

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 klebrigen 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 klebrigen Kuchen geworden. Derselbe besteht der Hauptsache nach aus zwei verschiedenen

Substanzen, welche man durch Behandeln mit kaltem Wasser trennt. Ein Theil löst sich in demselben, während der andere als weisse, körnige Masse zurückbleibt, welche durch Filtriren von der Lösung getrennt wird. Das Filtrat wird eingedampft und hinterlässt eine weisse Krystallmasse, welche nach mehrmaligem Umkrystallisiren bei 185° schmilzt und sich als salzsaures Benzenylamidoxim,  $C_6H_5C(:NOH)(.NH_2)$ , HCl, ausweist.

Benzenylamidoximoxalsäureäthyläther,  
 $C_6H_5.C(:NO.CO.CO_2C_2H_5)(.NH_2)$ .

Der beim Behandeln mit Wasser als weisse, körnige Masse zurückbleibende Theil des Niederschlages wird in wenig absolutem Alkohol gelöst, woraus er durch Wasser wieder gefällt wird. Nach zwei bis dreimaligem Fällen erhält man den Körper in kleinen, weissen, ziemlich glänzenden Krystallnadeln, welche sich bei 118° plötzlich zersetzen. Die Verbindung ist unlöslich in Wasser, Chloroform, Benzol und Ligroin; sie löst sich wenig in Aether und bleibt bei dem Verdunsten desselben in mikroskopischen Nadeln zurück. In Alkohol löst sie sich sehr leicht.

Elementaranalyse:

|                 | Theorie    |               | Versuch |       |       |       |       |
|-----------------|------------|---------------|---------|-------|-------|-------|-------|
|                 |            |               | I.      | II.   | III.  | IV.   | V.    |
| C <sub>11</sub> | 132        | 55.93         | 55.36   | 55.76 | 55.71 | —     | —     |
| H <sub>12</sub> | 12         | 5.08          | 5.07    | 5.23  | 5.04  | —     | —     |
| N <sub>2</sub>  | 28         | 11.86         | —       | —     | —     | 12.06 | 11.95 |
| O <sub>4</sub>  | 64         | 27.13         | —       | —     | —     | —     | —     |
|                 | <u>236</u> | <u>100.00</u> |         |       |       |       |       |

Die neue Verbindung ist aus Benzenylamidoxim durch Austausch des Wasserstoffs in der Oximidgruppe dieser Verbindung gegen den Rest des Oxalsäureäthyläthers:  $CO.CO_2C_2H_5$  entstanden und demnach als Benzenylamidoximoxalsäureäthyläther aufzufassen. Dass die Ersetzung in der Oximidgruppe stattgefunden hat, geht daraus hervor, dass die neue Verbindung nicht mehr die sauren Eigenschaften des Benzenylamidoxims zeigt, so dass sie einer ätherischen Lösung durch Alkalilauge nicht mehr entzogen werden kann.

Obschon man bei der Darstellung des Benzenylamidoximoxalsäureäthyläthers jede Temperatursteigerung über 20° sorgsam vermeiden muss, so ist er doch, sobald er rein vorliegt, ziemlich beständig.

Benzenylamidoximoxalsäure,  
 $C_6H_5.C(:NO.CO.CO_2H)(.NH_2)$ .

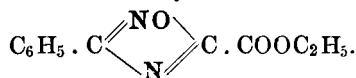
Der Benzenylamidoximoxalsäureäthyläther wird verseift, wenn man ihn Tage lang mit Wasser bei 100° digerirt. Die gebildete

Benzenylamidoximoxalsäure geht dabei in Lösung und krystallisirt beim Erkalten in Blättchen aus, welche bei 159° schmelzen. Der grössere Theil des Aethers wird dabei indessen in Benzenylamidoxim und Oxalsäure zersetzt. Die Ausbeute an Benzenylamidoximoxalsäure ist daher nur gering. Weit leichter erfolgt die Verseifung des Benzenylamidoximoxalsäureäthyläthers bei der Einwirkung verdünnter Alkalilauge, die gebildete Benzenylamidoximoxalsäure ist in diesem Falle aber schwierig zu isoliren.

Elementaranalyse:

|                 | Theorie |        | Versuch |       |
|-----------------|---------|--------|---------|-------|
|                 |         |        | I.      | II.   |
| C <sub>9</sub>  | 108     | 47.79  | 47.71   | —     |
| H <sub>10</sub> | 10      | 4.42   | 4.37    | —     |
| N <sub>2</sub>  | 28      | 12.99  | —       | 12.54 |
| O <sub>5</sub>  | 80      | 35.40  | —       | —     |
|                 | 226     | 100.00 |         |       |

Benzenylazoximmethenylcarbonsäureäthyläther,



Lässt man die bei der Darstellung des Benzenylamidoximoxalsäureäthyläthers erhaltene Chloroformlösung freiwillig verdunsten, so hinterbleibt entweder eine weisse krystallinische Masse oder ein wasserheller Syrup; dieser wird im luftverdünnten Raume in wenigen Tagen ebenfalls krystallinisch. Den Rückstand nehme man in wenig Alkohol auf und setze soviel Wasser hinzu, bis eine dauernde Trübung entsteht. Nach einigen Stunden haben sich verfilzte Krystallnadelchen abgeschieden, welche man nochmals aus Alkohol fällt und dann aus absolutem Alkohol durch allmähliches Verdunstenlassen in schönen, bis 1/2 cm langen Nadeln vom constanten Schmelzpunkt 51° erhält.

Dieselbe Verbindung wird durch directes Zusammenbringen und Erhitzen von Benzenylamidoxim und Chloroxalsäureäther gewonnen. Es resultirt eine feste Krystallmasse, welche aus salzsaurem Benzenylamidoxim und dem neuen Körper besteht; beide trennt man durch Behandeln mit Wasser.

Eine dritte Darstellungsweise ist die aus Benzenylamidoximoxalsäureäthyläther. Ich habe bereits angegeben, dass dieser Körper sich plötzlich bei 118° zersetzt. Es bleibt dabei ein gelb bis hellbraun gefärbtes Oel zurück, welches unter der Luftpumpe erstarrt und aus welchem durch Auflösen in Alkohol und Fällen mit Wasser ebenfalls Nadeln vom Schmelzpunkt 51° erhalten werden können.

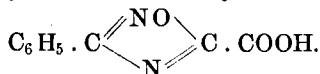
Elementaranalyse <sup>1)</sup>:

|                 | Theorie |        | Versuch |       |       |       |       |       |
|-----------------|---------|--------|---------|-------|-------|-------|-------|-------|
|                 |         |        | I.      | II.   | III.  | IV.   | V.    | VI.   |
| C <sub>11</sub> | 132     | 60.55  | 60.42   | —     | 60.50 | —     | 60.57 | —     |
| H <sub>10</sub> | 10      | 4.59   | 4.74    | —     | 4.55  | —     | 4.48  | —     |
| N <sub>2</sub>  | 28      | 12.84  | —       | 12.74 | —     | 13.08 | —     | 12.93 |
| O <sub>3</sub>  | 48      | 22.02  | —       | —     | —     | —     | —     | —     |
|                 | 218     | 100.00 |         |       |       |       |       |       |

Die beschriebene Verbindung ist Benzenylazoximmethenylcarbonsäureäthyläther und aus dem Benzenylamidoximoxalsäureäthyläther durch Wasserabspaltung entstanden. Diese Umwandlung erfolgt mit grösster Leichtigkeit, so dass, wie schon bemerkt, bei der Einwirkung von Chloroxalsäureäthyläther auf Benzenylamidoxim in Chloroformlösung alsbald ein Theil des gebildeten Benzenylamidoximoxalsäureäthyläthers in Benzenylazoximmethenylcarbonsäureäthyläther übergeht. Das dabei sich abspaltende Wasser zersetzt immer einen Theil des zum Versuch angewandten Chloroxalsäureäthyläthers, wodurch die Ausbeuten an Benzenylamidoximoxalsäureäthyläther und Benzenylazoximmethenylcarbonsäureäthyläther erheblich beeinträchtigt werden. Diesen Uebelstand vermeidet man noch am besten, wenn man mit kleinen Mengen arbeitet und immer nur 5 g Benzenylamidoxim zu einem einzelnen Versuch anwendet.

Der Benzenylazoximmethenylcarbonsäureäthyläther ist in kaltem Wasser sehr schwer löslich, etwas mehr in heissem Wasser; er löst sich leichter in Aether und Alkohol, sehr leicht in Chloroform, aus welchem er in Tafeln krystallisirt. Benzol und Ligroin nehmen den Körper ebenfalls leicht auf. Er schmilzt bei 51° und destillirt bei 260° unzersetzt.

## Benzenylazoximmethenylcarbonsäure,



Behufs Verseifung des soeben beschriebenen Benzenylazoximmethenylcarbonsäureäthyläthers erwärme man denselben mit verdünnter Kalilauge, bis er sich gänzlich gelöst hat, koche dann einmal auf und setze zu der noch heissen Flüssigkeit verdünnte Schwefelsäure bis zur sauren Reaction. Lässt man nun langsam erkalten, so scheiden sich kleine, perlmutterglänzende Blättchen aus. Nach vollständigem Erkalten filtrire man ab und schüttele das Filtrat mit Aether aus, welcher beim Verdunsten die freie Säure in Nadeln zurücklässt. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren wird der Schmelzpunkt constant bei 98°.

<sup>1)</sup> Die Producte aller drei Darstellungsmethoden wurden analysirt; je zwei Analysen sind zusammengehörig.

## Elementaranalyse:

|                | Theorie |        | Versuch |       |       |       |
|----------------|---------|--------|---------|-------|-------|-------|
|                |         |        | I.      | II.   | III.  | IV.   |
| C <sub>9</sub> | 108     | 56.84  | 56.73   | 56.88 | —     | —     |
| H <sub>6</sub> | 6       | 3.16   | 3.22    | 3.22  | —     | —     |
| N <sub>2</sub> | 28      | 14.74  | —       | —     | 14.95 | 14.78 |
| O <sub>3</sub> | 48      | 25.26  | —       | —     | —     | —     |
|                | 190     | 100.00 |         |       |       |       |

Die Benzenylazoximmethenylcarbonsäure löst sich in Aether und Alkohol, wenig in kaltem und ziemlich leicht in heissem Wasser. In Chloroform und Ligroin ist sie unlöslich. Mit Wasserdämpfen ist sie kaum flüchtig. Wird sie über ihren Schmelzpunkt erhitzt, so tritt Verkohlung ein.

## Salze der Benzenylazoximmethenylcarbonsäure.

Das Kaliumsalz wird aus dem Benzenylazoximmethenylcarbonsäureäthyläther erhalten, indem man denselben mit verdünnter Kalilauge verseift. Beim langsamen Erkalten der klaren Flüssigkeit schießt dasselbe in langen Nadeln an, welche abfiltrirt, getrocknet und mit absolutem Alkohol gewaschen werden. Zur Analyse wurde es zweimal umkrystallisirt und im Exsiccator bis zu constantem Gewicht getrocknet.

|   |            |
|---|------------|
| Ber. für C <sub>9</sub> H <sub>5</sub> KN <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Gefunden   |
| Ka 17.11  | 17.02 pCt. |

Bringt man zu der heissen, wässerigen Lösung der freien Säure eine heisse, ziemlich concentrirte, wässrige Lösung von Kaliumcarbonat, so entweicht Kohlensäure, und beim Erkalten scheidet sich ebenfalls das Kaliumsalz ab.

Das Calciumsalz bildet sich beim Auflösen der freien Säure in Kalkwasser. Der überschüssige Kalk wird durch Kohlensäure abgeschieden und die Flüssigkeit nach dem Filtriren eingeeengt. Dabei krystallisirt das Calciumsalz in kleinen Prismen aus, welche sich in kaltem Wasser nur schwer lösen. Das im Exsiccator getrocknete Salz zeigte beim Erhitzen einen Gewichtsverlust und wurde daher bis zu constantem Gewicht auf 120° erhitzt.

Das Salz enthält 1 Molekül Krystallwasser.

## Krystallwasserbestimmung:

|  |           |
|--|-----------|
| Berechnet<br>für (C <sub>9</sub> H <sub>5</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Ca + H <sub>2</sub> O | Gefunden  |
| H <sub>2</sub> O 4.13  | 4.13 pCt. |

## Calciumbestimmung:

|   |            |
|---|------------|
| Berechnet<br>für (C <sub>9</sub> H <sub>5</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Ca | Gefunden   |
| Ca 9.66   | 10.13 pCt. |

Das Silbersalz fällt als schweres weisses Pulver aus, wenn man eine wässrige Lösung des Kaliumsalzes mit Silbernitrat versetzt.

Es ist unlöslich in Wasser, färbt sich beim Kochen schmutzig gelb und bei längerem Stehen am Lichte schwarz. Es ist in Ammoniak und Salpetersäure löslich.

Silberstimmung:

|                           |            |
|---------------------------|------------|
| Ber. für $C_9H_5N_2O_3Ag$ | Gefunden   |
| Ag 27.20                  | 27.08 pCt. |

Das Kupfersalz fällt als hellblaugrünes Pulver beim Versetzen der wässrigen Lösung des Kaliumsalzes mit Kupfersulfat aus.

Kupferbestimmung:

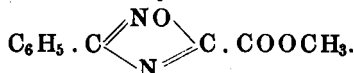
|                               |            |
|-------------------------------|------------|
| Ber. für $(C_9H_5N_2O_3)_2Cu$ | Gefunden   |
| Cu 14.28                      | 14.32 pCt. |

Das Bleisalz, erhalten durch Fällen der Lösung des Kaliumsalzes mit Bleiacetat, bildet ein schweres weisses Pulver. Die Analyse zeigte, dass ein basisches Salz vorliegt.

Bleibestimmung:

|                             |            |
|-----------------------------|------------|
| Ber. für $C_9H_5N_2O_3PbOH$ | Gefunden   |
| Pb 50.12                    | 50.23 pCt. |

Benzenylazoximmethenylcarbonsäuremethyläther,



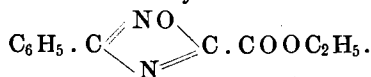
Um den Methyläther der Benzenylazoximmethenylcarbonsäure zu erhalten, habe ich die Lösung der freien Säure in Methylalkohol zunächst mit Salzsäuregas behandelt. Allein die Säure blieb unverändert. Sodann wurde das Silbersalz mit Methyljodid in einer Druckflasche bei  $100^\circ$  etwa 2 Stunden lang digerirt und auf diesem Wege die gesuchte Substanz gewonnen. Das Reactionsproduct wurde mit Aether ausgeschüttelt; bei dem Verdunsten desselben blieb die neue Verbindung in schwach gelb gefärbten Krystallen zurück, welche durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Methylalkohol seidenglänzendweiss wurden und kleine, bei  $38^\circ$  schmelzende Blättchen bildeten.

Elementaranalyse:

|          | Theorie |        | Versuch |       |
|----------|---------|--------|---------|-------|
|          | I.      | II.    | I.      | II.   |
| $C_{10}$ | 120     | 58.82  | 58.76   | —     |
| $H_8$    | 8       | 3.93   | 3.84    | —     |
| $N_2$    | 28      | 17.72  | —       | 13.88 |
| $O_3$    | 48      | 23.53  | —       | —     |
|          | 204     | 100.00 |         |       |

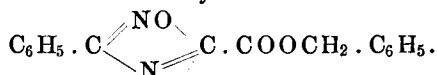
Der Methyläther ist unlöslich in Wasser, leicht löslich jedoch in Aether, Alkohol, Chloroform, Benzol und Ligroin. Sein Siedepunkt liegt bei  $216^\circ$ . Beim Wiedererstarren bildet er kleine Nadeln.

## Benzenylazoximmethenylcarbonsäureäthyläther,



Derselbe ist schon oben beschrieben; allein um zu erfahren, ob sich dieser Aether aus der Säure und dem entsprechenden Alkohol bilde, wurde die Säure in absolutem Aethylalkohol gelöst und Salzsäuregas eingeleitet; aber ohne Erfolg. Das aus dem Silbersalz und Aethyljodid erhaltene Product war in allen Beziehungen mit dem oben beschriebenen Aethyläther identisch.

## Benzenylazoximmethenylcarbonsäurebenzyläther,



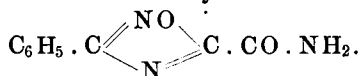
Auch dieser Aether konnte nicht durch Behandeln der freien Säure mit Benzylalkohol und Salzsäure erhalten werden. Zur Darstellung digerire man das Silbersalz mit Benzylchlorid im Schiessrohre 4 Stunden lang bei 200°. Das Reactionsproduct schüttele man mit Aether aus; beim Verdunsten desselben bleiben braune Krystalle zurück, welche durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol und Behandeln mit Thierkohle rein erhalten werden. Der Benzyläther bildet schöne, lange Nadeln und schmilzt bei 105°.

Elementaranalyse:

|                 | Theorie |        | Versuch |       |
|-----------------|---------|--------|---------|-------|
|                 | I.      | II.    | I.      | II.   |
| C <sub>16</sub> | 192     | 68.57  | 68.49   | —     |
| H <sub>12</sub> | 12      | 4.29   | 4.33    | —     |
| N <sub>2</sub>  | 28      | 10.00  | —       | 10.01 |
| O <sub>3</sub>  | 48      | 17.14  | —       | —     |
|                 | 280     | 100.00 |         |       |

Der Benzenylazoximmethenylcarbonsäurebenzyläther ist in Wasser unlöslich, wird jedoch ziemlich leicht von Aether und von absolutem Alkohol aufgenommen, wohingegen Chloroform ihn gar nicht und Benzol nur beim Sieden löst. Aus der Benzollösung wird er durch Ligroïn wieder gefällt. Bei 210° fängt er an, sich zu färben und über 300° geht nur ein sehr geringer Theil unzersetzt über.

## Benzenylazoximmethenylcarbonsäureamid,



Es wurde versucht, dieses Derivat der Säure durch Behandeln des Aethyläthers mit Ammoniak zu erhalten. Zunächst wurde eine Lösung des Aethyläthers in alkoholischem Ammoniak 4 Tage lang

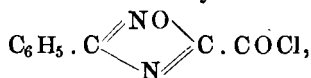
bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen. Bei dem Abdampfen des Alkohols krystallisirte jedoch der Aether unverändert wieder aus. Sodann wurde eine gesättigte alkoholische Ammoniaklösung mit dem Aethyläther in Druckflaschen 4—5 Stunden auf 100° erwärmt. Hierbei trat eine Veränderung des Aethers ein. Bei dem Verdunsten des Alkohols auf dem Wasserbade blieb eine weisse Krystallmasse zurück, welche durch Umkrystallisiren aus Alkohol schliesslich in centimeterlangen, durchsichtigen Krystallnadeln vom Schmelzpunkt 173° erhalten wurde. Die Verbindung schmilzt ohne Zersetzung.

Elementaranalyse:

|                | Theorie |        | Versuch |       |
|----------------|---------|--------|---------|-------|
|                | I.      | II.    | I.      | II.   |
| C <sub>9</sub> | 108     | 57.14  | 57.02   | —     |
| H <sub>7</sub> | 7       | 3.70   | 3.75    | —     |
| N              | 42      | 22.23  | —       | 22.38 |
| O <sub>2</sub> | 32      | 16.93  | —       | —     |
|                | 189     | 100.00 |         |       |

Das Benzenylazoximmethenylcarbonsäureamid ist unlöslich in Wasser und Alkalilauge, löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform. Aus dem hiernach beschriebenen Chlorid der Benzenylazoximmethenylcarbonsäure erhielt ich mit Ammoniumcarbonat ein Amid, welches sich mit der soeben beschriebenen Verbindung völlig identisch erwies.

Benzenylazoximmethenylcarbonylchlorid,



bildet sich bei der Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf das Kaliumsalz der Benzenylazoximmethenylcarbonsäure, welches vollständig trocken angewandt werden muss. Man übergiesst es in einer mit Kühler verbundenen Retorte mit Phosphoroxychlorid, von welchem man zweckmässig einen Ueberschuss anwendet. Die Reaction ist energisch; man schüttle daher von Zeit zu Zeit das Gemenge. Nachdem man alles Phosphoroxychlorid hinzugefügt hat und die Reaction beendet ist, erhitzt man die Retorte im Paraffinbade. Bei 110° geht das überschüssige Phosphoroxychlorid über. Später destillirt zwischen 145—160° das gebildete Benzenylazoximmethenylcarbonylchlorid. Nach mehrmaligem Rectificiren siedet die Verbindung constant bei 153—155°.

Es ist allerdings nicht leicht, auf diese Weise die letzten Spuren von anhaftendem Phosphoroxychlorid zu entfernen, wesshalb das Präparat gewöhnlich ein wenig nach dieser Verbindung riecht.

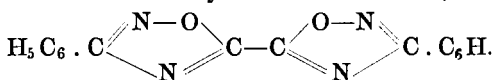


## Elementaranalyse:

|                | Theorie |        | Versuch |       |       |
|----------------|---------|--------|---------|-------|-------|
|                | I.      | II.    | III.    | IV.   | V.    |
| C <sub>9</sub> | 108     | 51.80  | 51.88   | —     | —     |
| H <sub>5</sub> | 5       | 2.39   | 2.33    | —     | —     |
| N <sub>2</sub> | 28      | 13.55  | —       | 13.68 | —     |
| O <sub>2</sub> | 32      | 15.23  | —       | —     | —     |
| Cl             | 35.5    | 17.03  | —       | —     | 17.12 |
|                | 208.5   | 100.00 |         |       |       |

Das Benzenylazoximmethenylcarbonylchlorid ist eine wasserklare, specifisch schwere Flüssigkeit, welche in Wasser untersinkt und dabei langsam Zersetzung erleidet. Es besitzt einen äusserst intensiven, stechenden Geruch, der besonders die Thränendrüsen reizt. Mit Chloroform und Benzol ist es ziemlich leicht mischbar, weniger leicht mit absolutem Aether und absolutem Alkohol. Mit Ammoniumcarbonat verrieben, bildet es das oben beschriebene Amid.

## Dibenzenyldiazoximoxalen,



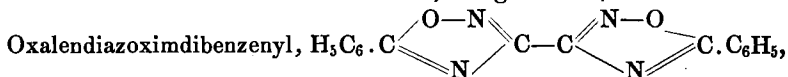
Um diese Verbindung zu erhalten, liess ich das Benzenylazoximmethenylcarbonylchlorid auf Benzenylamidoxim unter gleichen Bedingungen einwirken, wie ich sie bei der Darstellung des Benzenylamidoximoxalsäureäthyläthers, bezw. des Benzenylazoximmethenylcarbonylsäureäthyläthers aus Chloroxalsäureäthyläther und Benzenylamidoxim innegehalten habe. Allein bei diesen Versuchen bildete sich neben salzsaurem Benzenylamidoxim nur ein harziges, braunes Product, aus welchem kein krystallisirter Körper zu isoliren war. Es wurde darauf das Natriumsalz des Benzenylamidoxims in Chloroform suspendirt und die berechnete Menge von Benzenylazoximmethenylcarbonylchlorid hinzugefügt.

Bei gewöhnlicher Temperatur fand selbst bei mehrtägigem Stehen keine Einwirkung statt. Die Mischung wurde sodann auf dem Wasserbade am Rückflusskühler etwa 3 Stunden lang auf 40° erwärmt. Das Natriumsalz des Benzenylamidoxims verschwand allmählich und an seine Stelle traten Chlornatriumkrystalle, woraus hervorging, dass eine Umwandlung stattgefunden hatte. Zugleich färbte sich die Flüssigkeit gelb. Nach einigen Stunden wurde das Chlornatrium abfiltrirt und die Chloroformlösung der freiwilligen Verdunstung überlassen. Es blieben braun gefärbte Krystalle zurück, welche durch Umkrystallisiren aus Alkohol und Behandeln mit Thierkohle nahezu farblos wurden.

## Elementaranalyse:

|                 | Theorie |        | Versuch |       |
|-----------------|---------|--------|---------|-------|
|                 | I.      | II.    | I.      | II.   |
| C <sub>16</sub> | 192     | 66.21  | 66.19   | —     |
| H <sub>10</sub> | 10      | 3.44   | —       | —     |
| N <sub>4</sub>  | 56      | 19.31  | —       | 19.49 |
| O <sub>2</sub>  | 32      | 11.04  | —       | —     |
|                 | 290     | 100.00 |         |       |

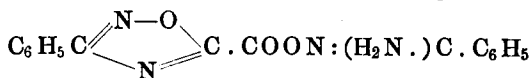
Ich nenne die vorstehende Verbindung Dibenzenyldiazoximoxalen, um sie von dem von W. Zinkeisen<sup>1)</sup> dargestellten, damit isomeren



zu unterscheiden. Ein der ersten Verbindung analog constituirtes Derivat der Bernsteinsäure hat wahrscheinlich O. Schulz<sup>2)</sup> in den Händen gehabt, aber der geringen davon erhaltenen Menge wegen nicht zur Analyse bringen können.

Das Dibenzenyldiazoximoxalen bildet schwach gefärbte, glänzende Blättchen vom Schmp. 142°. Es ist leicht löslich in Aether, Alkohol und Ligroin, schwer löslich in Chloroform und unlöslich in Benzol. Kaltes Wasser löst wenig, heisses mehr von dem Körper. Derselbe kann aus siedendem Wasser umkrystallisirt werden, verhält sich völlig indifferent und wird von Säuren und Alkalien bei kurzem Erhitzen nicht angegriffen.

Nach den vorliegenden Erfahrungen ist die Bildung des Dibenzenyldiazoximoxalens so zu deuten, dass bei der Einwirkung von Benzenylazoximmethenylcarbonylchlorid auf das Natriumsalz des Benzenylamidoxims in einer ersten Phase der Reaction ein Körper von der Formel:



entsteht, welcher unter Wasserabspaltung sofort in die soeben beschriebene Verbindung übergeht.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXII, 2948.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XVIII, 2463.