

dampf übergehender, aus Ligoïn schön krystallisirender Körper vom Schmp. 135°, der ein Hydrazon zu sein scheint. Auch Benzaldehyd und Anilin konnten nachgewiesen werden.

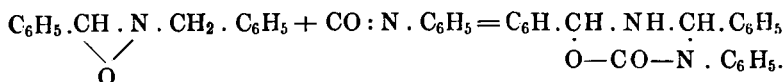
Zürich. Chem.-analyt. Laborat. des eidgenöss. Polytechnicums.

**369. E. Beckmann: Ueber die Reaction zwischen N-Aldoxim-  
äthern und Phenylisocyanat.**

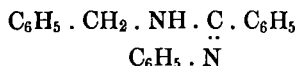
[Mittheilung aus dem Laboratorium für angewandte Chemie der Universität  
Erlangen.]

(Eingegangen am 10. Juli.)

Im Verlaufe eigener und mit E. Fellrath ausgeführter Untersuchungen<sup>1)</sup> bin ich zu dem vorläufigen Resultat gelangt, dass das Product, welches mit je einem Moleküle N-Benzylbenzaloxim und Phenylisocyanat entsteht, entsprechend der folgenden Gleichung zu Stande komme:

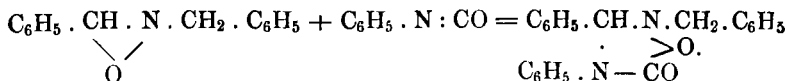


Für diese Auffassung war im Wesentlichen maassgebend, dass durch Natriumalkoholat obiges Additionsproduct unter Verlust von Kohlensäure in das Amidin,



übergeht, durch alkoholisches Ammon aber zu einem Producte führt, welches mit essigsauerm Phenylhydrazin zwei Moleküle Hydrazon liefert. Nach der obigen Formulirung lässt die untersuchte Verbindung keinen Rückschluss darauf zu, ob das Stickstoffatom in die Benzylgruppe des Stickstoffäthers eingreift oder sich mit dem Aldehydkohlenstoff vereinigt. In beiden Fällen würde die nämliche Verbindung resultiren.

Zur Aufklärung hierüber sind Stickstoffäther in Untersuchung gezogen worden, welche einen substituirten Aldehydrest bezw. substituirtes Benzyl enthalten. Dabei hat sich ergeben, dass Phenylisocyanat mit seinem Stickstoffatom stets an das typische Aldehydkohlenstoffatom tritt und somit die Reaction wie folgt verläuft:

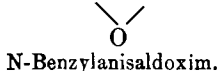


<sup>1)</sup> Diese Berichte 23, 1683 und Ann. d. Chem. 273, 1.

## Untersucht wurden

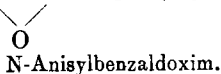
## 1. von Hrn. Breunlin:

$(\text{CH}_3\text{O}) \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} \cdot \text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ , Nadeln vom Schmelzpunkt 123°;



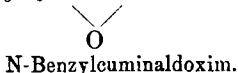
## 2. von Hrn. Schwiesau:

$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} \cdot \text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot (\text{OCH}_3)$ , Nadeln vom Schmelzpunkt 125°;

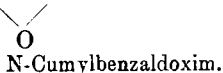


## 3. von Hrn. Sandmann:

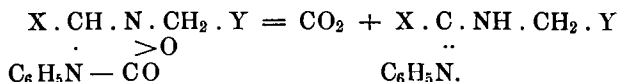
$\text{C}_3\text{H}_7 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} \cdot \text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ , Nadeln vom Schmelzpunkt 156°;



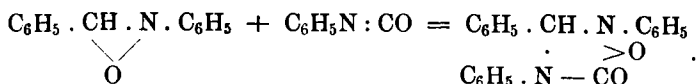
$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} \cdot \text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_3\text{H}_7$ , Nadeln vom Schmelzpunkt 139°;



Alle addieren in obiger Weise je ein Molekül Phenylisocyanat und führen vermittelt Natriumalkoholat unter Verlust von Kohlensäure zu Amidinen nach folgender Gleichung:



Ist diese Auffassung der Phenylisocyanatverbindungen richtig, so muss auch das vor Kurzem fast gleichzeitig von Wohl<sup>1)</sup> und Bamberger<sup>2)</sup> dargestellte Condensationsproduct zwischen Benzaldehyd und  $\beta$ -Phenylhydroxylamin ebenfalls im Stande sein, Phenylisocyanat anzulagern, falls es die von Bamberger angenommene Constitution besitzt:

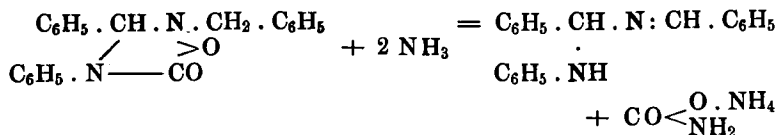


Von diesbezüglichen Versuchen aber wird mit Rücksicht auf die von Bamberger in Aussicht gestellte Arbeit vorerst abgesehen.

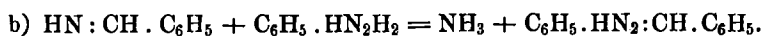
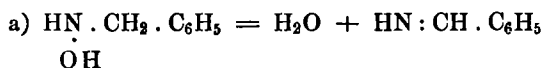
Wenn die Stickstoffäther, welche ein Benzyl, bezw. ein substituiertes Benzyl enthalten, durch folgeweise Behandlung mit alkoholischem Ammon und Phenylhydrazin zwei Moleküle Hydraxon geben, so erscheint dies auch nach den neueren Formeln erklärlich, wenn man z. B. annimmt, dass im Sinne der folgenden Gleichung:

1) Diese Berichte 27, 1434.

2) Diese Berichte 27, 1556.



die Abspaltung von Kohlensäure durch Aufnahme eines Wasserstoffatoms der  $\text{CH}_2$ -Gruppe und der Bestandtheile von 2 ( $\text{NH}_3$ ) erfolgt. Durch besondere Versuche wurde nachgewiesen, dass auch  $\beta$ -Benzylhydroxylamin, welches für sich auf Phenylhydrazin in der Kälte nicht reagirt, nach dem Erhitzen mit alkoholischem Ammon sofort mit dem genannten Agens das Hydrazon bildet, was wohl auf dem Austritt des Hydroxyls mit Wasserstoff der  $\text{CH}_2$ -Gruppe beruhen dürfte:



Die erwähnten Stickstoffäther haben mit den früher<sup>1)</sup> von mir erwähnten umlagernden Agentien die erwarteten Amide bzw. deren Säurederivate geliefert, wodurch die Annahme einer analogen Constitution gesichert ist.

Die ausführliche Mittheilung der Versuchsergebnisse wird in kurzem an anderer Stelle erfolgen.

### 370. E. Erlenmeyer jun.: Benzoylsuperoxyd ein Oxydationsproduct des Bittermandelöls.

(Eingegangen am 11. Juli.)

Bei meinen Condensationsversuchen mit Benzaldehyd und Essigsäureanhydrid habe ich vor einiger Zeit in einer Mutterlauge, die lange an offener Luft gestanden hatte, das Auftreten einer prachtvoll krystallisirenden Substanz beobachtet, die im Capillarrohr erhitzt, sich etwas über  $100^\circ$  explosionsartig zersetzt. Bei plötzlichem Erhitzen findet Detonation statt. Die nähere Untersuchung ergab schliesslich, dass der Körper identisch ist mit dem von Brodie zuerst beobachteten Benzoylsuperoxyd. Hr. Mackenzie hatte die Freundlichkeit, die wohl ausgebildeten Krystalle zu untersuchen, und fand eine vollkommene Uebereinstimmung mit den Messungen von Miller, welche derselbe mit dem Superoxyd von Brodie ausgeführt hatte.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 26, 2272.