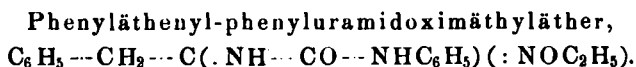


steht, welche bei dem Abdunsten des abfiltrirten Aethers neben viel durch Zersetzung entstandenem Benzaldehyd als weisse, zähe Masse zurückbleibt. Beim Stehen unter Benzol wird diese Substanz hart. In Alkohol löst sie sich und nach Verdunsten desselben erhält man eine weisse, krystallinische Substanz, 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 Mittheilung¹⁾ habe ich das Phenyläthenylamidoxim und eine Anzahl von Derivaten desselben beschrieben. Bei der Fortsetzung dieser Untersuchung habe ich die nachstehenden Resultate erhalten.



Das Phenyläthenylamidoxim vereinigt sich, wie ich bereits berichtet habe²⁾, 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 betheiltigt, 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.

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 1068.

²⁾ Diese Berichte XVIII, 1074.

Der Phenyläthenyl-phenyluramidoximäthyläther löst sich leicht in Alkohol, Aether, Benzol, sowie Ligroin und ist unlöslich in Wasser. Von Salzsäure wird er aufgenommen, zeigt aber durchaus keine sauren Eigenschaften mehr.

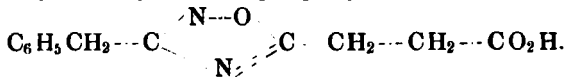
Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch	
			I.	II.
C ₁₇	204	68.71	68.72	—
H ₁₉	19	6.40	6.73	—
N ₃	42	14.14	—	14.05
O ₂	32	10.75	—	—
	297	100.00		

Ebenso wie Fr. Gross¹⁾ die Wechselwirkung zwischen Cyansäure, Chlorkohlensäureäthyläther, sowie Phenylsenfölerseits und Phenyläthenylamidoxim andererseits studirt hat, habe ich die Einwirkung der zuerst genannten Agentien auf Phenyläthenylamidoxim geprüft. Es ist mir jedoch bislang nicht gelungen, in diesen Fällen glatte Umsetzungen herbeizuführen. Das Phenyläthenylamidoxim reagirte damit entweder gar nicht oder lieferte, wenn man die Temperatur behufs Einleitung der Reaction steigerte, Producte einer weit fortgeschrittenen Zersetzung, unter denen besonders Benzylcyanid vielfach beobachtet wurde.

Um meinerseits einen Beitrag zur Prüfung der Frage zu liefern, ob eine von O. Schulz²⁾ aufgefundene Reaction von Anhydriden zweibasischer Säuren auf Benzenylamidoxim eine allgemeine Reaction der Amidoxime ist, habe ich alsdann die Einwirkung von Bernstein-säureanhydrid auf das Phenyläthenylamidoxim untersucht.

Phenyläthenylazoximpropenyl- ω -carbonsäure,



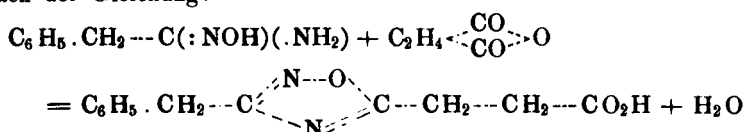
Schmilzt man in einem trocknen Gefässe Phenyläthenylamidoxim mit der äquivalenten Menge Bernsteinsäureanhydrid zusammen, so findet eine ziemlich energische Reaction statt. Man beobachtet das Auftreten von Wasserdämpfen, welche sich an den kälteren Theilen des Gefässes verdichten.

Das Reactionsproduct ist leicht löslich in Natronlauge und lässt sich aus dieser Lösung durch vorsichtigen Zusatz von Salzsäure in krystallisirtem Zustande abscheiden.

¹⁾ Siehe die vorstehende Mittheilung.

²⁾ Siehe die in diesem Hefte abgedruckte Mittheilung des genannten Autors.

Der so erhaltene Körper ist eine starke Säure, gelinde röthlich gefärbt und durch geringe Mengen von Phenylessigsäure verunreinigt. Zum Zweck der Reinigung führt man die neue Säure durch Kochen mit Calciumcarbonat und Wasser in ihr Calciumsalz über, entfärbt die Lösung des Calciumsalzes durch Thierkohle und fällt mit Salzsäure. Die geringen Mengen von anhaftender Phenylessigsäure werden durch wiederholtes Umkrystallisiren der Verbindung aus siedendem Wasser entfernt, welches die Phenylessigsäure leichter als die neue Säure aufnimmt. Die letztere ist leicht löslich in Alkohol und Aether, wird schwer von kaltem Wasser und leichter von heissem Wasser aufgenommen. Sie krystallisirt aus verdünntem Alkohol in prismatischen Stäbchen und wird aus Lösungen ihrer Salze durch Chlorwasserstoffsäure in Blättchen gefällt, welche bei 59—60° schmelzen. Sie ist nach der Gleichung:



entstanden. Bernsteinsäureanhydrid reagirt mithin genau ebenso auf Phenyläthylenamidoxim, wie auf Benzenylamidoxim.

Ich habe daher die neue Säure in Uebereinstimmung mit der von O. Schulz gewählten Nomenclatur Phenyläthylenazoximpropenyl- ω -carbonsäure benannt.

Elementaranalyse:

	Theorie		I.	Versuch		
				II.	III.	
C ₁₂	144	62.07	61.74	—	—	
H ₁₂	12	5.17	5.56	—	—	
N ₂	28	12.06	—	11.66	12.20	
O ₃	48	20.70	—	—	—	
	232	100.00.				

Aus genau mit Ammoniak neutralisirten, wässrigen Lösungen der Phenyläthylenazoximpropenyl- ω -carbonsäure wird durch Kupfersulfat, ein blaues Kupfersalz, durch Silbernitrat ein weisses Silbersalz gefällt.

Analyse des Kupfersalzes:

Ber. für (C ₁₂ H ₁₁ N ₂ O ₃) ₂ Cu	Gefunden
Cu 12.00	12.23 pCt.

Analyse des Silbersalzes:

Ber. für C ₁₂ H ₁₁ N ₂ O ₃ Ag	Gefunden
Ag 31.86	31.66 pCt.