

und Troisdorf, Fragmente resp. Abdrücke von Liquidambar europaeum Bgt. gefunden hat<sup>1)</sup>).

Der Sieburgit gewinnt dadurch und weil er eines der wenigen fossilen Harze ist, in denen man aromatische Verbindungen nachgewiesen hat, ein erhöhtes Interesse; Zimmtsäure und Styrol sind in ihm zum ersten Male »fossil« aufgefunden; auch als Quelle zur Darstellung des letzteren dürfte er Beachtung verdienen.

Seine Untersuchung wird im hiesigen Institute fortgesetzt.

### 591. Eduard Nordmann: Ueber das Aethenylamidoxim und Abkömmlinge desselben.

[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. No. DLXX.]

[Vorgetragen in der Sitzung vom 10. November vom Verfasser.]

Vor einiger Zeit hat Hr. F. Tiemann<sup>1)</sup> eine eigenthümliche Reaction kennen gelehrt, welche bei der Wechselwirkung zwischen Hydroxylamin und Nitrilen eintritt. Von demselben Autor ist die chemische Natur der als Amidoxime bezeichneten Verbindungen von gleichartiger Zusammensetzung, welche bei dieser Reaction entstehen, in einer mit P. Krüger<sup>2)</sup> gemeinschaftlich veröffentlichten Abhandlung weiter erörtert und darauf hingewiesen worden, dass ein Amidoxim schon früher mittelst derselben, damals allerdings nicht als allgemein auf Nitrile anwendbar erkannten, Reaction dargestellt worden ist, nämlich das Amidoxim von denkbar einfachster Zusammensetzung, das von dem kohlenstoffärmsten Nitril, der Blausäure, sich ableitende Methenylamidoxim, welches W. Lossen und P. Schifferdecker<sup>3)</sup> unter dem Namen Isuretin bereits vor einer Reihe von Jahren beschrieben haben. Hr. Prof. Tiemann hat mich veranlasst, die Hydroxylaminreaction auf das Acetonitril auszudehnen, und theile ich im Folgenden die Resultate mit, welche ich bei den nach der bezeichneten Richtung unternommenen Versuchen erhalten habe.

#### Aethenylamidoxim, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>N<sub>2</sub>O.

Von dem Acetonitril ausgehend gelangt man mittelst der Hydroxylaminreaction zu dem Aethenylamidoxim, dem nächst höheren Ho-

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVII, 126.

<sup>2)</sup> Ibid. XVII, 1685.

<sup>3)</sup> Liebig's Annalen CLXVI, 295.

mologen des Isuretins. Beide Verbindungen sind durch chemische Agentien äusserst leicht zersetzlich. Die Darstellung des Aethenylamidoxims gelingt daher nur bei Beobachtung bestimmter Vorsichtsmaassregeln. Meine in mannichfaltigster Weise abgeänderten Versuche haben ergeben, dass der nachstehend beschriebene Weg zum Ziele führt.

69.5 Theile salzsauren Hydroxylamins werden in einem geräumigen Kolben mit soviel siedendem Wasser übergossen, dass eine bei gewöhnlicher Temperatur gesättigte Lösung des Salzes entsteht. Man trägt danach 41 Theile Acetonitril ein und versetzt mit absolutem Alkohol, bis die im Kolben vorhandene Flüssigkeit klar und homogen wird. Um das Hydroxylamin in Freiheit zu setzen, fügt man schliesslich unter Umschütteln und starker Abkühlung eine vorher durch Auflösen von 23 Theilen Natrium in absolutem Alkohol bereitete Auflösung von Natriumalkoholat vorsichtig in kleinen Portionen hinzu. Die über dem ausgeschiedenen Kochsalz stehende Flüssigkeit wird 60 — 80 Stunden bei einer Temperatur von 30 — 40° sich selbst überlassen, sodann vom Kochsalz abfiltrirt und im Vacuumapparat bei 20 — 40 mm Druck auf ein Viertel ihres ursprünglichen Volums eingedampft. Man versetzt darauf mit einer dem angewandten Hydroxylamin genau äquivalenten Menge wässriger Salzsäure und fährt mit dem Eindampfen im luftverdünnten Raume unter den angegebenen Bedingungen fort, bis Krystallisation erfolgt. Ueberschüssige Salzsäure ist zu vermeiden, da das Reactionproduct dadurch zerlegt wird. Selbst bei vorsichtigstem Manipuliren tritt immer eine theilweise Zersetzung ein, in Folge deren Essigäther und Salmiak sich bilden. Der Essigäther destillirt in die Vorlage, während der Salmiak sich dem entstandenen salzsauren Aethenylamidoxim beimischt. Um beide Verbindungen von einander zu trennen, zieht man den Verdampfungsrückstand mit möglichst wenig lauwarmem, absolutem Alkohol aus, filtrirt die Lösung vom Salmiak ab und fällt sie mit wasserfreiem Aether. Das durch wiederholtes Auflösen in absolutem Alkohol und Ausfällen mit Aether gereinigte salzsaure Aethenylamidoxim bildet weisse, glänzende, ziemlich hygroskopische Schuppen, welche im reinen Zustande sehr beständig sind und constant bei 140° schmelzen. — Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch			
			I.	II.	III.	IV.
C <sub>2</sub>	24	21.72	21.58	21.47	—	—
H <sub>7</sub>	7	6.33	6.81	6.59	—	—
N <sub>2</sub>	28	25.34	—	—	25.64	—
O	16	14.48	—	—	—	—
Cl	35.5	32.13	—	—	—	32.19
	110.5	100.00				

Das salzsaure Aethenylamidoxim ist leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich dagegen in Aether, Chloroform, Benzol und Ligroin.

Man erhält von dieser Verbindung auf dem beschriebenen Wege 20—25 pCt. der theoretischen Ausbeute.

Noch weit leichter zersetzlich als das beschriebene salzsaure Salz ist das freie Aethenylamidoxim. Dasselbe zerfällt schon bei dem Erwärmen mit Wasser in Hydroxylamin und Acetamid. Die Abscheidung der freien Base bietet daher gewisse Schwierigkeiten dar. Sie gelingt nach meinen Erfahrungen am besten auf folgende Weise:

Eine Auflösung des salzsauren Aethenylamidoxims in absolutem Alkohol wird allmählich und unter bestmöglicher Abkühlung mit der äquivalenten Menge stark mit Alkohol verdünnten Natriumalkoholats neutralisirt. Eine theilweise Zersetzung des in Freiheit gesetzten Aethenylamidoxims ist dabei nicht zu vermeiden. Diese Zersetzung giebt sich durch graue, blaue bis violette Färbung der Lösung, sowie den hervortretenden Geruch nach Acetamid und Ammoniak zu erkennen. Je weniger die Flüssigkeit sich färbt, desto bessere Ausbeuten werden erhalten. Um das Kochsalz und etwa gebildeten Salmiak abzuscheiden, versetzt man die Lösung mit einem Viertel ihres Volumens an Aether, filtrirt von dem entstandenen Niederschlage ab und verdunstet das Filtrat bei gewöhnlicher Temperatur im luftverdünnten Raume über concentrirter Schwefelsäure. In die aus Kochsalz und Salmiak bestehende, soeben erwähnte Fällung gehen häufig kleine Mengen einer Natriumverbindung des Aethenylamidoxims über, welche bewirken, dass der getrocknete Niederschlag beim Erhitzen explodirt. Es ist mir nicht gelungen, den explosiven Körper zu isoliren. Bei dem in der angegebenen Weise ausgeführten Verdampfen der alkoholätherischen Lösung hinterbleibt das Aethenylamidoxim im krystallisirten Zustande, jedoch meist gemengt mit etwas Acetamid, dessen Anwesenheit an dem Auftreten des charakteristischen Geruchs nach Mäusen unschwer zu erkennen ist. Beide Verbindungen werden durch Waschen des krystallinischen Rückstandes mit Aether und Chloroform, welche das Aethenylamidoxim ungelöst zurücklassen, von einander getrennt. Wenn man nicht genau die angeführten Vorsichtsmaassregeln beobachtet, so erhält man bei dem Verdunsten des Alkoholäthers entweder gar keinen, oder einen sehr hygroskopischen Rückstand, aus welchem die Base sich nicht mehr in einfacher Weise abscheiden lässt.

Das reine Aethenylamidoxim krystallisirt aus Alkoholäther in wasserhellen, langen, häufig kreuzweis übereinander gelagerten Spiessen, welche sich in trockner Luft beliebig lange unverändert aufbewahren lassen, völlig geruchlos sind und bei 135° constant schmelzen. Höher erhitzt, erleidet die Substanz tiefgreifende Zersetzung. Sie löst sich sehr leicht in Wasser und Alkohol, ist aber in Benzol und Ligroin

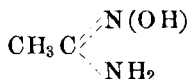
ebensowenig wie in Chloroform und Aether löslich. Eisenchlorid färbt ihre wässrige Lösung tiefroth.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch			
			I.	II.	III.	IV.
C <sub>2</sub>	24	32.43	32.29	32.60	—	—
H <sub>6</sub>	6	8.12	8.35	8.10	—	—
N <sub>2</sub>	28	37.82	—	—	37.97	38.03
O	16	21.63	—	—	—	—
	74	100.00				

Das zur Zeit am eingehendsten erforschte Amidoxim ist das Benzylamidoxim,  $C_6H_5 \cdot C \begin{matrix} \nearrow N(OH) \\ \searrow NH_2 \end{matrix}$ . Das Aethenylamidoxim und das

Benzylamidoxim unterscheiden sich von einander besonders dadurch, dass bei Temperatursteigerungen, sowie unter der Einwirkung überschüssiger Säuren und Alkalien das erstere weit leichter als das letztere zerlegt wird. Unter geeigneten Bedingungen setzen sich jedoch beide Verbindungen in durchaus analoger Weise um, so dass ein Zweifel an der völlig gleichartigen chemischen Constitution beider nicht aufkommen kann. Auf Grund der bislang ausgeführten Untersuchungen der Amidoxime ist für das Aethenylamidoxim nur die Formel:



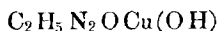
zulässig.

Mit der durch diese Formel gekennzeichneten Gruppierung der Atome im Molekül des Aethenylamidoxims stehen in der That alle bisher beobachteten Umsetzungen desselben im Einklang.

Das Aethenylamidoxim besitzt zugleich saure und basische Eigenschaften und giebt daher sowohl mit Säuren als Basen salzartige Verbindungen. Besonders leicht ist das schon beschriebene salzsaure Salz krystallisirt zu erhalten. Die schwefelsauren Salze sind ebenfalls beständige, aber sehr hygroskopische Verbindungen. Dieselben blieben selbst bei vorsichtigstem Eindampfen ihrer Lösungen immer als Syrupe zurück, welche nach monatelangem Stehen kaum Anfänge einer Krystallisation zeigten. Das Vorhandensein von unverändertem Aethenylamidoxim in diesen Syrupen ist jedoch unschwer durch die weiter unten beschriebene Kupferreaction nachzuweisen.

Die Alkalisalze des Aethenylamidoxims sind wenig charakteristische und äusserst leicht zersetzliche Verbindungen. Versetzt man eine wässrige Lösung von Aethenylamidoxim oder dem salzsauren Salz

desselben mit Kupfersulfat und Ammoniak, so fällt ein blaugrünes, basisches Kupfersalz aus, dessen Zusammensetzung der Formel:

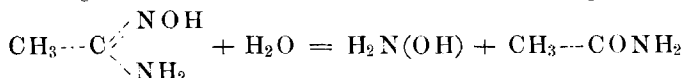


entspricht.

	Berechnet	Gefunden
Cu	41.17	41.49 pCt.

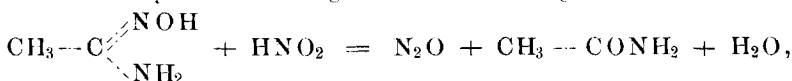
Dasselbe Salz scheidet sich ab, wenn man zu einer Lösung von Aethenylamidoxim Fehling'sche Lösung fügt.

Noch leichter als durch Wasser wird das Aethenylamidoxim von überschüssigen Säuren oder Alkalien nach der Gleichung:



in Hydroxylamin und Acetamid zersetzt, welches letzteres bei andauernder Einwirkung der genannten Agentien in Essigsäure und Ammoniak zerfällt. Da das Hydroxylamin Fehling'sche Lösung schon in der Kälte reducirt, ist das Eintreten und der Verlauf des obigen Processes durch die angeführte Kupferreaction leicht zu verfolgen. Bei beginnender Zersetzung entsteht ein missfarbiger Niederschlag, welcher einer rein rothen Fällung Platz macht, sobald die Spaltung zu Ende gekommen ist.

Salzsaures Aethenylamidoxim wird ebenso wie chlorwasserstoffsaures Benzenylamidoxim von salpétrigsaurem Natrium unter stürmischer Stickoxydulentwicklung nach der Gleichung:



in Acetamid umgewandelt. Neben dem Geruch nach Acetamid tritt dabei ein davon deutlich verschiedener, eigenartiger Geruch auf, welcher allem Anschein nach von einer äusserst flüchtigen Substanz, vielleicht

dem Diäthenylazoxim,  $\text{CH}_3\text{---C} \begin{array}{l} \diagup \text{N---O} \\ \diagdown \text{N} \end{array} \text{C---CH}_3$ , herrührt. Ob that-

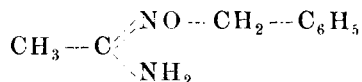
sächlich neben der durch die angeführte Gleichung gekennzeichneten Reaction noch ein zweiter, zu einem Azzoxim führender Process verläuft, wie dies bei der Einwirkung von Natriumnitrit auf salzsaures Benzenylamidoxim der Fall ist, habe ich nicht nachweisen können, da es mir bislang nicht gelungen ist, den erwähnten, eigenthümlich riechenden, flüchtigen Körper zu condensiren.

Versuche, um durch Einwirkung von Carbanil auf Aethenylamidoxim zu einem im Harnstoffrest phenylirten Aethenyluramidoxim zu gelangen, haben bislang nicht zu dem gewünschten Resultate geführt. Das dabei wahrscheinlich zunächst entstehende Additionsproduct ist jedenfalls sehr unbeständig und zerfällt leicht unter Bildung von Diphenylharnstoff. Phenylsenföl reagirt bei gewöhnlicher Temperatur nicht mit

Aethenylamidoxim. Steigert man aber die Temperatur auf 30—40°, so findet eine explosionsartige Einwirkung statt, wobei Schwefel abgeschieden wird, Ammoniak, schweflige Säure, sowie Schwefelwasserstoff sich entwickeln und Diphenylthioharnstoff sich bildet. Die Schwefelabscheidung tritt ausserdem stets, selbst in äusserst verdünnten alkoholischen Lösungen, bei der Einwirkung von Phenylsenfölen auf Aethenylamidoxim und dessen Salze ein.

Der Methyl- und Aethyläther des Aethenylamidoxims sind in Wasser lösliche, leicht zersetzliche, hygroskopische, schwer zu isolierende Verbindungen. Ich habe daher von der Reindarstellung derselben Abstand genommen und versucht, durch Austausch von Wasserstoff im Hydroxylaminreste des Aethenylamidoxims gegen Benzyl zu einer leichter zu handhabenden Verbindung zu gelangen.

Aethenylamidoximbenzyläther,



Aus dem chlorwasserstoffsäuren Aethenylamidoxim lässt sich das allerdings nur in absolut alkoholischen Lösungen beständige Natriumsalz des Aethenylamidoxims,  $\text{CH}_3 \text{---} \text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{NO Na} \\ \searrow \text{NH}_2 \end{array}$  darstellen, indem man

zu der Auflösung von 1 Molekül salzsaurem Aethenylamidoxim in absolutem Alkohol allmählich und unter starker Abkühlung 2 Moleküle Natriumalkoholat fügt. Selbst unter diesen Bedingungen ist eine theilweise Zersetzung des Aethenylamidoxims und in Folge davon die Bildung geringer Mengen von Acetamid u. s. f. nicht zu vermeiden. Wenn man die Lösung des gebildeten Aethenylamidoximnatriums von dem ausgeschiedenen Kochsalz abfiltrirt, das Filtrat mit einer dem angewandten Aethenylamidoxim äquivalenten Menge Benzylchlorid versetzt und das Gemisch 16—20 Stunden am Rückflusskühler auf dem Wasserbade erhitzt, so vollzieht sich der Austausch von Natrium gegen Benzyl im Aethenylamidoximnatrium in glattester Weise. Man filtrirt vom ausgeschiedenen Kochsalz, verdampft den grössten Theil des Alkohols, fügt Salzsäure bis zur schwach sauren Reaction hinzu und bringt die Lösung auf dem Wasserbade zur Trockne. Die zurückbleibende Salzmasse wird mit absolutem Alkohol behandelt und die alkoholische Lösung mit Aether gefällt, wobei die chlorwasserstoffsäuren Salze von unangegriffenem Aethenylamidoxim und dem gebildeten Aethenylamidoximbenzyläther sich ausscheiden. Um beide Verbindungen von einander zu trennen, löst man sie in wenig Wasser und versetzt mit Natronlauge, wobei der Aethenylamidoximbenzyläther sich als gelbes Oel abscheidet, während das unveränderte Aethenylamidoxim von der

überschüssigen Alkalilauge aufgenommen wird. Durch wiederholtes Auflösen in Salzsäure und Fällen mit Alkalilauge wird der Aethenylamidoximbenzyläther im reinen Zustande gewonnen. Man erhält so ca. 20 pCt. der theoretischen Ausbeute von dieser Verbindung.

Der Aethenylamidoximbenzyläther ist ein hellgelbes, schwach, aber eigenthümlich riechendes Oel, welches sich auch im Vacuumapparat nicht unzersetzt übersieden lässt und sich bei Atmosphärendruck um 200° zersetzt. Als Producte dieser Zersetzung konnte ich Benzaldehyd und Ammoniak constatiren.

Der Aethenylamidoximbenzyläther ist fast unlöslich in Wasser und leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch		
			I.	II.	III.
C <sub>9</sub>	108	65.85	65.47	—	—
H <sub>12</sub>	12	7.32	7.41	—	—
N <sub>2</sub>	28	17.07	—	16.63	16.68
O	16	9.76	—	—	—
	164	100.00			

Der Aethenylamidoximbenzyläther ist zumal bei der Einwirkung von Säuren viel beständiger als das Aethenylamidoxim und besitzt nicht mehr saure, sondern nur basische Eigenschaften — ein Beweis, dass bei der Bildung desselben der Wasserstoff im Hydroxylaminrest des Aethenylamidoxims durch Benzyl ersetzt worden ist. Das aus alkoholischer Lösung durch Aether gefällte salzsaure Salz des beschriebenen

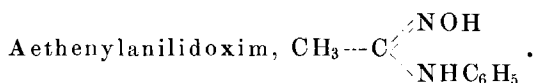
Benzyläthers,  $\text{CH}_3\text{---C} \begin{array}{l} \diagup \text{N---O C}_7\text{H}_7 \\ \diagdown \text{N H}_2 \end{array}$ , HCl, krystallisirt in weissen,

seideglänzenden Schuppen, welche bei 163° schmelzen und von Wasser und Alkohol leicht, von Benzol und Chloroform aber ebensowenig wie von Aether aufgenommen werden.

Bestimmung des Chlors im salzsauren Salz:

Ber. für C <sub>9</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O, HCl	Gefunden
Cl 17.70	17.90 pCt.

Die mit Platinchlorid versetzte alkoholische Lösung des beschriebenen salzsauren Salzes hinterlässt bei vorsichtigem Eindampfen braunrothe, prismatische Krystalle eines Platindoppelsalzes.



Die leichte Zersetzlichkeit des Aethenylamidoxims hat mich veranlasst, zu versuchen, ob durch Austausch des Ammoniakrestes dieser Verbindung gegen einen Anilinrest ein beständigerer Körper zu er-

halten ist. Die einschlägigen Experimente haben ergeben, dass der Ammoniakrest  $\text{NH}_2$  des Aethenylamidoxims bereits bei gelindem Erhitzen mit Anilin durch den Anilinrest  $\text{NHC}_6\text{H}_5$  ersetzt wird und dass dabei eine Verbindung entsteht, welche in der That durch Säuren und Basen nur schwierig zu zerlegen ist. Das Aethenylanilidoxim lässt sich leicht nach dem folgenden Verfahren darstellen:

2 Moleküle Anilin werden mit 1 Molekül trocknen salzsauren Aethenylamidoxims vermischt, wobei unter Erwärmen eine homogene Schmelze entsteht. Unterstützt man die Reaction durch vorsichtiges Erhitzen auf dem Wasserbade, so bräunt sich bei  $80\text{--}90^\circ$  die Masse stark und spaltet Ammoniak ab. Steigert man die Temperatur über die angegebenen Grade hinaus, also z. B. bis zu der des kochenden Wassers, so tritt unter theilweiser Verkohlung vollständige Zersetzung ein. Nach fünf bis zehn Minuten ist die Reaction zu Ende gekommen. Das Product eine braune, teigartige Masse wird zur Entfernung des gebildeten salzsauren Anilins mehrfach mit Wasser durchgeknetet und der von der wässerigen Lösung getrennte, unlösliche, zähe Rückstand einige Zeit im Exsiccator sich selbst überlassen, wobei er krystallinisch erstarrt. Die neue Verbindung ist durch wiederholtes Umkrystallisiren aus siedendem Wasser unschwer rein zu erhalten. Das so dargestellte Aethenylanilidoxim bildet grosse, bräunlich gelbe, glänzende Blättchen, welche bei  $121^\circ$  schmelzen, leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol, löslich auch in siedendem Wasser und nahezu unlöslich in kaltem Wasser sowie Ligroin sind.

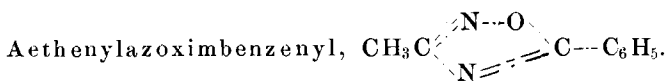
## Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch			
			I.	II.	III.	IV.
$\text{C}_8$	96	64.00	64.23	63.83	—	—
$\text{H}_{10}$	10	6.66	6.98	7.10	—	—
$\text{N}_2$	28	18.67	—	—	18.92	19.00
O	16	10.67	—	—	—	—
	150	100.00.				

Das Aethenylanilidoxim bildet, wie das Aethenylamidoxim sowohl mit Säuren als auch mit Basen Salze, welche bei dem Eindampfen ihrer Lösungen meist gut krystallisiren.

Das salzsaure Salz giebt mit Platinchlorid eine krystallinische, in Alkohol lösliche Doppelverbindung. Sehr bemerkenswerth ist das Verhalten des Aethenylanilidoxims gegen Eisenchlorid. Alkoholische Lösungen der fraglichen Verbindung werden nämlich durch das genannte Reagens zunächst tiefviolett und auf Zusatz grösserer Mengen von Eisenchlorid dunkelolivengrün gefärbt. Bei dem Erwärmen gehen beide Färbungen in Rothbraun über.





F. Tiemann und P. Krüger haben gezeigt, dass der Wasserstoff im Hydroxylaminrest des Benzenylamidoxims sich auch gegen Säureradicale austauschen lässt, dass die dabei gebildeten Verbindungen aber sehr unbeständig sind und unter Wasseraustritt mit grösster Leichtigkeit in Körper übergehen, welche nicht mehr das unveränderte Säureradical, sondern, wie aus ihrer Bildungsweise erhellt, die Atom-

gruppe  $\begin{array}{c} \diagup \text{N} \cdots \text{O} \\ \diagdown \text{N} = \text{C} \cdots \end{array}$  enthalten und durch grosse Widerstands-

fähigkeit gegen die meisten chemischen Agentien ausgezeichnet sind. Diese als Azoxime bezeichneten Verbindungen bilden sich direct, wenn man das Benzenylamidoxim mit Chloriden oder Anhydriden der Säuren längere Zeit auf eine höhere Temperatur erhitzt.

Das Aethenylamidoxim verhält sich gegen Benzoylchlorid dem Benzenylamidoxim durchaus analog.

Es ist mir allerdings nicht gelungen, das einfache Benzoylderivat desselben zu fassen, welches bei der Einwirkung von Benzoylchlorid auf Aethenylamidoxim unzweifelhaft zunächst entsteht; ich habe aber mit Leichtigkeit die Bildung eines Aethenylazoximbenzenyls constatiren können. Diese Verbindung wird zweckmässig auf folgende Weise dargestellt:

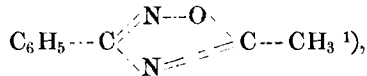
Man schmilzt 1 Mol. chlorwasserstoffsäures Aethenylamidoxim mit etwas mehr als 1 Mol. Benzoylchlorid in einem Kölbchen über freiem Feuer vorsichtig zusammen und fährt fort, gelinde zu erhitzen, bis die Entwicklung von Salzsäuredämpfen aufhört. Die anfangs hellgelbe Flüssigkeit erstarrt in dem Maasse, als die Bildung des Azoxims fortschreitet. Nachdem der Process zu Ende gekommen ist, zerreibt man die erstarrte Masse mit warmem Wasser, giesst die Flüssigkeit von dem unlöslichen Rückstande ab und behandelt den letzteren wiederholt längere Zeit mit ammoniakhaltigem Wasser, um die durch Zersetzung des überschüssigen Benzoylchlorids entstandene Benzoesäure daraus zu entfernen. Durch wiederholtes Auflösen der dabei ungelöst zurückbleibenden Substanz in Alkohol und Ausfällen mit Wasser wird dieselbe im chemisch reinen Zustande erhalten. Sie bildet dann lange, weisse Nadeln von eigenthümlich aromatischem Geruch und schmilzt bei  $57^{\circ}$  zu einem Oel, aus welchem schon bei  $70-80^{\circ}$  schöne Krystalle sublimiren und das leicht mit Wasserdämpfen flüchtig ist. Der Körper löst sich nicht in Ligroin, sowie kaltem Wasser, wenig in siedendem Wasser, wird aber von Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol leicht aufgenommen. Er zeigt alle Eigenschaften eines Azoxims, verhält sich gegen Säuren und Basen neutral und ist durch eine emi-

nente Widerstandsfähigkeit gegen die stärksten chemischen Agentien ausgezeichnet. Concentrirte Schwefelsäure und starke Salpetersäure z. B. lösen die Substanz auf, ohne selbst beim Erhitzen zersetzend darauf einzuwirken. Beim Verdünnen der bezüglichen Lösungen mit Wasser scheidet sich die Verbindung unverändert wieder aus. Ihrer Bildung nach muss sie als Aethenylazoximbenzenyl bezeichnet werden. Mit dieser Auffassung stehen auch die Ergebnisse der angestellten Elementaranalysen vollkommen im Einklang.

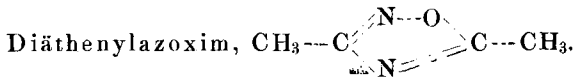
	Theorie		Versuch					
	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.		
C <sub>9</sub>	108	67.50	66.99	67.87	67.70	—	—	—
H <sub>8</sub>	8	5.00	5.28	5.13	5.41	—	—	—
N <sub>2</sub>	28	17.50	—	—	—	17.63	17.64	17.54
O	16	10.00	—	—	—	—	—	—
	160	100.00.						

Das Aethenylazoximbenzenyl,  $\text{CH}_3\text{---C} \begin{array}{l} \diagup \text{N---O} \\ \diagdown \text{N} \end{array} \text{C---C}_6\text{H}_5$ , ist

isomer mit dem durch Erhitzen von Benzenylamidoxim mit Essigsäureanhydrid erhaltenen Benzenylazoximäthenyl,



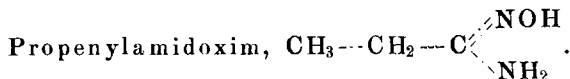
welches schon bei 41° schmilzt und bei niederen Temperaturen weit leichter als die zuerst genannte Verbindung sublimirt, im Uebrigen aber ähnliche Eigenschaften wie diese zeigt.



Es ist mir noch nicht gelungen, diese Substanz im reinen Zustande zu gewinnen; ihr neutrales Verhalten und ihre eminente Flüchtigkeit haben dies bislang verhindert. Erwärmt man Aethenylamidoxim mit Essigsäureanhydrid, so wird eine essigsäurehaltige, syrupartige, gelbe Flüssigkeit von eigenthümlichem Geruch gewonnen, in welcher sich, wie kaum zu bezweifeln ist, das gebildete Azoxim befindet. Das Diäthenylazoxim entweicht daraus vollständig schon beim Erhitzen auf 50°. Versucht man das Azoxim von der Essigsäure durch Aufnehmen des öligen Reactionsproductes in Aether und Ausschütteln der ätherischen Lösung mit Alkalilauge zu isoliren, so erhält man beim Abdestilliren des Aethers wohl ein eigenartig riechendes, ätherisches Destillat, aber keinen irgend wie namhaften Rückstand. Es hat mir

<sup>1)</sup> Siehe F. Tiemann und Paul Krüger, die mehrfach citirte Abhandlung.

bisher an Material gefehlt, um eine Abtrennung des Diäthylazoxims von der Essigsäure durch directe fractionirte Destillation auszuführen. Darauf abzielende Versuche werden aber im Berliner Universitäts-Laboratorium fortgesetzt.



Schliesslich habe ich constatirt, dass sich aus dem Propionitril ebenso wie aus dem Acetonitril ein Amidoxim, das Propenylamidoxim darstellen lässt. Ich habe bislang nur das salzsaure Salz desselben analysirt und dabei die folgende Zahl erhalten.

Chlorbestimmung im chlorwasserstoffsauren Propenylamidoxim.

Berechnet	Gefunden
für $\text{C}_3\text{H}_8\text{N}_2\text{O}$ , HCl	
Cl 28.54	28.39 pCt.

Das Studium des Propenylamidoxims und seiner Homologen wird im hiesigen Laboratorium weiter geführt. Aus dieser Untersuchung wird sich ergeben, ob die Beständigkeit der aliphatischen Amidoxime, wie dies wahrscheinlich ist, mit wachsendem Kohlenstoffgehalt zunimmt.

## 592. C. Paal: Ueber die Derivate des Acetophenonacetessigesters und des Acetonylacetessigesters.

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 27. November.)

Durch Einwirkung von Bromacetophenon auf Natriumacetessigester bildet sich der Acetophenonacetessigester. Aus diesem entsteht durch Verseifung und Kohlensäureabspaltung das schon früher beschriebene <sup>1)</sup> Acetophenonaceton,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{COCH}_3$ , welches bei der Behandlung mit geeigneten Agentien ein Molekül Wasser abspaltet. Bei dieser Reaktion entstehen zwei isomere Körper  $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}$ , über deren Darstellung und Eigenschaften ebenfalls schon berichtet wurde <sup>2)</sup> und von denen der eine als ungesättigtes Keton, der andere dagegen aller Wahrscheinlichkeit nach als ein aromatisches Derivat des Furfurans angesehen werden muss. Ich bezeichne ersteren, der sich nur

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVI, 2865.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XVII, 913.