Das p-ana-Dibromchinolinjodmethylat entsteht schon beim Zusammenbringen beider Bestandteile in der Kälte, vollständig bei einstündigem Erhitzen im geschlossenen Rohr auf 120°. Es kristallisiert aus heißem Wasser in feinen gelben Nadelchen, die bei 250° schmelzen.

Löst man p-ana-Dibromchinolin in einer Mischung von rauchender Salpetersäure und konzentrierter Schwefelsäure und gießt die Lösung nach einigem Stehen in kaltes Wasser, so scheidet sich bei genügender Verdünnung die gebildete Nitroverbindung fast vollständig aus. Aus Alkohol kristallisiert sie in langen, schwach gelblich gefärbten Nadeln, die einen Schmelzpunkt von 196° besitzen. Ihrer Darstellung nach kann sie wohl nichts anderes als o-Nitro-p-ana-dibromchinolin sein.

Den von Claus aus dem bei 135° schmelzenden angeblichen p-ana-Dibromchinolin erhaltenen Verbindungen ¹⁾ kann also die ihnen zugeschriebene Konstitution nicht zukommen, das gleiche gilt natürlich auch von allen Chinolinderivaten, deren Konstitution auf die vorher beschriebenen Verbindungen gegründet ist.

Freiburg i.Br., Chem. Univ.-Labor. (Abt. d. phil. Fak.).

Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg.

59. Über die Einwirkung von Amylnitrit auf Oxime;

von

Hartwig Franzen und F. Zimmermann.

(Vorläufige Mitteilung.)

Gelegentlich einer anderen Arbeit wurden wir veranlaßt, die Einwirkung von Amylnitrit auf Oxime zu studieren.

Bringt man Benzaldoxim in ätherischer oder benzolischer Lösung unter Kühlung mit Amylnitrit zusammen, so ent-

¹⁾ Dies. Journ. [2] 53, 27 u. 29.

steht unter Gasentwicklung Azobenzonylhydroperoxyd neben Benzaldehyd und Benzoesäure. Die Reaktion verläuft in der Weise, daß 2 Mol. Benzaldoxim und 2 Mol. Amylnitrit 1 Mol. Azobenzonylhydroperoxyd, 2 Mol. Amylalkohol und 2 Mol. Stickoxyd liefern.

Läßt man dagegen auf Benzaldoxim in benzolischer Lösung Amylnitrit in der Wärme einwirken, so entsteht Dibenzenylazoxim. Man kann annehmen, daß zunächst wieder Azobenzonylhydroperoxyd entsteht, und dieses unter Abspaltung von Wasser und unter Umlagerung in das Dibenzenylazoxim übergeht.

Azobenzonylhydroperoxyd und Dibenzenylazoxim wurden schon von verschiedenen Forschern auf anderem Wege erhalten.

Auf andere Oxime wirken Amylnitrit und Äthylnitrit in analoger Weise ein.

Azobenzonylhydroperoxyd.

10 g Benzaldoxim wurden in ätherischer Lösung mit 15 g Amylnitrit versetzt und die Reaktionsmasse unter Kühlung mit Wasser sich selbst überlassen. Unter lebhafter Gasentwicklung schieden sich allmählich die feinen hellgelben Nadeln des Azobenzonylhydroperoxyds aus. Schmelzp. 105°.

0,3647 g Substanz gaben 38,4 ccm N bei 25,5° und 756 mm.

0,1040 g Substanz gaben 0,2670 g CO₂ und 0,0482 g H₂O.

Berechnet für C₁₄H₁₂O₂N₂:

Gefunden:

C	70,00	70,02 %
H	5,00	5,12 „
N	11,66	11,63 „

Dibenzenylazoxim.

10 g Benzaldoxim wurden in benzolischer Lösung mit 10 g Amylnitrit versetzt und auf dem Wasserbade 4 Stunden lang am Rückflußkühler gekocht. Beim Erkalten schied sich das Dibenzenylazoxim ab. Schmelzp. 108°.

0,1876 g Substanz gaben 20,3 ccm N bei 17° und 759,5 mm.

	Berechnet für $C_{14}H_{10}ON_2$:	Gefunden:
N	12,61	12,56 %.

m-Nitro-Azobenzeylhyperoxyd,

10 g m-Nitrobenzaldoxim werden in kaltem Benzol gelöst und mit 17 g Amylnitrit versetzt. Schon nach wenigen Minuten scheidet sich das Hyperoxyd als gelblichweißer Körper ab, der nach dem Waschen mit Benzol bei 124° schmilzt. Unlöslich in Alkohol, Äther, Ligroin und Benzol.

0,2339 g Substanz gaben 35,2 ccm N bei 23° und 758 mm.

0,1500 g Substanz gaben 23,0 ccm N bei 24° und 751,5 mm.

	Berechnet für $C_{14}H_{10}O_4N_6$:	Gefunden:	
		I.	II.
N	16,97	16,92	16,99 %.

m-Nitro-Dibenzeylazoxim,

Eine Mischung von 10 g m-Nitro-Benzaldoxim, 17 g Amylnitrit und 50 ccm Benzol werden 2 Stunden lang am Rückflußkühler gekocht; die ausgeschiedene Kristallmasse wird abgesaugt, mit Benzol gewaschen und an der Luft getrocknet. Durch Umkristallisieren aus Xylol erhält man den Körper in schönen gelblichweißen Nadeln, die bei 184° schmelzen. Das m-Nitro-Dibenzeylazoxim ist unlöslich in Wasser, Alkohol, Äther und Ligroin, leicht löslich in heißem Xylol.

0,2142 g Substanz gaben 33,9 ccm N bei 25° und 758 mm.

	Berechnet für $C_{14}H_8O_6N_4$:	Gefunden:
N	17,95	17,61 %.

m-Chlor-Dibenzeylazoxim,

10 g m-Chlorbenzaldoxim werden in Benzol gelöst, mit 15 g Amylnitrit versetzt und am Rückflußkühler längere Zeit

auf dem Wasserbade zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten scheidet sich der Körper als weißer Niederschlag ab, der mit Benzol gewaschen und an der Luft getrocknet wird. Schmelzp. 115°.

0,1884 g Substanz gaben 16,5 ccm N bei 25° und 761 mm.

0,1124 g Substanz gaben 0,1106 g AgCl.

	Berechnet für $C_{14}H_8ON_2Cl_2$:	Gefunden:
N	9,62	9,78 %
Cl	24,40	24,33 „

p-Methoxyazobenzonylhyperoxyd,

10 g Anisaldoxim werden mit 10 g Amylnitrit und 30 ccm Äther versetzt und unter Kühlung mit Wasser stehen gelassen. Nach einiger Zeit scheidet sich ein reichlicher Niederschlag ab, der abfiltriert, mit Äther nachgewaschen und im Vakuum-exsikkator getrocknet wird. Braune, silberglänzende Blättchen vom Schmelzp. 119,5°.

0,2048 g Substanz gaben 16,15 ccm N bei 16° und 770,5 mm.

	Berechnet für $C_{16}H_{16}O_4N_2$:	Gefunden:
N	9,33	9,32 %

Benzaldoxim und Äthylnitrit.

10 g Benzaldoxim wurden in ätherischer Lösung mit 17 g Äthylnitrit versetzt und unter Kühlung mit Wasser 8 Stunden lang sich selbst überlassen. Es schied sich das Azobenzonylhyperoxyd vom Schmelzp. 105° aus.

p-Methoxybenzaldoxim und Äthylnitrit.

Bei diesem Versuch wurde in gleicher Weise verfahren wie oben und hier das bei 119,5° schmelzende p-Methoxyazobenzonylhyperoxyd erhalten.

Die Untersuchungen werden fortgesetzt.

Während diese Abhandlung schon der Redaktion vorlag, erschien eine Arbeit von Minunni und R. Cima¹⁾, welche das gleiche Thema behandelt.

¹⁾ Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] 14, II, 518—528.