

form löst sie sich verhältnissmässig leicht und scheidet sich daraus beim Erkalten grösstentheils wieder ab. Die Analyse ergab:

Ber. für  $C_6H_5N_2 \cdot C_6H_4(OH)(CH_3)COOH$ .

Procente: N 10.94

Gef. » N 11.07, 11.13.

Für das Natriumsalz dieser Azocarbonsäure wurde gefunden:

Ber. Procente: Na 8.27

Gef. » Na 8.12.

Hieraus geht hervor, dass die  $\alpha$ -Oxyvitinsäure in der That bei der Einwirkung von Diazobenzolchlorid Kohlensäure abspaltet und die Azoverbindungen einer Kresolcarbonsäure liefert. Um festzustellen, ob hierbei die in Ortho- oder die in Para-Stellung befindliche Carboxylgruppe eliminirt wird, wurde durch Kombination von Diazobenzolchlorid mit (*v*-) *o*-Oxy-*m*-toluylsäure (*o*-Kresotinsäure) die Benzolazo-ortho-kresotinsäure dargestellt. Diese Azoverbindung, die bei der Analyse

a) in Form der freien Säure 11.45 pCt. N

b) » » des Natriumsalzes 8.19 » Na

ergab, zeigt in jeder Beziehung vollkommene Uebereinstimmung mit dem aus der  $\alpha$ -Oxyvitinsäure dargestellten Azokörper, so dass an der Identität beider nicht zu zweifeln ist. Sonach greift das Diazobenzolchlorid bei der Kombination mit  $\alpha$ -Oxyvitinsäure in die Para-stellung zur Hydroxylgruppe ein unter Elimination der daselbst befindlichen Carboxylgruppe und die Azoderivate dieser Säure gehören nicht der Meta-, sondern der Para-Reihe an.

Elberfeld, den 1. März 1893. Laboratorium der Farbenfabriken  
vorm. Fr. Bayer & Comp.

## 120. Joh. Pinnow: Die Einwirkung von Benzolsulfochlorid auf Amidoxime.

(Nachtrag.)

[Aus dem II. chem. Universitäts-Laboratorium zu Berlin.]

(Eingegangen am 10. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. S. Gabriël.)

Durch Einwirkung von Benzolsulfochlorid und Behandeln des Reactionsproductes mit Wasser war, wie früher<sup>1)</sup> gezeigt, Benzenyl- und *p*-Tolenylamidoxim zu 43—44 pCt. in den isomeren Phenyl- bez. *p*-Tolylharnstoff übergeführt worden, Phenyläthylamidoxim hatte

<sup>1)</sup> Diese Berichte 24, 4167.

nur 8 pCt. Benzylharnstoff, dagegen bis 73 pCt. seines Benzolsulfonsäureesters ergeben, der aus den aromatischen Amidoximen nicht zu erhalten war. Dafür war aus jenen eine um die Elemente eines Moleküls Wasser ärmere Verbindung entstanden, der nach Entstehungsweise und chemischem Verhalten eine azoximartige Constitution zukommen musste und die ich z. B. *p*-Tolenylbenzolsulfazoxim benannte.

Weitere Beweise für diese Auffassung beizubringen, wurde die Einwirkung von Wasser auf den Phenyläthénylamidoximbenzolsulfonsäureester studirt. Es ging dieser beim längeren Kochen mit Wasser in Lösung. Aus derselben schieden sich beim Erkalten grosse prismatische Krystalle aus, die nach ihrer Reinigung mit Benzol und Alkohol durch Löslichkeitsverhältnisse, Schmelzpunkt (147°) und Analyse sich als Benzylharnstoff erwiesen.

Ber. Procente: C 64.00, H 6.67.

Gef. » » 64.11, » 6.85.

Die Lösung reagirte stark sauer; sie enthielt Benzolsulfonsäure, die durch Ueberführung in das Amid charakterisirt wurde, Phenyläthénylamidoxim, das nach dem Ausfällen mit Soda und Reinigen mit Benzol und Ligroïn die Eisenchloridreaction gab, und Ammoniak, das schon in der Kälte durch Kali reichlich in Freiheit gesetzt wurde. Aus 0.78 g Ester, der mit Wasser wiederholt ausgekocht, aus Alkohol mehrmals umkrystallisirt war und auch durch den Schmelzpunkt sich als rein erwies, wurden ca. 0.28 g reinen Benzylharnstoffs gewonnen. Eine Verunreinigung des Esters mit dem Harnstoff ist hiernach ausgeschlossen, und es ist erwiesen, dass der Ester eine Zwischenstufe der oben erwähnten Reaction bildet. Hydroxylamin und Phenylessigsäure waren in der Masse nicht aufzufinden.

Beim schnellen Erhitzen des Esters mit Wasser auf 160 — 180° hatte ich früher eine sehr geringe Menge feiner Nadeln vom Schmp. 169° erhalten. Bei der Wiederholung des Versuches stand mir hiervon etwas mehr zu Gebote, und fand ich, dass dieselben stickstoffhaltig, aber schwefelfrei waren.

Es kann sich hier nur um Dibenzylharnstoff handeln, der sich aus dem zunächst entstandenen Benzylharnstoff unter Abspaltung von Ammoniak und Kohlensäure gebildet hat. Damit stimmt auch die alkalische Reaction des Röhreninhaltes überein. Amidoxim war in diesem Falle nicht nachweisbar. Dagegen wurden geringe Mengen einer öligen Base (Benzylamin?) und eines indifferenten wie Benzylcyanid riechenden Oeles isolirt. Im Uebrigen war das Ergebniss des Versuches das gleiche wie beim Kochen mit Wasser. Ein Sulfazoxim war nicht gewonnen und ebenso blieben Versuche, durch Essigsäureanhydrid eine Condensation zu bewirken, erfolglos; nur weitgehende Zersetzung und Verharzung trat ein.

Um die Angaben über die Einwirkung von Benzolsulfochlorid auf Amidoxime zu vervollständigen, habe ich noch ein fettes Amidoxim untersucht und dazu das Aethenylamidoxim gewählt. Bei der Darstellung desselben modificirte ich ein wenig die Nordmann'sche Methode<sup>1)</sup>, insofern ich zur concentrirten wässrigen Lösung des Hydroxylaminchlorhydrates Natriumalkoholat gab und die so vorbereitete Hydroxylaminlösung mit Alkohol zum Acetonitril spülte und das Ganze bei gewöhnlicher Temperatur zwei Wochen lang sich selbst überliess.

Auch arbeitete ich die erhaltene Amidoximlösung, ohne erst das Chlorhydrat zu isoliren, auf, wobei kaum irgend welche Verfärbung eintrat; die Ausbeute blieb hinter der Nordmann'schen (25 pCt.) nicht zurück; es wurden aus 11.2 g Acetonitril 5.5 g Aethenylamidoxim erhalten.

Bei der Ueberführung in den Benzolsulfonsäureester gaben 4 g Amidoxim 7.8 g Ester = 68 pCt. der Theorie. Die Analyse bestätigte die Formel  $C_8H_{10}N_2SO_3$ .

Ber. Procente: C 44.86, H 4.67, N 13.08, S 14.95.

Gef. » » 45.22, » 4.97, » 13.44, » 14.87.

Die Substanz schmilzt bei  $130^{\circ}$  und unter ähnlichen Erscheinungen wie der phenylirte Körper. Sie ist leicht löslich in Chloroform, Methylalkohol, heissem Aethylalkohol und Benzol, mässig in kaltem Alkohol, Benzol und Aether, unlöslich in Ligroin und Wasser. Doch geht der Ester beim längeren Kochen mit Wasser in Lösung. Dieselbe enthielt Benzolsulfosäure, Essigsäure und Ammoniak, aber kein Hydroxylamin und keinen Methylharnstoff. Es waren dieselben Producte, die neben Kochsalz die wässrige Auskochung des Esters enthielt. Ausserdem wurde beim Kochen mit Wasser ein stechender Geruch und ganz schwache Gasentwicklung beobachtet. In die gleichen Producte wird der Ester auch beim längeren Kochen mit Alkohol zerlegt, nur dass natürlich statt der Essigsäure der Essigester entsteht. Beim Erhitzen mit Wasser auf  $160^{\circ}$  zeigte die Substanz das gleiche Verhalten.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 17, 2746.