5 g (20 mMol) *Benzaldazin-bis-oxyd* wurden so lange mit 50 ccm alkohol. Ammoniumsulfidlösung gekocht, bis alles in Lösung gegangen war. Dann wurde mit Wasser verdünnt, abgekühlt und ausgeäthert. Der Ätherrückstand wurde i. Vak. destilliert. Bei 117°/14 Torr gingen 3.9 g (78% d. Th.) *Benzaldoxim* vom Schmp. und Misch-Schmp. 35° über.

Photolyse von Benzaldazin-bis-oxyd: 2.4 g (10 mMol) *Benzaldazin-bis-oxyd* wurden in Benzol suspendiert und mit einer Tauchlampe S 81 der Quarzlampengesellschaft Hanau beleuchtet. Es wurden 85% d. Th. *Stickstoff* entwickelt. In der Lösung befanden sich 80% *Benzaldehyd*, der als 2,4-Dinitro-phenylhydrazon identifiziert wurde.

Reaktionen der Nitrimine

Umsetzung des Benzophenon-nitrimins mit Phenylhydrazin: In den einen Schenkel eines Zweischenkelrohrs wurden 0.226 g (1 mMol) Benzophenon-nitrimin gebracht, in den anderen 0.11 g (2 mMol) frisch dest. Phenylhydrazin. Das Rohr wurde mit einer kalibrierten Gas-

¹⁰⁾ Vgl. L. HORNER, W. KIRMSE und H. FERNEKES, Chem. Ber. 94, 279 [1961], vorstehend.

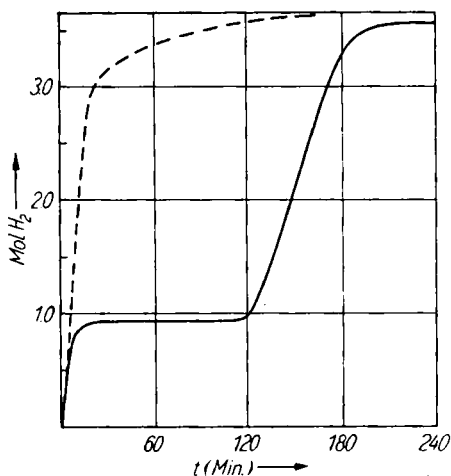
bürette mit Sperrflüssigkeit verbunden. Beim Zusammengeben der beiden Komponenten bei Raumtemperatur (25°) entwickelten sich im Laufe von 10–20 Min. 78% des theoretisch berechneten Volumens N_2O . Zur Reaktionslösung gab man das gleiche Volumen Äthanol und ließ sodann alkohol. Pikrinsäurelösung zutropfen. Es bildete sich ein schwer löslicher Niederschlag vom Schmp. 137°. Der Misch-Schmp. mit dem Pikrat des *Benzophenon-phenylhydrazons* war ohne Depression.

Katalyt. Hydrierung des Benzophenon-nitrimins: 0.9 g (4 mMol) des Nitrimins wurden mit Raney-Nickel in 75 ccm Methanol hydriert. Bei Verwendung von wenig Katalysator kam die Reaktion nach Aufnahme von 1 Mol. Wasserstoff vorübergehend zum Stillstand (s. Abbild.). Wurde hier unterbrochen, vom Katalysator abfiltriert, abgedampft, in Äther aufgenommen, über K_2CO_3 getrocknet und Chlorwasserstoff eingeleitet, so fiel das Hydrochlorid des *Benzophenon-imids* aus (0.63 g = 73%). Es ließ sich aus Chloroform/Äther umkristallisieren und sublimiert, ohne zu schmelzen.



Aus dem Salz wurde durch kalte NaOH die Base abgeschieden und mit Benzoylchlorid in Pyridin in ihr Benzoylderivat übergeführt. Schmp. und Misch-Schmp. mit einer authent. Probe 117°.

Katalyt. Hydrierung von
Benzophenon-nitrimin in Gegenwart von
wenig (—) und viel (---)
Raney-Nickel



Mit viel Raney-Nickel trat kein Haltepunkt auf, es wurden 3.7–3.8 Moll. Wasserstoff aufgenommen. Wie oben wurde das Hydrochlorid einer Base abgeschieden und in das Benzoylderivat übergeführt: Benzoyl-benzhydrylamin, Schmp. 172° (Mischprobe). Als weitere Hydrierungsprodukte wurden NH_3 und Hydroxylamin qualitativ nachgewiesen.

Umsetzung mit Alkali und Säure: Gegen alkoholische Lauge ist Benzophenon-nitrimin beständig. Mit kochender, alkoholischer Salzsäure tritt Hydrolyse ein. In ein Zweischenkelrohr, verbunden mit einer Gasbürette, wurden 0.226 g (1 mMol) Nitrimin und 5 ccm alkoholische Salzsäure eingebracht. Es wurden 95% d. Th. N_2O entwickelt. Das Reaktionsgemisch enthielt 93% d. Th. *Benzophenon*, welches als 2.4-Dinitro-phenylhydrazon identifiziert wurde.