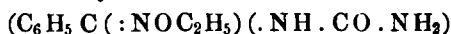


Die mitgetheilten analytischen Werthe lassen ersehen, dass die beschriebene Verbindung die Elemente des Benzenylamidoxims und der Cyansäure enthält und daher als das gesuchte Benzenyluramidoxim anzusprechen ist. Dasselbe verhält sich chemisch auffallend indifferent und wird weder von Alkalilauge noch 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

heissen Kupfersulfatlösung zuzusetzen, beide Lösungen bei gewöhnlicher Temperatur mischt, und dann erst das Gemisch erwärmt. Zur Darstellung des *p*-Homobenzeylamidoxims vermischt man äquivalente Mengen von *p*-Methylbenzotrinitril, salzsaurem Hydroxylamin und krystallisirter Soda, welche beiden Salze man zuvor in möglichst wenig Wasser gelöst hat.

Das Gemisch wird mit Alkohol versetzt, bis eine völlig klare Lösung entstanden ist und sodann in Verschlussflaschen sechs Stunden lang auf 80—90° erhitzt. Das *p*-Homobenzeylamidoxim scheidet sich bei dem Verdunsten des Alkohols in Krystallen aus, während Kochsalz, besonders wenn man etwas Wasser hinzufügt, in Lösung bleibt. Das durch dreimaliges Umkrystallisiren aus siedendem Wasser gereinigte *p*-Homobenzeylamidoxim bildet weisse Blättchen, welche bei 145—146° schmelzen. Die Analyse ergab:

	Berechnet		Gefunden		pCt.
			I.	II.	
C ₈	96	64.00	63.81	—	»
H ₁₀	10	6.66	7.00	—	»
N ₂	28	18.66	—	18.32	»
O	16	10.67	—	—	»
	150	100.00			

Das *p*-Homobenzeylamidoxim löst sich in Alkohol, Aether, Chloroform sowie auch in heissem Wasser, Benzol und Ligroin und verhält sich durchaus wie das Benzeylamidoxim. Es ist in Säuren und in Alkalien gleich leicht löslich, und wird von denselben nicht angegriffen. Beim vorsichtigen Erhitzen ist es unzersetzt flüchtig, während es beim raschen Erhitzen unter Rückbildung von *p*-Methylbenzotrinitril zerfällt.

Das salzsaure *p*-Homobenzeylamidoxim krystallisirt in farblosen, bei 186—187° schmelzenden Prismen.

Analyse:

Ber. f. C ₈ H ₁₀ N ₂ O, HCl		Gefunden
HCl	19.57	19.42 pCt.

Das Natriumsalz des *p*-Homobenzeylamidoxims wird erhalten, wenn man die Auflösung äquivalenter Mengen von Natriumäthylat und *p*-Homobenzeylamidoxim in absolutem Alkohol mit Aether fällt. Es scheidet sich dabei als weisse krystallinische Masse ab, die rasch abgesaugt und im luftverdünnten Raume getrocknet werden muss. Das Salz ist sehr hygroskopisch und zerfällt an feuchter Luft in *p*-Homobenzeylamidoxim und Natriumhydrat.

Analyse:

Ber. f. C ₈ H ₉ Na.N ₂ O		Gefunden
Na	13.37	13.31 pCt.

Das Kupfersalz fällt als schmutzig dunkelgrüner Niederschlag aus, wenn man zu Kupfersulfatlösung eine wässrige Lösung des Amidoxims fügt. In dem Filtrat erzeugt Ammoniak einen nochmaligen Niederschlag, welcher aus einem unreinen basischen Kupfersalz besteht.

Die Aether des *p*-Homobenzeylamidoxims, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}(\text{NOR}) \cdot (\text{NH}_2)$ bilden sich, wenn man eine alkoholische Lösung des Natriumsalzes am Rückflusskühler etwa fünf Stunden lang mit dem betreffenden Alkylhalogenid kocht. Der Alkohol wird auf dem Wasserbade verjagt, der Rückstand mit verdünnter Alkalilauge versetzt und mit Aether behandelt. Dieser hinterlässt beim Verdunsten die gebildeten Aether des *p*-Homobenzeylamidoxims. Dieselben sieden unzersetzt. Aus Säurelösungen werden sie durch Zusatz von Alkalien gefällt und von einem Ueberschuss des Fällungsmittels nicht wieder gelöst.

Der Methyläther, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}(\text{NOCH}_3)(\text{NH}_2)$ krystallisirt aus Wasser in Nadeln, schmilzt bei 85° und ist in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln löslich.

Analyse:

	Berechnet		Gefunden		pCt.
	I.	II.	I.	II.	
C ₉	108	65.85	65.67	—	>
H ₁₂	12	7.30	7.63	—	>
N ₂	28	17.08	—	17.26	>
O	16	9.77	—	—	>
	164	100.00			

Der Aethyläther, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}(\text{NOC}_2\text{H}_5)(\text{NH}_2)$ krystallisirt aus Wasser in Nadeln, welche bei 64° schmelzen. Er besitzt dieselben Löslichkeitsverhältnisse wie der Methyläther.

Analyse:

	Berechnet		Gefunden		pCt.
	I.	II.	I.	II.	
C ₁₀	120	67.42	67.19	—	>
H ₁₄	14	7.86	8.03	—	>
N ₂	28	15.73	—	15.52	>
O	16	8.99	—	—	>
	178	100.00			

Einwirkung von Benzoylchlorid auf *p*-Homobenzeylamidoxim.

Lässt man zu dem *p*-Homobenzeylamidoxim langsam Benzoylchlorid fließen, indem man Sorge trägt, dass das Gemisch sich nicht erheblich erwärmt, so entwickelt sich Salzsäure in reichlicher Menge.

Nach beendigter Reaction fügt man Wasser hinzu und lässt die Masse damit einen Tag lang in Berührung, um das überschüssige Benzoylchlorid zu zersetzen. Das Ganze wird dann mit Ammoniak gewaschen und der Rückstand in Alkohol gelöst. Durch sorgfältigen Zusatz von Wasser wird ein weisser krystallinischer Körper gefällt. Dieser wird im Exsiccator getrocknet. Er schmilzt im trockenen Zustande bei 173°.

Die Analyse ergab:

	Berechnet		Gefunden		pCt.
			I.	II.	
C ₁₅	180	70.86	70.68	—	»
H ₁₄	14	5.51	5.73	—	»
N ₂	28	11.02	—	11.32	»
O ₂	32	12.61	—	—	»
	254	100.00			

Diese Zahlen entsprechen der Formel des Benzoyl-*p*-homobenz-enylamidoxims: CH₃.C₆H₄.C⁽⁴⁾(:NOCO.C₆H₅)(.NH₂)⁽¹⁾.

Erhitzt man das *p*-Homobenzylamidoxim-benzoyl über seinen Schmelzpunkt, so spaltet sich Wasser ab und die Verbindung geht über in das *p*-Homobenzylazoximbenzenyl CH₃.C₆H₄.⁽⁴⁾

⁽¹⁾ N. O.
C⁽¹⁾ N = : C. C₆H₅. Es ist das eine aus Alkohol bei Zusatz von

wenig Wasser in langen, feinen, weissen Nadeln krystallisirende Substanz, welche bei 103° schmilzt, in Aether, Benzol und Chloroform leicht, in heissem Wasser schwerlöslich, und in kaltem Wasser sowohl, wie in Säuren und Alkalien unlöslich ist. Dieselbe ist mit Wasserdämpfen wie auch für sich allein unzersetzt flüchtig.

Elementaranalyse:

	Berechnet		Gefunden		pCt.
			I.	II.	
C ₁₅	180	76.27	76.09	—	»
H ₁₂	12	5.08	5.22	—	»
N ₂	28	11.87	—	12.01	»
O	16	6.78	—	—	»
	236	100.00			

Diese Untersuchung wird fortgesetzt.