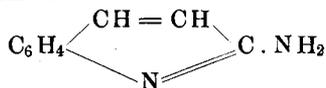


Von vornherein erschien die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, dass das Phenylallylamidoxim bei Einwirkung wasserentziehender Agentien unter Wasserabspaltung eine innere Condensation unter Bildung eines Amidochinolins von der Formel:



erleide.

Meine auf Herbeiführung dieser Umwandlung abzielenden Versuche sind indessen sämmtlich resultatlos verlaufen.

#### 440. Heinrich Müller: Ueber einige im Ammoniakrest substituirte Amidoxime <sup>1)</sup>.

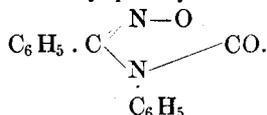
[Aus dem I. Berl. Univ.-Laborat. No. DCCL.]

(Eingegangen am 1. October.)

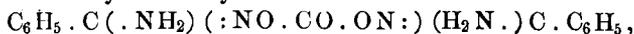
In einer früheren Mittheilung <sup>2)</sup> habe ich gezeigt, dass Thiobenzanilid unter der Einwirkung von Hydroxylamin in Benzenylanilidoxim  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C} : (\text{NOH}) (\cdot \text{NHC}_6\text{H}_5)$  übergeht. Ich habe ebendasselbst das Benzoylbenzenylanilidoxim  $\text{C}_6\text{H}_5\text{C} : (\text{NOCOC}_6\text{H}_5) (\cdot \text{NHC}_6\text{H}_5)$ , das Benzenylphenylimidoximcarbonyl  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{NO} \diagdown \\ \diagdown \quad \quad \diagup \\ \text{NC}_6\text{H}_5 \end{array} \text{CO}$ , das Benzenylanilidoxim  $\text{C}_6\text{H}_5\text{C} : (\text{NOH}) (\cdot \text{NC}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2)$  und den Benzenylanilidoximäthyläther  $\text{C}_6\text{H}_5\text{C} : (\text{NOC}_2\text{H}_5) (\cdot \text{NHC}_6\text{H}_5)$  beschrieben. Ich habe die Untersuchung des Benzenylanilidoxims fortgesetzt und aus Thioamiden noch andere im Ammoniakrest substituirte Amidoxime dargestellt. Ich theile im Folgenden die bei dieser Arbeit erhaltenen Resultate mit:

*Einwirkung von Carbonylchlorid auf Benzenylanilidoxim.*

Bildung von Benzenylphenylimidoximcarbonyl,



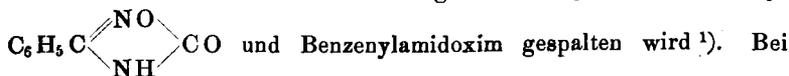
Bei der Einwirkung von Carbonylchlorid auf Benzenylamidoxim entsteht Carbonyldibenzylamidoxim:



<sup>1)</sup> Auszug aus der im Sommer-Semester 1887 der philosophischen Facultät der Universität Berlin unterbreiteten Inaugural-Dissertation.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XIX, 1669.

welches durch Erwärmen mit Alkalilauge in Benzenylimidoximcarbonyl

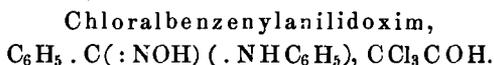


der Einwirkung von Carbonylchlorid auf Benzenylanilidoxim gelingt es nicht, eine der zuerst erwähnten Substanz analog zusammengesetzte Verbindung zu fassen; es bildet sich dabei alsbald das von mir aus Chlorhohlensäureäthyläther und Benzenylanilidoxim dargestellte, früher beschriebene <sup>2)</sup> Benzenylphenylimidoximcarbonyl.

Das Benzenylanilidoxim wurde in Benzollösung so lange mit einer Auflösung von Phosgengas in Benzol versetzt, bis kein weiterer Niederschlag entstand. Der weisse, aus der Lösung sich abscheidende Niederschlag, welcher aus salzsaurem Benzenylanilidoxim bestand, wurde auf einem Filter gesammelt und die Benzollösung auf mässig erwärmtem Wasserbade verdunstet.

Aus der Benzollösung schieden sich lange, weisse Nadeln ab, welche den Schmelzpunkt 166—167° zeigten und auch an dem chemischen Verhalten als Benzenylphenylimidoximcarbonyl erkannt wurden. Dieser Befund wird durch die nachstehende Elementaranalyse ebenfalls bestätigt.

	Theorie		Versuch	
	I.	II.	I.	II.
C <sub>14</sub>	168	70.58	70.61	—
H <sub>10</sub>	10	4.20	4.53	—
N <sub>2</sub>	28	11.76	—	11.829
O <sub>2</sub>	32	13.46	—	—
	238	100.00		



Wie das Benzenylamidoxim <sup>3)</sup>, so verbindet sich auch das Benzenylanilidoxim schon in der Kälte mit Chloral zu einer losen Doppelverbindung. Man bringt auf einem Uhrglase zu Benzenylanilidoxim Chloral, bis dasselbe sich vollkommen gelöst hat. Alsdann überschichtet man die zähflüssige Masse mit Wasser, wodurch man überschüssiges Chloral in Chloralhydrat verwandelt und in Lösung bringt. Es scheidet sich dabei ein flockiger Körper ab, welcher, da er sich aus keinem der bekannten Lösungsmittel umkrystallisiren liess, zuerst mit ganz verdünnter Salzsäure und dann recht häufig mit Wasser ausgewaschen und zur Analyse gebracht wurde.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVIII, 2470.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XIX, 1670.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XIX, 1489.

Das Chloralbenzenylanilidoxim schmilzt bei 128—130°, es ist löslich in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol, wird aber aus keinem dieser Lösungsmittel durch Ligroin wieder abgeschieden.

Sowohl durch Kochen mit Wasser als auch durch starke Säuren wird die Doppelverbindung in ihre Bestandtheile zerlegt, was sich durch Auftreten des Chloralgeruches kundgiebt.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch		
			I.	II.	III.
C <sub>15</sub>	180	50.07	50.27	—	—
H <sub>13</sub>	13	3.62	4.17	—	—
N <sub>2</sub>	28	7.79	—	8.07	—
Cl <sub>3</sub>	106.5	29.62	—	—	30.10
O <sub>2</sub>	32	8.90	—	—	—
	<u>359.5</u>	<u>100.00</u>			

Das Benzenylanilidoxim ist nicht wie das Benzenylamidoxim im Stande, Azoxime zu bilden; es reagirt überhaupt erheblich träger als das Benzenylamidoxim.

Um zu einem anderen im Ammoniakrest substituirten Amidoxim zu gelangen, habe ich Aethylamin auf Benzoylchlorid einwirken lassen. Ich beabsichtigte das so entstandene Benzäthylamid mit Phosphor-pentasulfid zu behandeln und auf den entstehenden Schwefelkörper, wie ich das auf das Thiobenzanilid gethan habe <sup>1)</sup>, Hydroxylamin einwirken zu lassen. Alle in dieser Richtung unternommenen Versuche scheiterten jedoch an der Unbeständigkeit des Thiobenzäthylamids.

Ich theile im Folgenden die Versuche mit, welche ich nach dieser Richtung angestellt habe.

#### Benzäthylamid, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CONHC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.

Behufs Darstellung dieser Verbindung bereitet man sich zunächst eine ätherische Lösung von Aethylamin, indem man dieses in flüssigem Zustande bei niederer Temperatur mit absolutem Aether mischt.

Aus einem Tropftrichter liess ich alsdann zu der ätherischen Lösung die äquivalente Menge Benzoylchlorid allmählich fließen, wobei sich das Gemisch ziemlich bedeutend erwärmte und salzsaures Aethylamin ausgeschieden wurde. Dasselbe wurde abfiltrirt, der Aether zur Zerstörung von etwa überschüssigem Benzoylchlorid mit Wasser und Natronlauge geschüttelt und darauf verdunstet.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIX, 1669.

Aus der ätherischen Lösung krystallisirt das Benzäthylamid in grossen Krystallen von angenehmem Geruch, welche bei 69—70° schmelzen.

Das Benzäthylamid ist löslich in Wasser, Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol; schwer löslich in Ligroin.

Es ist unlöslich in Natronlauge, wird aber von Salzsäure ziemlich leicht aufgenommen und beim Neutralisiren wieder abgeschieden.

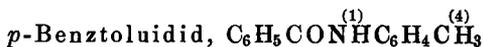
Die Analysen ergaben längere Zeit zu niedrige Werthe für den Kohlenstoff und erst nach häufigem Umkrystallisiren wurden nachfolgende Zahlen erhalten:

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch		
			I.	II.	III.
C <sub>9</sub>	108	72.49	70.62	72.42	—
H <sub>11</sub>	11	7.38	7.87	7.58	—
N	14	9.39	—	—	9.54
O	16	10.74	—	—	—
	149	100.00			

Durch Einwirkung von Phosphorpentasulfid auf Benzäthylamid war bislang kein wohl charakterisirtes Thiobenzäthylamid zu erhalten. Das Reactionsproduct bildet stets ein zähflüssiges, rothbraunes Oel. Die Versuche, dieses mit Hydroxylamin direct zu Benzenyläthylamid-oxim umzusetzen, sind ebenfalls fehlgeschlagen. Wohl trat dabei reichlich Schwefelwasserstoffentwicklung auf, allein ein zweites Product der Reaction war im krystallisirten Zustande nicht zu fassen.

Ebenso leicht wie das Benzenylanilidoxim und auf analogem Wege lassen sich dagegen die Benzenyltoluidoxime gewinnen. Man geht dabei von den Benztoluididen aus.



bildet sich, wenn man *p*-Toluidin in Benzol löst und die äquimolekulare Menge Benzoylchlorid in die Lösung eintropfen lässt. Es trat eine stürmische Reaction ein, nach deren Beendigung der Inhalt des Gefässes, in welchem man die Operation vornimmt, fest wird. Das Reactionsproduct wird nach einander mit Wasser und Natronlauge behandelt und das Ungelöste aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt.

Das Benztoluidid krystallisirt in Blättchen, welche bei 157—158° schmelzen; es ist bereits früher<sup>1)</sup> dargestellt und unter dem Namen Benztoluid beschrieben.

<sup>1)</sup> Zeitschr. für Chem. 1865, 440.

Diese Berichte VIII, 875.

Die Reinheit des von mir benutzten Benz-*p*-toluidides habe ich durch die nachstehende Elementaranalyse controllirt:

	Theorie		Versuch	
			I.	II.
C <sub>14</sub>	168	79.64	79.68	—
H <sub>13</sub>	13	6.16	6.69	—
N	14	6.63	—	6.75
O	16	7.57	—	—
	<u>211</u>	<u>100.00</u>		

Thiobenz-*p*-toluidid, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CSNH<sup>(1)</sup>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub><sup>(4)</sup>.

Das Thiobenz-*p*-toluidid ist früher<sup>1)</sup> durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in die Benzollösung des Chlorides von Benzoyltoluid, welches man durch die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Benzoyltoluid erhalten hat, dargestellt worden. Ausserdem haben Bernthsen und Trompeter<sup>2)</sup> diesen Körper durch Erhitzen von Benzenylylamidin mit Schwefelkohlenstoff erhalten.

Derselbe lässt sich weit leichter durch Einwirkung von Phosphor-pentasulfid auf Benz-*p*-toluidid darstellen.

Aequivalente Mengen beider Körper wurden in einer Reibschale zu einem homogenen Gemisch zusammengerieben. Dasselbe wird auf dem Wasserbade bis zur eintretenden Reaction gelinde erhitzt; es bildet sich eine braunschwarze Schmelze, welche beim Erkalten zu einer glänzenden Masse von muschligem Bruch erstarrt.

Die Masse wird in Alkohol aufgenommen, die Lösung alkalisch gemacht und in Wasser gegossen, aus welchem das Thiobenztoluidid beim Ansäuern mit Salzsäure ausfällt. Dasselbe krystallisirt aus verdünntem Alkohol in langen, gelben, bei 128—129° schmelzenden Nadeln. Es ist unlöslich in Wasser, wird aber von Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol und Ligroin leicht aufgenommen.

Gegen Salzsäure verhält sich das Thiobenztoluidid ziemlich indifferent, während es sich in Natronlauge leicht löst und aus alkalischen Lösungen durch Säuren gefällt wird.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch		
			I.	II.	III.
C <sub>14</sub>	168	74.00	73.98	—	—
H <sub>13</sub>	13	5.73	6.16	—	—
N	14	6.17	—	6.21	—
S	32	14.10	—	—	14.65
	<u>227</u>	<u>100.00</u>			

1) Diese Berichte X, 2134.

2) Diese Berichte IX, 1759.

Benzenyl-*p*-toluidoxim,  $C_6H_5C(:NOH)(\overset{(4)}{N}HC_6H_4\overset{(1)}{CH_3})$ .

Thiobenztoluidid wurde mit etwa dem dreifachen der berechneten Menge salzsauren Hydroxylamins und der äquivalenten Menge krystallisierter Soda in verdünnt alkoholischer Lösung in einem Kolben zusammengebracht und auf dem Wasserbade am Rückflusskühler etwa 2 Tage lang erhitzt, bis keine Schwefelwasserstoffentwicklung mehr nachweisbar war. Darauf wurde die Flüssigkeit in einer Schale zur Trockne verdampft, der Rückstand mit verdünnter Salzsäure aufgenommen und das Benzenyl-*p*-toluidoxim aus der Lösung durch Neutralisieren mit Natriumcarbonat gefällt. Der entstandene Niederschlag wird filtrirt und aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt.

Die Ausbeute an Benzenyltoluidoxim ist eine ziemlich geringe, ich habe vergeblich versucht, sie zu steigern, indem ich überschüssiges Hydroxylamin bei 80—90° in verschlossenen Selterwasserflaschen auf Thiobenz-*p*-toluidid wirken liess. Will man unter den zuletzt angegebenen Bedingungen arbeiten, so muss man Bleioxyd zur Bindung des abgespaltenen Schwefelwasserstoffs hinzufügen.

Das Benzenyltoluidoxim krystallisirt in langen, weissen Nadeln, welche bei 176° schmelzen. In heissem Wasser ist es ziemlich schwer löslich, leicht löslich dagegen in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol.

Es löst sich mit grosser Leichtigkeit in Säuren wie in Basen und wird beim Neutralisieren der einen oder anderen Lösung wieder abgeschieden.

Elementaranalyse:

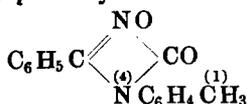
	Theorie		Versuch		
			I.	II.	III.
C <sub>14</sub>	168	74.34	73.81	74.31	—
H <sub>14</sub>	14	6.19	6.71	6.51	—
N <sub>2</sub>	28	12.39	—	—	12.411
O	16	7.08	—	—	—
	226	100.00			

Das durch Eindampfen der salzsauren Lösung erhaltene Chlorhydrat des Benzenyl-*p*-toluidoxims lässt sich leicht durch Auflösen in absolutem Alkohol und Fällen dieser Lösung mit Aether reinigen.

Das salzsaure Benzenyl-*p*-toluidoxim fällt in schönen, weissen Nadeln und zeichnet sich durch Schwerlöslichkeit in Wasser aus.

Chlorbestimmung in chlorwasserstoffsäurem Benzenyl-*p*-toluidoxim:

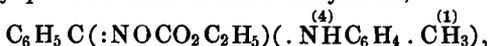
Ber. für C <sub>14</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O, HCl	Gefunden
Cl 13.52	13.73 pCt.

Benzenyl-*p*-toluylimidoximcarbonyl,

Zur Darstellung dieses Körpers löst man Benzenyltoluidoxim in einem Erlenmeyer'schen Kolben in Chloroform und lässt durch einen Tropftrichter die äquivalente Menge Chlorkohlensäureäthyläther, den man am zweckmässigsten ebenfalls mit Chloroform verdünnt hat, langsam hinzufließen. Bei längerem Stehen oder schneller beim Erwärmen der Lösung scheidet sich in beträchtlicher Menge salzsaures Benzenyl-*p*-toluidoxim aus, welches abfiltrirt wird. Man lässt darauf die Chloroformlösung in einer Schale verdunsten und nimmt den Rückstand mit Alkohol auf. Auf Zusatz von Wasser fällt das Benzenyl-*p*-toluylimidoximcarbonyl krystallinisch aus und wird durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol in gelblichen Nadeln erhalten, welche bei 163° schmelzen.

Die Verbindung ist unlöslich in Wasser, wird aber von Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol und Ligoïn aufgenommen. Sie verhält sich chemisch sehr indifferent und wird weder von Säuren noch von Alkalilauge gelöst.

Es ist bemerkenswerth, dass auch in diesem Falle alsbald das Benzenyl-*p*-toluylimidoximcarbonyl entsteht und als Zwischenproduct nicht Benzenyl-*p*-toluidoximkohlensäureäthyläther,



zu isoliren ist. Den genau analogen Verlauf der Reaction habe ich früher<sup>1)</sup> bei der Einwirkung von Chlorkohlensäureäthyläther auf Benzenylanilidoxim beobachtet.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch	
			I.	II.
C <sub>15</sub>	180	71.43	71.14	—
H <sub>12</sub>	12	4.76	5.36	—
N <sub>2</sub>	28	11.11	—	11.119
O <sub>2</sub>	32	12.70	—	—
	252	100.00		

Das Benzenyl-*p*-toluidoxim reagirt im Allgemeinen weit träger als das Benzenylanilidoxim, die den beschriebenen Derivaten des letzteren analog zusammengesetzten Abkömmlinge des Benzenyl-*p*-toluidoxims waren entweder nicht glatt zu erhalten oder zeigten so wenig ansprechende Eigenschaften, dass ich auf die weitere Untersuchung derselben Verzicht geleistet habe.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIX, 1671.

Sehr reaktionsfähige Anilidoxime sind aus den Thioamiden der aliphatischen Säuren, besonders denen der niederen Kohlenstoffreihe, zu gewinnen.

*Bildung von Aethenylanilidoxim aus Thioacetanilid.*

Das zu den folgenden Versuchen benutzte Thioacetanilid wurde nach den Angaben von A. W. Hofmann<sup>1)</sup> durch Zusammenschmelzen von Acetanilid mit Schwefelphosphor dargestellt.

Die erkaltete Schmelze wird mit heissem Wasser ausgezogen, woraus das Thioacetanilid in langen, gelblich gefärbten Nadeln vom Schmelzpunkt 75° krystallisirt.

Aethenylanilidoxim,  $\text{CH}_3\text{C}(:\text{NOH})(\cdot\text{NHC}_6\text{H}_5)$ .

Thioacetanilid wurde in alkoholischer Lösung mit der äquimolekularen Menge salzsauren Hydroxylamins und der berechneten Menge krystallisirter Soda in einem Kolben zusammengebracht und die aufschäumende, viel Schwefelwasserstoff entwickelnde Lösung am Rückflusskühler auf dem Wasserbade so lange erhitzt, bis die Schwefelwasserstoffentwicklung vollständig aufgehört hatte. Die Reaction ist etwa nach vierstündigem Erhitzen beendet. Alsdann giesst man den Inhalt des Kolbens in eine Porzellanschale und verdampft die Lösung fast bis zur Trockne.

Man nimmt den Rückstand in verdünnter Salzsäure auf und fällt durch Neutralisiren mit Natriumcarbonat das Aethenylanilidoxim in braungelben Blättchen, welche sich durch Aufnehmen in Benzol und Ausfällen aus dieser Lösung mit Ligroin bequem reinigen lassen.

Man erhält das Aethenylanilidoxim so in atlasglänzenden, weissen Blättchen, die bei 120—121° schmelzen.

Das von mir dargestellte Aethenylanilidoxim ist identisch mit dem von E. Nordmann<sup>2)</sup> beschriebenen, welcher dasselbe durch Einwirkung von Anilin auf das von ihm bereitete Aethenylamidoxim erhalten hat. Der von mir eingeschlagene Weg führt indessen rascher zum Ziele.

Das Aethenylanilidoxim zeigt, wie bereits Nordmann beobachtet hat, eine eigenthümliche Reaction mit Eisenchlorid. Setzt man zu der alkoholischen Lösung von Aethenylanilidoxim einen Tropfen Eisenchloridlösung, so beobachtet man eine tief violette Farbenreaction, welche bei Zusatz von mehr Eisenchlorid in olivengrün, und beim Erhitzen in roth übergeht. Man kann mit Hülfe dieser Reaction Spuren von Aethenylanilidoxim erkennen.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XI, 339.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XVII, 2746.

Das Aethenylanilidoxim wird leicht von Salzsäure und von Alkalilauge aufgenommen und durch genaues Neutralisiren der einen oder anderen Lösung wieder abgeschieden.

Es ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform, schwerer löslich in Wasser und nahezu unlöslich in Ligroin.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch	
			I.	II.
C <sub>8</sub>	96	64.00	63.80	—
H <sub>10</sub>	10	6.67	6.91	—
N <sub>2</sub>	28	18.66	—	18.80
O	16	10.67	—	—
	150	100.00		

Das salzsaure Aethenylanilidoxim stellt man am bequemsten dar, indem man reines Aethenylanilidoxim in Salzsäure löst, die Lösung auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft, den Rückstand in absolutem Alkohol aufnimmt und das salzsaure Salz durch Zusatz von absolutem Aether fällt. Das so gewonnene salzsaure Aethenylanilidoxim krystallisirt in glänzenden, weissen Nadeln.

Chlorbestimmung im chlorwasserstoffsäuren Aethenylanilidoxim:

Ber. für C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> O, HCl	Gefunden
Cl 20.01	19.82 pCt.

Wenn man eine möglichst concentrirte Lösung des salzsauren Aethenylanilidoxims mit Platinchloridlösung versetzt, so krystallisirt nach kurzer Zeit das Platindoppelsalz des Aethenylanilidoxims aus der Lösung in feinen, gelben Nadeln. Die Krystalle wurden auf einem Filter gesammelt, sehr vorsichtig mit einem Gemisch von Alkohol und Aether ausgewaschen und zur Analyse gebracht.

Platinbestimmung im Platindoppelsalz des Aethenylanilidoxims:

Berechnet	Gefunden
für (C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> O, HCl) <sub>2</sub> PtCl <sub>4</sub>	
Pt 27.77	27.49 pCt.

Benzoyläthenylanilidoxim, CH<sub>3</sub>C(:NOCOC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)(.NHC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>).

Versetzt man Aethenylanilidoxim mit der äquimolekularen Menge Benzoylchlorid, so erhält man eine homogene Flüssigkeit. Nach kurzer Zeit tritt schon in der Kälte eine Reaction ein, welche unter gelindem Erwärmen zu Ende geführt wird. Der Inhalt der Schale wird schliesslich fest. Man übergiesst denselben alsdann mit Wasser und Natronlauge, um überschüssiges Benzoylchlorid in Benzoësäure überzuführen und in Lösung zu bringen. Nach mehreren Stunden filtrirt man die überstehende Flüssigkeit ab und nimmt das Reactions-

product in Alkohol auf. Durch Zusatz von Wasser wird das Benzoyl-*äthylenylanilidoxim* aus der alkoholischen Lösung gefällt und durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol gereinigt. Man erhält den Körper in weissen Nadeln, welche bei  $110^{\circ}$  schmelzen.

Das Benzoyl-*äthylenylanilidoxim* ist löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform; unlöslich dagegen in Wasser und Ligroin.

Es zeigt gegen Säuren und Alkalien ein durchaus indifferentes Verhalten.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch	
			I.	II.
C <sub>15</sub>	180	70.87	70.89	—
H <sub>14</sub>	14	5.51	5.90	—
N <sub>1</sub>	28	11.02	—	10.90
O <sub>2</sub>	32	12.60	—	—
	<u>254</u>	<u>100.00</u>		

*Bildung von Methenylanilidoxim aus Thioformanilid.*

Das Thioformanilid wird nach A. W. Hofmann's Vorschrift<sup>1)</sup> aus dem Formanilid durch Zusammenschmelzen mit Schwefelphosphor dargestellt. Das gebildete Thioformanilid wurde der Schmelze durch Natronlauge entzogen und aus der alkalischen Lösung durch Salzsäure gefällt. Den entstandenen Niederschlag krystallisirt man aus heissem Wasser um und erhält so das Thioformanilid in weissen, bei  $137^{\circ}$  schmelzenden Nadeln.

Methenylanilidoxim, HC(:NOH)(.NHC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>).

Man versetzt Thioformanilid in alkoholischer Lösung mit der äquimolekularen Menge salzsauren Hydroxylamins, fügt die entsprechende Menge krystallisirter Soda hinzu, und erhitzt das Gemisch am Rückflusskühler auf dem Wasserbade etwa 3 Stunden, bis jede Schwefelwasserstoffentwicklung aufgehört hat. Die Lösung wird in einer Schale zur Trockne verdampft und der Rückstand in Salzsäure aufgenommen. Natriumcarbonat fällt aus dieser Lösung das Methenylanilidoxim in glänzenden, weissen Schuppen.

Die Verbindung wird aus der Auflösung in Benzol durch Ligroin in Form glänzender, weisser Nadeln gefällt und schmilzt im reinen Zustande bei  $116^{\circ}$ .

Das Methenylanilidoxim löst sich ziemlich leicht in Wasser, Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol, ist aber nahezu unlöslich in Ligroin.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XI, 338.

Von Säuren wie von Alkalien wird es leicht aufgenommen und beim Neutralisiren der einen oder anderen Lösung wieder ausgeschieden.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch	
			I.	II.
C <sub>7</sub>	84	61.77	61.81	—
H <sub>8</sub>	8	5.88	6.09	—
N <sub>2</sub>	28	20.59	—	20.68
O	16	11.75	—	—
	136	100.00		

Das Methenylanilidoxim liefert zumal mit Säuren wohlcharakterisirte Salze.

Das salzsaure Salz wird dargestellt, indem man Methenylanilidoxim mit Salzsäure übergiesst und die erhaltene Lösung auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft. Der in Nadeln krystallisirte Rückstand wurde durch Waschen mit absolutem Aether im reinen Zustande erhalten.

Chlorbestimmung in chlorwasserstoffsäurem Methenylanilidoxim.

Ber. für C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> O, HCl	Gefunden
Cl 20.63	20.26 pCt.

Das Platindoppelsalz des Methenylanilidoxims entsteht, wenn man eine concentrirte Lösung des salzsauren Salzes mit Platinchlorid versetzt. Es krystallisirt in feinen, gelben Nadeln, die durch Auswaschen mit absolutem Alkohol gereinigt wurden.

Platinbestimmung im Platindoppelsalz des Methenylanilidoxims:

Ber. für (C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> O, HCl) <sub>2</sub> PtCl <sub>4</sub>	Gefunden
Pt 28.90	28.52 pCt.

Benzoylmethenylanilidoxim, HC(:NOCO C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>):(NHC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>).

Bringt man zu Methenylanilidoxim in einer Reibschale die berechnete Menge Benzoylchlorid, so tritt schon bei gewöhnlicher Temperatur eine Reaction ein, die Masse erwärmt sich und wird unter Abspaltung von Salzsäure fest. Das Reactionsproduct wird, um überschüssiges Benzoylchlorid in Benzoëssäure zu verwandeln und dieselbe in Lösung zu bringen, mit wässriger Natronlauge übergossen und längere Zeit sich selbst überlassen.

Man filtrirt darauf und krystallisirt das Ungelöste mehrere Male aus verdünntem Alkohol um.

Das Benzoylmethenylanilidoxim wird so in weissen, bei 144—145° schmelzenden Nadeln gewonnen.

Von Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol wird der neue Körper ziemlich leicht aufgenommen, dagegen kaum von Wasser und Ligroïn.

Das Benzoylmethenylanilidoxim ist wenig löslich in Salzsäure und unlöslich in Natronlauge.

Elementaranalyse:

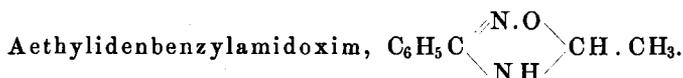
	Theorie		Versuch	
			I.	II.
C <sub>14</sub>	168	70.00	70.01	—
H <sub>12</sub>	12	5.00	5.34	—
N <sub>2</sub>	28	13.33	—	13.60
O <sub>2</sub>	32	11.67	—	—
	<u>240</u>	<u>100.00</u>		

**441. Ferd. Tiemann: Ueber die Einwirkung von Acetaldehyd und Acetessigester auf Benzenylamidoxim.**

[Aus dem I. Berl. Univ.-Laborat. DCCLI.]

(Eingegangen am 1. October.)

Die Amidoxime sind sehr reactionsfähige Verbindungen; ich habe daher nicht unterlassen zu prüfen, ob und welche Umsetzungen eintreten, wenn die Amidoxime in Wechselwirkung mit den ebenfalls leicht reagirenden Aldehyden, Ketonen und Ketonsäuren gebracht werden.



Wenn man äquimolekulare Mengen von Acetaldehyd und Benzenylamidoxim in wässriger Lösung einige Zeit an einem warmem Orte stehen lässt, so scheidet sich aus der Lösung in reichlicher Menge und in analysenreinem Zustande eine in rhombischen Prismen krystallisirende Substanz ab, deren Schmelzpunkt bei 82° liegt.

Dieselbe löst sich nicht in kaltem, etwas in heissem Wasser und leicht in Alkohol, Aether, Aceton und Benzol.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch	
			I.	II.
C <sub>9</sub>	108	66.67	66.73	—
H <sub>10</sub>	10	6.17	6.56	—
N <sub>2</sub>	28	17.28	—	17.17
O	16	9.88	—	—
	<u>162</u>	<u>100.00</u>		