

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 wässrige Lösungen des Benzenylamidoxims.**

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

Wenn man zu einer wässrigen 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 getrübte 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 wässrige 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.

oxim in Benzaldehyd umgewandelt werden. Arbeitet man bei gewöhnlicher Temperatur, so wird fast die gesammte Menge des zum Versuch verwandten Benzenylamidoxims unverändert wieder gewonnen. Steigert man die Temperatur, so wird ein Theil des gebildeten Benzaldehyds zu Benzylalkohol reducirt, ein anderer Theil wirkt auf unverändertes Benzenylamidoxim und wandelt dasselbe, wie in einer späteren Mittheilung aus dem hiesigen Laboratorium ausführlicher erläutert werden soll, in Dibenzenylazoxim und Kyaphenin um. Die besten Ausbeuten an Benzaldehyd erhält man, wenn man Natriumamalgam mit Wasser übergiesst, die Flüssigkeit erhitzt, Benzenylamidoxim in kleinen Portionen einträgt, Kohlensäure einleitet und gleichzeitig im Dampfstrom destillirt, um den gebildeten Benzaldehyd im Entstehungsmoment der Flüssigkeit zu entziehen. Auf diese Weise werden 10—12 Procent von dem Gewicht des angewandten Benzenylamidoxims an Benzaldehyd erhalten. Der Rest des Benzenylamidoxims wird unverändert wiedergewonnen. Zeitweiliges schwaches Ansäuern der Flüssigkeit mit Essigsäure oder Salzsäure ergab keine besseren Resultate. Benzaldoxim tritt, wie übrigens von vornherein zu erwarten war, bei diesen Reactionen jedenfalls nur vorübergehend als Zwischenproduct auf. Es ist uns nicht gelungen, dasselbe scharf nachzuweisen, da es immer zusammen mit Benzenylamidoxim erhalten wird, welches ebenfalls aus schwach sauren und alkalischen Lösungen zum Theil in Aether übergeht. Wenn man das Gemisch in Salzsäure aufnimmt, die Lösung erwärmt und zum Nachweis des aus dem Benzaldoxim abgespaltenen Hydroxylamins Fehling'sche Lösung hinzufügt, so erhält man niemals einen rein rothen Niederschlag von Kupferoxydul, sondern immer eine missfarbige Kupferfällung, welche erhebliche Mengen von dem gleichzeitig abgeschiedenen basischen Kupfersalz des Benzenylamidoxims enthält.

Ebenso wie das Benzenylamidoxim verhalten sich auch die anderen, nach dieser Richtung bislang geprüften Amidoxime gegen Natriumamalgam. Eine glatte Umwandlung derselben in die entsprechenden Aldehyde ist ebensowenig wie bei dem Benzenylamidoxim gelungen. Im hiesigen Laboratorium werden daher zur Zeit Versuche angestellt, um dieses Ziel auf anderen Wegen zu erreichen.