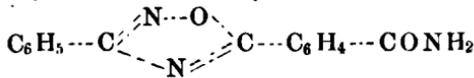


## Benzenylazoximbenzenyl-o-carbonsäureamid,



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.

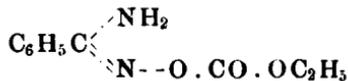
Berechnet	Gefunden
für $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}_2$	
N 15.84	15.90 pCt.

## 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.

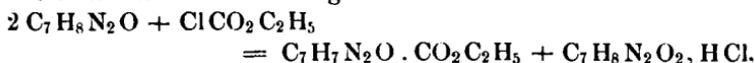
## Benzenylamidoximkohlensäureäthyläther.



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,

Aether, Chloroform und Benzol leicht, weniger leicht von Ligroin aufgenommen.

Sie ist nach der Gleichung:



d. h. durch Ersetzen von einem Wasserstoffatom des Benzenylamidoxims durch den Rest des Chlorkohlensäureäthyläthers:  $\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$  entstanden. Sie zeigt nicht mehr wie das Benzenylamidoxim saure Eigenschaften; denn sie wird ihrer ätherischen Lösung durch Schütteln mit Alkalilauge, selbst wenn man davon einen grossen Ueberschuss anwendet, nicht entzogen. Es ist mithin der Wasserstoff der Oximidgruppe des Benzenylamidoxims, welcher bei der Bildung dieses Körpers durch den Rest des Chlorkohlensäureäthyläthers:  $\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$  ersetzt worden ist. Der beschriebenen Substanz kommt daher die folgende Constitutionsformel:  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}(\cdot\text{NH}_2)(\cdot\text{N} \cdot \text{OCO}_2\text{C}_2\text{H}_5)$  zu, wesshalb ich sie als Benzenylamidoximkohlensäureäthyläther bezeichne.

Mit dieser Auffassung im Einklang steht, dass Chlorkohlensäureäthyläther unter gleichen Bedingungen auf den Aethyläther des Benzenylamidoxims, welcher an Stelle des Wasserstoffs in dem Oximidrest des Benzenylamidoxims eine Aethylgruppe enthält, nicht reagirt.

Elementaranalyse:

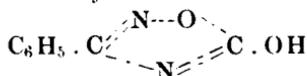
Theorie		Versuch					
		I.	II.	III.	IV.	V.	
$\text{C}_{10}$	120	57.69	57.39	57.34	57.31	—	—
$\text{H}_{12}$	12	5.77	6.75	6.26	5.95	—	—
$\text{N}_2$	28	13.46	—	—	—	13.35	13.62
$\text{O}_3$	48	23.08	—	—	—	—	—
	208	100.00					

Der Benzenylamidoximkohlensäureäthyläther ist eine äusserst leicht veränderliche Substanz, bei deren Darstellung jede Temperaturerhöhung zu vermeiden ist. Erhitzt man den Benzenylamidoximkohlensäureäthyläther für sich allein, oder mit Wasser oder verdünnter Natronlauge, so spaltet er 1 Mol. Alkohol ab und geht nach der Gleichung:

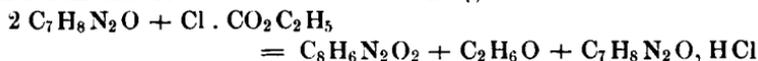


in eine sehr beständige Verbindung über, welche stark saure Eigenschaften zeigt.

Benzenylazoximcarbinol

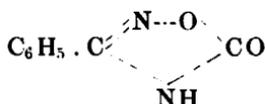


Die nämliche Substanz erhält man neben salzsaurem Benzenylamidoxim und Alkohol nach der Gleichung:



direct, wenn man Benzenylamidoxim mit Chlorkohlensäureäthyläther erhitzt, wobei eine heftige Reaction eintritt und als Endproduct eine feste Krystallmasse entsteht. Man kocht dieselbe mit Wasser, wobei sie vollständig in Lösung geht. Bei dem Erkalten der Flüssigkeit scheidet sich die neue Verbindung in langen, weissen, bei 197° schmelzenden Nadeln aus, welche hartnäckig Chlor zurückhalten und aus diesem Grunde bei der Analyse längere Zeit falsche Zahlen, zumal zu niedrige Werthe für Kohlenstoff, geliefert haben. Man kann die Substanz von dem Chlor befreien, indem man sie wiederholt in Natronlauge auflöst und aus der alkalischen Flüssigkeit durch Essigsäure fällt. Die chlorfreie Verbindung schmilzt nach wie vor bei 197°.

Berücksichtigt man, dass die neue Verbindung aus Benzenylamidoximkohlensäureäthyläther unter Abspaltung von Alkohol entsteht, so gelangt man ungezwungen zu der folgenden Constitutionsformel:



für dieselbe. Das Gesamtverhalten des Körpers macht es jedoch im hohen Grade wahrscheinlich, dass bei seiner Bildung eine Atomverschiebung innerhalb des Moleküls stattgefunden hat und dass derselbe eine Hydroxylgruppe ebenso wie den für die Azoxime charakteristischen Kern:

$\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{N} \cdots \text{O} \\ \diagdown \text{N} \end{array} \text{C}$ , enthält. Mit der letzteren Annahme

steht z. B. seine grosse Beständigkeit im Einklang. Das hartnäckige Anhaften von Chlor an die durch directe Einwirkung von Chlorkohlensäureäthyläther auf Benzenylamidoxim erhaltene Verbindung erklärt sich voraussichtlich dadurch, dass bei dieser Reaction neben dem

Carbinol  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{N} \cdots \text{O} \\ \diagdown \text{N} \end{array} \text{C} \cdot \text{OH}$  das demselben entsprechende Chlor-

rid:  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{N} \cdots \text{O} \\ \diagdown \text{N} \end{array} \text{CCl}$  entsteht, welches erst unter der Ein-

wirkung von Alkalilauge in das Carbinol übergeht. Ich nehme keinen Anstand, die obige Verbindung schon jetzt als Benzenylazoximcarbinol zu bezeichnen und dafür vorläufig die Formel:

$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{N} \cdots \text{O} \\ \diagdown \text{N} \end{array} \text{C} \cdot \text{OH}$  aufzustellen, indem ich mir vorbehalte, diese

Auffassung später eingehender zu begründen.

## Elementaranalysen des Benzenylazoximcarbinols:

	Theorie		Versuch					pCt.
			I.	II.	III.	IV.	V.	
C <sub>8</sub>	96	59.26	59.26	58.67	58.84	—	—	
H <sub>6</sub>	6	3.70	4.67	3.94	4.08	—	—	>
N <sub>2</sub>	28	17.29	—	—	—	17.02	17.27	>
O <sub>2</sub>	32	19.75	—	—	—	—	—	>
	162	100.00.						

Das Benzenylazoximcarbinol löst sich schwer in kaltem Wasser, leichter in heissem Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Seine wässrige Lösung reagirt stark sauer. Die Substanz zeigt jedoch nur saure und nicht mehr basische Eigenschaften; sie geht z. B. mit Salzsäure nicht mehr eine salzartige Verbindung ein. Sie löst sich dagegen mit grosser Leichtigkeit in Alkalilauge sowie in Ammoniak und wird aus diesen Lösungen durch Säuren wieder gefällt. Es ist bemerkenswerth, dass ihre wässrige Auflösung die Carbonate der Erdalkalimetalle beim Erhitzen unter Kohlensäureentwicklung zersetzt.

Aus der mit Ammoniak neutralisirten wässrigen Lösung des Benzenylazoximcarbinols wird durch Silbernitrat eine krystallinische, weisse Silberverbindung, durch Kupfersulfat ein grünes Kupfersalz und durch Bleiacetat eine weisse Bleiverbindung des Benzenylazoximcarbinols gefällt, welche letztere sich im überschüssigen Bleiacetat wieder löst. Ich habe von diesen Niederschlägen die Kupferverbindung analysirt und dabei einen Werth erhalten, welcher scharf auf

die Formel:  $\left( \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C} \begin{array}{c} \text{N} \cdots \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N} \end{array} \text{CO} \right)_2 \text{Cu}$  stimmt.

	Berechnet	Gefunden
Cu	16.42	16.23 pCt.

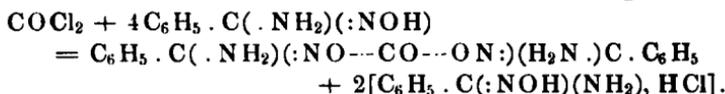
Carbonyldibenzenylamidoxim,  
 $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C} \cdot (\text{NH}_2) (: \text{NO} \cdot \text{CO} \cdot \text{ON} :) (\text{H}_2\text{N} \cdot) \text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ .

Die beschriebenen Versuche machten von vornherein wahrscheinlich, dass das Benzenylazoximcarbinol auch durch Wechselwirkung zwischen Kohlenoxychlorid und Benzenylamidoxim zu erhalten sein würde.

Die Versuche, welche angestellt worden sind, um die Richtigkeit dieser Vermuthung zu prüfen, haben jedoch ergeben, dass das Carbonylchlorid zunächst genau ebenso wie die Chloride anderer organischer Säuren auf Benzenylamidoxim einwirkt. Acetylchlorid wandelt das Benzenylamidoxim in Acetbenzenylamidoxim,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C} \cdot (\text{NH}_2) (: \text{NOCOCH}_3)$ , um, während der Wasserstoff der Oximidgruppen zweier Moleküle des Benzenylamidoxims durch den Kohlensäurerest, CO, ersetzt wird, wenn Carbonylchlorid auf Benzenylamidoxim reagirt. Ent-

sprechend der Bezeichnung des Acetylderivats des Benzenylamidoxims als Acetbenzenylamidoxim nenne ich den analog zusammengesetzten Kohlensäureabkömmling des Benzenylamidoxims Carbonyldibenzylamidoxim.

Behufs Darstellung desselben lässt man zu einer Lösung von Benzenylamidoxim in Benzol solange eine Auflösung von Phosgengas in Benzol tropfen, als dadurch noch ein Niederschlag erzeugt wird. Die dabei eintretende Reaction verläuft nach der Gleichung:



Die aus dem Benzol abgeschiedene weisse Krystallmasse besteht aus einem Gemenge von Carbonyldibenzylamidoxim und salzsaurem Benzenylamidoxim. Man sammelt sie auf einem Filter und erwärmt sie mit Wasser, um das Chlorhydrat des Benzenylamidoxims zu lösen und geringe Mengen eingeschlossenen Benzols zu verjagen. Das dabei zurückbleibende Carbonyldibenzylamidoxim wird durch Auflösen in Alkohol und Fällen der alkoholischen Lösung mit Wasser in weissen, bei 128—129° schmelzenden Blättchen gewonnen. Die Verbindung ist unlöslich in Wasser, nahezu unlöslich in Benzol, leicht löslich in Alkohol und löslich auch in Aether. Sie besitzt keine sauren Eigenschaften mehr, und löst sich daher nicht unverändert in Alkalilauge, ein Beweis, dass die Verbindung aus dem Benzenylamidoxim im Sinne der mitgetheilten Formel durch Substitution des Wasserstoffs der Oximidgruppe entstanden ist.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch	
	I.	II.	I.	II.
C <sub>15</sub>	180	60.41	60.40	—
H <sub>14</sub>	14	4.69	5.03	—
N <sub>4</sub>	56	18.79	—	18.83
O <sub>3</sub>	48	16.11	—	—
	298	160.00.		

Das Carbonyldibenzylamidoxim erleidet eine bemerkenswerthe Veränderung, wenn man es kurze Zeit mit Alkalilauge erwärmt. Es geht dabei in Lösung und aus der alkalischen Lösung wird durch Salzsäure eine bei 197° schmelzende Substanz gefällt, welche die Eigenschaften des Benzenylazoximcarbinols zeigt. Obschon ich die so dargestellte Verbindung noch nicht analysirt habe, können über die chemische Natur derselben Zweifel nicht wohl obwalten. In diesem Falle aber ergibt sich aus den zuletzt mitgetheilten Versuchen ein zweiter Weg zur Darstellung des Benzenylazoximcarbinols.