

Das dem Product II zu Grunde liegende Oxim zu isoliren dürfte infolge leichter Wasserabspaltung und Bildung von Benzonitril sehr schwierig sein.

Hiernach glaube ich, dass die Stereochemie des Stickstoffs in den isomeren Ketoximen von Hantzsch<sup>1)</sup> eine sicherere Grundlage gefunden hat als in den isomeren Aldoximen.

Hr. Dr. Voit, welcher mich bei diesen Versuchen mit Geschick und Umsicht unterstützt hat, spreche ich auch an dieser Stelle meinen Dank aus.

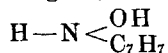
Leipzig. Univers.-Labor. von Hrn. Prof. W. Ostwald.

## 552. Ernst Beckmann: Zur Kenntniss der Aldoxime. VII.

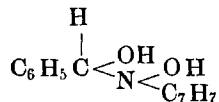
(Eingegangen am 13. November.)

### $\beta$ -Benzaldoximbenzyläther.

Durch meine früheren Untersuchungen ist nachgewiesen worden, dass im  $\beta$ -Benzaldoximbenzyläther das Benzyl direkt an Stickstoff gebunden ist. Bei der von mir ausgeführten Synthese aus Benzaldehyd und  $\beta$ -Benzylhydroxylamin<sup>2)</sup>, welchem letzteren nach Behrend's<sup>3)</sup> Untersuchungen und den meinigen<sup>4)</sup> die Constitution

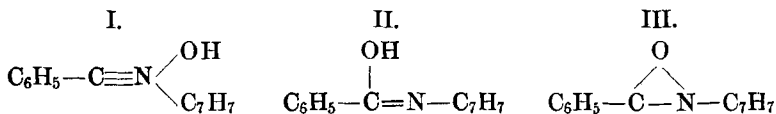


zukommt, dürfte durch eine einfache Zusammenlagerung intermediär folgende Verbindung entstehen:



aus welcher nun durch Wasserabspaltung der genannte Aether hervorgeht.

Je nach der Art, in welcher man sich den Wasseraustritt denkt, kommt man zu drei verschiedenen Formeln:



<sup>1)</sup> Diese Berichte XXIII, 2325 und 2776.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XXII, 438.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XXII, 613.

<sup>4)</sup> Diese Berichte XXII, 1531.

Formeln nach dem Typus I und II habe ich gelegentlich meiner Erörterung über die Constitution des  $\beta$ -Benzaloxims erwähnt<sup>1)</sup>). Inzwischen ist die Formel I von Victor Meyer<sup>2)</sup> und A. Hantzsch<sup>3)</sup> discutirt worden. Die folgenden Versuche sprechen nicht für die Anwesenheit einer Hydroxylgruppe und stehen im Einklang mit der bisher angenommenen Formel III.

### 1. Behandlung mit Säurechloriden.

Um die Gegenwart einer Hydroxylgruppe experimentell nachzuweisen, liess ich auf den Benzyläther Benzoylchlorid einwirken. Nach einiger Zeit trat Reaction unter lebhafter Wärmeentwicklung ein. Dabei fiel auf, dass die theoretische Menge Benzoylchlorid nicht consumirt wurde. Die nähere Untersuchung des entstehenden festen Productes zeigte, dass Benzoylchlorid sich nur intermediär an der Reaction betheiligt hatte und ein Isomeres des  $\beta$ -Benzyläthers entstanden war.

Ein Versuch, die Umlagerung durch Salzsäuregas in heisser Benzollösung zu bewirken, hatte negativen Erfolg, dagegen gelang sie weiterhin mit Acetylchlorid und Phosphoroxychlorid.

Zur Darstellung des Umlagerungsproductes fügt man zweckmässig zur Benzollösung des  $\beta$ -Benzyläthers die äquimoleculare Menge<sup>4)</sup> eines der genannten Agentien. Die Reaction wird durch gelindes Erwärmen eingeleitet und vollzieht sich dann ohne weitere Wärmezufuhr. Zunächst scheidet sich ein weisses Pulver ab, welches unter Salzsäureentwicklung bald wieder in Lösung geht. Durch Erhitzen der Benzollösung mit einer Lösung von Natriumcarbonat und durch Krystallisation aus Benzol gewinnt man den Körper in farblosen Blättchen, welche bei 105° schmelzen.

Moleculargewicht in Eisessig.

Procente auf 100°	Erniedrigung	Moleculargewicht	Normalwerth
1.29	0.228	<b>221</b>	211
1.64	0.293	<b>218</b>	—

#### Analyse:

I. 0.2217 g Substanz ergaben bei 22° und 743 mm 13.8 ccm feuchten Stickstoff = 6.88 pCt.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XII, 431.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XXIII, 598.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XXIII, 1246.

<sup>4)</sup>  $\frac{1}{4}$  Molekül Acetylchlorid bewirkte die Umlagerung nur unvollständig.

II. 0.2525 g Substanz ergaben 0.1388 g Wasser entsprechend 0.01542 g Wasserstoff = 6.11 pCt. und 0.7402 g Kohlensäure entsprechend 0.20187 g Kohlenstoff = 79.94 pCt.

III. 0.2300 g Substanz ergaben 0.1315 g Wasser und 0.6724 g Kohlensäure entsprechend 0.18338 g Kohlenstoff = 79.73 pCt.

Die Theorie verlangt für		Gefunden		
C <sub>14</sub> H <sub>13</sub> ON		I.	II.	III.
C	79.62	—	79.94	79.73 pCt.
H	6.16	—	6.11	6.35 »
N	6.63	6.88	—	— »

Die Substanz ist später als Benzylbenzamid, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CO—NHC<sub>7</sub>H<sub>7</sub>, erkannt worden.

Zunächst schien mit dieser Constitution das Verhalten gegenüber Jodwasserstoffsäure nicht in Einklang zu stehen. Beim Erhitzen damit entwickelte sich der stechende Geruch nach Benzyljodid; derselbe trat auch beim Eindunsten des ätherischen Auszugs auf, nachdem dieser zuvor mit verdünnter Natronlauge behandelt war.

Daneben hatte sich Ammoniak gebildet, wie nach der Destillation mit Natronlauge durch Platinchlorid nachgewiesen werden konnte.

Vergleichende Versuche zeigten, dass unter der Einwirkung von Jodwasserstoff aus dem Umlagerungsproduct der grösste Theil des Stickstoffs als Ammoniak austreten kann, und zwar unter Bedingungen, bei welchen er aus dem ursprünglichen Aether als Benzylamin abgespalten wird.

#### a) Umlagerungsproduct.

Nach dem dreistündigen Erhitzen von 1 g Substanz mit 5 g Jodwasserstoffsäure von 1.71 spec. Gew. auf 175° C. im Druckrohr resultirte ein theilweise krystallinischer Röhreninhalt. Aus demselben extrahirte Aether hauptsächlich Benzoësäure (durch Sublimation gereinigt. Schmp. 121—122° C.). Die wässrige Lösung wurde mit Natronhydrat in vorgelegte Salzsäure destillirt. Platinchlorid lieferte hauptsächlich Platinsalmiak.

0.532 g der ersten Abscheidung gaben 0.232 g Platin = 43.61 pCt.

0.343 g der übrigen Abscheidungen gaben 0.133 g Platin = 38.77 pCt.

Platinsalmiak verlangt 43.9 pCt. Platin.

#### b) $\beta$ -Benzaldoximbenzyläther.

Zu gleicher Zeit ebenso behandelter  $\beta$ -Benzaldoximbenzyläther liefert eine braune Flüssigkeit mit etwas Oelabscheidung. An Aether gab dieselbe wieder Benzoësäure aber in geringerer Menge ab.

Durch Destillation mit Natronlauge in vorgelegte Salzsäure und folgenden Zusatz von Platinchlorid fielen, in Bestätigung der früheren Angaben<sup>1)</sup> sofort die goldgelben Blättchen des Benzylaminplatinchlorids aus.

0.3327 g Platinsalz gaben 0.1047 g Platin = 31.50 pCt.

Benzylamin verlangt 31.21 pCt.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXII, 1534.

Bei der Temperatur, wo Jodwasserstoffsäure aus dem Umlagerungsproduct die Hauptmenge des Stickstoffs als Ammoniak abspaltete, lieferte concentrirte Chlorwasserstoffsäure fast ausschliesslich Benzylamin.

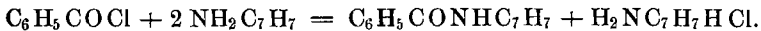
1 g Substanz wurde mit der zehnfachen Menge concentrirter Salzsäure im Rohr 3 Stunden auf 179° C. erhitzt. Eine krystallinische Abscheidung bestand aus Benzoëssäure. Die mit Aether davon befreite salzsaure Flüssigkeit gab nach Abdunsten der Salzsäure mit Platinchlorid fast reines Benzylaminplatinchlorid.

0.3084 g der Gesamtfällung gaben 0.1003 g Platin = 32.52 pCt.; für Benzylaminplatinchlorid berechnet 31.21 pCt.

Siedende alkoholische Natronlauge, welche das Product erst nach längerer Zeit zersetzt, lieferte neben Benzoëssäure reines Benzylamin.

0.1726 g PlatinsFlz gaben 0.0539 g Platin = 31.23 pCt. (statt 31.21 pCt.).

Den aus diesen Beobachtungen gezogenen Schluss, dass benzyliertes Benzamid vorliege, habe ich durch die Synthese dieser Substanz aus Benzylamin und Benzoylchlorid, welche meines Wissens bis jetzt noch nicht ausgeführt wurde, bestätigen können.



Die vorstehende Reaction vollzieht sich in ätherischer Lösung unter lebhafter Wärmeentwicklung.

Nach der folgweisen Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure, Wasser und geglühtem Natriumsulfat hinterlässt die ätherische Lösung den Körper in farblosen Blättchen. Nach einmaligem Umkrystallisiren aus Benzol sind dieselben analysenrein und schmelzen bei 105—106° C.

0.1942 g Substanz gaben bei 25° und 752 mm Druck 12 ccm feuchten Stickstoff entsprechend 6.83 pCt.

Ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{ON}$	Gefunden
N 6.63	6.83 pCt.

Das synthetische Benzylbenzamid stimmte mit dem durch Umlagerung erhaltenen in jeder Beziehung überein. Auch hier zeigten sich wieder die Unterschiede gegenüber Jodwasserstoff, Chlorwasserstoff und Natronlauge.

1) Nach einstündigem Kochen mit Jodwasserstoff extrahirte Aether neben unveränderter Substanz Benzyljodid und Benzoëssäure. Bei der Destillation des Rückstandes mit Natronlauge ging neben wenig Benzylamin reichlich Ammoniak über, wie das Platinsalz bewies.

2) Salzsäure lieferte wieder neben Benzoëssäure wesentlich Benzylamin.

I. 0.4420 g Platinsalz gaben 0.145 g Platin = 32.85 pCt.

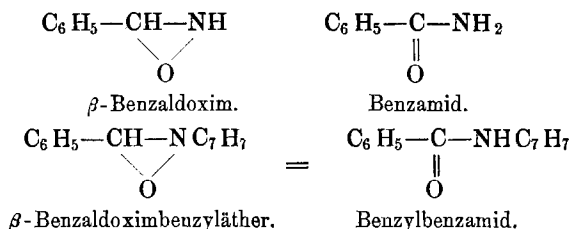
II. 0.3733 g Platinsalz gaben 0.1225 g Platin = 32.49 pCt.

Berechnet 31.21 pCt.

3) Alkoholische Natronlauge gab Benzoëssäure und Benzylamin.

0.1118 g Platinsalz gaben 0.034 g Platin = 31.12 pCt. (statt 31.21 pCt.).

Die Umlagerung von  $\beta$ -Benzaldoximbenzyläther in Benzylbenzamid ist in vollster Uebereinstimmung mit dem Uebergang von  $\beta$ -Benzaldoxim in Benzamid:



Das verschiedene Verhalten der Jodwasserstoffsäure bei so nahe verwandten Körpern wie dem  $\beta$ -Benzaldoximbenzyläther und dem Benzylbenzamid, sowie die verschiedene spaltende Wirkung von Jodwasserstoff, Chlorwasserstoff und Alkalilauge erinnern an den Anspruch, welchen Victor Meyer in seiner Rede (diese Berichte XXIII, 599) gethan hat: »eine Reaction darf weder als allein entscheidend noch als belanglos angesehen werden. Nur durch sehr viele, möglichst verschiedenartig gestaltete Versuche und durch eine objectiv kritische Sichtung der Resultate können endlich sichere Schlüsse erlangt werden.«

## 2. Behandlung mit Phenylisocyanat.

Nachdem Säurechloride nicht zum Nachweis einer Hydroxylgruppe im  $\beta$ -Benzaldoximbenzyläther geführt hatten, liess ich Phenylcyanat auf ihn einwirken.

Bereits in meiner letzten Abhandlung habe ich vorläufig mitgetheilt, dass dabei die Aufnahme einer molecularen Menge dieses Reagens erfolge.<sup>1)</sup> Inzwischen hat Goldschmidt diese Angabe bestätigt und eine nähere Untersuchung des betreffenden Gegenstandes in Aussicht gestellt.<sup>2)</sup>

Da aber meine Untersuchung über einen der beiden erhältlichen Körper einem Abschluss schon nahe war, habe ich dieselbe nicht fallen lassen können.

Giebt man zu  $\beta$ -Benzaldoximbenzyläther die moleculare Menge Phenylcyanat, so resultirt eine dickliche Flüssigkeit, welche beim Erwärmen auf 60—100° C. nach etwa einer halben Stunde den Geruch nach Phenylcyanat verliert.

Das zunächst amorphe Product wird durch Aether, worin es sich nur wenig löst, krystallinisch. In Alkohol, Benzol, Essigsäure ist die Substanz leicht löslich. Die durch Umkrystallisiren aus heissem

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXIII, 1683.

<sup>2)</sup> Dasselbst XXIII, 2748.

Alkohol gewonnenen concentrisch angeordneten Nadelchen schmelzen bei 122° C. (Goldschmidt giebt 121° an).

Dieselbe Substanz bildet sich, wenn man die genannten Agentien in Benzollösung bei gewöhnlicher Temperatur zusammenbringt.

Abweichend vom  $\beta$ -Aether wird die ätherische Lösung durch Salzsäure nicht gefällt.

Moleculargewicht in Eisessig.

Procente auf 100 <sup>o</sup>	Erniedrigung	Moleculargewicht	Normalwerth
0.76	0.097	306	330
1.27	0.150	330	330
1.96	0.229	334	330
2.76	0.315	342	330

Analyse:

I. 0.2494 g gaben bei 20° C. und 757 mm Druck 19.25 ccm feuchten Stickstoff = 8.78 pCt.

II. 0.183 g gaben bei 21° C. und 747 mm Druck 14.4 ccm feuchten Stickstoff = 8.80 pCt.

Die Theorie verlangt für $C_{21}H_{18}N_2O_2$	Gefunden	
	I.	II.
N 8.48	8.78	8.80 pCt.

Aufspaltungsversuche.

Beim Kochen mit concentrirter Jodwasserstoffsäure tritt der Geruch nach Benzyljodid auf; sein Auftreten kann ausser auf einer Abspaltung von Benzyl auch auf der Reduction freiwerdenden Benzaldehyds beruhen. An Basen lieferte Jodwasserstoff bei oft wiederholten Versuchen immer nur Ammoniak und Anilin. Gegen andere Säuren ist die Substanz recht beständig.

Erwärmen mit concentrirter Salzsäure bis zum Sieden veranlasst keine sichtliche Reaction; Erhitzen damit auf 140° C. führt zu weitergehenden Zersetzungen.

Mit concentrirter Schwefelsäure entsteht in der Kälte eine farblose Lösung, aus welcher sich beim Ausgiessen auf Eis der unveränderte Körper vom Schmelzpunkt 122° C. wieder abscheidet.

Wenn es schon nach diesen Versuchen wahrscheinlich war, dass das Phenylecyanat nicht mit einer Hydroxylgruppe in bekannter Weise unter Bildung der Gruppe  $-O-CONHC_6H_5$  reagirt hatte, so wurde dies unzweifelhaft durch das Verhalten der Substanz gegen Natriumalkoholat in Alkohol. Dasselbe entzieht dem Körper Kohlensäure ohne Austritt von Anilin; es musste also der Stickstoff des Phenylecyanats anderweit in Bindung getreten sein.

Behandlung mit Natriumalkoholat in Alkohol<sup>1)</sup>.

Wird das Carbanilidoprodukt mit einer Lösung von Natriumalkoholat in Alkohol im Ueberschuss behandelt, so entsteht sowohl in der Kälte als auch in der Wärme ein basisches Product, welches nach dem Eintragen in Wasser mit Aether extrahirt wurde. Dasselbe lässt sich reinigen, indem man es in verdünnter Schwefelsäure löst und nach Ausschütteln der Flüssigkeit mit Aether durch Zusatz von Alkali wieder abscheidet. Im Wasser ist der Körper sehr wenig, in Benzol, Petroläther, Aether sehr leicht löslich. Das aus der ätherischen Lösung zunächst hinterbleibende Oel wird bald krystallinisch. Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol, worin die Substanz weniger löslich ist, liefert grosse, flache, rechtwinklig abgeschnittene Blättchen vom Schmelzpunkt 99 – 100° C. Die Analyse gab Zahlen, welche auf den Austritt eines Moleküls Kohlensäure stimmen.

## Molekulargewicht in Benzol.

Procente auf 100 <sup>0</sup>	Erniedrigung	Meleculargewicht	Normalwerth
2,06	0,364	<b>283</b>	286
4,215	0,736	<b>286</b>	»

## Analyse:

I. 0.2989 g geben bei 22° C. und 746 mm Druck 26.4 ccm feuchten Stickstoff = 9.82 pCt.

II. 0.179 g geben bei 21° und 743 mm Druck 15.7 ccm feuchten Stickstoff = 9.75 pCt.

III. 0.2505 g geben bei 18° C. und 752 mm Druck 21.6 ccm feuchten Stickstoff = 9.85 pCt.

IV. 0.2534 g liefern 0.7783 g Kohlensäure = 0.21226 g Kohlenstoff = 83.76 pCt. und 0.1405 g Wasser = 0.01561 g Wasserstoff = 6.16 pCt.

V. 0.2305 g liefern 0.7120 g Kohlensäure = 0.19418 g Kohlenstoff = 84.24 pCt. und 0.1348 g Wasser = 0.14978 g Wasserstoff = 6.49 pCt.

	Berechnet für C <sub>20</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub>	Gefunden				
		I	II	III	IV	V
C	83.91	—	—	—	83.76	84.24 pCt.
H	6.29	—	—	—	6.16	6.49 »
N	9.79	9.82	9.75	9.85	—	— »

Ein aus der ätherischen Lösung der Substanz fällbares Chlorhydrat war nicht gut krystallisirt zu erhalten.

<sup>1)</sup> Goldschmidt giebt an, dass wässrige Kalilauge anscheinend nicht verändernd auf den Körper wirkt. Diese Berichte XXIII, 2749.

## Spaltungsversuche.

Die Versuche zur Spaltung des Moleküls ergaben eine auffallende Beständigkeit desselben.

Concentrirte Jodwasserstoffsäure liefert bei 180° C. wiederum kein Benzylamin; in der Hauptsache waren Benzoësäure, Ammoniak und Anilin nachweisbar.

Platinsalz I: 0.188 g Salz gaben 0,078 g Platin = 41.49 pCt. Platinsalmiak verlangt 43.90 pCt.

Platinsalz II: 0.0845 g gaben 0.0238 g Platin = 28.16 pCt. Anilinplatinchlorid verlangt 32.68 pCt.

Concentrirte Chlorwasserstoffsäure sowie alkoholisches Ammoniak liessen die Substanz im Gegensatz zum Carbanilidproduct unverändert.

Die Vermuthung, dass die Beständigkeit auf einem stattgehabten Ringschluss beruht, ist dadurch nahe gelegt.

## Behandlung mit alkoholischem Ammon.

Einen weiteren Einblick in die Constitution des Carbanilidproductes gewährte sein Verhalten gegen alkoholisches Ammon.

Beim einstündigen Erhitzen damit auf 100° C. entsteht eine feste Abscheidung von Ammoncarbonat und beim Verdunsten des Alkohols hinterbleibt ein dickflüssiges Oel, welches an der Luft ausgebreitet, anscheinend unter allmählicher Abgabe einer flüchtigen Substanz, fest wird. Dass dem so ist, zeigen die folgenden Moleculargewichtsbestimmungen.

## 1) Oel.

Moleculargewicht in Benzol.

Procente auf 100 <sup>0</sup>	Erniedrigung	Moleculargewicht
0.91	0.213	<b>209</b>
2.11	0.495	<b>213</b>
2.76	0.658	<b>210</b>

## 2) Feste Substanz.

Procente auf 100 <sup>0</sup>	Erniedrigung	Moleculargewicht	Normalwerth
1.054	0.295	<b>178</b>	181
1.785	0.493	<b>181</b>	—

Beide Substanzen ermöglichen den Nachweis, dass bei der Einwirkung von Phenylcyanat auf den  $\beta$ -Benzyläther die Benzylgruppe nicht intact bleibt, sondern in die Benzylidengruppe übergeht. Da-



mit stimmt auch das Fehlen von Benzylamin unter den Spaltungsproducten der beschriebenen Körper.

Versetzt man eine alkoholische Lösung des erst entstehenden Oels mit wässrigem essigsäuren Phenylhydrazin, so scheidet sich sofort Benzylidenphenylhydrazin vom Schmelzpunkt 155° C. ab. Eine quantitative Bestimmung desselben, bei welcher von einer vorherigen Isolirung des Oels Abstand genommen wurde, ergab, dass auf je ein Molekül  $\beta$ -Benzaldoximbenzyläther  $C_6H_5-CH=NCH_2-C_6H_5$  2 Mo-



leküle Benzylidenverbindung entstanden, wonach die Verdrängung eines Wasserstoffatoms aus dem Benzyl wahrscheinlich ist.

- 1) 0.524 g Substanz würden ergeben bei Abspaltung  
 von 1 Mol. Benzaldehyd 0.311 g Hydrazid,  
 » 2 » » 0.622 g »  
 in Wirklichkeit erhalten 0.249 g »
- 2) 1.079 g Substanz würden ergeben bei Abspaltung  
 von 1 Mol. Benzaldehyd 0.6408 g Hydrazid,  
 » 2 » » 1.2816 g »  
 in Wirklichkeit erhalten 1.2100 g »

Analyse der festen Substanz (Schmelzpunkt 48° C.).

0.2148 g gaben bei 9° C. und 752 mm Druck 15.1 ccm feuchten Stickstoff entsprechend 8.36 pCt.

Ber. für $C_{13}H_{11}N$	Gefunden
N 7.73	8.36 pCt.

Dass die Stelle des aus der Benzylgruppe verdrängten Wasserstoffs von dem Stickstoff des Phenylcyanats eingenommen wird, erweist die durch Behandlung mit alkoholischem Ammon erhaltene feste Substanz. Dieselbe stimmt im Moleculargewicht (gefunden 178—181, Theorie 181) und allen Eigenschaften mit Benzylidenanilin,  $C_6H_5-N=CH-C_6H_5$ , überein. Der Körper krystallisirt, wie dieses, in Täfelchen, der Schmelzpunkt liegt bei 48° C. (angegeben 48—49° C.).<sup>1)</sup> Verdünnte Säuren spalten ihn schon bei gewöhnlicher Temperatur in Anilin und Benzaldehyd. Zum Ueberfluss wurde derselbe durch Reduction mit Natriumamalgam in Benzylanilin vom Schmelzpunkt 33° C. verwandelt<sup>2)</sup>. Dieses liefert in ätherischer Lösung mit Salzsäure ein bei 192° (statt bei 197°<sup>2)</sup>) schmelzendes, leicht Säure abgebendes Chlorhydrat.

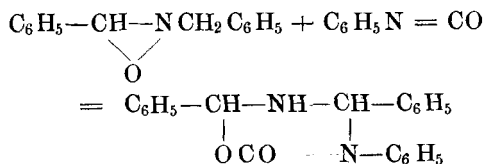
Titrirung. 0.4068 erforderten zur Sättigung 16.9 ccm  $\frac{1}{10}$  m Barytlösung entsprechend 0.0617 g Salzsäure = 15.17 pCt. Berechnet für  $C_7H_7NHC_6H_5$ . HCl = 16.63 pCt.

<sup>1)</sup> Tiemann, Piest, diese Berichte XV, 2029.

<sup>2)</sup> Bernthsen, Trompeter, diese Berichte XI, 1760.

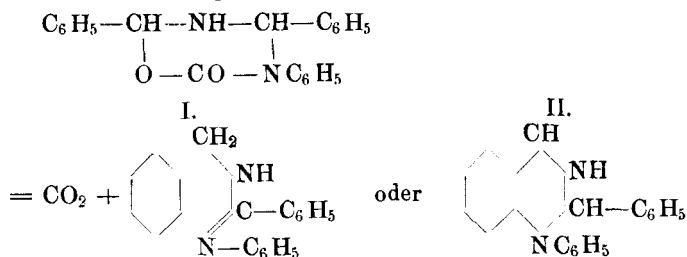
Das Verhalten des erstgenannten Oels gegen Phenylhydrazin liess erwarten, dass das Benzylidenanilin mit diesem Reagens Benzylidenphenylhydrazin liefern würde. In der That entstand diese Verbindung nach kurzer Zeit, als freies Phenylhydrazin mit dem festen Spaltungsproduct oder auch mit synthetischem Benzylidenanilin zusammengebracht wurde.

Die mitgetheilten Beobachtungen stimmen mit der Annahme, dass sich Phenylcyanat in den  $\beta$ -Benzaldoximbenzyläther wie folgt einlagert.



Dass hier unter Verdrängung von Wasserstoff ein sechsgliedriger Ring entsteht, könnte mit einer geringen Beständigkeit von derartigen Ringen mit fünf Gliedern in Zusammenhang stehen, welche früher für  $\beta$ -Benzaldoxim in Betracht gezogen wurden.

Aus dem Carbanilidproduct entsteht durch Abspaltung von Kohlensäure symmetrisches Benzylphenylbenzenylamidin (I) oder ein Chinazolinderivat (II), indem das vom Phenylcyanat herrührende Stickstoffatom nunmehr ein benachbartes Wasserstoffatom oder ein Phenylwasserstoffatom verdrängt.



Die Zusammensetzung des durch alkoholisches Ammon entstehenden leichtzersetzlichen Oels, in welchem die Atomgruppen  $\text{NC}_6\text{H}_5$ — $\text{CHC}_6\text{H}_5$  und  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}$  erkannt wurden, ist nicht bestimmt anzugeben. Bei seiner Bildung scheint der Alkohol betheilt zu sein, weil bei einem Versuch eine Lösung von Ammoniak in Aether das Carbanilidproduct unverändert liess.

Das Amidin oder Chinazolin entsteht auch durch Synthese aus Benzanilidimidchlorid und Benzylamin. Nähere Untersuchungen, welche eine Entscheidung über die mitgetheilten Formeln bezwecken, sind im Gange.

Um für die nächste Zeit Collisionen zu vermeiden, möge mitgetheilt sein, dass ich mit Hrn. Köster beschäftigt bin, die Constitution

der bei der Benzylirung des Acetoxims nach Japp und Klingemann entstehenden festen Körpers anzuklären.

Die Analyse desselben stimmt nicht auf die Zusammensetzung des  $\beta$ -Benzyläthers. Mit Hrn. Köster studire ich weiter die Umlagerungen bei den Benzilmonoximen und Benzildioximen<sup>1)</sup>.

Bis jetzt sind die Resultate in bester Uebereinstimmung mit der von Hantzsch und Werner begründeten Stereochemie des Stickstoffs.

Für seine werthvolle Unterstützung auch bei diesem Theile meiner Untersuchung sage ich Hrn. Dr. Eduard Voit meinen Dank.

Leipzig. Universitätslaboratorium von Hrn. Prof. W. Ostwald.

### 553. Fred. W. Rothschild: Ueber einige Harnstoffderivate der Amidozimmtsäuren.

(Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium DCCCIII.)

(Eingegangen am 13. November.)

In der Reihe der Harnstoffderivate und Thioharnstoffderivate der aromatischen Säuren fehlten bisher die Abkömmlinge der Zimmtsäure.

Auf Veranlassung des Hrn. Prof. v. Hofmann habe ich es unternommen, einige dieser Körper darzustellen, und sollen die Ergebnisse meiner Versuche im folgenden niedergelegt werden.

*o*-Uramidozimmtsäure,  $\text{NH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{COOH}$ .

Setzt man zu der concentrirten wässrigen Lösung des salzsauren Salzes der *o*-Amidozimmtsäure eine wässrige Lösung der berechneten Menge Kaliumcyanat, so scheidet sich sofort ein dicker Krystallbrei von hellgelb gefärbten mikroskopischen Nadeln aus.

Dieser Krystallbrei wurde abfiltrirt und durch Waschen mit kaltem Wasser von dem gebildeten Chlorkalium befreit. Die Ausbeute betrug circa 90 pCt. der berechneten Menge. Zur Reinigung wurde der Körper in kleinen Portionen aus wenig siedendem Wasser umkrystallisirt und bei 100° getrocknet. Er ist geschmacklos. Auf dem Platinblech erhitzt, entwickelt er einen indolartigen Geruch. Seine wässrige Lösung reagirt sauer. In Ammoniak wie auch in heisser Salzsäure ist er löslich.

<sup>1)</sup> In Fortsetzung der Versuche von E. Günther und mir. *Annal. d. Chem.* 252, 44.