

**Phenyläthenyl-phenyluramidoxim,**  
 $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(:NOH)(NH \cdot CO \cdot NHC_6H_5)$ .

Digerirt man Phenyläthenylamidoxim in Chloroformlösung etwa eine Stunde mit einem kleinen Ueberschuss von Phenylcyanat am Rückflusskühler unter sorgfältigster Fernhaltung jeder Spur von Feuchtigkeit, so erhält man beim Eindampfen einen Körper, welcher nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol weisse, silberglänzende, constant bei  $123^{\circ}$  schmelzende Blättchen bildet. Derselbe ist löslich in Benzol, Ligroin, Aether, Alkohol, aber unlöslich in Wasser und lässt sich durch letzteres aus seiner alkoholischen Lösung fällen. Von Salzsäure wird er aufgenommen und bildet mit ihr ein Salz, das durch Natriumhydrat zerlegbar ist.

Seinem Gesamtverhalten nach unterliegt es keinem Zweifel, dass der Körper Phenyläthenyl-phenyluramidoxim ist.

Hiermit stimmen auch die Resultate der Elementaranalyse überein:

	Theorie		Versuch	
			I.	II.
$C_{15}$	180	66.99	66.62	—
$H_{15}$	15	5.77	6.02	—
$N_3$	42	15.61	—	15.27
$O_2$	32	11.63	—	—
	269	100.00		

**209. Friedrich Gross: Ueber Phenylloxaethenylamidoxim.**

(Aus dem Berl. Univers.-Laborat. No. DLXXXVIII; vorgetragen in der Sitzung vom 23. März von Hrn. Tiemann.)

Schon vor längerer Zeit hat F. Tiemann<sup>1)</sup> mitgetheilt, dass bei der Einwirkung von Hydroxylamin auf Benzaldehydcyanhydrin ein Amidoxim entsteht. Herr Professor Tiemann hat mich veranlasst, diese Verbindung, sowie ihre Derivate eingehender zu untersuchen.

Phenylloxaethenylamidoxim,  $C_6H_5 \cdot CH_2(OH) \cdot C \cdot (NOH)NH_2$ , wird zweckmässig auf folgendem Wege dargestellt: Man bringt eine alkoholische Lösung des Benzaldehydcyanhydrins zu dem Gemisch der Lösungen von Hydroxylaminchlorhydrat und Soda und setzt dann so lange Alkohol hinzu, bis die Flüssigkeit vollständig klar geworden ist.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVII, 127.

Diese wird in einem verschlossenen Gefäss bei 25—30° einige Tage sich selbst überlassen. Bei höherer Temperatur zu digeriren erwies sich als unvortheilhaft.

Nach dem Stehen hatte sich ein Theil des gebildeten Amidoxims in Krystallen ausgeschieden. Die Lösung wurde von denselben abgossen und eingedampft, wobei sich immer grosse Mengen eines Oels ausschieden, aus dem nach einiger Zeit der Rest des entstandenen Amidoxims krystallisirte. Derselbe wurde durch Auswaschen mit Aether und Absaugen von den anhaftenden Verunreinigungen möglichst befreit und dann, mit dem ersten Theil vereinigt, aus heissem Alkohol umkrystallisirt. Die Substanz wird dadurch rein erhalten. Die Ausbeuten sind gering, sie betragen im besten Falle 25 pCt. von derjenigen, welche die Theorie fordert.

Der Schmelzpunkt der chemisch reinen Verbindung liegt nicht, wie früher angegeben bei 140°, sondern bei 158—159°. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren der Substanz aus heissem Wasser oder Alkohol sinkt der Schmelzpunkt. Das Amidoxim wird dabei angegriffen. Bei längerem Kochen der wässrigen Lösung desselben tritt auch deutlich der Geruch nach Benzaldehyd auf.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch					
			I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
C <sub>8</sub>	96	57.83	58.39	58.25	58.30	57.90	—	—
H <sub>10</sub>	10	6.03	6.29	6.29	6.20	6.28	—	—
N <sub>2</sub>	28	16.87	—	—	—	—	17.43	16.98
O <sub>2</sub>	32	19.27	—	—	—	—	—	—
	166	100.00						

Die Substanz vereinigt sich mit Säuren und Basen zu Salzen. Das chlorwasserstoffsäure Salz wird durch vorsichtiges Eindampfen der Lösung des Amidoxims in Salzsäure erhalten.

Analyse des salzsauren Salzes:

Ber. für C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> · HCl	Gefunden
HCl 18.02	18.19 pCt.

Vermischt man concentrirte alkoholische Auflösungen äquivalenter Mengen von Phenylöxaethenylamidoxim und Natriumalkoholat, so scheidet sich nach einiger Zeit in concentrisch gruppirten Nadeln ein saures Natriumsalz ab.

Ber. für C <sub>16</sub> H <sub>19</sub> NaN <sub>4</sub> O <sub>4</sub>	Gefunden
Na 6.49	5.81 6.07 pCt.

Acetylphenylöxaethenylamidoxim,  
C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH(OH) · C(:NO · CO · CH<sub>3</sub>)NH<sub>2</sub>.

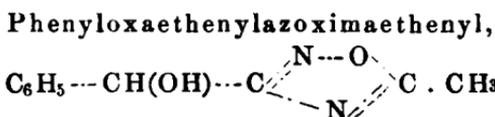
Bringt man äquivalente Mengen Phenylöxaethenylamidoxim und Essigsäureanhydrid zusammen, so tritt schon bei gewöhnlicher Temperatur eine Reaction ein, welche sich durch starkes Erwärmen

und Zerfall der Krystalle des Amidoxims in ein weisses Pulver kundgibt. Dasselbe wird mit Wasser ausgewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt. Man erhält die Substanz so in kleinen, wasserhellen Krystallen, welche bei 140° unter Zersetzung schmelzen, in kaltem Wasser unlöslich, in heissem Wasser, Alkohol, Aether und Benzol löslich sind.

## Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch		
			I.	II.	III.
C <sub>10</sub>	120	57.69	57.88	27.22	—
H <sub>12</sub>	12	5.78	6.13	6.01	—
N <sub>2</sub>	28	13.46	—	—	13.80
O <sub>3</sub>	48	23.07	—	—	—
	208	100.00			

Die Verbindung löst sich in Salzsäure ziemlich leicht, dagegen nicht in kalter Alkalilauge. Diese Eigenschaft sowohl, als auch die leichte Bildung eines Azoxims aus der beschriebenen Verbindung zeigen an, dass die Acetylgruppe derselben an dem Hydroxylaminrest :N.O. haftet.

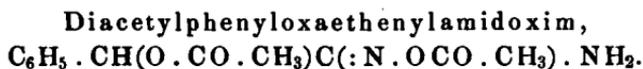


wird erhalten, wenn man das eben beschriebene Monacetylderivat mit viel Wasser einige Zeit auf dem Wasserbade erhitzt. Die entstandene Lösung wird mit Aether ausgeschüttelt. Beim Abdunsten desselben bleibt die Substanz fast rein zurück. Durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol bekommt man die Verbindung in schönen, durchsichtigen Nadeln. Sie schmelzen unzersetzt bei 65°, lösen sich in kaltem Wasser schwer, leichter in heissem, leicht in Alkohol, Aether und Benzol. Sie sind unzersetzt destillirbar und mit Wasserdämpfen flüchtig. Der Körper verhält sich Säuren und Alkalien gegenüber ziemlich indifferent.

## Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch	
			I.	II.
C <sub>10</sub>	120	63.16	62.98	—
H <sub>10</sub>	10	5.26	5.56	—
N <sub>2</sub>	28	14.74	—	14.95
O <sub>2</sub>	32	16.84	—	—
	190	100.00		

Erhitzt man die wässrige Lösung des Monacetylderivats zum Kochen, so spaltet sich theilweise Benzaldehyd ab.

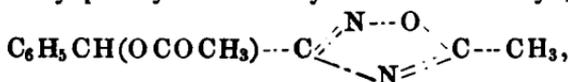


Erhitzt man das Phenyloxäthylenylamidoxim mit einem nicht zu grossen Ueberschusse von Acetylchlorid auf dem Wasserbade, bis letzteres verdampft ist, so bleibt eine gelbe, beim Erkalten glasig werdende Masse zurück. Dieselbe wird mit Wasser übergossen, wobei sie sich allmählich in feine weisse Blättchen auflöst, welche durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol gereinigt werden. Man erhält dabei kleine, kurze Prismen. Die so erhaltene Substanz schmilzt ohne Zersetzung bei 113°; sie löst sich kaum in kaltem Wasser, leicht dagegen in heissem Wasser, sowie in Alkohol, Aether und Benzol. Von Säuren wird sie leicht aufgenommen, kalte Alkalilauge bewirkt keine Lösung.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch		
	I.	II.	III.	IV.	V.
C <sub>12</sub>	144	57.60	57.75	57.52	—
H <sub>14</sub>	14	5.60	6.20	5.96	—
N <sub>2</sub>	28	11.20	—	—	11.61
O <sub>4</sub>	64	25.60	—	—	—
	250	100.00			

Acetylphenyloxaethenylazoximaethenyl,



bildet sich, wenn das Phenyloxäthylenylamidoxim mit einem grösseren Ueberschusse von Acetylchlorid oder von Essigsäureanhydrid und etwas Natriumacetat ungefähr eine halbe Stunde am Rückflusskühler auf dem Wasserbade digerirt wird. Bei Anwendung von Acetylchlorid erhält man ein reineres Product. Das Acetylchlorid wird durch Abdampfen möglichst entfernt, der Rückstand in Aether aufgenommen und die ätherische Lösung mit Wasser und Natronlauge geschüttelt. Nach Abdunsten des Aethers bleibt eine schmierige Krystallmasse zurück. Sie wird in verdünntem Alkohol aufgenommen, und aus demselben mit Wasser gefällt. Man erhält so feine weisse Nadeln, die bei 52° unzersetzt schmelzen, bei höherer Temperatur und auch mit Wasserdämpfen flüchtig sind. Beim Stehen in alkoholischer Lösung mit Kalilauge geht die Verbindung in das einfache, oben beschriebene Azoxim über, unter Abspaltung von essigsäurem Kali. Die Verbindung

ist in kaltem Wasser nahezu unlöslich, leichter löslich in heissem Wasser, sehr leicht in Alkohol, Aether und Benzol.

## Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch	
			I.	II.
C <sub>12</sub>	144	62.07	62.13	—
H <sub>12</sub>	12	5.17	5.65	—
N <sub>2</sub>	28	12.07	—	12.32
O <sub>3</sub>	48	20.69	—	—
	232	100.00		

Benzoylphenyloxäthethylamidoxim,  
 $C_6H_5CH(OH).C(:NO.CO.C_6H_5).NH_2$ ,

wird dargestellt durch Erwärmen äquivalenter Mengen von Phenylloxäthethylamidoxim und Benzoylchlorid. Nach kurzer Zeit tritt eine Reaction ein unter Erhöhung der Temperatur und Entwicklung von Salzsäuredämpfen. Das Ganze bildet nach dem Erkalten eine gelbe, glasige Masse, welche zerkleinert und unter Wasser stehen gelassen wird. Die dabei aus dem noch vorhandenen Benzoylchlorid sich bildende Benzoesäure wird durch Auswaschen mit Ammoniakwasser entfernt und die Substanz dann in Alkohol gelöst und aus der Lösung mit Wasser gefällt. Sie bildet äusserst feine, weisse Nadeln, die bei 148—149° unter Zersetzung schmelzen, in Wasser nicht löslich sind und auch von Alkohol, Aether und Benzol nur schwer aufgenommen werden.

## Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch		
			I.	II.	III.
C <sub>15</sub>	180	66.66	65.95	66.66	—
H <sub>14</sub>	14	5.19	5.43	5.26	—
N <sub>2</sub>	28	10.37	—	—	10.27
O <sub>3</sub>	48	17.78	—	—	—
	270	100.00			

Die Substanz löst sich in Salzsäure, aber nicht in Alkalilauge. Es ist also höchst wahrscheinlich, dass sie die oben angeführte Constitution hat. Den sichern Beweis dafür zu liefern durch Ueberführung in das Azoxim, ist bis jetzt nicht gelungen.

Benzoyl-acetyl-phenyläthethylamidoxim,  
 $C_6H_5CH(OCO.CH_3).C(:NOCO.C_6H_5)NH_2$ .

In der soeben beschriebenen Verbindung lässt sich leicht ein Wasserstoffatom durch die Acetylgruppe ersetzen, wenn man sie mit Acetylchlorid einige Zeit auf dem Wasserbade erwärmt. Bei dem Abdampfen des überschüssigen Acetylchlorids hinterbleibt eine weisse,

pulverige Substanz. Sie bildet kleine, durchsichtige bei 165° schmelzende Krystalle, welche sich in Alkohol, Aether und Benzol lösen. Sie hat noch schwach basische Eigenschaften, die Acetylgruppe ist demnach nicht in den Ammoniakrest eingetreten. Sie geht nicht wie das Monoacetylderivat des Phenyläthénylamidoxims beim Kochen mit Wasser in ein Azoxim über, die Acetylgruppe haftet daher voraussichtlich nicht an dem Hydroxylaminrest, :NO.; es ist mithin wahrscheinlich, dass ihr die oben mitgetheilte Constitutionsformel zukommt.

## Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch	
			I.	II.
C <sub>17</sub>	204	65.38	65.29	—
H <sub>16</sub>	16	5.13	5.48	—
N <sub>2</sub>	28	8.97	—	9.29
O <sub>4</sub>	64	20.51	—	—
	312	99.99		

Phenyloxäthénylamidoximäthyläther,  
 $C_6H_5 \cdot CH(OH)C.(:NO C_2H_5)NH_2.$

Derselbe wird leicht erhalten, wenn man je ein Molekül Phenyloxäthénylamidoxim, Natriumäthylat und Jodäthyl in absolut alkoholischer Lösung einige Stunden auf dem Wasserbade am Rückflusskühler digerirt. Der Alkohol wird durch Abdampfen vertrieben, der Rückstand in Aether aufgenommen und die ätherische Lösung mit Wasser und Natronlauge geschüttelt. Nach Abdunsten des Aethers bleibt die Substanz als unreine Krystallmasse zurück. Diese wird in verdünnter heisser Essigsäure gelöst, wobei die verunreinigenden Körper zurückbleiben. Die abfiltrirte klare Lösung wird mit kohlensaurem Natron neutralisirt und dann durch Abdampfen concentrirt. Beim Erkalten krystallisirt die Verbindung in feinen, weissen, concentrisch gruppirten Nadeln aus. Dieselben schmelzen bei 89°, lösen sich in kaltem Wasser schwer, in heissem leicht, ebenso in Alkohol, Aether und Benzol.

Von Säuren werden sie leicht gelöst und aus diesen Lösungen durch Natronlauge gefällt, von der sie nicht aufgenommen werden.

## Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch			
			I.	II.	III.	IV.
C <sub>10</sub>	120	61.85	60.55	62.26	61.59	—
H <sub>14</sub>	14	7.21	8.07	7.51	7.58	—
N <sub>2</sub>	28	14.43	—	—	—	14.66
O <sub>2</sub>	32	16.51	—	—	—	—
	194	100.00				

**Phenylöxaethenylamidoximbenzyläther,**  
 $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot C(:NOCH_2 \cdot C_6H_5)NH_2,$

wird ebenfalls leicht erhalten, wenn man gleiche Moleküle Phenylöxaethenylamidoxim, Natriumäthylat und Benzylchlorid in alkoholischer Lösung einige Zeit am Rückflusskühler digerirt. Der beim Abdampfen des Alkohols bleibende Rückstand wird in Aether aufgenommen, die ätherische Lösung mit Wasser und Natronlauge geschüttelt und dann der Aether verdunstet. Die ausgeschiedenen unreinen Krystalle werden mit verdünntem Alkohol, in dem sie sich schwer lösen, gewaschen. Die Verunreinigungen gehen dabei mit einem kleinen Theil der Substanz in Lösung. Der letztere wird aus der Lösung mit Wasser gefällt und dann, mit dem ersten grösseren Theil vereinigt, mehrere Male in Benzol gelöst und mit Ligroïn gefällt; die Substanz wird dadurch rein erhalten. Sie krystallisirt in äusserst kleinen, weissen Nadeln, welche bei 102—103° schmelzen, in Wasser und Ligroïn unlöslich, in Alkohol, Aether und Benzol schwer löslich sind. Von Alkalilauge wird die Verbindung nicht, von Säuren ziemlich schwer aufgenommen.

**Elementaranalyse:**

	Theorie		Versuch	
			I.	II.
C <sub>15</sub>	180	70.31	70.11	—
H <sub>16</sub>	16	6.25	6.52	—
N <sub>2</sub>	28	10.94	—	11.49
O <sub>2</sub>	32	12.50	—	—
	256	100.00		

**210. Oscar Schulz: Ueber Einwirkung von Essigsäure, Propionsäure und Buttersäure, ihrer Chloride und Anhydride auf Benzenylamidoxim.**

[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. No. DLXXXIX; vorgetragen in der Sitzung vom 23. März von Herrn Tiemann.]

Wie F. Tiemann und P. Krüger<sup>1)</sup> gezeigt haben, entstehen beim Erhitzen von Benzenylamidoxim mit Benzoylchlorid oder Benzoëssäure oder mit Essigsäureanhydrid Azoxime, und zwar in den beiden ersten Fällen Dibenzenylazoxim, im letzten Benzenylazoximäthenyl. Es ist von Interesse, festzustellen, ob nach Analogie dieser Bildung von Dibenzenylazoxim Benzenylazoxime mit aliphatischen Kohlenwasserstoff-

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