

## 205. Paul Krüger: Ueber Abkömmlinge des Benzenylamidoxims.

[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. No. DLXXXIV; eingegangen am 7. April.]

Unter den Amidoximen ist das Benzenylamidoxim durch grosse Beständigkeit und hervorragende Reactionsfähigkeit ausgezeichnet. F. Tiemann hat wiederholt<sup>1)</sup> und zum Theil in Gemeinschaft mit mir über diese Verbindung, ihre chemische Constitution, ihre Beziehungen zu anderen Verbindungen, zumal zu der Benzhydroxamsäure und deren Derivaten, die Bildung von Azoximen aus dem Benzenylamidoxim u. s. f. berichtet.

Bei diesen Veröffentlichungen sind nur die für die jeweilig erörterten Fragen wichtigen Versuche berücksichtigt worden. Herr Professor Tiemann veranlasst mich daher, im Folgenden einen Ueberblick über sämtliche von mir bislang untersuchte Abkömmlinge des Benzenylamidoxims zu geben. Soweit eine Ergänzung früher gemachter Angaben nicht erforderlich ist, beschränke ich mich bei dieser Zusammenstellung darauf, von bereits beschriebenen Verbindungen kurz die Zusammensetzung und ihre wichtigsten Eigenschaften anzuführen.

Benzenylamidoxim,  $C_6H_5C.NH_2:NOH$ , entsteht durch directe Vereinigung von Benzonitril und Hydroxylamin. Das Verfahren zur Darstellung<sup>2)</sup> dieser Verbindung ist bereits früher ausführlich beschrieben worden. Die wiederholte Bereitung derselben hat gelehrt, dass durch achtzehnstündige Digestion des Reactionsgemisches bei  $80^{\circ}$  die besten Resultate, welche der berechneten Ausbeute nahekommen, erzielt werden. Die gebildete Substanz krystallisirt bei langsamem Erkalten aus einer heissen, mässig concentrirten, wässrigen Lösung in langen, flachen, abgeschrägten Prismen, während sie sich bei schneller Abkühlung ihrer Lösungen in Blättchen ausscheidet. Ihr Schmelzpunkt liegt bei  $79-80^{\circ}$ . Sie löst sich leicht in Alkohol, Aether, Chloroform, sowie auch in heissem Wasser, ist wenig löslich in kaltem Wasser und wird durch Ligroin aus ihrer Benzollösung gefällt.

Das Benzenylamidoxim reagirt neutral, es ist gleich leicht löslich in Alkalien wie Säuren und fällt bei genauem Neutralisiren dieser Lösungen aus. Auch beim Erwärmen, ja selbst bei anhaltendem Kochen mit den bezeichneten Agentien wird es nicht verändert. Bei

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

Ibid. XVII, 1687.

Ibid. XVIII, 727.

längerer Digestion mit Salzsäure im Einschussrohr bei 200° zerfällt es unter Bildung von Benzoëssäure und Salmiak.

Das Benzenylamidoxim ist bei vorsichtigem Erhitzen, besonders im luftverdünnten Raume, unzersetzt flüchtig. Bei schnellem Erhitzen auf 170° spalten sich daraus Benzonitril und Ammoniak ab. Von salpetriger Säure wird das Benzenylamidoxim unter Entwicklung von Stickoxydul in Benzamid umgewandelt<sup>1)</sup>.

Eisenchlorid färbt Auflösungen des Benzenylamidoxims tief roth. Das Benzenylamidoxim ist, wie Hr. Dr. von Mering Hr. Prof. Tiemann mitgetheilt hat, ein ziemlich starkes Gift. 0.5 g davon tödten einen Hund, 0.1 g ein Kaninchen und 0.03 g einen Frosch.

#### Verbindungen des Benzenylamidoxims mit Säuren.

Das Benzenylamidoxim vereinigt sich mit Säuren zu wohlcharakterisirten Salzen.

Salzsaures Benzenylamidoxim<sup>2)</sup> kann durch Eindampfen der Lösung von Benzenylamidoxim in Salzsäure dargestellt werden. Dasselbe krystallisirt in grossen, concentrisch gruppirten, flachen Prismen. Mit Platinchlorid bildet es ein krystallisirbares Doppelsalz, das äusserst zersetzlich ist und daher nicht in einem zur Analyse geeigneten Zustande erhalten werden konnte.

Mit Schwefelsäure vereinigt sich das Benzenylamidoxim in zwei Verhältnissen.

Saures schwefelsaures Benzenylamidoxim krystallisirt in grossen Prismen.

Analyse:

Ber. für $C_7H_5N_2O, H_2SO_4$	Gefunden
$H_2SO_4$ 41.88	42.06 pCt.

Neutrales schwefelsaures Benzenylamidoxim wird bei dem Eindampfen seiner wässerigen Lösung als amorphe Masse erhalten.

Analyse:

Ber. für $(C_7H_5N_2O)_2, H_2SO_4$	Gefunden
$H_2SO_4$ 26.48	26.35 pCt.

Bei dem Eindampfen von Auflösungen des Benzenylamidoxims in Salpetersäure tritt Zersetzung ein.

#### Verbindungen des Benzenylamidoxims mit Basen.

Die Metallsalze des Benzenylamidoxims sind wenig beständige, bereits durch Kohlensäure zersetzliche Verbindungen. Ihre Darstellung gelingt daher nur bei Innehaltung bestimmter Vorsichtsmaassregeln.

<sup>1)</sup> Siehe diese Berichte XVII, 1687.

<sup>2)</sup> Diese Berichte, XVII, 1686.

Natriumsalz des Benzenylamidoxims. Zur Darstellung derselben löst man metallisches Natrium in absolutem Alkohol und fügt dazu die äquivalente Menge Benzenylamidoxim.

Auf Zusatz von viel Aether fällt das Natriumsalz als krystallinische weisse Masse aus, die man rasch auf einem Filter absaugen und im Vacuum trocknen muss, da das Salz sehr hygroskopisch ist und an feuchter Luft in Natriumhydrat und Benzenylamidoxim zerfällt:

Analyse:

Ber. für $C_6H_5C.NH_2$	Gefunden
Na 14.56	14.01 pCt.

Kaliumsalz des Benzenylamidoxims. Aus einer Auflösung des Benzenylamidoxims in wässriger Kalilauge scheiden sich nach längerem Stehen unter der Luftpumpe Krystalle ab, welche zwischen Filtrirpapier gepresst und bei  $100^0$  getrocknet wurden. Der Kaliumgehalt der aus ein und derselben Lösung erhaltenen Krystallisationen variierte beträchtlich, jedoch enthielten die später krystallisirten Antheile geringere Mengen Kalium als die früher abgetrennten. Der grössere, zuerst auskrystallisirende Theil besteht in überwiegender Menge aus dem normalen Kaliumsalz.

Analyse:

Ber. für $C_6H_5C.NH_2:NOK$	Gefunden
K 22.41	20.52 pCt.

Der Kaliumgehalt des zuletzt auskrystallisirenden Theiles entspricht dem sauren Salz.

Analyse:

Ber. für $\left. \begin{array}{l} C_6H_5C.NH_2:NOK \\ C_6H_5C.NH_2:NOH \end{array} \right\}$	Gefunden
K 12.58	11.80 pCt.

#### Erdalkalimetallsalze des Benzenylamidoxims.

Versetzt man Lösungen von Bariumchlorid oder Calciumchlorid mit Benzenylamidoxim und wenig Ammoniak, so scheiden sich krystallinische Niederschläge in geringer Menge ab. Die so dargestellten Barium- und Calciumsalze des Benzenylamidoxims sind ungemein unbeständig. Ich habe sie nicht in einen für die Analyse geeigneten Zustand bringen können.

Kupfersalz des Benzenylamidoxims. In einer Kupfersulfatlösung erzeugt eine wässrige Auflösung von Benzenylamidoxim einen amorphen, missfarbig dunkelgrünen Niederschlag. Fügt man zu dem Filtrat etwas Ammoniak, so erhält man weitere Fällungen, welche

sich als identisch mit dem ersten Niederschlag herausstellten. Der Kupfergehalt der Niederschläge entspricht einem basischen Salze von der Formel:  $C_6H_5C.NH_2 (: NO . Cu . OH)$ .

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
Cu	29.4	28.96	29.42 pCt.

Silbersalz des Benzenylamidoxims: Silbernitrat ruft in der wässrigen Lösung des Benzenylamidoxims nach Zusatz eines Tropfens Ammoniak eine weisse, krystallinische Fällung hervor, die sich nach kurzer Zeit schwärzt und bei geringem Erwärmen einen ausgezeichneten Silberspiegel absetzt. Gleichzeitig tritt der Geruch nach Benzonitril auf.

Aether des Benzenylamidoxims. Die nach der allgemeinen Formel  $C_6H_5C.NH_2 (: NOR.)$  zusammengesetzten Aether des Benzenylamidoxims bilden sich leicht, wenn man das in Alkohol gelöste Natriumsalz des Benzenylamidoxims einige Zeit am Rückflusskühler mit dem betreffenden Alkylhalogenid digerirt. Sie sind sehr beständige Verbindungen, welche sich ohne Zersetzung zu erleiden übersieden lassen, und nicht mehr saure, sondern nur basische Eigenschaften zeigen. Sie werden aus ihren Lösungen in Säuren durch Alkalien gefällt und von einem Ueberschuss des Fällungsmittels nicht wieder aufgenommen. Beim Kochen mit Alkalien wird die Alkylgruppe derselben nicht abgespalten, und bei der Digestion mit überschüssiger Salzsäure im Einschlussrohr bei Temperaturen über  $100^{\circ}$  zerfallen sie unter Aufnahme von Wasser in Hydroxylaminäther, Benzoësäure und Ammoniak.

Benzenylamidoximmethyläther,  $C_6H_5C.NH_2 : NOCH_3$ <sup>1)</sup> krystallisirt in pallisadenartig abgeschnittenen Prismen, welche bei  $57^{\circ}$  schmelzen, und siedet unzersetzt bei  $230^{\circ}$  (uncorr.) Der Benzenylamidoximmethyläther ist leicht löslich in Aether, Alkohol, Chloroform, Benzol und auch in viel heissem Wasser, nahezu unlöslich in kaltem Wasser.

Benzenylamidoximäthyläther,  $C_6H_5C.NH_2 : NOC_2H_5$ <sup>2)</sup> krystallisirt in Blättchen, deren Schmelzpunkt bei  $67^{\circ}$  liegt und zeigt dieselben Löslichkeitsverhältnisse wie der Methyläther.

Benzenylamidoximbenzyläther,  $C_6H_5C.NH_2 (: NOCH_2 - C_6H_5)$  wird durch Fällen seiner alkoholischen Lösung mit Wasser in länglichen Schuppen erhalten, welche bei  $90.5^{\circ}$  schmelzen und zeigt dieselben Löslichkeitsverhältnisse wie der Methyl- und Aethyläther.

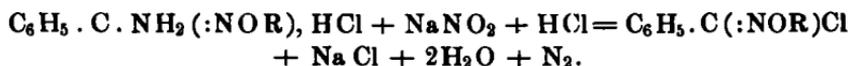
<sup>1)</sup> Diese Berichte XVII, 1689.

<sup>2)</sup> Ibid. XVIII, 731.

## Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch	
			I.	II.
C <sub>14</sub>	168	74.34	74.02	—
H <sup>14</sup>	14	6.19	6.43	—
N <sub>2</sub>	28	12.39	—	12.49
O <sub>1</sub>	16	7.08	—	—
	226	100.00.		

Die Alkyläther des Benzenylamidoxims werden in Benzenylalkyloximidchloride (Benzenylalkyloximchloride) umgewandelt, wenn man die Auflösung derselben in überschüssiger Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur mit Natriumnitritlösung versetzt. Die Reaction vollzieht sich nach der folgenden Gleichung:



Benzenylmethoximchlorid<sup>1)</sup>,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C} (\text{:NOCH}_3)\text{Cl}$  ist ein angenehm riechendes Oel, welches bei  $-10^\circ$  noch nicht erstarrt und bei  $225^\circ$  (unc.) unzersetzt siedet. Es zeigt ein sehr indifferentes Verhalten und wird von Säuren und Alkalien bei kurzem Erhitzen nicht angegriffen. Es ist mit Wasserdämpfen leicht flüchtig, wird von Aether, Alkohol, Ligroin, Benzol wie auch von Chloroform aufgenommen und ist unlöslich in Wasser.

Benzenyläthoximchlorid<sup>2)</sup>,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C} (\text{:NOC}_2\text{H}_5)\text{Cl}$  siedet bei  $230^\circ$  (uncorr.), erstarrt ebenfalls nicht in einer Kältemischung und zeigt ähnliche Eigenschaften wie das Benzenylmethoximchlorid. Es wird bei längerer Digestion mit alkoholischem Ammoniak im geschlossenen Rohre bei  $160-180^\circ$  in Benzenylamidoximäthyläther zurückverwandelt. Mit Wasser verdünnte alkoholische Kalilauge zersetzt das Benzenyläthoximchlorid beim Erhitzen unter Bildung von Benzoësäure. Bei der Einwirkung von Benzenyläthoximchlorid auf Natriumalkoholat in absolut alkoholischer Lösung entsteht Benzenyläthoximidoäthyläther<sup>3)</sup> (Aethylbenzhydroximsäureäthyläther,  $\alpha$ -Aethylbenzhydroxamäthyläther)  $\text{C}_6\text{H}_5 \text{C} (\text{:N} \cdot \text{O} \text{C}_2\text{H}_5) \text{O} \text{C}_2\text{H}_5$ , welcher durch alkoholisches Ammoniak bei höherer Temperatur in das entsprechende Amidin d. h. Benzenylamidoximäthyläther übergeführt wird.

<sup>1)</sup> Diese Verbindung ist von F. Tiemann und mir (diese Berichte XVII, 1689) unter Vorbehalt zunächst als Benzhydroximsäureäthyläther angesprochen und demgemäss früher vorläufig bezeichnet worden.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XVIII, 732.

<sup>3)</sup> Siehe diese Berichte XVIII, 742.

Benzenylbenzyloximchlorid,  $C_6H_5 \cdot C(NOCH_2 \cdots C_6H_5)Cl$ , habe ich als spezifisch schweres, mit Wasserdämpfen schwer flüchtiges, für sich allein nicht unzersetzt destillirbares Oel erhalten, bislang aber nicht näher untersucht.

Benzhydroximsäureäthyläther <sup>1)</sup>,  $C_6H_5C(:NOC_2H_5)OH$ , scheidet sich als gelbes Oel ab, wenn man schwefelsauren Benzenylamidoximäthyläther in wässriger Lösung mit Natriumnitrit versetzt und wird durch Wasser nach kurzer Zeit in Benzoësäure und Hydroxylaminäthyläther zerlegt.

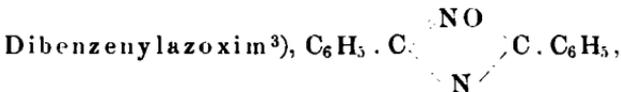
Benzoylbenzenylamidoxim <sup>2)</sup>,  $C_6H_5 \cdots C \cdot NH_2(:NOCO \cdot C_6H_5)$ , wird erhalten durch Eintragen von Benzenylamidoxim in die äquivalente Menge Benzoylchlorid. Aus der alkoholischen Lösung wird die Substanz durch Wasser in feinen, weissen Nadeln gefällt, deren Schmelzpunkt bei  $140^\circ$  liegt. Dieselbe ist löslich in Säuren, unlöslich in Alkalien und wird leicht aufgenommen von Aether, Alkohol, wie auch von Chloroform.

Beim Erwärmen über ihren Schmelzpunkt oder beim Behandeln mit wasserentziehenden Agentien geht dieselbe leicht unter Abspaltung eines Moleküles Wassers in Dibenzylazoxim über.

#### Azoxime

habe ich, ausser auf dem oben erwähnten Wege, bei der Einwirkung von Benzoësäure, Benzoësäureanhydrid, Benzoylchlorid und Benzotrichlorid auf Benzenylamidoxim, erhalten.

Die Bildung von Azoximen aus dem Benzenylamidoxim, sowie die Constitution der Azoxime sind bereits eingehend erörtert; und neuerdings sind Azoxime verschiedener Zusammensetzung in grösserer Anzahl im hiesigen Laboratorium dargestellt und genau untersucht worden. Um in der Zusammenstellung der Derivate des Benzenylamidoxims keine Lücken zu lassen, führe ich nochmals kurz die Bildungsweisen und hauptsächlichlichen Eigenschaften der beiden von mir untersuchten Azoxime an.



habe ich ausser auf dem oben erwähnten Wege bei der Einwirkung von Benzoësäure, Benzoësäureanhydrid, Benzoylchlorid und Benzotrichlorid auf Benzenylamidoxim erhalten.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVIII, 736.

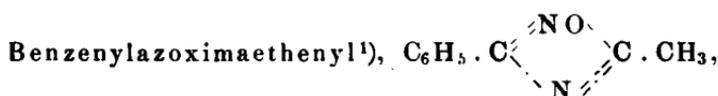
<sup>2)</sup> Diese Berichte XVII, 1694.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XVII, 1694.

Aus seiner alkoholischen Lösung krystallisirt das Dibenzylazoxim auf Zusatz von wenig Wasser in langen, feinen Nadeln, welche getrocknet ein asbestartiges Aussehen haben und bei  $108^{\circ}$  schmelzen.

Das Dibenzylazoxim sublimirt an warmen Orten an darübergestellte Gegenstände bei Temperaturen, welche weit unter seinem Schmelzpunkt liegen, und ist leicht mit Wasserdämpfen flüchtig.

Von Alkohol, Aether, Benzol wie auch Chloroform wird es leicht aufgenommen und ist nahezu unlöslich in kaltem wie in heissem Wasser. Seine bemerkenswerthe Beständigkeit gestattet kurzes Erwärmen selbst mit den stärksten chemischen Agentien, ohne dass die Substanz verändert wird.



bildet sich bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Benzenylamidoxim. Die Verbindung besitzt einen eigenartigen Geruch und schmilzt bei  $41^{\circ}$ . Sie ist flüchtig mit Wasserdämpfen und sublimirt an mässig warmen Orten in weissen Nadeln an die Innenflächen eines darüber gestellten Trichters. In Bezug auf Löslichkeit und im Verhalten gegen Säuren und Alkalien gleicht sie ganz dem Dibenzylazoxim. Das Benzenylazoximäthenyl ist isomer mit dem von E. Nordmann<sup>2)</sup> dargestellten Aethenylazoximbenzenyl,



dessen Schmelzpunkt bei  $57^{\circ}$  liegt.



Trägt man Benzenylamidoxim in die äquivalente Menge Carbanil ein, so erfolgt von selbst Erwärmung. Zur Vollendung der Reaction wird das Gemisch eine halbe Stunde auf dem Wasserbade gelinde erhitzt. Das Reactionsproduct ist leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, ist unlöslich in kaltem Wasser und etwas leichter löslich in heissem Wasser. Aus dieser Lösung fällt es beim Erkalten in weissen Blättchen, welche bei  $115^{\circ}$  schmelzen. Die Substanz zeigt ein ziemlich indifferentes chemisches Verhalten und wird schwierig von Säuren, etwas leichter von Alkalilauge aufgenommen.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVII, 1696.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XVII, 2754.

## Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch	
	I.	II.	I.	II.
C <sub>14</sub>	168	65.88	65.81	—
H <sub>13</sub>	13	5.10	5.42	—
N <sub>3</sub>	42	16.47	—	16.46
O <sub>2</sub>	32	12.55	—	—
	255	100.00		

Benzenyl-phenylthiouramidoxim,  
 $C_6H_5 \cdot C(NHCSNHC_6H_5)(:NOH)$ .

Phenylsenföf reagirt mit Benzenylamidoxim in analoger Weise. Das dabei gebildete Benzenylphenylthiouramidoxim löst sich leicht in Alkohol, Aether und Benzol. Aus heisser, wässriger Lösung krystallisirt es in Blättchen, welche schwach gelblich gefärbt sind und bei 163° schmelzen. Gegen Säuren und Alkalien verhält sich das Benzenylphenylthiouramidoxim wie das Benzenylphenyluramidoxim.

## Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch		
	I.	II.	I.	II.	III.
C <sub>14</sub>	168	61.99	62.32	—	—
H <sub>13</sub>	13	4.80	5.11	—	—
N <sub>3</sub>	42	15.50	—	15.41	—
O <sub>1</sub>	16	5.90	—	—	—
S <sub>1</sub>	32	11.81	—	—	11.70
	271	100.00			

**206. Ferd. Tiemann: Ueber das Verhalten von Amidoximen und Aoximen.**

[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. No. DLXXXV, vorgetragen in der Sitzung vom 23. März vom Verfasser.]

Von den bei der Einwirkung von Hydroxylamin auf Nitrile entstehenden Amidoximen sind im hiesigen Laboratorium bis jetzt Aethenylamidoxim<sup>1)</sup>, Benzenylamidoxim<sup>2)</sup>, Nitrobenzenylamidoxim<sup>3)</sup>, Phenyläthenylamidoxim<sup>4)</sup> und Phenylloxäthenylamidoxim<sup>5)</sup> eingehender untersucht worden. Die folgende Mittheilung bezweckt, auf Grund der bisher gemachten Erfahrungen, kurz zu erläutern, inwieweit die angeführten Verbindungen sich gleichartig verhalten.

<sup>1)</sup> E. Nordmann, diese Berichte XVII, 2746.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XVII, 126, 1685 und XVIII, 727.

<sup>3)</sup> M. Schöpff, siehe die folgende Mittheilung Seite 1063.

<sup>4)</sup> P. Knudsen, siehe d. folg. Mittheilung Seite 1068.

<sup>5)</sup> Fr. Gross, siehe d. folg. Mittheilung Seite 1074.