

WANDA BRYDÓWNA

O oksymach 4,4'-dwunitrodwubenzoiłu.

Über die Oxime des 4,4'-Dinitrobenzils.

(Zusammenfassung s. S. 402).

Badając warunki powstawania oksymów 4,4'-dwunitrodwubenzoiłu stwierdziłam, że przez działanie równocząsteczkowych ilości chlorowodoru hydroksyloaminy na 4,4'-dwunitrodwubenzoił powstaje mieszanina jednooksymów α i β ze znaczną przewagą oksymu β , który tworzy się tu w 75% wydajności. Środowisko alkaliczne, sprzyjające na ogół powstawaniu oksymów *anti* nie może, jak się przekonałam, mieć zastosowania w przypadku 4,4'-dwunitrodwubenzoiłu, gdyż ten dwuketon jest nadzwyczaj wrażliwy na działanie alkaliów; powodują one jego natychmiastowy rozkład na kwas *p*-nitrobenzoesowy i drugi bardzo trudno rozpuszczalny produkt o charakterze kwaśnym i nieznaney dotąd budowie. Tę trudność można jednak ominąć i otrzymać także α -jednooksym w wysokiej wydajności, jeśli reakcję przeprowadza się z chlorowodorkiem hydroksyloaminy w obecności octanu sodowego. Co się tyczy powstawania dwuoksymów 4,4'-dwunitrodwubenzoiłu, to działanie nadmiaru chlorowodoru hydroksyloaminy, zarówno na dwuketon, jak i na czysty β -jednooksym, prowadzi do mieszaniny α i β -dwuoksymów, przy czym stosunek powstających izomerów jest jak 3 : 1 na korzyść β . W przypadku działania wolnej hydroksyloaminy na α -jednooksym powstaje w przeważającej ilości α -dwuoksym. Obecności dwuoksymu *amfi* nie stwierdziłam w produktach bezpośredniego oksymowania 4,4'-dwunitrodwubenzoiłu; albo wcale się tu nie tworzy, albo wskutek wielkiej nietrwałości, która cechuje na ogół oksymy *amfi*, izomeryzuje się podczas przeróbki.

Obydwa jednooksymy 4,4'-dwunitrodwubenzoiłu różnią się znacznie od siebie własnościami fizycznymi: barwą, postacią krystaliczną, rozpuszczalnością i temperaturą topnienia. Na ogół oksymy wyżej topniejące mają konfigurację *anti*, niżej zaś topniejące konfigurację *syn*. Do określenia konfiguracji otrzymanych jednooksymów zastosowałam metody zwykle używane. W pierwszym rzędzie wykorzystałam własność tworzenia soli z niektórymi metalami ciężkimi, charakterystyczną dla oksymów o konfiguracji *anti*. Z wyodrębnionych przeze mnie jednooksymów izomer trudniej rozpuszczalny i wyżej topniejący daje z Ni, Co, Fe i Cu typowe sole barwne. Z nich najtrudniej rozpuszczalna i najwięcej charakterystyczna jest sól miedziowa, której skład procentowy odpowiada budowie, przypisywanej przez Pfeiffera¹⁾ solom tego typu. Takie zachowanie dowodzi konfiguracji *anti* wyżej topniejącego jednooksymu. Łatwiej rozpuszczalny

i zarazem niżej topniejący jednooksym 4,4'-dwunitrodwubenzoilu nie daje soli z metalami, co jest zgodne z normalnym zachowaniem się oksymów *syn*.

Potwierdzenie konfiguracji obydwóch jednooksymów uzyskałam na drodze przegrupowania Beckmanna. Wyżej topniejący jednooksym, poddany temu przegrupowaniu, w warunkach zwykłych daje 4,4'-dwunitrodwubenzamid; ten zidentyfikowałam na podstawie przeprowadzenia go działaniem obliczonej ilości ługu sodowego w opisany w literaturze *p*-nitrobenzamid²⁾). Obok 4,4'-dwunitrodwubenzamidu powstaje w tej reakcji nityl kwasu *p*-nitrobenzoesowego i kwas *p*-nitrobenzoesowy. Powstawanie powyższych produktów reakcji potwierdza konfigurację *anti* dla wyżej topniejącego jednooksymu.



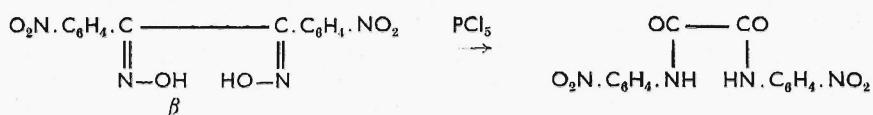
Przegrupowanie Beckmanna niżej topniejącego jednooksymu 4,4'-dwunitrodwubenzoilu przebiega trudniej i mniej przejrzysto. Wynikiem tej reakcji jest produkt, wykazujący dużą skłonność do hydrolizy na *p*-nitroanilinę i kwas *p*-nitrobenzoesowy. Hydroliza ta postępuje w miarę powtarzanych krystalizacji, tak że otrzymanie substancji czystej bez domieszki produktów jej rozpadu nie powiodło mi się. Związek ten, poddany działaniu chlorowodoru hydroksyloaminy, daje nowy oksym o składzie dwuoksymu dwunitrodwubenzoilu. Powyższe własności przemawiają za tym, że produktem przegrupowania Beckmanna niżej topniejącego jednooksymu jest *p*-nitroanilid kwasu *p*-nitrobenzoiłomrówkowego, co wskazuje na β -konfigurację omawianego jednooksymu.



Oksymy o konfiguracji *anti* są zazwyczaj mniej trwałe i przechodzą pod wpływem wyższej temperatury w oksymy *syn*. W przypadku jednooksymów 4,4'-dwunitrodwubenzoilu zachodzi zjawisko odwrotne, a mianowicie niżej topniejący jednooksym ogrzewany wolno, już kilka stopni powyżej temperatury topnienia, krzepnie, przechodząc w wyżej topniejący *anti*-jednooksym. To przemawia za większą trwałością oksymu *anti*. Tego samego dowodzi zachowanie się obydwóch oksymów wobec alkaliów. *Syn*-jednooksym jest na działanie alkaliów tak wrażliwy, że już pod wpływem 0,5% ługu sodowego rozpada się momentalnie i ilościowo na nityl i kwas *p*-nitrobenzoesowy. *Anti*-jednooksym rozpuszcza się natomiast w rozcieńczonych alkaliach bez zmiany. Hydroliza pochodnych acetylowych oksymów pozwala zazwyczaj na regenerowanie w formie niezmienionej oksymu *syn*, podczas gdy hydroliza analogicznej pochodnej oksymu *anti* prowadzi do rozpadu na

odpowiedni nityl i kwas. W przypadku jednooksymów 4,4'-dwunitrodwubenzoilu ze względu na dużą wrażliwość *syn*-jednooksymu wobec ługu, hydroliza obydwóch pochodnych acetylowych daje te same produkty rozpadu, tj. nityl i kwas *p*-nitrobenzoesowy.

Powstające przez działanie nadmiaru hydroksyloaminy na 4,4'-dwunitrodwubenzoil dwa dwuoksypy różnią się także pomiędzy sobą znacznie barwą, formą kryształów, rozpuszczalnością i temperaturą topnienia. I tu z góry należało przewidywać, że wyżej topniejący dwuoksym posiada konfigurację *anti*. To przypuszczenie potwierdza własność tworzenia z Co, Ni i Fe typowych dla α -dwuoksypów soli barwnych, z których ciemnoczerwona sól nikława jest szczególnie charakterystyczna. Niżej topniejący dwuoksym 4,4'-dwunitrodwubenzoilu nie powtarza powyższych reakcji. Zagadnienie jego konfiguracji rozstrzygnęłam zatem na drodze przegrupowania Beckmanna, które w warunkach zwykłych dało łatwy do zidentyfikowania 4,4'-dwunitrooksanilid³⁾.



To rozstrzyga o konfiguracji omawianego dwuoksypu na korzyść konfiguracji *syn*, gdyż zarówno *anti*, jak i *amfi*-dwuoksypy dają zazwyczaj w warunkach przegrupowania Beckmanna odpowiedni dwubenzenylo-azooksym⁴⁾.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA.

4,4'-Dwunitrodwubenzoil otrzymywałam według Chatta w a y'a i Cou l s o n a⁵⁾ przez nitrowanie 4,5-dwufenyloglioksalonu.

α -Jednooksym 4,4'-dwunitrodwubenzoilu. 10 g 4,4'-dwunitrodwubenzoilu, 2,3 g chlorowodoru hydroksyloaminy, 2,3 g bezwodnego octanu sodowego i 250 cm³ metanolu ogrzewa się aż do rozpuszczenia się osadu, tj. ok. 2—3 godz. Po wleciu roztworu do zimnej wody wytrąca się obfity biały osad, który po trzykrotnej krystalizacji z metanolu ważył 8,5 g (81% teor.); topnieje w 193—194° z rozkładem. α -Jednooksym jest bardzo trudno rozpuszczalny w benzenie, trudno rozpuszczalny w eterze, na gorąco rozpuszcza się dobrze w metanolu i etanolu, z których krystalizuje się w długich śnieżnobiałych, jedwabistych igłach (szybka krystalizacja) lub w jednoskośnych płytkach (krystalizacja więcej powolna).

Analiza: 21,40 mg subst. 41,79 mg CO₂ i 6,00 mg H₂O; 19,69 mg subst. 2,29 cm³ N (21°, 753 mm).
C₁₄H₉O₈N₃ obl. 53,32% C, 2,83% H, 13,34% N. Otrzym. 53,26% C, 3,14% H, 13,38% N.

Acetylo- α -jednooksym 4,4'-dwunitrodwubenzoilu. 1 g α -jednooksymu zadałam 8 g bezwodnika octowego; oksym rozpuszczał się dość szybko, a po 24 godz. wydzielił się grubo ziarnisty osad. Po wleciu mieszaniny p o r e a k c y j n e j do wody wydzielony osad ważył 1,1 g. Rozpuszczał się on trudniej

w rozpuszczalnikach organicznych od niżej opisanej acetylowej pochodnej β -jednooksymu. W metanolu i etanolu był bardzo mało rozpuszczalny. Krystalizował się z kwasu octowego i benzenu. Po dwóch krystalizacjach t. t. 139—140°.

Analiza: 16,94 mg subst. 1,77 cm³ N (21,5°, 750 mm). C₁₆H₁₁O₇N₃ obl. 11,77% N. Otrzym. 11,95% N. 0,4 g acetylo- α -jednooksymu zadałam 1% NaOH. Reakcja zachodziła bardzo powoli, dopiero po kilku godzinach po wyglądzie mikroskopowym kryształów można było sądzić, że hydroliza jest skończona. Odsączyłam 0,13 g nitrylu kwasu *p*-nitrobenzoesowego o t. t. 147—149°; z przesączu po zakwaszeniu wydzieliło się 0,17 g kwasu *p*-nitrobenzoesowego.

β -Jednooksym 4,4'-dwunitrodwubenzoilu. 10 g 4,4'-dwunitrodwubenzoilu, 2,3 g chlorowodoru hydroksyloaminy w 250 cm³ etanolu ogrzewa się aż do rozpuszczenia się dwuketonu, co wymaga ok. 3 godz. Roztwór wlewa się do wody i po odstaniu odsącza się osad, ważyący po wysuszeniu 10 g. Wygotowuje się go dwiema porcjami po 150 cm³ benzenu, przy czym rozpuszcza się większa część. Resztę, trudno rozpuszczalną w benzenie, krystalizuje się z metanolu. Z metanolu wypadają charakterystyczne jedwabiste igły α -jednooksymu. Po powtórnej krystalizacji waży on 1,6 g i topnieje w 190—192°. Kryształy otrzymane z benzenu po ponownej krystalizacji topnieją w 164—166° i stanowią czysty β -jednooksym. Jest on barwy żółtawej, krystalizuje się w grubych pryzmatach, rozpuszcza się łatwo w eterze, alkoholach, acetonie, trudniej w benzenie. Wydajność 7,9 g (75% wyd. teor.).

Analiza: 20,52 mg subst. 40,17 mg CO₂ i 5,68 mg H₂O; 15,88 mg subst. 1,83 cm³ N (19°, 756,5 mm). C₁₄H₉O₆N₃ obl. 53,32% C, 2,88% H, 13,34% N. Otrzym. 53,39% C, 3,10% H, 13,41% N.

Oznaczanie temperatury topnienia β -jednooksymu musi być dość szybkie, gdyż w razie wolnego ogrzewania jeszcze przed całkowitym stopieniem się, po upływie 1—2 minut, stop zaczyna krzepnąć na charakterystyczne płytki α -jednooksymu. Powyżej 160° po kilku minutach zawartość kapilary krzepnie całkowicie i topnieje powtórnie około 190°.

Acetylo- β -jednooksym 4,4'-dwunitrodwubenzoilu. 1 g β -jednooksymu zadaje się 8 g bezwodnika octowego i pozostawia na 24 godz. w temperaturze pokojowej. Osad zwolna rozpuszcza się, a po kilkunastu godzinach wydziela się w innej postaci. Mieszaninę poreakcyjną zadaje się wodą; wytrącony osad waży po wysuszeniu 1,1 g. Rozpuszcza się dobrze w benzenie, octanie etylu, chloroformie i metanolu. Krystalizuje się z rozcieńczonego metanolu, 96% etanolu lub kwasu octowego w formie bezbarwnych rombówch płytek. Po dwóch krystalizacjach t. t. 157—158°.

Analiza: 15,75 mg subst. 1,66 cm³ N (21°, 750 mm). C₁₆H₁₁O₇N₃ obl. 11,77% N. Otrzym. 12,07% N.

Acetylowa pochodna β -jednooksymu, zadana 0,5% NaOH, daje ciemny roztwór, z którego wydziela się obfity, lśniący osad nitrylu kwasu *p*-nitrobenzoesowego. Z roztworu po oddzieleniu nitrylu i zakwaszeniu wydziela się kwas *p*-nitrobenzoesowy. 10% roztwór sody działą na acetylo- β -jednooksym tak samo.

Działanie NaOH na β -jednooksym 4,4'-dwunitrodwubenzoilu. 1 g β -jednooksymu zadaje się 20 cm³ 1% NaOH. Po dodaniu ługu powstaje natychmiast ciemnobrunatny roztwór, z którego wydzielają się od razu drobne błyszczące płatki. Te, odsączone i przekrystalizowane z etanolu, topnieją

w 149°. Wydajność 0,46 g. Jest to nityl kwasu *p*-nitrobenzoesowego, gdyż gotowany przez kilka minut z rozcieńczonym ługiem rozpuszcza się, a kwas solny strąca 0,5 g kwasu *p*-nitrobenzoesowego o t. t. 239°. Taki sam momentalny rozkład β -jednooksyemu wywołuje 0,5% NaOH. Ług sodowy słabszy niż 0,5% rozpuszcza oksym bez rozkładu, ale już po kilku minutach żółty, przezroczysty roztwór ciemnieje i pojawia się osad nitylu kwasu *p*-nitrobenzoesowego.

Sól miedziowa α -jednooksyemu 4,4'-dwunitrodwubenzoilu. 0,5 g α -jednooksyemu rozpuściłam w 30 cm³ metanolu; oddzielnie rozpuściłam 0,14 g CuCl₂·2H₂O w 10 cm³ metanolu i dodałam do tego roztworu 0,5 g octanu amonowego i 8 cm³ NH₃ 25%. Obydwa wrzące roztwory zlałam razem — nastąpiła momentalna zmiana barwy z niebieskiej na ciemnozieloną i po chwili wytrącił się obfity zielony osad, złożony z igiełek ułożonych promienisto. Po kilku minutach gotowania odsączyłam go na gorąco i na sączku przemyłam starannie wodą, potem metanolem i eterem. Wydajność 0,5 g. Sól miedziowa przedstawia zgniłozielony igiełkowaty osad, nierozpuszczalny w wodzie i zwykłych rozpuszczalnikach organicznych. Rozpuszcza się tylko w pirydynie, z której krystalizuje się bardzo wolno. Pod działaniem rozcieńczonych kwasów, a nawet wrzącej wody sól rozkłada się z wydzieleniem wolnego α -jednooksyemu.

Analiza: 49,72 mg subst. 5,67 mg CuO; 14,90 mg subst. 1,52 cm³ N (18°, 759 mm).

C₁₄H₈O₈N₈Cu_{1/2}. Obl. 9,19% Cu, 12,15% N. Otrzym. 9,11% Cu, 11,95% N.

W analogicznych warunkach α -jednooksyem daje z CoCl₂ sól pomarańczowo-brunatną, trudno rozpuszczalną w gorącym alkoholu, nierozpuszczalną w wodzie i żółto-brunatną sól z NiCl₂. Siarczan żelazawy rozpuszczony w wodzie, zadany alkoholowym roztworem oksyemu, daje ciemnozielony roztwór, z którego po chwili wytrąca się brunatny osad.

β -Jednooksyem 4,4'-dwunitrodwubenzoilu nie daje powyższych reakcji.

Przegrupowanie Beckmanna β -jednooksyemu 4,4'-dwunitrodwubenzoilu. 6 g β -jednooksyemu rozpuszcza się w 150 cm³ absolutnego eteru i po oziębieniu roztworu do 0° dodaje się porcjami 9 g PCl₅, po czym pozostawia się w temperaturze pokojowej przez 4 godziny. Po upływie tego czasu dodaje się wody z lodem, oddziela warstwę eterową i wytrąca się ją z sodą. Po odpędzeniu eteru pozostało 3,7 g osadu, silnie zabarwionego na kolor żółty. Osad ten rozpuszczał się dobrze w benzenie, metanolu i etanolu. Krystalizacja z rozcieńczonego metanolu dała żółte igiełki, skupione w grudki. Ponowna krystalizacja z etanolu dała produkt prawie biały o nieostrej temperaturze topnienia 142—147°. Z dalszych krystalizacji otrzymywałam kryształy, topniejące w coraz to szerszych granicach. Wszystkie ługi pokrystaliczne zawierały znaczne ilości *p*-nitroaniliny i kwasu *p*-nitrobenzoesowego.

1 g produktu ogrzany z 10 cm³ 5% NaOH dał od razu intensywnie żółty roztwór, z którego po oziębieniu wykrystalizowała się *p*-nitroanilina w ilości 0,38 g. Po oddzieleniu *p*-nitroaniliny kwas solny strącił z roztworu 0,47 g kwasu *p*-nitrobenzoesowego.

1 g produktu ogrzewałam z 0,5 g chlorowodorku hydroksyloaminy w 20 cm³ etanolu. Po 5 godzinach zaczął się wydzielać biały, krystaliczny osad, którego ilość po oziębieniu roztworu znacznie wzrosła. Osad ten odsączony i przekrystalizowany z etanolu, a potem z kwasu octowego miał t. t. 251—253°.

Analiza: 20,97 mg subst. 3,07 cm³ N (19°, 757 mm).

C₁₄H₁₀O₆N₃. Obl. 16,98% N. Otrzym. 17,05% N.

Przegrupowanie Beckmanna α-jednooksymu 4,4'-dwunitrodwubenzoiłu. 3 g *α*-jedenooksymu zadałam 400 cm³ absolutnego eteru i do tej zawiesiny, oziębionej do 0°, dodałam porcjami 4,5 g PCl₅ i pozostawiłam w 0° aż do momentu rozpuszczenia się oksymu (ok. 3 godz.). Po dodaniu wody z lodem i oddzieleniu warstwy eterowej wykłóciłam ją z sodą. Z roztworu sody kwas strącił 0,6 g kwasu *p*-nitrobenzoesowego. Pozostałość po odpędzeniu eteru krystalizowałam z etanolu, a potem z benzenu. Po trzykrotnej krystalizacji otrzymałam białe igły o t. t. 234—235° w ilości 1,4 g.

Analiza: 22,15 mg subst. 43,15 mg CO₂ i 5,92 mg H₂O; 17,85 mg subst. 2,1 cm³ N (21,5°, 757 mm).

C₁₄H₉O₆N₃. Obl. 53,32% C, 2,88% H, 13,34% N. Otrzym. 53,12% C, 2,99% H 13,58% N.

0,5 g powyższego produktu rozpuściłam w alkoholu i dodałam 0,06 g NaOH. Po odparowaniu rozpuszczalnika zadałam pozostałość małą ilością zimnej wody i odsączyłam. Osad przekrystalizowany z wody topniał w 201—202° i ogrzewany z ługiem rozpuszczał się, dając kwas *p*-nitrobenzoesowy. Był to zatem *p*-nitrobenzamid.

Analiza: 17,04 mg subst. 2,51 cm³ N (18,5°, 751 mm).

C₇H₆O₂N₂. Obl. 16,87% N. Otrzym. 17,04% N.

Po zagęszczeniu benzenowych ługów pokrystalicznych, pozostałych po oddzieleniu *p,p'*-dwunitrodwubenzamidu otrzymałam w ilości 0,5 g osad nitrylu kwasu *p*-nitrobenzoesowego, który po krystalizacji z etanolu topniał w 149°.

α-Dwuoksym 4,4'-dwunitrodwubenzoiłu. 4 g *α*-jedenooksymu, 2,5 g chlorowodorku hydroksyloaminy, 2,95 g octanu sodowego i 350 cm³ absolutnego etanolu ogrzewa się do wrzenia w ciągu 20 godz. Po upływie tego czasu wydziela się z roztworu 2,8 g białego osadu, który po odsączeniu przemywa się gruntownie alkoholem i wodą. Osad ten, nierozpuszczalny w metanolu, etanolu, benzenie i eterze, rozpuszcza się trudno w gorącym kwasie octowym, łatwiej w acetonie, bardzo łatwo w pirydynie. Po dwóch krystalizacjach z acetonu i kwasu octowego t. t. 268—270° (z rozkładem).

Analiza: 19,22 mg subst. 35,81 mg CO₂ i 5,49 mg H₂O; 12,03 mg subst. 1,81 cm³ N (23°, 749 mm).

C₁₄H₁₀O₈N₄. Obl. 50,89% C, 3,05% H, 16,98% N. Otrzym. 50,81% C, 3,19% H, 17,10% N.

β -Dwuoksym 4,4'-dwunitrodwubenzoilu. 4 g β -jednooksyemu, 3 g chlorowodoru hydroksyloaminy i 70 cm³ etanolu ogrzewałam do wrzenia w ciągu 11 godz. W tym czasie wydzielilo się 0,85 g nierozpuszczalnego α -dwuoksymu, który po odsączeniu dokładnie przemyłam gorącym etanolem. Z przesączu po wlaniu go do wody wytrącił się obfity krystaliczny osad w ilości 3 g. Osad ten rozpuszczał się trudno w benzenie, dobrze w metanolu i etanolu. Kilkakrotna krystalizacja z rozcieńczonego etanolu, a potem z mieszaniny benzenu i metanolu dała duże, lekko żółtawe tabliczki o t. t. 245—246°.

Analiza: 20,49 mg subst. 38,12 mg CO₂, 5,62 mg H₂O; 20,48 mg subst. 3,08 cm³ N (22,5°, 749 mm).
C₁₄H₁₀O₈N₄. Obl. 50,89% C, 3,05% H, 16,98% N. Otrzym. 50,73% C, 3,07% H, 17,12% N.

Sól nikława α -dwuoksymu 4,4'-dwunitrodwubenzoilu. 0,5 g α -dwuoksymu rozpuszcza się w 10 cm³ pirydyny i do wrzącego roztworu dodaje się roztwór 0,2 g NiCl₂·6H₂O w 5 cm³ metanolu. Po kilkuminutowym gotowaniu wytrąca się obfity ciemnoczerwony osad w formie pięknie wykształconych igieł, nierozpuszczalny w wodzie i metanolu, rozpuszczalny na gorąco w pirydynie. Sól tę odsącza się i przemywa starannie metanolem; po wysuszeniu ma ona barwę czerwobrunatną.

Analiza: 18,24 mg subst. 2,5 cm³ N (20°, 748 mm).; 0,1360 g subst. 0,0535 g Ni-dwumetyloglioksyemu.
C₁₄H₉O₈N₄Ni_{1/2}. Obl. 15,63% N, 8,19% Ni. Otrzym. 15,72% N, 7,99% Ni.

W analogicznych warunkach α -dwuoksym daje z CoCl₂ czerwono-brunatne wydłużone blaszki, a z FeSO₄ brunatny osad.

Przegrupowanie Beckmanna β -dwuoksymu 4,4'-dwunitrodwubenzoilu. 1 g β -dwuoksymu rozpuściłam w 40 cm³ absolutnego eteru i po oziębieniu do 0° dodałam 1,5 g PCl₅, po czym pozostawiłam w t. pokojowej przez 24 godz. W tym czasie na ścianach naczynia wydzielil się obfity osad. Po oddestylowaniu eteru i dodaniu lodu powstał ciemnożółty roztwór, zawierający znaczną ilość *p*-nitroaniliny. Nierozpuszczalny osad przemyłam dokładnie wodą, etanolem i wygotowałam dwukrotnie z kwasem octowym. Krystalizacja z aniliny dała lekko żółtawe igiełki 4,4'-dwunitrooksanilidu o t. t. 363—364°.

Analiza: 12,04 mg subst. 1,78 cm³ N (22°, 757 mm).
C₁₄H₁₀O₈N₄. Obl. 16,98% N. Otrzym. 17,04% N.

Zusammenfassung.

Es wurden zwei stereoisomere Monoxime und zwei Dioxime, nämlich α - und β -, des 4,4'-Dinitrobenzils hergestellt. Die Konfiguration der beiden höher schmelzenden Formen der Mono- und Dioxime wurde auf Grund ihrer Neigung zur Komplexsalzbildung als *anti*-Konfiguration festgelegt.

Die beiden niedriger schmelzenden Oxime verhalten sich gegen Schwermetallsalze vollkommen indifferent. Die Beckmannsche Umlagerung des höher schmelzenden Monoxims liefert 4,4'-Dinitrodibenzamid, neben 4-Nitro-benzonitril und *p*-Nitrobenzoesäure, was die α -Konfiguration des betreffenden Oxims beweist. Die Beckmannsche Umlagerung des niedriger schmelzenden Monoxims liefert eine Substanz, die auffallend leicht in *p*-Nitroanilin und *p*-Nitrobenzoesäure hydrolysierbar ist. Diese Substanz reagiert mit salzsaurem Hydroxylamin unter Bildung eines neuen Oxims. Diese Tatsachen sind auf die Entstehung des *p*-Nitro-benzoylameisensäure-*p*-Nitroanilids zurückzuführen, was auf die *syn*-Konfiguration des niedriger schmelzenden Monoxims deutet. Von beiden Monoximen ist die β -Form labil; beim Erhitzen auf 165° geht sie in die α -Form über. Das β -Monoxim ist gegen Alkalien äusserst unbeständig; es wurde durch eine 0,5% NaOH-Lösung in 4-Nitro-benzonitril und *p*-Nitrobenzoesäure gespalten. Dieselben Produkte wurden durch alkalische Hydrolyse der Acetylderivate der beiden Monoxime erhalten. Die Beckmannsche Umlagerung des niedriger schmelzenden Dioxims liefert das 4,4'-Dinitro-oxanilid, was für seine β -Konfiguration spricht.

P R Z Y P I S Y.

1) P. Pfeiffer, I. Richarz, Ber. 61, 103 (1928); P. Pfeiffer, H. Buchholz, J. prakt. Chem. [2] 124, 133 (1930); 2) H. Meyer, Monatsh. 22, 426 (1902); 3) H. Hübner, Ann. 209, 366 (1881); J. Th. Bornwater, Rec. trav. chim. 31, 117 (1912); 4) E. Günther, Ann. 252, 44 (1889); E. Beckmann, A. Köster, Ann. 274, 15 (1893); 5) F. D. Chattaway, E. A. Coulson, J. Chem. Soc. 1928, 1361.
