

344. Heinrich Müller: Ueber Benzenylanilidoxim.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. No. DCXXXXIII; vorgetragen in der Sitzung vom 22. März von Hrn. Tiemann.)

Das Thiobenzanilid, von welchem ich bei den folgenden Versuchen ausgegangen bin, habe ich durch Einwirkung von Phosphor-pentasulfid auf Benzanilid dargestellt. Die Schmelze wurde mit Alkohol ausgezogen, die Lösung mit Natronlauge behandelt und in Wasser gegossen. Auf Zusatz von Salzsäure scheidet sich alsdann das Thiobenzanilid aus, welches man durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol in gelben, bei 95—96° schmelzenden Blättchen erhält.

Benzenylanilidoxim, $C_6H_5C(:NOH)(.NHC_6H_5)$.

Die alkoholische Lösung von Thiobenzanilid wurde mit äquivalenten Mengen von salzsaurem Hydroxylamin und Natriumcarbonat versetzt und am Rückflusskühler etwa anderthalb Tage auf dem Wasserbade erhitzt, bis keine Schwefelwasserstoffentwicklung mehr nachweisbar war. Alsdann wurde die Lösung zur Trockne eingedampft, wobei sich ein braunes, später fest werdendes Oel abschied. Der Rückstand wurde in Salzsäure aufgenommen, das Benzenylanilidoxim aus der sauren Lösung durch Natronlauge gefällt und durch wiederholtes Umkrystallisiren aus siedendem Wasser gereinigt.

Man erhält das Benzenylanilidoxim so in feinen, weissen Nadeln, welche bei 136° schmelzen. Die Verbindung löst sich in heissem Wasser, Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol. Sie wird von Ligroin nur schwierig aufgenommen, dadurch aber nicht aus der Benzollösung gefällt.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch	
	I.	II.	I.	II.
C_{13}	156	73.58	73.46	—
H_{12}	12	5.66	5.95	—
N_2	28	13.20	—	13.18
O	16	17.56	—	—
	212	100.00		

Das Benzenylanilidoxim besitzt sowohl saure als basische Eigenschaften, löst sich daher in Säuren wie in Alkalien auf und vereinigt sich zumal mit Säuren zu wohlcharakterisirten Salzen.

Salzsaures Benzenylanilidoxim kann durch Eindampfen der Lösung von Benzenylanilidoxim in Salzsäure dargestellt werden. Behufs

Reinigung des Salzes löst man es in absolutem Alkohol und fällt es mit absolutem Aether aus.

Chlorbestimmung im chlorwasserstoffsäuren Benzenylanilidoxim:

Ber. für $C_{13}H_{12}N_2O, HCl$	Gefunden
Cl 14.26	14.15 pCt.

Das salzsaure Salz giebt mit Platinchlorid ein gut krystallisierendes Doppelsalz.



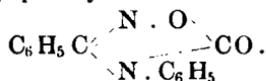
Benzenylanilidoxim löst sich unter starker Salzsäureentwicklung in Benzoylchlorid auf. Man wendet äquimolekulare Mengen von beiden Verbindungen an und führt die Reaction unter gelindem Erwärmen zu Ende. Beim Erkalten erhält man eine feste Masse, die man, um unzersetztes Benzoylchlorid zu entfernen, längere Zeit, fein zerrieben, unter Wasser stehen lässt. Man filtrirt darauf und wäscht das Reactionsproduct zur Entfernung der gebildeten Benzoësäure mit Ammoniak aus. Der auf dem Filter verbleibende Rückstand wird in Alkohol gelöst und durch vorsichtigen Zusatz von Wasser gefällt.

Das Benzoylbenzenylanilidoxim krystallisirt in glänzenden, weissen, verfilzten Nadeln, welche bei 116° schmelzen. Erst nach mehrmaligem Umkrystallisiren erhält man den Körper rein; er ist unlöslich in Wasser und Ligroïn, löslich in Alkohol, Aether, Benzol sowie Chloroform und wird aus den Lösungen in den zuletzt erwähnten drei Flüssigkeiten durch Ligroïn gefällt. Die Verbindung wird schwer von Salzsäure und garnicht von Natronlauge aufgenommen.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch		
	I.	II.	I.	II.	III.
C_{20}	240	75.95	75.97	75.71	—
H_{16}	16	5.07	5.62	5.45	—
N_2	28	8.86	—	—	9.17
O_2	32	10.12	—	—	—
	316	100.00			

Benzenylphenylimidoximcarbonyl,



Diese Verbindung stellt man dar, indem man Benzenylanilidoxim in Chloroform löst und in diese Lösung die äquivalente Menge Chlorkohlensäureäthyläther, den man mit Chloroform verdünnt hat, eintröpfen lässt. Man erhitzt das Gemisch kurze Zeit am Rückfluss-

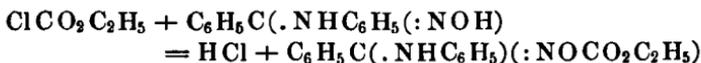
kühler auf dem Wasserbade. Darauf wird das Chloroform verdampft, der Rückstand in Alkohol aufgenommen und die alkoholische Lösung mit Wasser gefällt. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus verdünntem, heissem Alkohol erhält man das Benzenylphenylimidoximcarbonyl im reinen Zustande. Es bildet lange, weisse Nadeln, welche bei 166—167° schmelzen. Die Verbindung ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in Ligroin, leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol. Ihr chemisches Verhalten ist sehr indifferent; sie wird weder von Säuren noch von Basen aufgenommen.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch		
	I.	II.	III.	IV.	V.
C ₁₄	168	70.58	70.75	70.34	—
H ₁₀	10	4.20	4.68	4.66	—
N ₂	28	11.76	—	—	2.09
O ₂	32	13.46	—	—	—
	238	100.00			

Durch Einwirkung von Chlorkohlensäureäthyläther auf Benzenylamidoxim hat Ernst Falck¹⁾ zunächst Benzenylamidoximkohlen- säureäthyläther, C₆H₅C(.NH₂)(:NOCO₂C₂H₅) erhalten und gezeigt, dass diese Verbindung unter Abspaltung von Aethylalkohol mit

Leichtigkeit in Benzenylimidoximcarbonyl, C₆H₅C $\begin{array}{c} \diagup \text{N} \cdot \text{O} \\ \diagdown \text{NH} \end{array}$ CO, über- geht. Bei der Wechselwirkung von Chlorkohlensäureäthyläther und Benzenylanilidoxim sollte nach der Gleichung:



zunächst Benzenylanilidoximkohlen- säureäthyläther entstehen. Diese Verbindung scheint noch unbeständiger als der Benzenylamidoxim- kohlen- säureäthyläther zu sein; ich habe sie, genau nach der Falck- schen Vorschrift arbeitend, nicht isoliren können und immer sofort das daraus durch Abspaltung von Alkohol entstandene Benzenyl- phenylimidoximcarbonyl erhalten.

Benzenyluranilidoxim,
C₆H₅.C(:NOH)(.NC₆H₅.CO.NH₂).²⁾

Wenn man das salzsaure Salz des Benzenylanilidoxims mit der äquivalenten Menge Kaliumcyanat in concentrirter wässriger Lösung

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 2467 und XIX, 1481.

²⁾ Diese Formel wird aus den von F. Tiemann »Diese Berichte« XIX, 1477 entwickelten Gründen zunächst noch mit einigem Vorbehalt gegeben.

zusammenbringt, so fällt das Benzenyluranilidoxim als krystallinische Masse aus. Man sammelt den entstandenen Niederschlag auf einem Filter und krystallisirt die Verbindung mehrere Male aus verdünntem Alkohol um. Man erhält sie alsdann in gelblich gefärbten Nadeln, welche bei 165—167° schmelzen.

Das Benzenyluranilidoxim ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform und wird aus der Lösung in Chloroform durch Ligroin wieder gefällt. Es wird schwer von Salzsäure aufgenommen und zeigt Basen gegenüber ein noch indifferenteres Verhalten. Der Körper ist isomer mit dem von P. Krüger¹⁾ aus Benzenylamidoxim und Carbanil dargestellten Benzenylphenyluramidoxim, welches bei 115° schmilzt.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch	
			I.	II.
C ₁₄	168	65.88	65.75	—
H ₁₃	13	5.10	5.57	—
N ₃	42	16.47	—	16.58
O ₂	32	12.55	—	—
	255	100.00		

Benzenylanilidoximäthyläther,
C₆H₅C(:NO C₂H₅)(.NHC₆H₅).

Um zu diesem Körper zu gelangen, habe ich die absolut alkoholische Lösung des Benzenylanilidoxims mit der äquivalenten Menge Natriumalkoholat versetzt und Jodäthyl im geringen Ueberschuss hinzugefügt. Das Gemisch wurde längere Zeit am Rückflusskühler auf dem Wasserbade erwärmt, darauf der Alkohol verjagt und der Rückstand mit Aether aufgenommen. Der bei dem Verdunsten des Aethers zurückbleibende rohe Benzenylanilidoximäthyläther erwies sich als leicht zersetzlich. Ich habe daher der ätherischen Lösung den Benzenylanilidoximäthyläther durch Schütteln mit Salzsäure entzogen und das salzsaure Salz desselben durch Eindampfen der Lösung darzustellen versucht. Dabei wurde jedoch ebenfalls ein Rückstand von wenig erquicklichen Eigenschaften erhalten.

Aus der salzsauren Lösung wird der Benzenylanilidoximäthyläther durch Natronlauge oder Ammoniak als weisser Niederschlag gefällt, welcher bei 56° schmilzt, sich nach kurzer Zeit roth färbt, und den ich daher nicht in einen für die Analyse geeigneten Zustand habe bringen können.

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 1059.

Hr. Dr. Paul Krüger hat auf Veranlassung von Hrn. Prof. Tiemann den Benzenylanilidoximäthyläther durch Einwirkung von Benzenyläthoximchlorid, $C_6H_5 \cdot C(:NO C_2H_5)Cl$, auf Anilin darzustellen versucht. Hr. Dr. Krüger theilt mir mit, dass er bei dem Arbeiten in zugeschmolzenen Röhren bei $190-200^\circ$ eine Einwirkung der soeben genannten beiden Verbindungen aufeinander constatirt habe. Unter den Reactionsproducten habe sich ein Körper, unzweifelhaft der Benzenylanilidoximäthyläther, befunden, dessen Eigenschaften und chemisches Verhalten genau mit den Eigenschaften und dem chemischen Verhalten der im Vorstehenden beschriebenen Verbindung übereinstimmen; gleichzeitig und in weit grösserer Menge sei aber ein indifferentes, bei 164° schmelzendes, in Wasser und Ligroin unlösliches, in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform leicht lösliches Condensationsproduct entstanden, dessen chemische Natur bislang nicht näher erforscht sei.

345. J. Traube: Ueber die Grössen der Maximaltropfen der gewöhnlichen Alkohole und Fettsäuren und ihrer wässrigen Lösungen.

(Eingegangen am 8. Juni; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Werden an der Mündung des von mir kürzlich beschriebenen¹⁾ Poiseuille'schen Apparats knieförmig gebogene Capillarröhrenstückchen derart befestigt, dass ihre ebene kreisförmige Endfläche sich in horizontaler Lage befindet, so verhalten sich für verschiedene unter constantem Druck ausfliessende Flüssigkeiten die Volumina der an jener Endfläche sich bildenden Tropfen genau wie die Steighöhen im capillaren Rohre. Dieses Gesetz, dessen Beweis ich in einer demnächst an anderer Stelle erscheinenden Abhandlung erbringen werde, kann jedoch nur gelten für Röhren, deren Radius unterhalb einer bestimmten Grenze liegt.

Wächst nämlich der äussere Radius der horizontalen Endfläche unserer vertical gestellten Capillarröhre mehr und mehr, so muss bei einem bestimmten Werthe desselben der Tropfen sein Maximalgewicht

¹⁾ J. Traube, diese Ber. XIX, 874.