

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

Elementaranalyse:

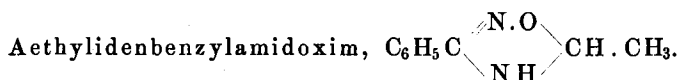
	Theorie		Versuch	
			I.	II.
C <sub>14</sub>	168	70.00	70.01	—
H <sub>12</sub>	12	5.00	5.34	—
N <sub>2</sub>	28	13.33	—	13.60
O <sub>2</sub>	32	11.67	—	—
	<u>240</u>	<u>100.00</u>		

**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.



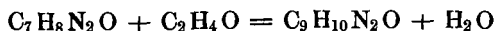
Wenn man äquimolekulare Mengen von Acetaldehyd und Benzenylamidoxim in wässriger Lösung einige Zeit an einem warmem Orte stehen lässt, so scheidet sich aus der Lösung in reichlicher Menge und in analysenreinem Zustande eine in rhombischen Prismen krystallisirende Substanz ab, deren Schmelzpunkt bei 82°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

Aus den vorstehenden analytischen Zahlen ist ersichtlich, dass die neue Verbindung unter Austritt von Wasser aus 1 Molekül Acetaldehyd und 1 Molekül Benzenylamidoxim entstanden ist, wie dies die folgende Gleichung:



veranschaulicht.

Die Substanz zeigt nur basische Eigenschaften; sie löst sich leicht in Säuren, zerfällt aber in die beiden Verbindungen, aus welchen sie entstanden ist, Acetaldehyd und Benzenylamidoxim, wenn man ihre sauren, wässerigen Lösungen erhitzt.

Ihr Chlorhydrat lässt sich krystallisirt erhalten, wenn man in die absolut-ätherische Lösung der obigen Base Salzsäuregas leitet.

Chlorbestimmung im chlorwasserstoffsäuren Salz:

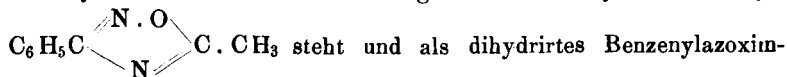
	Berechnet für $C_9H_{10}N_2O, HCl$	Gefunden
Cl	17.89	17.67 pCt.

Aus der Lösung der Base in concentrirter kalter Salzsäure fällt Platinchlorid ein orangefarbenes Doppelsalz, welches in Alkohol unverändert löslich ist, von Wasser aber in seine Bestandtheile zerlegt wird.

Platinbestimmung:

	Berechnet für $(C_9H_{10}N_2O, HCl)_2PtCl_4$	Gefunden
Pt	26.46	26.78 pCt.

Da bei der Condensation von Benzenylamidoxim mit Acetaldehyd der saure Charakter des ersteren verloren geht, so muss an dem dabei erfolgenden Wasseraustritt die Oximidgruppe des Amidoxims theiligt sein, d. h. ihr Wasserstoffatom abgeben. Das zur Wasserbildung erforderliche zweite Wasserstoffatom kann nur von der Amidgruppe des Amidoxims stammen. Aus dieser Ueberlegung ergibt sich für den neuen Körper die oben mitgetheilte Constitutionsformel, weshalb ich ihn als Aethylidenbenzenylamidoxim bezeichnet habe. Ein Blick auf die obige Formel lehrt, dass das Aethylidenbenzenylamidoxim in naher Beziehung zu dem Benzenylazoximäthenyl-



äthenyl aufgefasst werden kann. Dass diese Auffassung zutrifft, folgt daraus, dass das Aethylidenbenzenylamidoxim unter der Einwirkung von Oxydationsmitteln mit grösster Leichtigkeit in Benzenylazoximäthenyl übergeht.

Diese Umwandlung wird z. B. bewirkt, wenn man zu der Auflösung von 5 Molekülen Aethylidenbenzenylamidoxim in überschüssiger

verdünnter Schwefelsäure allmählich eine Auflösung von 2 Molekülen Kaliumpermanganat fügt. Das Benzenylazoximäthenyl scheidet sich dabei als farbloses, indifferentes Oel aus, welches bereits an seinem eigenartigen Geruch zu erkennen und durch Destillation im Dampfstrom leicht zu isoliren ist. Das ölförmig übergegangene Benzenylazoximäthenyl erstarrte in einer Kältemischung sofort zu Prismen, welche durch Bestimmung des bei  $41^{\circ}$  liegenden Schmelzpunktes und die hierunter angeführten analytischen Zahlen weiter charakterisirt wurden.

Elementaranalyse:

	Berechnet für $C_9H_8N_2O$	Gefunden
C	67.50	67.69 pCt.
H	5.00	5.39 »

Das Aethylidenbenzenylamidoxim bildet sich auch, wenn man eine Auflösung von Benzenylamidoxim in Acetaldehyd kurze Zeit erhitzt und alsdann in Wasser giesst.

Es ist bislang nicht gelungen, eine glatte Umsetzung zwischen einem Keton und einem Amidoxim herbeizuführen.

Benzenylazoximacetäthenyl,  $C_6H_5 \cdot C \begin{array}{l} \diagup N.O \\ \diagdown N \end{array} C.CH_2.CO.CH_3$ .

Ohne Schwierigkeit reagirt dagegen der Acetessigester mit dem Benzenylamidoxim. Wenn man ein Gemisch äquimolekularer Mengen beider Verbindungen vorsichtig erhitzt, so giebt sich das Eintreten einer Reaction zunächst durch Abspaltung von Alkohol zu erkennen. Nach kurzer Zeit ist auch die Bildung von Wasser nachweisbar. Die Flüssigkeit bräunt sich dabei; man setzt gleichwohl das Erhitzen fort und hält die Lösung in einem mit Luftkühlrohr versehenen Kolben etwa eine Stunde lang im gelinden Sieden. Alsdann treibt man durch die Flüssigkeit behufs Entfernung des unzersetzten Acetessigesters einen Dampfstrom, löst den Rückstand in Alkalilauge und filtrirt.

Uebersättigt man das Filtrat gelinde mit Salzsäure, so bleibt das unzersetzte Benzenylamidoxim in Lösung und es scheidet sich eine Substanz aus, welche durch Umkrystallisiren aus viel siedendem Wasser in schwach gelb gefärbten, kurzen, dicken Prismen vom Schmelzpunkt  $86^{\circ}$  zu erhalten ist. Dieselbe wird von Alkohol, Aether, Benzol und Aceton leicht, von Wasser selbst in der Siedehitze nur wenig und ebenso von Ligoïn schwer aufgenommen. Sie löst sich leicht in Alkalien, nicht aber in Säuren und zeigt mithin nur saure und nicht alkalische Eigenschaften.

## Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch	
C <sub>11</sub>	132	65.35	65.48	—
H <sub>10</sub>	10	4.95	5.00	—
N <sub>2</sub>	28	13.86	—	13.94
O <sub>2</sub>	32	15.84	—	—
	202	100.00		

Nach den soeben mitgetheilten, bei der Einwirkung von Acetessigester auf Benzenylamidoxim gemachten Beobachtungen bildet sich die neue Verbindung aus den genannten beiden Verbindungen unter Abspaltung von Alkohol und Wasser; die vorstehenden analytischen Zahlen zeigen, dass der Vorgang durch die folgende Gleichung:

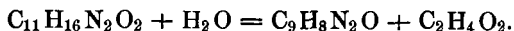


zu veranschaulichen ist.

Wie sind nun die Atome im Molekül eines unter den angegebenen Bedingungen aus Acetessigester und Benzenylamidoxim entstandenen, nach der Formel C<sub>11</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> zusammengesetzten Condensationsproductes gruppiert anzunehmen?

Die neue Verbindung besitzt, wie schon bemerkt, deutlich ausgesprochene saure Eigenschaften, aber ihre salzartigen Verbindungen sind nicht sehr charakteristisch und ähnlich leicht zersetzlich wie die entsprechenden Metallverbindungen des Acetessigesters. Eine eigenartige Zersetzung tritt ein, wenn man alkalische Lösungen des neuen Körpers einige Zeit am Rückflusskühler erhitzt. Die Flüssigkeit trübt sich dabei, scheidet Benzenylazoximäthenyl ab und die Lösung enthält nunmehr Essigsäure.

Die Zersetzung erfolgt nach der Gleichung:



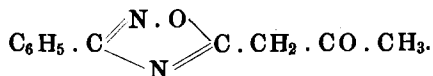
Die beiden Spaltungsproducte lassen sich leicht isoliren, das Benzenylazoximäthenyl, indem man es im Dampfstrom aus der alkalischen Lösung, die Essigsäure, indem man sie darnach aus der mit Schwefelsäure angesäuerten Lösung abdestillirt.

Das Benzenylazoximäthenyl wurde an seinem indifferenten Verhalten, dem bei 41° liegenden Schmelzpunkt und die nachstehenden analytischen Zahlen als solches erkannt.

	Ber. für C <sub>9</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> O	Gefunden
C	67.50	67.61 pCt.
H	5.00	5.37 „

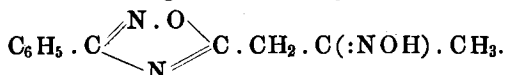
Aus der soeben erläuterten Zersetzung des obigen Condensationsproductes folgt, dass dasselbe ein acetylirtes Benzenylazoximäthenyl

ist, für welches sich unter Berücksichtigung seiner Bildungsweise die folgende Constitutionsformel ergibt:



Wenn diese Formel der Wirklichkeit entspricht, so muss die Ketoncarbonylgruppe in der neuen Verbindung sowohl durch Hydroxylamin als auch durch Phenylhydrazin nachzuweisen sein. Das ist in der That der Fall.

Oximidoabkömmling des Benzenylazoximacetäthenyls,



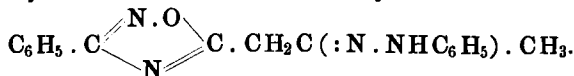
Diese Verbindung bildet sich, wenn man eine verdünnte alkoholische Lösung äquivalenter Mengen von Benzenylazoximacetäthenyl, salzsaurem Hydroxylamin und Natriumcarbonat etwa 24 Stunden sich selbst überlässt.

Man vertreibt den Alkohol auf dem Wasserbade, schüttelt den wässrigen Rückstand mit Aether aus und krystallisirt die bei dem Verdampfen des Aethers zurückbleibende Substanz aus verdünntem Alkohol um. Die erhaltenen weissen Nadeln schmelzen bei 80°, sind löslich in Alkohol, Aether, Benzol und heissem Wasser, dagegen nahezu unlöslich in kaltem Wasser und in Ligroin. Die Substanz hat die Eigenschaften einer schwachen Säure, reducirt wie andere Ketoxime Fehling'sche Lösung in der Wärme und spaltet beim Kochen mit verdünnten Säuren Hydroxylamin ab.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch	
C <sub>11</sub>	132	60.83	60.95	—
H <sub>11</sub>	11	5.07	5.45	—
N <sub>3</sub>	42	19.35	—	19.49
O <sub>2</sub>	32	14.75	—	—
	217	100.00		

Phenylhydrazinderivat des Benzenylazoximacetäthenyls,



Dasselbe bildet sich, wenn man Benzenylazoximacetäthenyl mit der äquivalenten Menge geschmolzenen Phenylhydrazins übergiesst. Die Krystalle verflüssigen sich unter Erwärmung und Wasserabspaltung.

Nach einiger Zeit erstarrt das Gemisch. Aus der alkoholischen Lösung des Reactionsproductes wird das gebildete Phenylhydrazinderivat durch Wasser in feinen, gelblichen Nadeln vom Schmp. 126° gefällt. Die Verbindung löst sich in Alkohol, Aether, Benzol und Aceton, wird dagegen von Wasser und Ligroin nicht aufgenommen. Sie zeigt Säuren und Basen gegenüber bei gewöhnlicher Temperatur ein durchaus indifferentes Verhalten; beim Kochen spalten verdünnte Säuren daraus Phenylhydrazin ab.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch	
C <sub>17</sub>	204	69.86	69.54	—
H <sub>16</sub>	16	5.48	5.59	—
N <sub>4</sub>	56	19.18	—	19.24
O	16	5.48	—	—
	<hr/>	<hr/>		
	292	100.00		

Durch die vorstehenden Versuche dürfte die mitgetheilte Constitution des Benzenylazoximacetäthenyls sicher dargethan sein.

Es ist bemerkenswerth, dass die gewöhnlichen zusammengesetzten Aether, z. B. Essigsäureäthyläther, nicht, wie der Acetessigäther dies thut, auf Benzenylamidoxim unter Bildung von Azoximen reagiren. Beachtung verdient auch der Umstand, dass die Wasserstoffatome der Methylengruppe des Benzenylazoximacetäthenyls eine ähnliche Beweglichkeit wie die Wasserstoffatome der Methylengruppe des Acetessigesters zeigen. Ich gedenke, die Ersetzbarkeit dieser Wasserstoffatome noch etwas weiter zu verfolgen.

Bei den beschriebenen, bereits vor längerer Zeit angestellten Versuchen bin ich von Hrn. Dr. Paul Krüger unterstützt worden, dem ich für seine eifrige und umsichtige Mitwirkung auch an dieser Stelle meinen verbindlichen Dank sage.