

Die Tolybenzenylmalonsäureester spalten sich in Acetophenon und Toluidin, die Naphtylester in Acetophenon und Naphtylamin. Partiiell findet diese Spaltung schon beim Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol statt. Sie giebt sich namentlich bei der α -Naphtylverbindung durch den deutlichen Geruch nach α -Naphtylamin zu erkennen.

Die interessante Condensation der Ester zu Derivaten des Chinolins soll den Gegenstand einer späteren Mittheilung bilden.

Leipzig. Chem. Laboratorium des Hrn. Prof. J. Wislicenus.

210. Ernst Beckmann: Zur Kenntniss der Isonitrosoverbindungen.

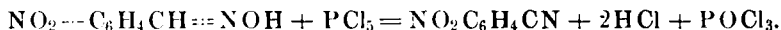
[I. Mittheilung.]

(Eingegangen am 19. April.)

Ueber das Diphenylacetoxim.

Gelegentlich einer Untersuchung des Menthols und dessen ersten Oxydationsproductes, des Menthons¹⁾, legte ich mir die Frage vor, ob es nicht möglich sei, von der krystallinischen Oximidoverbindung des letzteren ausgehend, durch einfache Reactionen ein Urtheil über die anderweitigen Bindungsverhältnisse des zweiwerthig mit der Oximido-Gruppe vereinigten Kohlenstoffatoms zu erlangen.

Gabriel²⁾ hat aus *m*-Nitrobenzaldoxim durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid *m*-Nitrobenzonitril erhalten:



Gesetzt nun, dass z. B. durch Ersatz des Aldehydwasserstoffatoms durch einen Kohlenwasserstoffrest die Salzsäureabspaltung erschwert würde, so könnte die Reaction für die Entscheidung, ob in einem fraglichen Falle ein Aldehyd oder Keton vorliege, von einigem Werthe sein.

Um über die Wirkungsweise des Phosphorpentachlorids auf Isonitrosoverbindungen ein allgemeineres Urtheil zu gewinnen, ist es natürlich nothwendig, die verschiedensten Repräsentanten derselben in Reaction zu bringen.

¹⁾ Mittheilungen darüber folgen demnächst.

²⁾ Diese Berichte XVI, 522.

Zunächst wurde das Verhalten des Diphenylacetoxims geprüft, welches statt des Aldehydwasserstoffs im Benzaldoxim das sehr beständige Phenyl enthält und vor vielen anderen Oximen durch eine grosse Resistenz gegen Salzsäure ausgezeichnet ist.

Zur Darstellung des Diphenylacetoxims¹⁾.

Als 1 Molekül (30 g) Benzophenon, im fünffachen Gewichte Aethylalkohol von 90 pCt. gelöst, mit 1.3 Molekülen (15 g) salzsauren Hydroxylamins und wenig Salzsäure 6 Stunden²⁾ im Wasserbade gekocht wurde, war die Umsetzung bei Weitem noch nicht vollendet. Von dem Hydroxylaminsalz konnten statt der überschüssigen 3.5 g gegen 10 g unverändert wiedergewonnen werden.

Bei Verwendung der doppelten theoretischen Menge salzsauren Hydroxylamins und eintägigem Erhitzen war aber die Umsetzung beendigt.

Ein Benzophenongehalt der Lösung resp. der Mutterlauge verräth sich dadurch, dass vor dem Krystallisiren eine milchige Trübung auftritt.

Reines Diphenylacetoxim krystallisirt in farblosen Nadelchen, welche in Uebereinstimmung mit den Angaben von A. Janny bei 140° schmelzen.

0.1984 g Substanz gaben 12 ccm Stickstoff (Barom. = 755 mm, t = 11°).

	Berechnet	Gefunden
N	7.11	7.16 pCt.

Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Diphenylacetoxim.

Phosphorpentachlorid reagirt auf Diphenylacetoxim äusserst heftig. Fügt man zu 1 Molekül Phosphorpentachlorid, welches mit dem doppelten Gewicht Phosphoroxychlorid übergossen ist, unter Kühlung mit Wasser allmählich 1 Molekül Diphenylacetoxim, so wird die Flüssigkeit unter mässiger Wärme- und Salzsäureentwicklung zunächst weiss-trübe, hellt sich sodann wieder auf und schliesslich resultirt eine klare, hellgelbe Lösung über einem ebenso gefärbten krystallinischen Bodensatz.

Bei Kühlung mit Eiswasser, die empfehlenswerth ist, wird nur sehr wenig Salzsäure entbunden.

¹⁾ Vergl. A. Janny, diese Berichte XV, 2782; V. Meyer, diese Berichte XVI, 823; E. Spiegler, diese Berichte XVII, 810.

²⁾ V. Meyer liess in wässrig-holzgeistiger Lösung, deren Concentration nicht angegeben ist, drei Stunden kochen.

Zur Entfernung des Phosphoroxychlorids destillirt man unter Evacuiren im Wasserbade. Um die letzten Reste flüchtiger Phosphorverbindungen zu beseitigen, wird über dem Rückstande einige Male etwas mit Natrium getrockneter Petroleumäther destillirt.

Den Rückstand mischt man nun vor dem völligen Erkalten und dem damit verbundenen Erstarren nach und nach unter Umschütteln mit der 6—8fachen Menge trockenen Petroleumäthers. Dabei scheiden sich halb feste Phosphorverbindungen aus, die sich bei längerem Schütteln so vollständig am Kolben ansetzen, dass schliesslich die petroleumätherische Lösung nur schwach opalisirt und direct abgegossen werden kann.

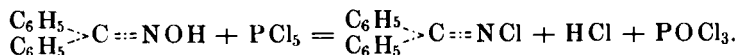
Nach dem Abdestilliren des Petroleumäthers, zuletzt im Vacuum, hinterbleibt ein hellgelbes Oel, welches beim Erkalten vollkommen zu einem Aggregat farbloser, rhombischer Tafeln erstarrt.

Die zwischen Fliesspapier schnell gepressten Krystalle riechen stark stechend, sind chlorhaltig, zersetzen sich rasch an der Luft und schmelzen bei 41°.

0.1256 g Substanz gaben 0.1932 g Chlorsilber.

Ber. für $C_{13}H_{10}NCl$	Gefunden
Cl 16.46	16.08 pCt.

Wie erwartet, ist also für die Bestandtheile der Hydroxylgruppe ein Atom Chlor in das Oxim eingetreten, anscheinend im Sinne der Gleichung:



Beim Uebergiessen mit Wasser reagirt das Chlorid nur langsam, weil es schwer benetzt wird. Giebt man aber statt dessen 90procentigen Alkohol hinzu, so findet sofort Umsetzung unter starkem Erwärmen statt. Versetzt man sodann mit Natronlauge bis zur alkalischen Reaction, so scheidet sich auf Zusatz von Wasser ein chlorfreies Product ab, welches durch Krystallisiren aus Alkohol leicht rein erhalten wird.

1) 0.2046 g Substanz gaben 0.1042 g Wasser und 0.5932 g Kohlensäure.

2) 0.1926 g Substanz gaben 12.1 ccm Stickstoff (Barom. = 742 mm, t = 8°).

3) 0.1964 g Substanz gaben 0.1002 g Wasser und 0.5696 g Kohlensäure.

4) 0.1985 g Substanz gaben 12 ccm Stickstoff (Barom. = 755 mm, t = 10°).

	Berechnet für $C_{13}H_{11}NO$	I.	II.	III.	IV.	pCt.
C	79.19	79.06	—	79.10	—	
H	5.58	5.66	—	5.67	—	›
N	7.11	—	7.41	—	7.19	›

Die so gewonnene Substanz, von der man nach ihrer Bildung und Zusammensetzung vermuthen könnte, dass sie zurückgebildetes Diphenylacetoxim sei, weicht von diesem in den Eigenschaften so erheblich ab, dass an eine Scheinisomerie nicht gedacht werden kann.

Die Differenz erhellt aus folgender Zusammenstellung:

Diphenylacetoxim	Die isomere Verbindung
1) krystallisirt in Nadeln;	1) krystallisirt in rhombischen Blättchen;
2) schmilzt bei 140° ;	2) schmilzt bei 161° ;
3) zersetzt sich beim Erhitzen unter Gasentwicklung ¹⁾ ;	3) siedet unzersetzt oberhalb 300° ;
4) geringe Mengen lösen sich in concentrirter Salzsäure auf, grössere Mengen veranlassen bei Siedhitze alsbald Trübung in Folge der Abspaltung von öligem Benzophenon. Dasselbe kann nach dem Erkalten durch ein fertiges Kryställchen sofort zum Erstarren gebracht werden und schmilzt bei 49° wieder vollkommen;	4) löst sich in siedender, concentrirter Salzsäure nicht reichlich, aber klar auf; die heiss filtrirte Lösung scheidet beim Erkalten unveränderte Substanz vom Schmelzpunkt 161° ab;
5) löst sich in wässriger Kalilauge und wird aus dieser Lösung durch Säuren wieder ausgefällt;	5) wird durch wässrige Kalilauge nicht sichtlich verändert; auf Zusatz von Säuren entsteht keine Trübung;
6) löst sich leicht in Aether; fällt beim Einleiten von Salzsäure sofort als salzsaure Verbindung in Form eines weissen Pulvers wieder aus.	6) löst sich schwer in Aether; erst nach völligem Sättigen mit Salzsäure findet eine Abscheidung statt, die nach dem Abdunsten des Aethers aus kurzen Nadeln besteht.

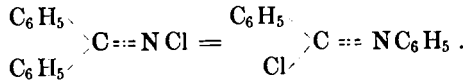
Auf Phosphorpentachlorid reagirt die isomere Substanz erst beim Erwärmen; ein daraus wie oben erhaltenes Chlorid stimmt mit dem aus Diphenylacetoxim gewonnenen in Bezug auf die Krystallform, den Schmelzpunkt und den Chlorgehalt völlig überein.

0.1046 g Substanz gaben 0.0696 g Chlorsilber.

Ber. für $C_{13}H_{10}NCl$	Gefunden
16.46	16.45 pCt.

¹⁾ Mit der Untersuchung der Zersetzungsproducte bin ich noch beschäftigt.

Die Eigenschaften der bei obiger Reaction gewonnenen Producte beweisen nun auf das Unzweifelhafteste, dass bei dem Ersatz der Hydroxylgruppe im Diphenylacetoxim durch Chlor eine Umlagerung im Sinne folgender Gleichung stattgefunden hat:



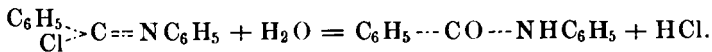
Das Chlor hat mit einem Phenylrest den Platz vertauscht; aus einem primär wohl entstehenden Benzophenonchlorimid ist »Benzanilidimidchlorid« geworden.

Diese Substanz ist schon durch Arbeiten von Wallach¹⁾ bekannt und stimmt nach den gemachten Angaben in ihren Eigenschaften mit dem obigen Chlorid vollkommen überein.

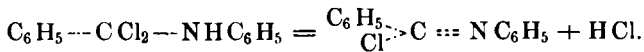
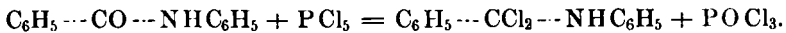
Um die Natur des gewonnenen Chlorids noch sicherer festzustellen, habe ich nach den Vorschriften von Just²⁾ daraus einen monosubstituirten Malonsäureester vom Schmelzpunkt 75⁰ uncorr. (Just 75⁰) und durch Erhitzen über 200⁰ dessen Chinolinderivat vom Schmelzpunkt 264⁰ uncorr. (Just 262⁰) dargestellt.

Die weiteren Umwandlungen sind nun leicht verständlich.

Durch Einwirkung von Wasser und Alkohol auf Benzanilidimidchlorid entsteht nach Wallach Benzanilid,



Aus Anilin und Benzoylchlorid dargestelltes Benzanilid erwies sich mit dem obigen Isomeren des Diphenylacetoxims bezüglich aller angeführten Eigenschaften und Reactionen als vollkommen identisch. Aus dem isomeren Körper musste natürlich, wenn er Benzanilid war, ganz der Beobachtung entsprechend, in der Wärme durch Phosphor-pentachlorid wieder dasselbe Chlorid wie aus Diphenylacetoxim, nämlich Benzanilidimidchlorid, entstehen.



Durch die beobachtete merkwürdige Umlagerung ist man im Stande, ein Keton mit zwei einwerthigen Kohlenwasserstoffresten in ein Säureradical und einen Kohlenwasserstoff mit dem Enderfolge zu spalten, dass diese zur Bildung des Monoamids eines primären Amins Verwendung finden.

Aus den correspondirenden Aldehyden müssen bei analogem Verlaufe der Reactionen Monoamide des Ammoniaks entstehen (aus Benz-

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 184, 1.

²⁾ Diese Berichte XVIII, 2623 und 2632.

aldehyd das Benzamid) oder, wenn gleichzeitig Wasserabspaltung erfolgt, in Uebereinstimmung mit der Beobachtung von Gabriel (s. o.) Nitrile, aus denen aber durch Wasseranlagerung die Amide leicht zurückgewonnen werden könnten.

Durch umfassende Versuche soll ermittelt werden, welcher Verallgemeinerung diese Reactionen fähig sind.

Die aus den Isonitrosoverbindungen resultirenden Chloride möchte ich mir, soweit sie nach der Methode von Wallach nicht erhältlich sind, auch bezüglich des Studiums ihrer anderweitigen Reactionen für einige Zeit reserviren.

Für die Darstellung dieser Chloride ist Phosphorpentachlorid nicht unbedingt nothwendig; zur Umwandlung des Diphenylacetoxims genügt schon die blosse Anwendung von Phosphoroxychlorid, vielleicht auch von Phosphortrichlorid.

Leipzig, Chem. Laborat. des Hrn. Prof. J. Wislicenus.

211. Ernst Beckmann: Darstellung von Knallquecksilber sowie salzsaurem Hydroxylamin und sichere Aufbewahrung des letzteren.

(Eingegangen am 19. April.)

Die Beobachtung von Carstanjen und Ehrenberg¹⁾, dass aus Knallquecksilber durch Behandlung mit Salzsäure Hydroxylaminsalz entsteht, hat bis jetzt wohl nur deshalb keine praktische Verwendung gefunden, weil das Operiren mit grösseren Quantitäten Knallquecksilber etwas gescheut wird.

Aus diesem Grunde glaube ich im allgemeinen Interesse zu handeln, wenn ich eine aus der bekannten Liebig'schen Vorschrift²⁾ im hiesigen Laboratorium herausgebildete Methode zur Darstellung beliebiger Mengen Knallquecksilbers veröffentliche, welche sich in den verschiedensten Händen stets als sicher und gefahrlos bewährt hat.

Je 50 g Quecksilber werden bei gewöhnlicher Temperatur in je 600 g Salpetersäure von 1.4 spec. Gewicht gelöst.

Die grün gefärbte Lösung giebt man in einen 5 L fassenden Rundkolben, welcher weit im Halse ist und raschen Temperaturwechsel

¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. [2] 25, 233.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 95, 284.