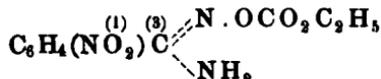


dieser Substanz aber noch unentschieden gelassen. Versuche, über welche Hr. Ernst Falck in der vorstehenden Mittheilung berichtet, sowie anderweitige, im hiesigen Laboratorium gemachte Beobachtungen haben ergeben, dass bei der Einwirkung von Chlorkohlensäureäthyläther auf die Amidoxime zunächst der Wasserstoff in der Oximidgruppe dieser Körper durch den Rest des Chlorkohlensäureäthyläthers,  $\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ , ersetzt wird. Danach können auch über die chemische Constitution der von mir auf analogem Wege erhaltenen Verbindung, welche ebenfalls saure Eigenschaften nicht mehr zeigt, also in Alkalilauge unlöslich ist, Zweifel nicht mehr obwalten. Die Zusammensetzung der betreffenden Substanz ist demnach durch die Formel:

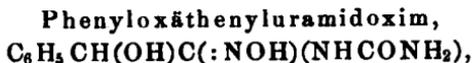


auszudrücken und dieselbe im Sinne der von Hrn. Falck gewählten Nomenclatur als *m*-Nitrobenzylamidoximkohlensäureäthyläther zu bezeichnen.

#### 491. Friedrich Gross: Ueber Abkömmlinge des Phenyloxäthénylamidoxims.

[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. DCX; vorgetragen von Hrn. Tiemann.]

Bei den Umwandlungen, welche früher <sup>1)</sup> mit dem Phenyloxäthénylamidoxim vorgenommen worden sind, ist die Amidogruppe desselben meist unangegriffen geblieben. Es wurde deshalb nunmehr eine Reihe von Versuchen angestellt, durch welche auch diese in Reaction gezogen werden sollte. Wie die im Folgenden beschriebenen Verbindungen zeigen, ist dieses Ziel zum Theil erreicht worden.



wird erhalten, wenn man gleiche Moleküle des salzsauren Amidoxims und Kaliumcyanat in concentrirter wässriger Lösung zusammenbringt. Das Uramidoxim scheidet sich dabei sofort in reichlicher Menge in Form kleiner, concentrisch gruppirter Krystallblättchen ab. Der Rest,

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVIII. 1074.

der im Wasser gelöst bleibt, wird demselben durch Schütteln mit Aether entzogen.

Die Substanz wird rein erhalten durch Umkrystallisiren aus heissem Chloroform oder aus Aether. Aus ersterem bekommt man sie in weissen, glasglänzenden Blättchen, aus letzterem in feinen kurzen Nadeln. Sie hat den Schmelzpunkt  $127^{\circ}$ , ist in Wasser ziemlich leicht löslich, noch mehr in Alkohol, schwer in Aether, Benzol und Chloroform. Von Salzsäure und auch von Alkalilauge wird sie aufgenommen, woraus hervorgeht, dass das Hydroxyl der Oximidgruppe des Amidoxims bei der Bildung dieses Körpers nicht in Reaction getreten ist.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch			
			I.	II.	III.	IV.
C <sub>9</sub>	108	51.67	51.93	51.50	—	—
H <sub>11</sub>	41	5.26	6.11	5.59	—	—
N <sub>3</sub>	42	20.10	—	—	19.82	20.17
O <sub>3</sub>	48	22.97	—	—	—	—
	209	100.00				

Phenyloxäthenyl-phenyluramidoxim,  
 $C_6H_5CH(OH)C(:NOH)(.NHCONHC_6H_5)$ .

Behufs Darstellung desselben wird das Phenyloxäthenylamidoxim mit einem geringen Ueberschuss von Carbanil unter Erwärmen gut durchgemengt. Nach kurzer Zeit entsteht ein weisses, körniges Pulver. Dasselbe wird durch mehrmaliges Aufnehmen in heissem Alkohol, aus welchem es sich beim Erkalten ziemlich vollständig wieder ausscheidet, gereinigt. Der im Alkohol noch gelöste Rest kann durch Fällen mit Wasser gewonnen werden. Die Substanz krystallisirt in äusserst kleinen, weissen Nadeln, welche bei  $155^{\circ}$  schmelzen. Sie lösen sich in Alkohol und Aether, schwer in Benzol und Chloroform, in Wasser fast gar nicht. Von Salzsäure und Alkalilauge werden sie nur wenig aufgenommen.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch			
			I.	II.	III.	IV.
C <sub>15</sub>	180	63.16	62.06	62.95	—	—
H <sub>15</sub>	15	5.26	5.73	5.60	—	—
N <sub>3</sub>	42	14.74	—	—	15.44	15.09
O <sub>3</sub>	48	16.84	—	—	—	—
	285	100.00				

Die obige Verbindung besitzt, wie schon bemerkt, nicht mehr ausgesprochen saure Eigenschaften. Um einen sicheren Anhaltspunkt für die Beurtheilung der Frage zu gewinnen, ob bei der Bildung derselben

die Amidogruppe des Amidoxims betheiltigt ist, ob also der zuletzt beschriebene Körper thatsächlich ein Uramidoxim ist, habe ich geprüft, ob der Aethyläther des Phenylloxäthethylamidoxims, welcher an Stelle der reactionsfähigen Oximidgruppe des Amidoxims die nur schwierig veränderliche Aethoximidgruppe enthält, ebenso wie das Phenylloxäthethylamidoxim mit Carbanil reagirt.

Phenylloxäthethyl-phenyluramidoximäthyläther,  
 $C_6H_5CH(OH)C(:NO_2C_2H_5)(.NHCONHC_6H_5)$ .

Dieser Körper ist in der That leicht durch Zusammenreiben äquivalenter Mengen von Phenylloxäthethylamidoximäthyläther und Carbanil zu erhalten. Die Vereinigung geht schon bei gewöhnlicher Temperatur vor sich, Erwärmen befördert dieselbe. Das Reactionsproduct ist nach dem Erkalten eine weisse, harte Masse, oder, wenn ein Ueberschuss von Carbanil vorhanden war, ein zäher Teig, welcher beim Stehen unter Wasser erhärtet. Die Substanz wird durch mehrmaliges Lösen in Alkohol und Fällen mit Wasser gereinigt, wodurch man sie zuletzt in Form feiner weisser Blättchen bekommt. Aus Aether und aus Benzol krystallisirt sie in weissen, undurchsichtigen Nadeln. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 119°. Alkohol, Aether und Benzol lösen sie, Wasser dagegen nicht. Von Alkalilauge wird sie nicht aufgenommen, von Salzsäure sehr wenig.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch	
			I.	II.
C <sub>17</sub>	204	65.18	65.04	—
H <sub>19</sub>	19	6.07	6.26	—
N <sub>3</sub>	42	13.42	—	13.36
O <sub>3</sub>	48	15.33	—	—
	313	100.00		

Die vorstehende Verbindung ist unzweifelhaft ein Uramidoxim. Da Carbanil auf freies Phenylloxäthethylamidoxim in genau gleicher Weise und unter denselben Bedingungen einwirkt, so darf das Product auch dieser Reaction im Sinne der dafür mitgetheilten Formel mit Sicherheit als Uramidoxim angesprochen werden.

Phenylloxäthethylamidoximkohlen säureäthyläther,  
 $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdots C \cdot (NH_2) (: NOCO_2C_2H_5)$ .

Erhitzt man ein Gemisch äquivalenter Mengen von Chlorkohlensäureäthyläther und Phenylloxäthethylamidoxim auf dem Wasserbade, so entsteht nach kurzer Zeit ein weisser Syrup, aus dem beim Erkalten und Stehenlassen eine harte Masse wird. Mit Wasser über-

gossen, verwandelt sie sich sofort in ein auf dem Wasser schwimmendes Oel, das rasch wieder krystallinisch erstarrt. Die entstandene Krystallmasse wird mit Wasser gewaschen, bis sie frei von Salzsäure ist, dann getrocknet und aus Benzol umkrystallisirt. So dargestellt, bildet die Substanz äusserst kleine, weisse Nadeln, welche bei 106—107° schmelzen. Sie lösen sich sehr wenig in kaltem Wasser, leichter und ohne Veränderung zu erleiden, in heissem Wasser; von Alkohol und Aether werden sie leicht, von Benzol und Chloroform schwer aufgenommen.

## Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch	
			I.	II.
C <sub>11</sub>	132	55.46	55.32	—
H <sub>14</sub>	14	5.88	6.32	—
N <sub>2</sub>	28	11.76	—	12.03
O <sub>4</sub>	64	26.90	—	—
	238	100.00		

Die Verbindung löst sich leicht in Salzsäure, zeigt aber nicht mehr saure Eigenschaften, und ist demnach durch Austausch des in der Oximidgruppe des Phenyloxäthenylamidoxims vorhandenen Wasserstoffs gegen den Rest des Chlorkohlensäureäthyläthers, CO<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, entstanden, wie dies durch die oben mitgetheilte Constitutionsformel zum Ausdruck gebracht wird. Mit dieser Auffassung im Einklang steht, dass Chlorkohlensäureäthyläther auf den Aethyläther des Phenyloxäthenylamidoxims unter gleichen Bedingungen überhaupt nicht reagirt. Versuche, den Phenyloxäthenylamidoximkohlensäureäthyläther unter Abspaltung von Alkohol in eine Verbindung umzuwandeln, welche dem von E. Falck in einer der vorstehenden Mittheilungen beschriebenen Benzenylazoximcarbinol analog zusammengesetzt ist, haben bislang nicht zu dem angestrebten Ziele geführt. Der Phenyloxäthenylamidoximkohlensäureäthyläther zersetzt sich unter Bildung von Benzaldehyd, wenn man denselben längere Zeit mit Wasser bezw. verdünnter Alkalilauge erhitzt, d. h. den nämlichen Bedingungen aussetzt, unter denen die Umwandlung des Benzenylamidoximkohlensäureäthyläthers in Benzenylazoximcarbinol gelingt.

## Carbonylderivat des Phenyloxäthenylamidoxims,



Diese Verbindung wird erhalten, indem man fein zerriebenes Phenyloxäthenylamidoxim in kleinen Portionen in eine Auflösung von Carbonylchlorid in Benzol trägt und die Mischung gut durcharbeitet, bis das Ganze einen gleichmässigen, zähen Teig bildet, welcher nach dem Vertreiben des Benzols in ein weisses Pulver zerfallen muss. Das-

selbe wird mit Wasser gewaschen, damit das gleichzeitig entstandene salzsaure Phenylöxäthénylamidoxim möglichst entfernt wird, dann in Alkohol aufgenommen und die Lösung mit Wasser versetzt. Nach kurzem Stehen scheiden sich weisse, silberglänzende Blättchen aus, welche durch wiederholtes Lösen in Alkohol und Fällen mit Wasser gereinigt werden. Sie schmelzen bei 131°. In Alkohol und Aether lösen sie sich, in Benzol schwer, ebenso in Wasser.

Die Analyse zeigt, dass dem Körper die obige Formel zukommt.

	Theorie		Versuch		
			I.	II.	III.
C <sub>17</sub>	204	56.98	56.45	56.75	—
H <sub>18</sub>	18	5.03	5.97	5.47	—
N <sub>4</sub>	56	15.64	—	—	15.88
O <sub>5</sub>	80	22.35	—	—	—
	358	100.00.			

Die Verbindung wird von Salzsäure, nicht aber von Alkalilauge aufgenommen. Bei dem Erhitzen mit Natronlauge wird daraus Benzaldehyd abgespalten.

Die Abwesenheit aller sauren Eigenschaften im Verein mit den Ergebnissen der Elementaranalyse zeigt an, dass die Substanz sich bildet, indem in den Oximidgruppen zweier Moleküle des Phenylöxäthénylamidoxims der Wasserstoff durch die Carbonylgruppe, CO, ersetzt wird und dass ihr demnach die oben mitgetheilte Constitutionsformel zukommt.

Einige weitere von mir angestellte Versuche, welche wiederum auf die Umwandlung der Amidogruppe des Phenyläthénylamidoxims abzielten, haben entweder keine oder noch nicht völlig aufgeklärte Resultate ergeben.

Phenylsenföl wirkt bei gewöhnlicher Temperatur nicht auf das Amidoxim. Bei dem Erhitzen tritt unter Abscheidung von Schwefel eine heftige Reaction ein, bei welcher Phenylöxäthénylamidoxim und Phenylsenföl vollständig zersetzt werden.

Cyngas, welches bei gewöhnlicher Temperatur mehrere Tage mit gepulvertem Phenylöxäthénylamidoxim in Berührung bleibt, verwandelt dasselbe in eine schwarze Masse. Dieselbe Erscheinung tritt in kurzer Zeit ein, wenn die Einwirkung durch Erwärmen unterstützt wird. Eine gut charakterisirte chemische Verbindung habe ich aus den Producten dieser Reaction nicht isoliren können.

Gasförmiges Chlorcyan, in wasserfreien Aether geleitet, in welchem das Phenylöxäthénylamidoxim sich fein vertheilt befindet, verändert dasselbe in der Weise, dass sich salzsaures Phenyläthénylamidoxim bildet, das ungelöst bleibt, und eine zweite Verbindung ent-

steht, welche bei dem Abdunsten des abfiltrirten Aethers neben viel durch Zersetzung entstandenem Benzaldehyd als weisse, zähe Masse zurückbleibt. Beim Stehen unter Benzol wird diese Substanz hart. In Alkohol löst sie sich und nach Verdunsten desselben erhält man eine weisse, krystallinische Substanz, die bei ca. 120° schmilzt. Die von diesem Körper bislang erhaltenen Ausbeuten waren sehr gering; ich habe daher die Untersuchung desselben nicht weiter verfolgt.

#### 402. Peter Knudsen: Ueber Abkömmlinge des Phenyläthenylamidoxims.

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

In einer früheren Mittheilung<sup>1)</sup> habe ich das Phenyläthenylamidoxim und eine Anzahl von Derivaten desselben beschrieben. Bei der Fortsetzung dieser Untersuchung habe ich die nachstehenden Resultate erhalten.

Phenyläthenyl-phenyluramidoximäthyläther,  
 $C_6H_5 \text{---} CH_2 \text{---} C(.NH \text{---} CO \text{---} NHC_6H_5) (: NOC_2H_5).$

Das Phenyläthenylamidoxim vereinigt sich, wie ich bereits berichtet habe<sup>2)</sup>, mit Carbanil zu Phenyläthenyl-phenyluramidoxim.

Um weiter darzuthun, dass diese Verbindung ein wirkliches Uramidoxim ist, d. h. dass bei der Bildung derselben sich thatsächlich die Amidogruppe des Phenyläthenylamidoxims und nicht die Oximidgruppe desselben betheiligt, habe ich geprüft, ob Carbanil in gleicher Weise wie auf Phenyläthenylamidoxim auf den Aethyläther desselben reagirt, welcher neben der Amidogruppe die wenig reactionsfähige Aethoximidgruppe enthält. Es ist dies in der That der Fall. Die Auffassung des Productes der Einwirkung von Carbanil auf Phenyläthenylamidoxim als Uramidoxim wird dadurch bestätigt.

Digerirt man äquivalente Mengen von Phenyläthenylamidoxim und Carbanil auf dem Wasserbade, so erstarrt nach beendigter Reaction das Gemisch zu einer harten Masse, welche beim Umkrystallisiren aus Alkohol feine weisse Nadeln vom Schmelzpunkt 148° liefert.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVIII, 1068.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XVIII, 1074.