

würde also auch für die Melibiose am wahrscheinlichsten sein und die Verschiedenheit des Milchzuckers von der Melibiose wird auf die Verschiedenheit der Bindung der Carbinolgruppen der Dextrose, welche mit der Aldehydgruppe der Galactose unter Anhydridbildung in Reaction getreten sind, zurückzuführen sein.

Wir dürfen also sagen: die drei Glycosereste der Melitriose sind mit einer Rohrzucker-artigen und einer Milchzucker-artigen Bindung mit einander verknüpft. Diese Beziehungen machen die Melitriose zu einer der interessantesten Zuckerarten.

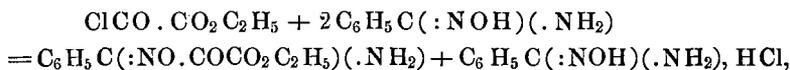
556. Ferd. Tiemann: Neuere Beobachtungen über Amidoxime und Azoxime.

(IV. Mittheilung.)

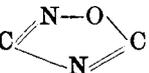
[Aus dem I. Berl. Univ.-Laborat. No. DCCLXXI; vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.]

In der folgenden Mittheilung bespreche ich einige neuerdings beobachtete Umsetzungen der Amidoxime, welche, weil sie allgemeiner in dieser Körperklasse eintreten, nach meinem Dafürhalten ein gewisses Interesse in Anspruch nehmen dürfen. Ich fasse zunächst die allgemeinen Ergebnisse der von den Herren: Alois Wurm, Hermann Zimmer, Julius Stieglitz und Hermann Koch ausgeführten Versuche zusammen und bringe alsdann die Berichte der einzelnen Experimentatoren zum Abdruck.

Chloroxalsäureäthyläther wirkt auf Benzenylamidoxim im Sinne der Gleichung:



unter Bildung von Benzenylamidoximoxalsäureäthyläther und Benzenylamidoximchlorhydrat ein. Der Benzenylamidoximoxalsäureäthyläther und die daraus durch Digeriren mit Wasser erhaltene Benzenylamidoximoxalsäure, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}(:\text{NO} \cdot \text{CO} \cdot \text{CO}_2\text{H})(\cdot\text{NH}_2)$, sind indessen, wie A. Wurm beobachtet hat, sehr unbeständige Verbindungen; der erstere geht unter Abspaltung von Wasser mit grösster Leichtigkeit

in Benzenylazoximethenylcarbonsäureäthyläther, $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}$  C .

$\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$, über, während die letztere unter Aufnahme von Wasser ebenso leicht in Benzenylamidoxim und Oxalsäure zerfällt.

Der Benzenylazoximmethenylcarbonsäureäthyläther sowie die zugehörige Säure, $\text{C}_6\text{H}_5\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{N}-\text{O} \\ \diagdown \text{N} \end{array} \text{C} \cdot \text{CO}_2\text{H}$, sind dagegen durch Be-

ständigkeit ausgezeichnet und setzen sich in durchaus normaler Weise um; mehrere dabei erhaltene Salze der Säure, ihr Chlorid und Amid etc., sind von A. Wurm genau untersucht worden. Merkwürdiger Weise hat die Aetherificirung der Säure durch Einleiten von Salzsäure in eine Auflösung der Säure in dem betreffenden Alkohol Schwierigkeiten gemacht; sie vollzieht sich jedoch glatt, wenn man Jodalkyle auf das Silbersalz der Säure einwirken lässt. Durch Abspaltung von Kohlensäure aus der Benzenylazoximmethenylcarbonsäure sollte das voraussichtlich leicht flüchtige Benzenylazoximmethenyl,

$\text{C}_6\text{H}_5\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{N}-\text{O} \\ \diagdown \text{N} \end{array} \text{CH}$, entstehen. Diese Umwandlung ist noch nicht

in glatter Weise gelungen; die Säure selbst zersetzt sich unter Verkohlung, wenn man sie über ihrem Schmelzpunkt erhitzt.

Vor einiger Zeit habe ich dargethan¹⁾, dass Benzenylamidoxim und Acetaldehyd sich bereits in wässriger Lösung zu einer schwer-

löslichen Verbindung von der Formel: $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{N}-\text{O} \\ \diagdown \text{NH} \end{array} \text{CH} \cdot \text{CH}_3$

condensiren, welche ich als Aethylidenbenzenylamidoxim bezeichnet habe und die in naher Beziehung zu dem Benzenylazoximäthethyl,

$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{N}-\text{O} \\ \diagdown \text{N} \end{array} \text{C} \cdot \text{CH}_3$, steht, da sie unter der Einwirkung oxy-

dirender Agentien sofort in letzteres übergeht.

H. Zimmer hat es übernommen, zu prüfen, ob andere Aldehyde sich in gleicher Weise mit Benzenylamidoxim umsetzen. Dabei hat sich gezeigt, dass dies in der That der Fall ist.

Alle bislang untersuchten aliphatischen Aldehyde geben nach einiger Zeit Niederschläge, wenn man ihre wässrigen Lösungen mit einer Auflösung von Benzenylamidoxim versetzt. Auch der Formaldehyd macht hiervon keine Ausnahme, bildet aber ein schwer zu reinigendes, öliges Condensationsproduct, das aus diesem Grunde noch nicht hat analysirt werden können. Die ausgeschiedenen Verbindungen sind

nach der allgemeinen Formel $\text{C}_6\text{H}_5\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{N}-\text{O} \\ \diagdown \text{NH} \end{array} \text{CH} \cdot \text{R}$ zusammenge-

¹⁾ Diese Berichte XXII, 2412.

setzt und gehen unter Verlust von 2 Wasserstoffatomen in Azoxime über. Dieser nahen Beziehungen zu den Azoximen wegen schlage ich vor, die betreffenden Körper Hydrazoxime zu nennen und das von mir dargestellte Aethylidenbenzenylamidoxim hinfort als Benzenylhydrazoximäthyliden zu bezeichnen. Dabei verdient gleichwohl hervorgehoben zu werden, dass alle Bemühungen, die Azoxime in Hydrazoxime zurückzuverwandeln, bislang an der grossen Beständigkeit der Azoxime gescheitert sind.

Etwas anders als die aliphatischen Aldehyde verhalten sich die aromatischen Aldehyde gegen Benzenylamidoxim. Das Benzenyl-

hydrazoximbenzyliden, $C_6H_5 \cdot C \begin{array}{l} \diagup N-O \\ \diagdown NH \end{array} CH \cdot C_6H_5$, hat bislang weder

durch Wechselwirkung zwischen Benzenylamidoxim und Benzaldehyd in Lösungen, noch durch directes Erhitzen eines Gemisches beider Substanzen gewonnen werden können; als einziges Umwandlungsproduct ist bei diesen Reactionen stets Dibenzenylazoxim,

$C_6H_5 C \begin{array}{l} \diagup N-O \\ \diagdown N \end{array} C \cdot C_6H_5$, aufgetreten. Vielleicht rührt dies davon

her, dass das Benzylidenhydrazoximbenzyliden ein unbeständiger Körper ist, welcher bereits bei dem Zusammentreffen mit dem Sauerstoff der Luft Wasserstoff abspaltet und in Dibenzenylazoxim übergeht. Ein völlig normales Hydrazoxim ist dagegen durch gelindes Erhitzen eines Gemisches äquimolecularer Mengen von Salicylaldehyd und Benzoylamidoxim erhalten worden. Das Benzenylhydrazoxim-

saliciden, $C_6H_5 \cdot C \begin{array}{l} \diagup N-O \\ \diagdown NH \end{array} \overset{1}{C}H \cdot C_6H_4 \cdot \overset{2}{O}H$, geht unter der vorsichtigen

Einwirkung oxydirender Agentien in ein Azoxim über, welchem nach

seiner Darstellungsweise die Formel $C_6H_5 C \begin{array}{l} \diagup N-O \\ \diagdown N \end{array} \overset{1}{C} \cdot C_6H_4 \cdot \overset{2}{O}H$

zukommen sollte und das demnach als Benzenylazoximsalicenyl bezeichnet werden müsste.

Bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Benzenylamid-

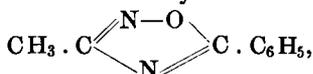
oxim bildet sich Benzenylazoximäthenyl, $C_6H_5 \cdot C \begin{array}{l} \diagup N-O \\ \diagdown N \end{array} C \cdot CH_3$,

dessen Schmelzpunkt von P. Krüger¹⁾ und O. Schulz²⁾ bei 41° beobachtet worden ist.

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 1059.

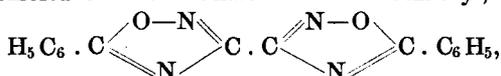
²⁾ Diese Berichte XVIII, 1085.

Das Aethenylamidoxim liefert unter der Einwirkung von Benzoylchlorid das damit isomere Aethenylazoximbenzenyl,



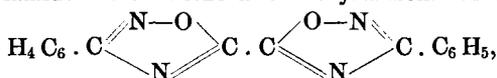
welches nach E. Nordmann ¹⁾ bei 57° schmilzt.

Das von W. Zinkeisen ²⁾ durch Erhitzen von Oxalendiamidoxim mit Benzoylchlorid erhaltene Oxalendiazoximidibenzenyl,



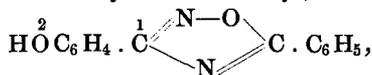
schmilzt bei 246°.

Das von A. Wurm ³⁾ aus Benzenylazoximmethenylcarbonylchlorid und Benzenylamidoxim erhaltene Dibenzenyldiazoximoxalen,



ist damit isomer und unterscheidet sich davon durch den bei 142° liegenden Schmelzpunkt und wesentlich abweichende Löslichkeitsverhältnisse.

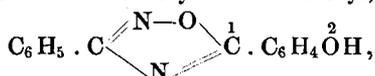
A. Spilker ⁴⁾ hat aus Benzoylsalicylamidoxim, $\text{H}^2\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \overset{1}{\text{C}} (: \text{NO} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5) (\cdot \text{NH}_2)$, allerdings erst bei tagelangem Behandeln mit Wasserdämpfen, das Salicylazoximbenzenyl,



als einen bei 128° schmelzenden Körper erhalten, welcher nach seiner Darstellungsweise anders als das aus dem Benzenylhydrazoximsalicyden,

$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{NO} \\ \diagdown \text{NH} \end{array} \overset{1}{\text{C}} \text{H} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \overset{2}{\text{O}}\text{H}$, unter der Einwirkung von Oxy-

dationsmitteln entstehende Benzenylazoximsalicyl,



constituirt und demnach, ebenso wie nach den mitgetheilten, bei analogen Isomeren gemachten Erfahrungen, davon wesentlich verschieden sein sollte. Auffallender Weise ist es bislang nicht gelungen, Unterschiede in den Eigenschaften des Salicylazoximbenzenyls und des Benzenylazoximsalicyls aufzufinden; beide zeigen gleiche Löslichkeitsverhältnisse und schmelzen scharf bei 128°.

¹⁾ Diese Berichte XVII, 2754.

²⁾ Diese Berichte XXII, 2948.

³⁾ Siehe die nachstehende Mittheilung.

⁴⁾ Diese Berichte XXII, 2780.

Die soeben erörterte Isomerie gewisser Diazoxime verdient, weil sie auf einer nur wenig von einander abweichenden Lagerung des Sauerstoffs in den Molekülen dieser Verbindungen beruht und dabei ausserdem nur noch eine verschiedene Vertheilung der Valenzen in den Molekülen der isomeren Substanzen in Frage kommt, wie ich glaube, einige Beachtung. Ich habe noch nicht Zeit gefunden, die betreffenden Isomeren einer eingehenden, vergleichenden Prüfung zu unterwerfen und namentlich festzustellen, ob unter Umständen eine Umwandlung einer Art dieser Isomeren in die andere Art stattfindet, worauf das zuletzt angeführte Beispiel hinzudeuten scheint. Ich werde nach dieser Richtung weitere Versuche anstellen und über die Ergebnisse derselben später berichten.

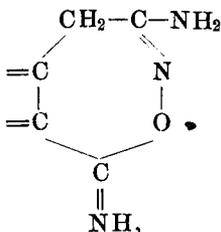
Den Hydrazoximen nahe stehen allem Anscheine nach diejenigen Verbindungen, welche J. Stieglitz aus mehreren Amidoximen bei der Einwirkung von Diazoverbindungen oder gelinden Oxydationsmitteln erhalten hat. Die Bildung dieser Körper erfolgt, indem aus 2 Mol. Amidoxim 1 Mol. Hydroxylamin abgespalten wird. Da in den so entstehenden Substanzen weder eine freie Oximid- noch eine Imidgruppe nachzuweisen ist, erscheint die Annahme wohlbegründet, dass bei dieser Condensation ein geschlossener Atomring entstanden ist. Die für die untersuchten Körper abgeleiteten Formeln, welche durch

das allgemeine Schema $R \cdot C \begin{array}{c} \diagup N-O \\ \diagdown NH \end{array} C \cdot R$ zum Ausdruck gebracht

werden, tragen zumal dem leichten Uebergang derselben in Azoxime Rechnung und lassen eine ungezwungene Deutung auch aller anderen, bis jetzt beobachteten Umsetzungen dieser Verbindungen zu. Ich hoffe, Gelegenheit zu finden, die Auffassung dieser Condensationsproducte der Amidoxime als amidirte Hydrazoxime noch weiter zu controliren.

Vor Kurzem ¹⁾ habe ich die Constitution von Verbindungen erörtert, welche sich bei der Einwirkung von 1 Mol. Hydroxylamin auf 1 Mol. der Imidodioxime liefernden Dinitrile bilden.

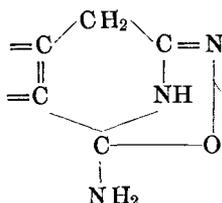
Die Zusammensetzung dieser Körper entspricht, wie ich an dem aus *o*-Cyanbenzylcyanid erhaltenen Reactionsproduct erläutert habe, wahrscheinlich der allgemeinen Formel:



¹⁾ Diese Berichte XXII, 2945.

wonach sie als Amidimidoxime, d. h. als Verbindungen mit einem siebengliedrigen geschlossenen Atomring aufzufassen sein würden.

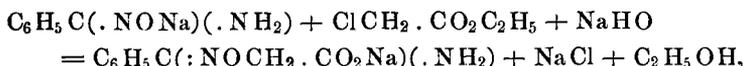
Siebengliedrige Atomringe sind selten. Ich habe daher bereits in der citirten Mittheilung darauf aufmerksam gemacht, dass für die betreffenden Körper vielleicht auch die Formel:



in Frage kommen könne. Im letzteren Falle würden die aus den Dinitrilen der angegebenen Constitution mit Hydroxylamin erhaltenen Verbindungen den von J. Stieglitz untersuchten Substanzen sowie den Hydrazoximen nahe stehen. Ich werde auch die aus dieser Ueberlegung sich ergebenden Schlussfolgerungen bei der weiteren Untersuchung der bezüglichen Verbindungen berücksichtigen.

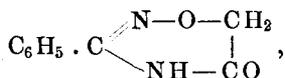
Chloressigsäureäthyläther wirkt in ähnlicher Weise, nur etwas schwieriger wie Chlorkohlensäureäthyläther¹⁾ auf Benzenylamidoxim ein. Im ersteren Falle bedarf es der Mitwirkung von alkoholischer Natronlauge, um die Reaction zu Ende zu führen.

Man erhält dabei nach der Gleichung:



alsbald benzenylamidoximglycolsaures Natrium, aus welchem durch Salzsäure die freie Benzenylglycolsäure, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}(\text{:NOCH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H})(\cdot\text{NH}_2)$, abgeschieden wird. Diese ist verhältnissmässig beständig und geht erst beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt oder bei längerem Kochen ihrer wässrigen Lösung mit Salzsäure unter Wasserabspaltung in ihr inneres Anhydrid über.

Das Benzenylamidoximglycolsäureanhydrid,



zeigt in seinem chemischen Verhalten viel Aehnlichkeit mit dem Benzenylimidoximcarbonyl, $\text{C}_6\text{H}_5\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{N}-\text{O} \\ \diagdown \text{NH} \end{array} \text{CO}$, und besitzt wie dieses deutlich saure Eigenschaften.

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

Das Esoanhydrid der Benzenylamidoximglycolsäure ist die erste Verbindung mit einem 2 Stickstoffatome und 1 Sauerstoffatom als Glieder enthaltenden, sechsgliedrigen Atomring, welche bis jetzt aus den Amidoximen gewonnen worden ist.

**557. Alois Wurm: Ueber Benzenylazoximmethenylcarbon-
säure und einige Derivate derselben.**

(Aus dem I. Berl. Univ.-Laborat. DCCLXXII; vorgetragen in der Sitzung von
Hrn. Tiemann.)

Als Ausgangsmaterialien für die folgenden Versuche dienten Benzenylamidoxim und Chloroxalsäureäthyläther. Da der isolirte Chloroxalsäureäthyläther sich in kurzer Zeit zersetzt, wurde derselbe in der gleichen Gewichtsmenge Chloroform gelöst und in dieser Lösung angewandt. Bei Beobachtung dieser Vorsichtsmaassregel hält sich das Reagens Monate lang unverändert und kann beliebig benutzt werden.

**Einwirkung von Chloroxalsäureäthyläther auf
Benzenylamidoxim.**

Zu der Auflösung von 2 Mol. Benzenylamidoxim in nur so viel Chloroform, dass bei der Abkühlung auf 5—10° keine Ausscheidung stattfindet, wird aus einem Tropftrichter langsam unter guter Kühlung und Umrühren 1 Mol. Chloroxalsäureäthylester gefügt. Die Reaction tritt augenblicklich ein; jeder Tropfen des Aethers verursacht in der Chloroformlösung eine Trübung und Abscheidung eines körnigen, etwas kleberigen Niederschlages, welcher gegen Ende der Reaction so stark geworden ist, dass er die ganze Flüssigkeit breiartig erfüllt. Hat man während des Eintropfens nicht gut gerührt, so scheidet sich kein Niederschlag, sondern ein Oel ab, welches auf der Oberfläche schwimmt. In beiden Fällen lasse man nach beendeter Reaction das Gefäss etwa eine halbe Stunde lang stehen, achte jedoch darauf, dass die Temperatur nicht über 20° steige. In dieser Zeit wird das Oel krystallinisch und der Niederschlag ballt sich zusammen. Dann filtrire man das erstarrte Oel oder den Niederschlag ab und wasche noch einige Male mit kaltem Chloroform aus. Nach dem Verdunsten des letzteren ist der Niederschlag zu einem etwas kleberigen Kuchen geworden. Derselbe besteht der Hauptsache nach aus zwei verschiedenen