

**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.

resten auch bei Einwirkung von Fettsäuren oder deren Chloriden auf Benzenylamidoxim, bzw. allgemein bei dem Erhitzen dieser Verbindung mit Anhydriden der fetten Säuren entstehen. Mit der Lösung dieser Fragen beschäftigen sich die im Folgenden beschriebenen Versuche.

#### Einwirkung von Fettsäuren auf Benzenylamidoxim.

Erhitzt man Benzenylamidoxim und Essigsäure zu gleichen Molekülen, so tritt bei der Siedetemperatur der Essigsäure eine gleichmäßige Reaction ein. Die Flüssigkeit färbt sich, während die überschüssige Säure entweicht, merklich dunkler und entwickelt bei geringer Steigerung der Temperatur den Geruch nach Benzonnitril. Da dadurch eine tiefgreifende Zersetzung angezeigt wird, habe ich die Operation unterbrochen, sobald dieser Geruch auftrat.

Die klare, bräunlich gefärbte Flüssigkeit erstarrt zu einem festen Krystallkuchen, welcher sich leicht und vollständig in heissem, schwieriger in kaltem Alkohol und nur zum Theil in Aether oder Wasser löst. Die alkoholische Lösung scheidet beim Erkalten erhebliche Mengen feiner, dicht gelagerter Krystallnadeln ab, welche durch Absaugen und Waschen mit warmem Wasser völlig rein erhalten werden können. Aus dem Filtrat fällt nach längerem Stehen und auf Zusatz von Wasser der Rest der gleichen Substanz aus.

Der erwähnte Körper zeigt sämtliche Eigenschaften des Dibenzenylazoxims, schmilzt bei  $107^{\circ}$  und besitzt eine überraschende Resistenz auch gegen sehr energische chemische Agentien. Die Elementaranalyse desselben ergab folgende Zahlen:

	Theorie		Versuch		
			I.	II.	III.
C <sub>14</sub>	168	75.67	75.61	—	—
H <sub>10</sub>	10	4.50	4.63	—	—
N <sub>2</sub>	28	12.61	—	13.12	12.78
O	16	7.22	—	—	—
	222	100.00			

Es unterliegt mithin keinem Zweifel, dass die betreffende Substanz Dibenzenylazoxim ist.

Zur Isolirung der neben dem Dibenzenylazoxim entstandenen Körper dampft man das alkoholisch-wässrige Filtrat auf dem Wasserbade zur Trockne und extrahirt den Rückstand mit Aether. Der Aether hinterlässt beim Verdunsten eine in verzweigten, platten Nadeln oder in Blättchen krystallisirende Substanz, welche leicht in Aether, Alkohol und heissem Wasser löslich ist und nach mehrfachem Umkrystallisiren constant bei  $127^{\circ}$  schmilzt. Mit Natronlauge gekocht, entwickelt sie Ammoniak. Versetzt man darauf die alkalische Lösung mit Salzsäure, so wird Benzoësaure gefällt. Die beschriebene Ver-

bindung ist Benzamid, wie auch die nachstehenden, bei der Analyse derselben erhaltenen Zahlen ersehen lassen.

	Theorie		Versuch	
			I.	II.
C <sub>7</sub>	84	69.42	69.32	—
H <sub>7</sub>	7	5.78	6.01	—
N	14	11.57	—	11.84
O	16	13.23	—	—
	121	100.00		

Der in Aether unlösliche Rückstand besteht aus Ammoniumacetat. Essigsäures Benzenylamidoxim habe ich im krystallisirten Zustande durch Einwirkung von Essigsäure auf Benzenylamidoxim nicht erhalten.

Während Benzenylamidoxim durch Benzoësäure in Dibenzenzylazoxim umgewandelt wird, erhält man bei Einwirkung von Eisessig aus derselben Verbindung als fassbare Endproducte Benzamid, essigsäures Ammoniak und ebenfalls Dibenzenzylazoxim. Diese Zersetzung ist bemerkenswerth, da Benzenylamidoxim von Mineralsäuren weit schwieriger angegriffen wird. Sie ist gleichwohl leicht verständlich. Das Benzenylamidoxim geht bei der beschriebenen Reaction unter Abspaltung von Hydroxylamin zunächst in Benzamid über. Das abgespaltene Hydroxylamin ist in dem vorliegenden Falle durch seine reducirende Einwirkung auf Fehling'sche Lösung nicht nachzuweisen, da diese in Lösungen, welche gleichzeitig noch unzersetztes Benzenylamidoxim enthalten, niemals rein rothe Niederschläge von Kupferoxydul, sondern missfarbige Fällungen erzeugt, welche ein basisches Kupfersalz des Benzenylamidoxims enthalten. Führt man aber die Zersetzung des Benzenylamidoxims durch Steigerung der Temperatur zu Ende, so wird gleichzeitig das Hydroxylamin in der stark essigsäuren Auflösung zersetzt. Das Benzamid spaltet sich unter den angegebenen Bedingungen in essigsäures Ammoniak und Benzoësäure, welche ihrerseits auf das noch unzersetzte Benzenylamidoxim einwirkt und dieses in Dibenzenzylazoxim überführt.

In genau analoger Weise wie durch Eisessig wird Benzenylamidoxim durch Ameisensäure, Propionsäure und Buttersäure zersetzt; immer entsteht Dibenzenzylazoxim als am leichtesten fassbares Reactionsproduct. Ich habe daher alsbald versucht, ob gemischte Azoxime sich bei der Einwirkung aliphatischer Säurechloride auf Benzenylamidoxim erhalten lassen.

#### Einwirkung von Acetyl-, Propionyl-, Butyrylchlorid auf Benzenylamidoxim.

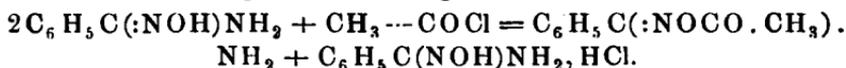
Acetylbenzenylamidoxim,  $C_6H_5 \cdot C:(NOCO \cdot CH_3) \cdot NH_2$ . Lässt man in eine absolut ätherische Lösung von 1 Mol. Benzenylamidoxim 1 Mol. völlig reines, mit der vierfachen Menge absoluten Aethers ver-

dünntes Acetylchlorid langsam eintropfen, so entsteht sofort mit jedem einfallenden Tropfen ein starker, körniger Niederschlag, der sich leicht zusammenballt und sich fest an die Wandungen des Gefässes setzt. Es empfiehlt sich, den Niederschlag während der Operation öfter mit einem Glasstabe fein zu zerreiben und, um Erwärmung zu verhüten, das Acetylchlorid nur ganz allmählich zufließen zu lassen. Nach Beendigung der Operation verkorkt man den Kolben und lässt einige Stunden stehen. Alsdann filtrirt man den Aether, zerreibt den Rückstand und zieht ihn mehrmals mit absolutem Aether aus, jedoch in der Weise, dass man vor der Filtration jedesmal längere Zeit stehen lässt. Der Niederschlag wird schliesslich vollständig auf das Filter gebracht und mit kaltem Wasser solange gewaschen, bis das Filtrat nur noch eine schwache Trübung mit Silbernitrat giebt. Dabei geht ein grosser Theil in Lösung; das Zurückbleibende, der in kaltem Wasser sehr wenig und in Aether schwer lösliche Körper, wird leicht von Alkohol aufgenommen. Er krystallisirt aus mässig erwärmtem, verdünntem Alkohol in dünnen Blättchen oder flachen Prismen. Er schmilzt bei 96° und zersetzt sich bei wenig höherer Temperatur. Mit Wasser gekocht, geht er in Benzenylazoximäthenyl über. Die beschriebene Verbindung ist ein monacetylrtes Benzenylamidoxim von der oben angegebenen Formel.

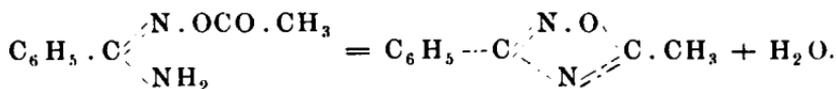
## Elementaranalyse:

		Versuch			
Theorie		I.	II.	III.	IV.
C <sub>9</sub>	108 60.67	59.98	60.48	—	—
H <sub>10</sub>	10 5.61	5.70	5.71	—	—
N <sub>2</sub>	28 15.73	—	—	16.10	15.95
O <sub>2</sub>	32 17.99	—	—	—	—
178 100.00					

Es muss hervorgehoben werden, dass die Ausbeute an dem Acetylbenzenylamidoxim auch bei sehr vorsichtigem Arbeiten gering bleibt, da das gebildete Acetylderivat selbst bei vorsichtigstem Operiren zum grossen Theil in Benzenylazoximäthenyl umgewandelt wird. Dieses geht in die ätherische Lösung über. Der aus der ätherischen Lösung des Benzenylamidoxims bei dem Hinzutropfen von Acetylchlorid fallende Niederschlag enthält ausser der soeben beschriebenen Verbindung salzsaures Benzenylamidoxim, welches davon durch Auswaschen mit Wasser getrennt wird. Die Reaction vollzieht sich mithin nach der folgenden Gleichung:



Die Bildung des Benzenylazoximäthenyls aus dem Acetylderivat wird durch die folgende Gleichung erläutert:



Propionylbenzenylamidoxim,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}(\text{NOCO} \cdot \text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{NH}_2$  entsteht bei der Einwirkung von Propionylchlorid auf Benzenylamidoxim und ist mittelst des soeben erläuterten Verfahrens leicht zu isoliren. In seinem Verhalten weicht das Propionylderivat nur wenig von der Acetylverbindung ab, das erstere krystallisirt etwas schwieriger als das letztere.

Es schmilzt um  $93^\circ$ . Mit Wasser gekocht, liefert es Benzenylazoximpropenyl.

Ich habe das Propionylbenzenylamidoxim nicht völlig rein erhalten und daher nicht isolirt. Es ist durch die soeben erwähnte Umwandlung gleichwohl scharf charakterisirt.

Butyrylbenzenylamidoxim,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}(\text{NOCO} \cdot \text{C}_3\text{H}_7) \cdot \text{NH}_2$  wird auf analoge Weise aus normal Butyrylchlorid und Benzenylamidoxim dargestellt.

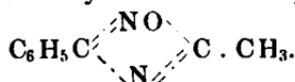
Aus schwach erwärmtem, verdünntem Alkohol krystallisirt das Butyrylbenzenylamidoxim in feinen, glänzenden Nadeln, welche bei  $94^\circ$  schmelzen. Beim Kochen mit Wasser geht es gleich den vorgenannten substituirten Benzenylamidoximen in das entsprechende Azoxim über.

#### Elementaranalyse:

		Theorie		Versuch			
				I.	II.	III.	IV.
$\text{C}_{11}$	132	64.09	63.64	63.91	—	—	—
$\text{H}_{14}$	14	6.79	6.80	6.84	—	—	—
$\text{N}_2$	28	13.58	—	—	14.22	13.72	—
$\text{O}_2$	32	15.54	—	—	—	—	—
		206	100.00				

Einwirkung von Essigsäure-, Propionsäure- und Buttersäureanhydrid auf Benzenylamidoxim.

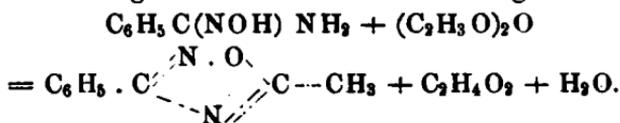
#### Benzenylazoximäthenyl,



Es ist dieses Körpers und seiner Darstellung mittelst Essigsäureanhydrid<sup>1)</sup> bereits öfter Erwähnung gethan.

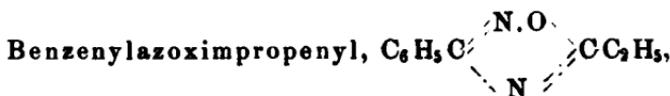
<sup>1)</sup> Diese Berichte XVII, 1696.

Die Verbindung bildet sich nach der Gleichung:



Nach meinen Erfahrungen erhält man von diesen und den nachstehend beschriebenen beiden Azoximen die besten Ausbeuten, wenn man zu einer concentrirten Auflösung des Benzoylamidoxims in absolutem Aether 1 Mol. Säureanhydrid bringt, den Aether verdunstet, den Rückstand kurze Zeit erhitzt, behufs Entfernung der darin vorhandenen organischen Säure mit Sodalösung wäscht, von der wässrigen Lösung durch Abheben oder Filtriren trennt und darnach destillirt.

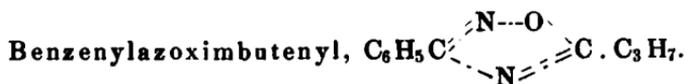
Benzylazoximäthenyl schmilzt bei  $41^\circ$  und siedet unzersetzt bei  $244^\circ$ .



habe ich auf gleiche Weise aus Propionsäureanhydrid und Benzoylamidoxim erhalten. Es ist ein aromatisch riechendes, nahezu farbloses Oel, welches bei  $255^\circ$  siedet und, auf  $10^\circ$  abgekühlt, noch nicht erstarrt.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch	
	I.	II.	I.	II.
$\text{C}_{10}$	120	68.97	68.63	—
$\text{H}_{10}$	10	5.75	5.70	—
$\text{N}_2$	28	16.09	—	16.13
O	16	9.19	—	—
	174	100.00		



Das aus Benzoylamidoxim und dem Anhydrid der normalen Buttersäure erhaltene Benzylazoximbutenyl ist ein Oel, welches bei  $265^\circ$  siedet und die nämlichen Löslichkeitsverhältnisse wie das Benzylazoximpropenyl zeigt.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch	
	I.	II.	I.	II.
$\text{C}_{11}$	132	70.21	69.85	—
$\text{H}_{12}$	12	6.38	6.35	—
$\text{N}_2$	28	14.89	—	14.99
O	16	8.52	—	—
	188	100.00		

Die beschriebenen drei Azoxime sind sämmtlich indifferente, bei der Einwirkung selbst starker chemischer Agentien sehr beständige Verbindungen. Sie sind äussert leicht flüchtig mit Wasserdämpfen, und verflüchtigen sich in erheblicher Menge auch mit Aetherdämpfen, so dass man bei dem Absieden des Aethers aus verdünnten ätherischen Lösungen der genannten Azoxime grosse Verluste erleidet. Es empfiehlt sich daher, das Aufnehmen der Azoxime in Aether möglichst zu vermeiden.

**211. Ferd. Tiemann und E. Nägeli: Ueber die Einwirkung von Natriumamalgam auf wässerige Lösungen des Benzenylamidoxims.**

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. DLXXX; vorgetragen in der Sitzung vom 23. März von Hrn. Tiemann.)

Wenn man zu einer wässerigen Lösung von Benzenylamidoxim Natriumamalgam bringt und gelinde erwärmt, so entwickelt sich, wie bereits mitgetheilt worden ist<sup>1)</sup>, Ammoniak, und gleichzeitig tritt der Geruch nach Benzaldehyd auf. Säuert man die durch ein ausgeschiedenes Oel getrübbte alkalische Flüssigkeit mit Salzsäure an, so geht bei der Destillation im Dampfstrom Benzaldehyd in das Destillat über.

Die Bildung von Benzaldehyd aus dem Benzenylamidoxim ist leicht verständlich, wenn man annimmt, dass das Benzenylamidoxim unter den angegebenen Bedingungen zunächst in Benzaldoxim und dieses darauf in Benzaldehyd und Hydroxylamin gespalten wird. Es ist kaum zu bezweifeln, dass die Benzaldehyd liefernde Reaction in diesem Sinne verläuft. Um festzustellen, ob sich auf die angeführte Beobachtung ein ausgiebiges Verfahren zur Umwandlung von Benzenylamidoxim in Benzaldehyd begründen lässt, haben wir die Einwirkung von Natriumamalgam auf wässerige Lösungen des Benzenylamidoxims weiter studirt.

Dabei hat sich herausgestellt, dass, wie man auch die Versuchsbedingungen gestaltet, immer nur kleine Mengen von Benzenylamid-

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVII, 1692.