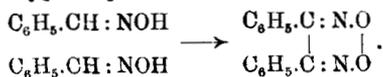


## Einwirkung von Stickstofftetroxyd auf Benzaldoxim;

von

Giacomo Ponzio.

In seiner Arbeit über die „Einwirkung von Stickstofftetroxyd auf aromatische Ketoxime und Glyoxime“<sup>1)</sup> sagt Herr R. Scholl: „Ich stellte die Versuche in der Erwartung an, die Untersalpetersäure werde aus den Aldoximen Nitrosäuren erzeugen. In dieser Vermutung wurde ich allerdings getäuscht. Es hat sich nämlich gezeigt, daß Stickstofftetroxyd weder nitrierend noch nitrosierend, sondern Wasserstoff entziehend, also einfach oxydierend wirkt.“ Und sich beziehend auf die Versuche Beckmanns<sup>2)</sup> über die Oxydation der Benzaldoxim mit der sogenannten salpetrigen Säure (welche aus Salpetersäure vom spez. Gew. 1,4 und Arsentrioxyd entwickelt wird), fügt Herr Scholl hinzu: „Benzaldoxim geht bei Einwirkung von Stickstofftetroxyd in ätherischer Lösung in Diphenylglyoximhyperoxyd“ über:



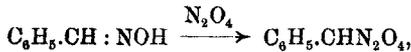
Nach meinen Versuchen, welche ich in dieser vorläufigen Mitteilung veröffentliche, ist das Benzildioximhyperoxyd nur ein Sekundärprodukt der Reaktion; das Hauptprodukt ist dagegen das Phenyl-dinitromethan,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{.CHN}_2\text{O}_4$ .

Tatsächlich habe ich gefunden, daß sich durch Einwirkung von 1 Mol. Stickstofftetroxyd auf 1 Mol. Benzaldoxim nur 10% Benzildioximhyperoxyd gegen 50% Phenyl-dinitromethan bilden, während bei Einwirkung von 2 Mol. Stickstofftetroxyd kein Hyperoxyd entsteht und die Ausbeute an Phenyl-dinitromethan 75% des angewandten Benzaldoxims erreicht.

Dieselbe Reaktion, welche sich zwischen Benzaldoxim und Stickstofftetroxyd abspielt:

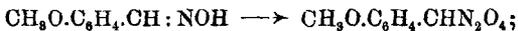
<sup>1)</sup> Ber. 23, 3496 (1890).

<sup>2)</sup> Das. 22, 1591 (1889).



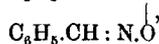
findet auch mit anderen Aldoximen statt, und ist die einfachste Darstellungsmethode der sogenannten primären Dinitrokohlenwasserstoffe.

Ich habe schon jetzt festgestellt, daß man z. B. aus Anisaldoxim auf dieselbe Weise Anisylidinitromethan (bisher unbekannt) erhält:



nähere Angaben darüber werden in der „Gazzetta Chimica Italiana“ publiziert.

I. 12,1 g Benzaldoxim (1 Mol.) werden in absolutem Äther gelöst und mit 9,2 g (1 Mol.) Stickstofftetroxyd behandelt. Man bemerkt zuletzt eine grüne Färbung; gleichzeitig entwickelt sich ein farbloses Gas, und nach und nach scheiden sich weiße Kristalle aus. Die Reaktion wird am Anfang durch Eiskühlung gemäßig, darnach verläuft sie bei gewöhnlicher Temperatur. Nach einer Stunde werden die abgeschiedenen Kristalle auf einem Filter gesammelt und mittels Äther gewaschen; man erhält so 2 g von Benzaldoximhyperoxyd,



welches, nach Auflösung in Chloroform und Fällung mit Alkohol, bei 105° unter Zersetzung schmilzt.

	Berechnet für $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2$ :	Gefunden:
N	11,67	11,71 %.

Die gelbliche ätherische Lösung wird mit wenig Wasser gewaschen und mit 5prozent. Natriumhydroxydlösung geschüttelt, dann noch einmal mit Wasser gewaschen. Nach Abdunsten des Lösungsmittels erhält man eine teigige Masse, welche mit Wasserdampf destilliert 1,5 g Benzaldehyd liefert, der als Hydrazon (Schmelzp. 156°) erkannt wird, und als Rückstand 2 g Benzildioximhyperoxyd zurückläßt, welches aus Alkohol umkristallisiert weiße Nadeln bildet, die bei 115° schmelzen.

	Berechnet für $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2$ :	Gefunden:
N	11,77	11,83 %.

Die gelblich-rote alkalische Flüssigkeit wird noch mit etwas Äther gewaschen und durch einen Luftstrom vom Äther

befreit, dann mit Eiswasser abgekühlt und mit 10 Prozent Schwefelsäure angesäuert. Es scheiden sich sofort 6 g festen Phenyl-dinitromethans ab, welches, aus Ligroin umkristallisiert, weiße Nadeln bildet, die bei 79° schmelzen.

	Berechnet für $C_7H_6N_2O_4$ :	Gefunden:
N	15,38	15,35 %.

II. 12,1 g Benzaldoxim (1 Mol.) werden mit 18,6 g (2 Mol.) Stickstofftetroxyd behandelt. Die Reaktion verläuft wie im vorstehenden Falle, aber ohne Abscheidung von Benzaldoximhyperoxyd. Nach einer Stunde wird die ätherische Lösung mit wenig Wasser gewaschen, und dann mit 5 Prozent Natriumhydroxydlösung geschüttelt. Nach Verdunsten des Äthers erhält man 3,5 g Benzaldehyd (und kein Benzildioximhyperoxyd); aus der gelblich-roten alkalischen Flüssigkeit (vom Äther befreit) erhält man durch Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure in der Kälte 9 g fast reinen Phenyl-dinitromethans, welches aus Ligroin umkristallisiert, bei 79° schmilzt.

Das Phenyl-dinitromethan aus Benzaldoxim dargestellt ist identisch mit dem, das ich schon vor einigen Jahren<sup>1)</sup>, aus Isonitrosomethylbenzylketon,  $CH_3.CO.C(NO.H).C_6H_5$ , erhalten habe, mit einer Ausbeute von 30—35%. Meine neue Darstellungsmethode ist viel bequemer und viel einfacher und ihre Ausbeute beträgt 75%.

Turin, Universitätslaboratorium.

<sup>1)</sup> Gazzetta chimica, 31, II, 133 (1901).