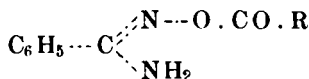


Noch weit besser als das *m*-Nitrobenzenylamidoxim leihet sich das *m*-Nitrobenzenylazoximbenzenyl zu Umwandlungen her. Es ist gelungen, nicht nur diese Substanz zu amidiren, sondern auch ihr Amidoderivat durch die Diazoverbindung in das correspondirende Phenol überzuführen. Bei diesen Reactionen hat sich das *m*-Nitrobenzenylazoximbenzenyl beständiger als das *m*-Nitrobenzenylazoximäthenyl erwiesen, dessen Azoxim-Ring unter der Einwirkung energischer Agentien gesprengt wird. Ueber einzelne Verbindungen, welche mittelst der im Vorstehenden besprochenen Reactionen dargestellt worden sind, haben die Herren O. Schulz, E. Falck, M. Schöpff, Fr. Gross, P. Knudsen und G. Müller in den folgenden Mittheilungen berichtet.

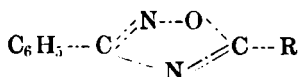
**488. Oscar Schulz: Ueber die Einwirkung von Anhydriden zweibasischer Säuren auf Benzenylamidoxim.**

[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. No. DCVII; vorgetragen von  
Hrn. Tiemann.]

Wie ich früher<sup>1)</sup> gezeigt habe, wird das Benzenylamidoxim bei dem Erhitzen mit einbasischen, organischen Säuren immer in Di-benzenylazoxim umgewandelt, während bei der Einwirkung von Chloriden und Anhydriden einbasischer, organischer Säuren auf Benzenylamidoxim in einer ersten Phase der Reaction der Wasserstoff der Oximidgruppe des Benzenylamidoxims durch ein Säureradical ersetzt wird, indem Verbindungen von der allgemeinen Formel:



entstehen, welche unter Austritt von 1 Molekül Wasser mit grösster Leichtigkeit in Azoxime von der allgemeinen Formel



übergehen.

Neuerdings habe ich constatirt, dass zweibasische, organische Säuren ebenso wie einbasische, organische Säuren auf Benzenylamid-

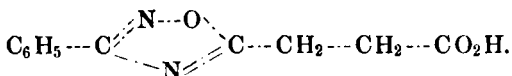
<sup>1)</sup> Diese Berichte XVIII, 1080.

oxim reagiren, d. h. dasselbe schliesslich in Dibenzylazoxim überführen.

Ich habe danach die Einwirkung von Anhydriden zweibasischer, organischer Säuren auf Benzenylamidoxim studirt und dabei die nachstehenden Resultate erhalten.

### Einwirkung von Bernsteinsäureanhydrid auf Benzenylamidoxim.

Bildung von Benzenylazoximpropenyl- $\omega$ -carbonsäure,



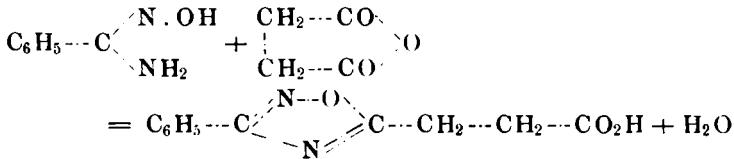
Das zu den folgenden Versuchen benutzte Bernsteinsäureanhydrid ist nach der Methode von Anschütz mittelst Acetylchlorid aus Bernsteinsäure bereitet worden. Zur Erzielung guter Ausbeuten empfiehlt es sich, die Bernsteinsäure mit einem Ueberschuss von Acetylchlorid — etwa der doppelten Menge — bis zur vollständigen Lösung zu digeriren und den beim Erkalten sich ausscheidenden Krystallkuchen zwischen Fliesspapier gut abzupressen, nicht aber denselben durch Waschen mit absolutem Alkohol oder gar Umkrystallisiren aus diesem Lösungsmittel von dem überschüssigen Acetylchlorid und der gebildeten Essigsäure zu befreien. Die bei 100° getrocknete Krystallmasse besteht aus reinem Bernsteinsäureanhydrid.

Schmilzt man dieses Anhydrid und Benzenylamidoxim zu gleichen Molekülen in einem trockenen Kölbchen zusammen, so tritt bei einer 100° nur wenig übersteigenden Temperatur unter Aufschäumen und Abspaltung von Wasser eine lebhaftere Reaction ein, welche ohne Wärmezufuhr von aussen glatt zu Ende geht. Stärkeres Erhitzen bewirkt Zersetzung, wie der dabei auftretende Benzonnitril- und Ammoniakgeruch anzeigt. Sobald die Masse ruhig fliesst, lässt man erkalten, fügt verdünnte Natronlauge hinzu und erwärmt, solange diese von dem Reactionsproduct noch aufnimmt. Bei gut geleiteten Operationen bleiben nur sehr geringe Mengen desselben ungelöst zurück. Alsdann filtrirt man, verdünnt das Filtrat mit Wasser und säuert mit Salzsäure an. Es fällt ein feinkörniger, fast weisser, sehr voluminöser Niederschlag, welcher leicht von Alkohol und siedendem Wasser aufgenommen wird und durch Umkrystallisiren aus letzterem Lösungsmittel in Form glänzend weisser, rhombischer Blättchen oder Prismen erhalten wird.

Die Substanz schmilzt bei 120°. Sie löst sich leicht in Alkohol und Chloroform, ziemlich leicht in Aether, heissem Wasser und Benzol und ist aus diesem Lösungsmittel durch Ligroin vollkommen fällbar. Sie ist sehr beständig gegen concentrirte Schwefelsäure, in welcher sie sich leicht löst. Diese Lösung verträgt mässiges Erwärmen, ohne

dass Zersetzung eintritt; auf Zusatz von Wasser fällt der Körper unverändert aus.

Die Verbindung ist eine wohl charakterisirte Säure und aus Bernsteinsäureanhydrid und Benzenylamidoxim nach der Gleichung:



entstanden. Ich bezeichne daher die neue Säure als Benzenylazoximpropenyl- $\omega$ -carbonsäure.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch		
			I.	II.	III.
C <sub>11</sub>	132	60.55	61.03	60.58	—
H <sub>10</sub>	10	4.59	5.08	4.73	—
N <sub>2</sub>	28	12.84	—	—	12.82
O <sub>3</sub>	48	22.02	—	—	—
	218	100.00.			

Die Alkalimetallsalze, sowie das Ammoniak Salz der Benzenylazoximpropenyl- $\omega$ -carbonsäure sind in Wasser leicht löslich. Aus der wässrigen Lösung des Ammoniaksalzes wird durch Silbernitrat das normale Silbersalz, durch Kupfersulfat das normale Kupfersalz und durch Bleiacetat ein basisches Bleisalz der Benzenylazoximpropenyl- $\omega$ -carbonsäure gefällt. Die in Wasser unschwer löslichen Erdalkalimetallsalze dieser Säure werden durch Erhitzen derselben mit Wasser und den Carbonaten der Erdalkalimetalle bereitet.

Das Silbersalz habe ich als weisses, krystallinisches Pulver erhalten:

Silberbestimmung:

Ber. für C <sub>11</sub> H <sub>9</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Ag	Gefunden
Ag 33.23	33.16 pCt.

Das Kupfersalz ist ein blaugrünes, feinkörniges Pulver.

Kupferbestimmung:

Ber. für (C <sub>11</sub> H <sub>9</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Cu	Gefunden
Cu 12.67	12.45 pCt.

Das Bleisalz fällt als körniger, sich rasch absetzender Niederschlag, welcher beim Erhitzen mit Wasser und auch bei raschem Trocknen leicht verharzt.

Bleibestimmung:

Ber. für C <sub>11</sub> H <sub>9</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Pb.OH	Gefunden
Pb 46.93	45.71 pCt.

Das Baryumsalz wird bei dem langsamen Verdunsten seiner verdünnten, wässerigen Lösung in wohlausgebildeten, anscheinend monoklinen Krystallen erhalten. Aus rasch concentrirten Lösungen setzt das Salz sich in kurzen Prismen ab.

Das Baryumsalz enthält 1 Molekül Krystallwasser, welches sich bei 100° verflüchtigt.

Bestimmung des Krystallwassers:

Ber. für $(C_{11}H_9N_2O_3)_2Ba + H_2O$	Gefunden
H <sub>2</sub> O 3.05	3.12 pCt.

Baryumbestimmung im wasserfreien Salze:

Ber. für $(C_{11}H_9N_2O_3)_2Ba$	Gefunden
Ba 23.99	24.02 pCt.

Das Calciumsalz scheidet sich bei dem Erkalten seiner heissen, concentrirten, wässerigen Lösung in glänzenden, centimeterlangen, spröden Nadeln aus, welche  $3\frac{1}{2}$  Molekül Krystallwasser enthalten. Die Verbindung verliert das Krystallwasser, wenn man sie einige Stunden auf 100° erhitzt.

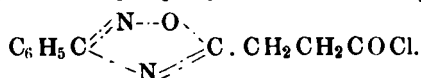
Bestimmung des Krystallwassers:

Berechnet	Gefunden
für $2[(C_{11}H_9N_2O_3)_2Ca] + 7H_2O$	
H <sub>2</sub> O 11.73	12.01 11.70 pCt.

Bestimmung des Calciums im wasserfreien Salze:

Ber. für $(C_{11}H_9N_2O_3)_2Ca$	Gefunden
Ca 8.43	8.29 pCt.

Benzenylazoximpropenyl- $\omega$ -carbonsäurechlorid

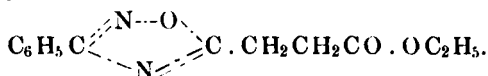


Es war mir nicht möglich, diese Verbindung in einer zur Analyse geeigneten Reinheit zu gewinnen. Die Einwirkung des Phosphor-pentachlorids auf die Säure verläuft zwar normal und das Phosphoroxychlorid kann ohne Gefahr einer Zerstörung des gebildeten Säurechlorids zum grössten Theil abgedestillirt werden. Das Säurechlorid verträgt indessen eine Steigerung der Temperatur über 120° nur schwer, um 128° trat stets Zersetzung ein. Dass es in der That entstanden ist, unterliegt keinem Zweifel, da aus dem nicht gereinigten Product durch kohlen-saures Ammoniak das entsprechende Säureamid erhalten wurde.

Unter den bei der Destillation des obigen Säurechlorids erhaltenen Zersetzungsproducten hebe ich das Kyaphenin um deswillen besonders hervor, weil ich dessen Bildung nicht allein hier, sondern

auch bei der Destillation sowohl des Aethyläthers der Benzenylazoximpropenyl- $\omega$ -carbonsäure als auch des Chlorids und des Aethyläthers der weiterhin beschriebenen Benzenylazoximbenzenyl- $\alpha$ -carbonsäure constatiren konnte.

Benzenylazoximpropenyl- $\omega$ -carbonsäureäthyläther

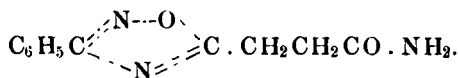


Den Aethyläther der Benzenylazoximpropenyl- $\omega$ -carbonsäure habe ich sowohl durch Einleiten von Salzsäuregas in die alkoholische Lösung der Säure als auch durch Einwirkung von Jodäthyl auf das Silbersalz der Säure dargestellt und auf letzterem Wege am leichtesten rein erhalten. Man nimmt das Product der einen oder anderen Reaction in Aether auf, schüttelt behufs Entfernung der nicht umgewandelten, beziehungsweise regenerirten Säure mit Kalilauge, trocknet die ätherische Lösung mit Chlorcalcium und verdunstet den Aether. Der Aethyläther der Benzenylazoximpropenyl- $\omega$ -carbonsäure bleibt dabei als hellgelb gefärbtes, aromatisch riechendes Oel zurück, welches unter theilweiser Zersetzung bei 255° siedet. Aus den zuletzt übergehenden Antheilen des Destillats scheiden sich reichliche Mengen glänzender Nadeln ab, welche aus Kyaphenin bestehen. Ich habe daher zur Elementaranalyse die zuerst übergegangenen, von Kyaphenin möglichst freien Antheile des Destillats verwendet.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch		
			I.	II.	III.
C <sub>13</sub>	156	63.41	62.70	63.17	—
H <sub>14</sub>	14	5.69	5.94	5.85	—
N <sub>2</sub>	28	11.38	—	—	11.64
O <sub>3</sub>	48	19.52	—	—	—
	246	100.00.			

Benzenylazoximpropenyl- $\omega$ -carbonsäureamid,



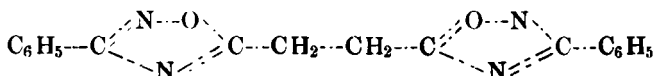
Das obige Amid habe ich durch Einwirkung des Säurechlorids auf kohlen-saures Ammoniak und durch längeres Digeriren des soeben beschriebenen Aethyläthers mit alkoholischem Ammoniak bei 200° dargestellt. Die letztere Methode hat mir das reinste Product geliefert. Die Umsetzung erfolgt allerdings in diesem Falle sehr langsam. 2 g des betreffenden Aethers waren erst nach vier Tagen in das Amid

übergeführt. Dieses wird aus der alkoholischen Lösung, nachdem der grösste Theil des Lösungsmittels auf dem Wasserbade verjagt worden ist, durch Wasser gefällt. Es krystallisirt aus verdünntem Alkohol in matten, feinen Nadeln, welche bei 168° schmelzen.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

	Berechnet		Gefunden	
			I.	II.
C <sub>11</sub>	132	60.83	60.69	—
H <sub>11</sub>	11	5.07	5.10	—
N <sub>3</sub>	42	19.36	—	19.41
O <sub>2</sub>	32	14.74	—	—
	217	100.00		

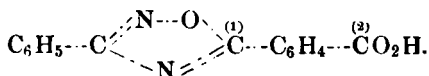
Von der Benzenylazoximpropenyl- $\omega$ -carbonsäure erhält man auf die angegebene Weise nahezu theoretische Ausbeuten. Die erwähnten in Alkalilauge unlöslichen Nebenproducte bestehen zum weitaus grössten Theile aus Dibenzylazoxim, dessen Bildung leicht zu verstehen ist, da Benzenylamidoxim durch Bernsteinsäure, wie schon erwähnt, in diese Verbindung umgewandelt wird und aus dem Bernsteinsäureanhydrid und dem bei der Reaction abgespaltenen Wasser stets etwas Bernsteinsäure regenerirt wird. Entfernt man das Dibenzylazoxim aus den in Alkalilauge unlöslichen Nebenproducten durch Auskochen mit verdünntem Alkohol, so hinterbleiben sehr geringe Mengen eines um 160° schmelzenden, indifferenten Körpers, welcher sich in siedendem Alkohol und Benzol, kaum aber in Aether und gar nicht in Wasser löst. Es ist möglich, dass diese Substanz ein nach der Formel



zusammengesetztes Azoxim ist. Ich habe davon zu geringe Mengen erhalten, um durch die Analyse feststellen zu können, ob diese Vermuthung zutrifft.

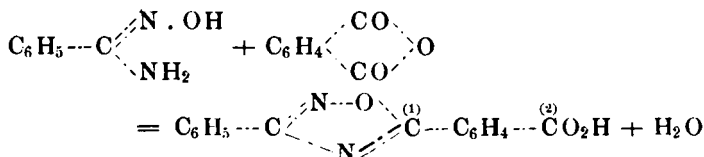
#### Einwirkung von Phtalsäureanhydrid auf Benzenylamidoxim.

Bildung von Benzenylazoximbenzenyl-*o*-carbonsäure,



Behufs Ermittlung, ob die im Vorstehenden erläuterte Reaction in gleicher Weise bei Anwendung des Anhydrids einer zweibasischen aromatischen Säure verläuft, habe ich die Einwirkung von *o*-Phtalsäureanhydrid auf Benzenylamidoxim studirt. Dabei hat sich heraus-

gestellt, dass das Benzenylamidoxim durch Phtalsäureanhydrid in genau analoger Weise wie durch Bernsteinsäureanhydrid umgewandelt wird. Bei dem Schmelzen von Phtalsäureanhydrid mit Benzenylamidoxim entsteht nach der Gleichung:



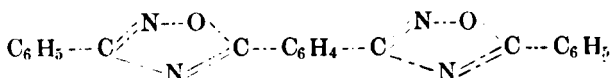
Benzenylazoximbenzenyl-*o*-carbonsäure.

Man nimmt in diesem Falle die Schmelze, um sie der Alkalilauge zugänglicher zu machen, zweckmässig in wenig Alkohol auf, fügt Natronlauge und Wasser hinzu, filtrirt von den darin unlöslichen Producten ab und übersättigt die alkalische Flüssigkeit mit Salzsäure. Die dadurch ausgeschiedene, meist hellbraun gefärbte Benzenylazoximbenzenyl-*o*-carbonsäure wird durch wiederholtes Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol in weissen, glänzenden, bei 151° schmelzenden Nadeln erhalten.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch	
	I.	II.	I.	II.
C <sub>15</sub>	180	67.67	67.71	—
H <sub>10</sub>	10	3.75	3.98	—
N <sub>2</sub>	28	10.53	—	10.59
O <sub>3</sub>	48	18.05	—	—
	266	100.00		

Die Benzenylazoximbenzenyl-*o*-carbonsäure löst sich leicht in Chloroform, Alkohol und Aether, ziemlich leicht in Benzol und ist in Ligroin sowie in Wasser nahezu unlöslich. Man erhält davon nicht ganz so gute Ausbeuten wie von der Benzenylazoximpropenyl-*o*-carbonsäure. Bei der Einwirkung von Phtalsäureanhydrid auf Benzenylamidoxim bildet sich etwas mehr von dem in Alkalilauge unlöslichen Product, welches sich in diesem Falle als nahezu reines Dibenzylazoxim erwies. Ein complicirtes Azoxim von der Formel:



habe ich unter den Reactionsproducten nicht aufgefunden. Schmilzt man 1 Mol. Phtalsäureanhydrid mit 2 Mol. Benzenylamidoxim, so werden neben Benzenylazoximbenzenyl-*o*-carbonsäure und unverändertem Benzenylamidoxim grössere Mengen von Dibenzylazoxim erhalten, was leicht verständlich ist, da Benzenylazoximbenzenyl-*o*-carbonsäure,

wie andere organische Säuren, das Benzenylamidoxim schliesslich in diese Verbindung umwandelt.

Die Alkali-, Erdalkali- und Ammoniaksalze der Benzenylazoximbenzenyl-*o*-carbonsäure sind in Wasser leicht löslich. Aus wässrigen Lösungen des Ammoniaksalzes werden durch Silbernitrat das Silber-  
salz, durch Kupfersulfat das normale Kupfersalz und durch Bleiacetat ein basisches Bleisalz der Säure gefällt.

Das Silbersalz ist ein weisses, krystallinisches Pulver.

Silberbestimmung:

	Berechnet	Gefunden	
	für $C_{15}H_9N_2O_3 Ag$	I.	II.
Ag	28.95	28.67	28.90 pCt.

Das Kupfersalz wird als blaugrüner Niederschlag erhalten.

Kupferbestimmung:

	Berechnet	Gefunden
	für $(C_{15}H_9N_2O_3)_2 Cu$	
Cu	10.52	10.46 pCt.

Das basische Bleisalz fällt als weisser, körniger Niederschlag.

Bleibestimmung:

	Berechnet	Gefunden	
	für $C_{15}H_9N_2O_3 Pb \cdot OH$	I.	II.
Pb	42.33	44.06	43.02 pCt.

Das Baryumsalz krystallisirt aus verdünnter, wässriger Lösung in mikroskopischen Nadeln, welche sich zu kugeligen Gebilden aneinander lagern, und aus heissen, concentrirten, wässrigen Lösungen in matten Blättchen, die 4 Mol. Krystallwasser enthalten und dasselbe theilweise schon bei längerem Liegen an der Luft und vollständig bei mehrstündigem Erhitzen auf  $100^0$  verlieren.

Krystallwasserbestimmung:

	Berechnet	Gefunden
	für $(C_{15}H_9N_2O_3)_2 Ba + 4 H_2O$	
$H_2O$	9.74	10.00 pCt.

Baryumbestimmung im wasserfreien Salze:

	Berechnet	Gefunden
	für $(C_{15}H_9N_2O_3)_2 Ba$	
Ba	20.53	20.58 pCt.

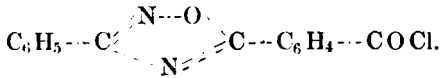
Das Calciumsalz habe ich beim Eindampfen seiner wässrigen Lösung als krystallinische, weisse Masse, nicht aber in wohl ausgebildeten Krystallen erhalten. Ich kann daher nicht angeben, ob das



Salz Krystallwasser enthält. Ich habe in der bei 100° bis zu constantem Gewicht getrockneten Verbindung das Calcium bestimmt:

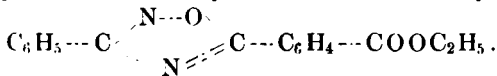
Berechnet		Gefunden
für $(C_{15}H_9N_2O_3)_2Ca$		
Ca	7.01	6.92 pCt.

Benzenylazoximbenzenyl-*o*-carbonsäurechlorid,



Das bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Benzenylazoximbenzenyl-*o*-carbonsäure entstehende Säurechlorid bleibt bei dem Absieden des gleichzeitig gebildeten Phosphoroxychlorids als schweres gelbes Oel zurück, welches sich nicht unzersetzt destilliren lässt, sondern dabei unter Bildung von Salmiak, Kyaphenin und Benzonitril zerfällt. An Chlor habe ich in dem rohen Oele 10.59 pCt. gefunden, während die Theorie 12.47 pCt. Chlor verlangt.

Benzenylazoximbenzenyl-*o*-carbonsäureäthyläther,



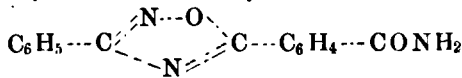
Diese Verbindung lässt sich durch mehrstündiges Digeriren von Jodäthyl mit benzenylazoximbenzenyl-*o*-carbonsäurem Silber im geschlossenen Rohre bei 100° leicht im reinen Zustande gewinnen. Man zieht das Reactionsproduct mit Aether aus, schüttelt die ätherische Lösung behufs Entfernung von Spuren regenerirter Benzenylazoximbenzenyl-*o*-carbonsäure mit Kalilauge, trocknet danach mit Chlorcalcium und siedet den Aether ab. Der Aethyläther der Benzenylazoximbenzenyl-*o*-carbonsäure bleibt dabei als specifisch schweres, schwach riechendes, gelbes Oel zurück, welches ich direct analysirt habe, da es sich sowohl bei Atmosphärendruck als auch bei stark vermindertem Druck um 166° zersetzte, als ich versuchte, es zu destilliren.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch		
			I.	II.	III.
C <sub>17</sub>	204	69.38	69.17	69.15	—
H <sub>14</sub>	14	4.77	4.93	4.90	—
N <sub>2</sub>	28	9.52	—	—	9.85
O <sub>3</sub>	48	16.33	—	—	—
	294	100.00			

In weniger reinem Zustande gewinnt man den nämlichen Aether, wenn man die alkoholische Lösung der Benzenylazoximbenzenyl-*o*-carbonsäure mit Salzsäuregas sättigt.

## Benzenylazoximbenzenyl-o-carbonsäureamid,



habe ich durch mehrtägiges Digeriren des soeben beschriebenen Aethyläthers mit alkoholischem Ammoniak im geschlossenen Rohre bei 200° dargestellt.

Das Amid wird aus der durch Eindampfen concentrirten, alkoholischen Lösung durch Wasser in mikroskopischen, matt glänzenden, bei 160° schmelzenden Nadeln gefällt. Ich habe die Verbindung durch eine Stickstoffbestimmung identificirt, welche das nachstehende Resultat geliefert hat.

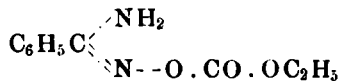
Berechnet	Gefunden
für $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}_2$	
N 15.84	15.90 pCt.

## 489. Ernst Falck: Ueber die Einwirkung von Chlorkohlensäureäthyläther und Carbonylchlorid auf Benzenylamidoxim.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. DCVIII; vorgetragen von Hrn. Tiemann.)

Auf Veranlassung von Herrn Prof. Tiemann habe ich die Einwirkung von Chlorkohlensäureäthyläther und Carbonylchlorid auf Benzenylamidoxim untersucht und dabei bis jetzt die folgenden Resultate erhalten.

## Benzenylamidoximkohlensäureäthyläther.



Wenn man zu der Auflösung von 2 Mol. Benzenylamidoxim in Chloroform allmählich und unter Umschütteln 1 Mol. Chlorkohlensäureäthyläther — zweckmässig mit Chloroform verdünnt — tropfen lässt, so scheiden sich Oeltropfen aus, welche nach kurzer Zeit zu Krystallen erstarren. Die Krystallmasse besteht aus salzsaurem Benzenylamidoxim  $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{N} \cdot \text{OH}) \cdot \text{NH}_2$ , HCl, welches bei 185° schmilzt. Verdampft man aus der davon abfiltrirten Lösung das Chloroform, so hinterbleibt eine weisse krystallinische Substanz, welche durch Auflösen in wenig kaltem Alkohol und Ausfällen mit Wasser in langen, glänzenden, bei 127° schmelzenden Nadeln gewonnen wird. Die Verbindung löst sich nicht unverändert in Wasser, wird von Alkohol,