

308. Ernst Falck: Ueber Umwandlungsproducte des Benzenylamidoxims.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. No. DCXXX; vorgetr. in der Sitzung vom 8. März von Hrn. Tiemann.)

Vor einiger Zeit habe ich in dieser Zeitschrift eine kurze Mittheilung¹⁾ über die Einwirkung von Chlorkohlensäureäthyläther und Carbonylchlorid auf Benzenylamidoxim veröffentlicht. Ich habe gezeigt, dass das Benzenylamidoxim durch Chlorkohlensäureäthyläther in Benzenylamidoximkohlensäureäthyläther: $C_6H_5.C(NH_2)(NOCO_2C_2H_5)$, übergeführt wird und dass letzterer unter Abspaltung von Aethylalkohol mit grösster Leichtigkeit in eine Verbindung von der Formel $C_8H_6N_2O_2$ übergeht, welche ich aus früher entwickelten Gründen als

Benzenylazoximcarbinol, $C_6H_5.C \begin{array}{l} \diagup N.O \\ \diagdown N \end{array} = C.OH$, aufgefasst habe.

Der Benzenylamidoximkohlensäureäthyläther schmilzt bei 127^o und die vorläufig als Benzenylazoximcarbinol bezeichnete Substanz bei 198^o.

Bei der Einwirkung von Carbonylchlorid auf Benzenylamidoxim entsteht Carbonyldibenzylamidoxim,



eine Verbindung, welche bei 128 — 129^o schmilzt. Ich habe bereits mitgetheilt²⁾, dass das Carbonyldibenzylamidoxim sich beim Erwärmen in Kalilauge löst und dadurch allem Anschein nach in sogenanntes Benzenylazoximcarbinol umgewandelt wird. Neuere Versuche haben ergeben, dass die zuletzt erwähnte Zersetzung nach der Gleichung: $C_{15}H_{14}N_4O_3 + 2KaHO = C_8H_6KaNO_2 + C_7H_7KaN_2O + 2H_2O$ erfolgt und dass dabei die Kaliumverbindungen des Benzenylamidoxims und der als Benzenylazoximcarbinol bezeichneten Substanz gebildet werden. Versetzt man die alkalische Lösung mit überschüssiger Salzsäure, so wird nur die letztere Verbindung abgeschieden.

Die angestellten Elementaranalysen lassen über die Zusammensetzung des auf letzterem Wege erhaltenen, bei 198^o schmelzenden Körpers keinen Zweifel zu.

	Theorie		Versuch	
	I.	II.	I.	II.
C ₈	96	59.26	59.03	—
H ₆	6	3.70	4.06	—
N ₂	28	17.29	—	17.124
O ₂	32	19.75	—	—
	162	100.00		

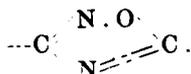
¹⁾ Diese Berichte XVIII, 2467.

²⁾ loc. cit.

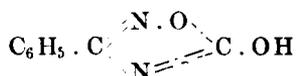
Constitution der bislang als Benzenylazoximcarbinol
bezeichneten Verbindung.

Die nach der Formel $C_8H_6N_2O_2$ zusammengesetzte Verbindung ist durch grosse Beständigkeit ausgezeichnet. Sie wird weder von salpetriger Säure noch von starker Salpetersäure angegriffen; Bromwasser wirkt bei gewöhnlicher Temperatur ebensowenig darauf ein; auch scheidet sie sich unverändert wieder aus, wenn man ihre Auflösung in heisser concentrirter Schwefelsäure mit Wasser verdünnt.

Dieses indifferente Verhalten, welches auch die Azoxime zeigen, führte mich zu der Vermuthung, dass die betreffende Substanz ebenfalls den für die Azoxime charakteristischen Atomring



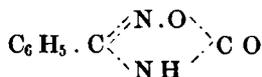
enthalte und mithin nach der Formel



zusammengesetzt sei. Das in der früheren Abhandlung bereits erwähnte hartnäckige Anhaften von Chlor an der aus Salzsäure krystallisirten Substanz war, wenn diese Voraussetzung zutraf, durch die sich ohne Weiteres darbietende Annahme, dass die Hydroxylgruppe des Carbinols bei kurzem Erhitzen mit Salzsäure theilweise durch Chlor ersetzt werde, in befriedigender Weise zu erklären.

Zu meiner grössten Ueberraschung fand ich später, dass das erwartete Chlorid durch längeres Erhitzen der Substanz mit concentrirtester Salzsäure nicht umgewandelt wird und selbst dann nicht entsteht, wenn man den Körper in zugeschmolzenen Röhren mit Phosphorpentachlorid oder Gemischen von Phosphorpentachlorid und Phosphoroxychlorid, von denen er leicht aufgenommen wird, mehrere Stunden auf 100° erhitzt. Auch Carbanil, welches sich mit Alkoholen meist leicht zu urethanartigen Verbindungen vereinigt, konnte auf keine Weise zur Addition an die obige Verbindung gebracht werden.

Unter diesen Umständen kann die früher gemachte Annahme, in der bei 198° schmelzenden Substanz sei eine Hydroxylgruppe vorhanden, nicht aufrecht erhalten werden. Damit fällt aber auch die im Vorstehenden erwähnte Constitutionsformel des Körpers, an deren Stelle die sich ungezwungen aus den verschiedenen Bildungsweisen der betreffenden Verbindung ergebende Formel:



zu treten hat. Der durch diese Formel gekennzeichneten Gruppierung der Atome im Moleküle entsprechend, werde ich die bei 198° schmelzende Substanz von jetzt ab als Benzenylimidoximcarbonyl bezeichnen.

Um Irrthümern vorzubeugen, stelle ich im Folgenden nochmals die hauptsächlichlichen Eigenschaften des Benzenylimidoximcarbonyls zusammen, soweit dieselben nicht soeben erst erwähnt worden sind.

Das Benzenylimidoximcarbonyl ist nicht unzersetzt flüchtig, sondern verkohlt beim Erhitzen auf ca. 300°.

Es löst sich schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser zu stark sauer reagirenden Flüssigkeiten. Der Körper ist auch in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol löslich und wird aus der Auflösung in Benzol durch Ligroin gefällt. Er zeigt nur saure und durchaus keine basischen Eigenschaften. Demgemäss giebt er mit Säuren keine salzartigen Verbindungen, löst sich aber in Alkalilauge und Ammoniak mit grösster Leichtigkeit auf und wird aus diesen Lösungen durch Säuren wieder gefällt.

In der mit Ammoniak neutralisirten wässerigen Lösung des Benzenylimidoximcarbonyls ruft Kupfersulfat eine grüne Fällung hervor, Silbernitrat und Bleiacetat erzeugen weisse Niederschläge.

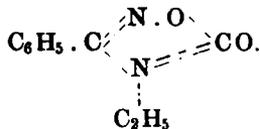
Das Kupfersalz ist nach der Formel: $(C_6H_5N_2O_2)_2Cu$ zusammengesetzt; die Analyse desselben siehe »Diese Berichte« XVIII, 2470.

Die Zusammensetzung des Silbersalzes entspricht der Formel $C_6H_5N_2O_2Ag$.

	Berechnet	Gefunden
Ag	40.14	39.90 pCt.

Die betreffenden Salze entstehen, indem der Wasserstoff in der Imidgruppe des Benzenylimidoximcarbonyls durch Metalle ersetzt wird; das Benzenylimidoximcarbonyl zeigt mithin ein dem Bernstein säureimid analoges Verhalten. Es ist besonders bemerkenswerth, dass die Erdalkalimetallcarbonate beim Kochen mit Wasser und Benzenylimidoximcarbonyl unter Kohlensäureentwicklung zersetzt werden. Die dabei in Lösung gehenden Erdalkalimetallverbindungen des Benzenylimidoximcarbonyls bleiben beim Verdunsten des Wassers als krystallinische, hygroskopische, leicht zersetzliche Massen zurück.

Benzenyläthylimidoximcarbonyl,



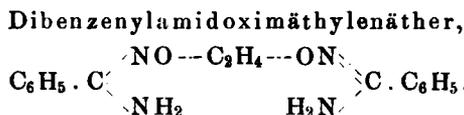
Der Aethylabkömmling des Benzenylimidoximcarbonyls, welcher an Stelle des Imidwasserstoffs dieser Verbindung eine Aethylgruppe ent-

hält, lässt sich durch Einwirkung von Jodäthyl auf das gut getrocknete Silbersalz des Benzenylimidoximcarbonyls darstellen. Man wendet einen geringen Ueberschuss von Jodäthyl an und digerirt das Gemisch bei 100° in zugeschmolzenen Röhren. Das Reactionsproduct wird mit Aether ausgezogen, welcher es beim Verdunsten als braunes Oel hinterlässt. Das Oel erstarrt allmählich, wenn man es mit verdünnter Natronlauge anrührt. Diese nimmt geringe Mengen von Benzenylimidoximcarbonyl auf, welche bei der obigen Reaction immer regenerirt werden. Die krystallinisch gewordene Masse wird durch Umkrystallisiren aus Benzol gereinigt und so in weissen, bei 35—36° schmelzenden Nadeln erhalten.

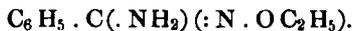
Das Ergebniss der damit angestellten Elementaranalysen zeigt, dass die beschriebene Verbindung äthylirtes Benzenylimidoximcarbonyl ist.

	Theorie		Versuch	
	I.	II.	I.	II.
C ₁₀	120	63.16	63.55	—
H ₁₀	10	5.26	5.62	—
N ₂	28	14.74	—	14.81
O ₂	32	16.84	—	—
	190	100.00		

Das Benzenyläthylimidoximcarbonyl ist nahezu unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Ligroin. Es verhält sich gegen Säuren und Basen, wie erwartet werden durfte, völlig indifferent und wird also weder von Säuren noch alkalischen Flüssigkeiten aufgenommen.

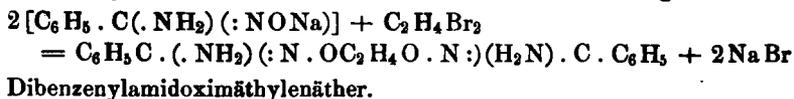


Bei der Einwirkung von Jodäthyl auf die Natriumverbindung des Benzenylamidoxims bildet sich der Benzenylamidoximäthyläther,



Durch Wechselwirkung zwischen Aethylenbromid und Benzenylamidoxim durfte man vielleicht erwarten, zu einem Körper von der Formel: $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{N} \cdot \text{O} \\ \searrow \text{NH} \end{array} \text{C}_2\text{H}_4$ zu gelangen, d. h. gleichzeitig je ein Wasserstoffatom in der Oximid- und der Amidgruppe des Benzenylamidoxims durch Aethylen zu ersetzen. Es hat sich jedoch bei mannichfaltig veränderten Versuchsbedingungen gezeigt, dass die Reaction immer in einem anderen Sinne verläuft. Wenn Aethylenbromid

auf die alkoholische Lösung von Benzenylamidoxim in Gegenwart von Natriumhydrat wirkt, so entsteht stets nach der Gleichung:



Behufs Darstellung dieser Verbindung wird die alkoholische Auflösung von 2 Mol. Benzenylamidoxim, 2 Mol. Natriumäthylat und 1 Mol. Aethylenbromid einige Stunden auf dem Wasserbade in einem mit Rückflusskühler versehenen Kolben digerirt.

Nach beendigter Reaction verjagt man den Alkohol und zieht den Rückstand mit Aether aus. Dieser hinterlässt beim Verdunsten eine ölige Masse, welche beim Behandeln mit verdünnter Alkalilauge erstarrt. Durch Auflösen in Alkohol und Fällen mit Wasser gewinnt man die Verbindung in Gestalt weisser Blättchen, welche bei 155—156° schmelzen.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch	
	I.	II.	I.	II.
C ₁₆	192	64.43	64.49	—
H ₁₈	18	6.04	6.66	—
N ₄	56	18.78	—	18.87
O ₂	32	10.75	—	—
	298	100.00		

Der Dibenzenylamidoximäthylenäther ist nahezu unlöslich in Wasser, löslich aber in Alkohol, Aether, Benzol und Ligroïn. Von Salzsäure wird er leicht aufgenommen, aus dieser Lösung durch Alkalilauge wieder gefällt, von überschüssiger Alkalilauge aber nicht wieder gelöst und davon bei gelindem Erhitzen auch nicht angegriffen.

Bei dem Abdampfen der Lösung in Salzsäure bleibt ein gut krystallisirendes, chlorwasserstoffsaurer Salz des Dibenzenylamidoximäthylenäthers zurück. Aus der wässrigen Lösung dieses Salzes wird durch Platinchlorid eine schwer lösliche Doppelverbindung in mikroskopischen gelben Nadeln gefällt.

Chloralbenzenylamidoxim,



Benzenylamidoxim vereinigt sich mit Chloral zu einer losen Doppelverbindung, deren Constitution ich noch nicht habe feststellen können.

Die Doppelverbindung entsteht, wenn man Benzenylamidoxim in möglichst wenig Chloral löst und die Auflösung mit Wasser versetzt. Es scheidet sich dabei ein weisses Krystallpulver ab. Der Körper lässt sich am besten durch Auflösen in Benzol und Fällen der

Benzollösung mit Ligroin reinigen und schmilzt im reinen Zustande bei 135°. Er löst sich leicht in Alkohol und Aether, nicht in Wasser, sondern zerfällt bei längerem Erhitzen mit Wasser in Chloral und Benzenylamidoxim. Schwefelsäure bewirkt die nämliche Spaltung.

Elementaranalyse:

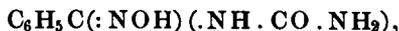
	Theorie		Versuch			
			I.	II.	III.	IV.
C ₉	108	38.09	38.57	—	—	—
H ₉	9	3.17	3.59	—	—	—
N ₂	28	9.87	—	9.31	—	—
Cl ₃	106.5	37.56	—	—	37.42	37.38
O ₂	32	11.31	—	—	—	—
	283.5	100.00				

Benzenyluramidoxim,
C₆H₅ · C(:NOH)(.NH.CO.NH₂).

P. Krüger¹⁾ hat durch Einwirkung von Carbanil auf Benzenylamidoxim das Benzenylphenyluramidoxim,



und durch Wechselwirkung von Benzenylamidoxim und Phenylsenföl das Benzenylphenylthiouramidoxim, C₆H₅(:NOH)(.NH.CS.NHC₆H₅), dargestellt. Das nicht substituirte Benzenyluramidoxim,



ist noch nicht bekannt. Man erhält diese Verbindung, wenn man äquivalente Mengen von salzsaurem Benzenylamidoxim und Kaliumcyanat, beide in concentrirter, wässriger Lösung, auf einander einwirken lässt.

Das Reactionsproduct scheidet sich dabei anfangs als zähflüssiges Oel ab, erstarrt aber bald unter Wasser. Durch Umkrystallisiren aus siedendem Wasser erhält man die gebildete Verbindung in centimeterlangen, dünnen, weissen Nadeln, welche bei 115° schmelzen. Der Körper löst sich schwer in Wasser, leicht in Alkohol, Aether, Benzol und Ligroin.

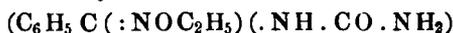
Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch			
			I.	II.	III.	IV.
C ₈	96	53.63	53.61	53.56	—	—
H ₉	9	5.03	5.55	5.41	—	—
N ₃	42	23.46	—	—	22.98	23.44
O ₂	32	17.88	—	—	—	—
	179	100.00				

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 1059, 1060.

Die mitgetheilten analytischen Werthe lassen ersehen, dass die beschriebene Verbindung die Elemente des Benzenylamidoxims und der Cyansäure enthält und daher als das gesuchte Benzenyluramidoxim anzusprechen ist. Dasselbe verhält sich chemisch auffallend indifferent und wird weder von Alkalilauge noch Säuren leicht aufgenommen. Die aus den Amidoximen bislang dargestellten substituirten Uramidoxime und Thiouramidoxime zumal auch die erwähnten, von P. Krüger dargestellten Verbindungen zeigen genau dasselbe Verhalten.

Es ist auffallend, dass unter den soeben angegebenen Bedingungen aus salzsaurem Benzenylamidoximäthyläther und Kaliumcyanat der Benzenyluramidoximäthyläther



nicht zu erhalten ist und dass auch Carbanil auf den Benzenylamidoximäthyläther nur langsam reagirt. Dass im letzteren Falle eine Einwirkung stattfindet, ergibt sich allerdings daraus, dass in dem Reactionsproduct freier Benzenylamidoximäthyläther sich nicht mehr befindet, indess ist es mir bislang nicht gelungen, auf diesem Wege Benzenyluramidoximäthyläther im reinen Zustande zu gewinnen.

Eine Einwirkung des Phenylsenföls auf Benzenylamidoximäthyläther habe ich bisher überhaupt nicht constatiren können.

309. Louis H. Schubart: Ueber das *p*-Homobenzenylamidoxim und Abkömmlinge desselben.

(Aus dem Berl. Univers.-Laborat. No. DCXXXI; vorgetragen in der Sitzung vom 8. März von Hrn. Tiemann.)

Die von mir begonnene Untersuchung zielt darauf ab, die einfachen Homologen des Benzenylamidoxims näher zu charakterisiren. Ich theile im Folgenden die in der Parareihe bislang erhaltenen Resultate mit.

p-Homobenzenylamidoxim, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C^{(4)}(:NOH)(:NH_2)^{(1)}$ entsteht durch directe Vereinigung des *p*-Methylbenzonitrils mit Hydroxylamin. Das Nitril wurde nach der Sandmeyer'schen Reaction aus *p*-Toluidin dargestellt. Dabei hat sich ergeben, dass die Ausbeute bedeutend vermehrt wird, wenn man anstatt das Cyankalium der