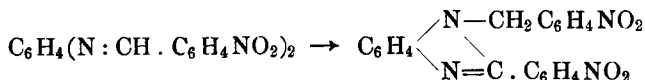


nur sind die entstehenden Benzylidenverbindungen anscheinend leichter umlagerbar wie in der Parareihe.

In beiden Fällen übt offenbar die stark negative  $\text{NO}_2$ -Gruppe eine Anziehung auf das Wasserstoffatom der  $\text{CH}$ -Gruppe aus, wodurch die Wanderung desselben erschwert wird.



Auch der Traubenzucker bildet mit *o*-Toluyldiamin in neutraler Lösung ein Condensationsproduct dieser Art<sup>1)</sup>; vielleicht üben hier die Hydroxylgruppen einen stabilisirenden Einfluss auf das labile H-Atom aus.

Wir halten es jedoch nicht für ausgeschlossen, dass auch andere nicht mit negativen Gruppen beladene Aldehyde beständige Zwischenstufen vom Typus des Benzilidenanilins bilden und zwar dann, wenn man die Condensation mit dem Orthodiamin in neutraler Lösung, nicht, wie dies bisher fast immer geschehen, in saurer Lösung, vornimmt.

Versuche in dieser Richtung behalten wir uns vor.

Genf, Universitäts-Laboratorium.

#### 413. Alfred Werner und H. Buss: Ueber Benzhydroxim-säurechlorid.

(Eingegangen am 18. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. S. Gabriel.)

[Vorläufige Mittheilung.]

Gelegentlich einer Untersuchung über Nitrolsäuren, die den Zweck verfolgte, diese Körperklasse eingehender zu untersuchen, um im gegebenen Falle durch die Oximidogruppe bedingte Stereoisomere scharf charakterisiren zu können, versuchten wir auch Phenylnitrolsäure,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \overset{\cdot\cdot}{\text{C}} \cdot \text{NO}_2$ , darzustellen.

Die Versuche, sie auf analogem Wege zu erhalten, wie die fetten Nitrolsäuren, d. h. ausgehend von Phenylnitromethan schlugen deshalb fehl, weil es weder uns, noch den mit der Herstellung beauftragten Fabriken gelang, Phenylnitromethan nach den in der Literatur sich vorfindenden Angaben<sup>2)</sup> zu erhalten.

Da es somit nicht gelang, in der Methylgruppe des Toluols primär die Nitrogruppe und nachher die Oximidogruppe einzuführen, ver-

<sup>1)</sup> Hinsberg, diese Berichte 20, 495.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 18, 1251.



punkt  $108^{\circ}$  ab. Um die Reaction zu mässigen, wurde das Benzaldoxim mit absolutem Aether verdünnt, und Chlor unter Wasserkühlung eingeleitet. Die Lösung färbt sich dabei zunächst dunkelgrün und nach etwa 10 Minuten scheidet sich ein weisser Körper ab.

Bei längerem Einleiten von Chlor verschwindet jedoch die weisse Fällung und die Lösung färbt sich unter starker Salzsäureentwicklung gelb.

Um die Salzsäure zu entfernen, wurde die ätherische Lösung mit einer concentrirten Sodalösung geschüttelt und der Aether dann im Exsiccator abgedunstet.

Es blieben farblose, prismatische Krystalle vom Schmelzpunkt  $114$  bis  $115^{\circ}$  zurück, die aus Aether umkrystallisirt wurden.

Die Analyse der Verbindung ergab:

Analyse: Ber. für  $C_{14}H_{10}N_2O_2$ .

Procente: C 70.6, H 4.2, N 11.8.

Gef. » » 70.5, » 4.4, » 11.8.

Die Analyse sowie der Schmelzpunkt stimmen auf Benzildioximhyperoxyd. Als solches wurde der Körper ausserdem noch dadurch charakterisirt, dass es mit auf anderem Wege dargestelltem Hyperoxyd gemischt, keine Depression des Schmelzpunktes ergab.

Da somit dieses Endproduct der Reaction anscheinend durch bestimmte Umwandlungen des von uns gesuchten Benzhydroximsäurechlorids entstanden sein musste, (auf dies liess die Entwicklung von Salzsäure schliessen), so wurde der Versuch wiederholt, um den zuerst ausfallenden weissen Körper zu isoliren.

Zu diesem Zwecke wurde Chlor nur bis zum Eintreten der weissen Fällung eingeleitet. Der abfiltrirte feste Körper wurde mit Sodalösung geschüttelt (dabei verflüssigte sich ein Theil desselben) und in Aether aufgenommen. Beim Verdunsten des Aethers blieb ein weisser Körper vom Schmelzpunkt  $125^{\circ}$  zurück. Derselbe erwies sich trotz der Behandlung mit Soda als schwach chlorhaltig und konnte nur durch wiederholtes Umkrystallisiren rein erhalten werden. Die Analyse sowohl als das chemische Verhalten zeigten, dass wir Isobenzaldoxim vor uns hatten.

Nach den bis jetzt beschriebenen Versuchen würde also Chlor auf  $\alpha$ -Benzaldoxim in der Weise einwirken, dass es das letztere zuerst in salzsaures  $\beta$ -Benzaldoxim und dann in Benzildioximhyperoxyd überführt.

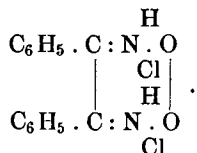
Es musste aber, entsprechend der Bildung von Salzsäure, bei der Reaction noch ein anderes Zwischenproduct auftreten. Wenn man das zuerst ausfallende weisse Product nach dem Behandeln mit Soda mit Kalilauge kocht, Eisenchlorid und Salzsäure bis zur schwach sauren Reaction zugiebt, so erhält man eine deutliche Reaction auf Benzhy-

droxamsäure, was darauf schliessen liess, dass der gesuchte Chlorkörper wenigstens in kleiner Quantität vorhanden sein musste.

Es wurde deshalb ein neuer Versuch angestellt und Chlor so lange in die ätherische Lösung von  $\beta$ -Benzaldoxim eingeleitet, bis die am Beginn grün gefärbte Lösung gelb geworden war und stark Salzsäure entwickelte. Man behandelte nun nicht mehr mit Soda, sondern verdunstete den Aether sofort. Es blieb ein Oel zurück, welches scharf roch und intensive Hydroxamsäurereaction nach dem Kochen mit Alkali zeigte, im Oele musste somit Benzhydroximsäurechlorid enthalten sein.

Nach 3tägigem Stehen im Vacuum über Schwefelsäure wurde das Oel theilweise fest. Die feste Substanz von den öligen Antheilen getrennt, zeigt den Schmp.  $48^{\circ}$ . Die neue Verbindung zeigt ein ganz eigenthümliches Verhalten; gegen Wasser ziemlich beständig, wird sie durch Sodalösung unter Kohlensäureentwicklung zersetzt, indem sie zu einem Oel zerfliesst. Dieses Oel erstarrt aber nach kurzer Zeit zu einer festen, bei  $114^{\circ}$  schmelzenden Substanz, die Benzildioximhyperoxyd ist.

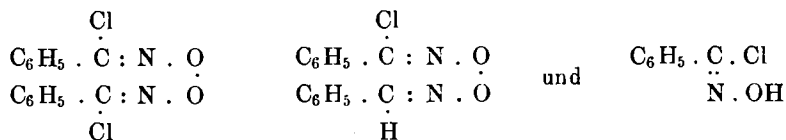
Wir dachten deshalb zunächst ein salzsaures Salz des Benzildioximhyperoxyds in Händen zu haben, etwa eine Verbindung



Damit schien das Verhalten derselben gegen Alkali zu harmoniren; räthselhaft blieb dabei nur, dass bei dieser Operation stets ein ziemlicher Theil in Lösung ging und die Lösung dann die charakteristische Benzhydroxamsäurereaction zeigte. Es gelang uns, aus einer solchen alkalischen Reactionsflüssigkeit Benzhydroxamsäure in fester Form mit Hülfe ihres Baryumsalzes zu isoliren.

Dass in der festen Verbindung kein salzsaures Benzildioximhyperoxyd vorlag, ergab sich schliesslich daraus, dass es nicht gelang an Benzildioximhyperoxyd Salzsäure anzulagern, dasselbe verhält sich gegen Salzsäure vollständig indifferent.

Es waren somit nun verschiedene andere Formeln zu berücksichtigen, wovon die wichtigsten folgende waren:



Die vollständig durchgeführte Analyse ergab Werthe, die nur auf die letzte Formel, also auf Benzhydroximsäurechlorid stimmten.

Analyse: Ber. für  $C_7H_6NOCl$ .

Procente: C 54.02, H 3.9 N 9.0, Cl 22.8.

Gef. » » 53.8, » 4.14, » 9.3, » 23.1.

Der bei  $48^\circ$  schmelzende Körper musste somit das gesuchte Benzhydroximsäurechlorid sein.

Die Darstellung des reinen Körpers gestaltet sich wesentlich einfacher, wenn man statt in ätherischer Lösung in Chloroformlösung unter Eiskühlung arbeitet.

In die gut gekühlte Lösung von Anti- oder Synbenzaloxim in Chloroform wird so lange ein salzsäurefreier trockener Chlorstrom eingeleitet, bis die zum Beginn auftretende grüne Färbung einer rein gelben gewichen ist und starke Salzsäureentwicklung zu beobachten ist. Das Chloroform wird im Vacuumexsiccator abgedunstet, nach 2 Tagen krystallisiert das Benzhydroximsäurechlorid in derben Prismen; schneller gelingt die Krystallisation durch Einstellen in ein Kältegemisch.

Das Benzhydroximsäurechlorid ist ein äusserst reactionsfähiger Körper, und mögen einige Versuche, die wir damit angestellt haben kurz beschrieben werden.

#### 1) Einwirkung von Ammoniak.

Eine absolut ätherische Lösung von Benzhydroximsäurechlorid wurde mit trockenem Ammoniakgas gesättigt, wobei ein weisser Niederschlag sich bildete. Derselbe wurde abfiltrirt und in Wasser aufgenommen; die wässrige Lösung mit Natriumcarbonat erwärmt und ausgeäthert gab Benzenylamidoxim, das durch Schmelzpunkt und Eisenchloridreaction nachgewiesen wurde. Auch die vom weissen Niederschlag abfiltrirte ätherische Lösung enthielt Benzenylamidoxim.

#### 2) Einwirkung von Dipropylamin auf Benzhydroximsäurechlorid.

Löst man Benzhydroximsäurechlorid in absolutem Aether und giebt 2 Mol. Dipropylamin zu, so entsteht sofort eine weisse Fällung von salzsaurem Dipropylamin. Beim Verdunsten der ätherischen bleibt ein Oel zurück, das nach einigem Stehen im Exsiccator zu flachen Tafeln vom Schmp.  $62-66^\circ$  erstarrt. In Aether ist die Verbindung leicht löslich, scheidet sich aber stets zunächst als Oel

ab, sie ist Dipropylamidoxim, 
$$C_6H_5 \cdot C \cdot N(C_3H_7)_2$$
  

$$N \cdot OH$$

Analyse: Ber. Procente: C 68.1, H 9.09, N 12.72.

Gef. » » 67.9, » 9.18, » 13.0.

<sup>1)</sup> Lossen, diese Berichte 25, 442.



ihren Salzen. Wenn Werner meine Arbeiten aufmerksam liest, so wird er finden, dass die Existenz dieser Verbindung höchst unwahrscheinlich ist, weil ich nachgewiesen habe, dass unter Bedingungen, die ihrer Bildung am günstigsten sind, die isomere Dibenzhydroxamsäure entsteht.

Lossen hat sich somit in Bezug auf die Existenzfähigkeit der Dibenzhydroximsäure getäuscht, die Verbindung besteht, ist aber nur wenig beständig, und lagert sich wahrscheinlich unter den von Lossen eingehaltenen Versuchsbedingungen in den isomeren Körper um.

Ueber Derivate der Dibenzhydroximsäure soll in einer späteren Abhandlung Näheres mitgetheilt werden.

#### 4) Einwirkung von Silbernitrit.

Wir hofften durch Einwirkung von Silbernitrit auf Benzhydroximsäurechlorid zur Benzolnitrolsäure zu gelangen. Die beiden Körper reagiren denn auch mit einander, es tritt jedoch salpetrige Säure auf und das Endproduct ist Benzildioximhyperoxyd. Vielleicht gelingt es aber dennoch unter veränderten Bedingungen die Nitrolsäure zu fassen.

#### 5) Einwirkung von Natriumalkoholat.

Die Einwirkung von Natriumalkoholat in absoluter alkoholischer Lösung auf Benzhydroximsäurechlorid ergab als wesentliche Producte Aethylbenzhydroximsäure und Diphenylharnstoff, doch muss die Reaction noch eingehend studirt werden.

#### 6) Einwirkung von Soda.

Die eigenthümlichste Veränderung erleidet das Benzhydroximsäurechlorid unter dem Einfluss von Soda.

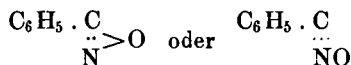
Schüttelt man dasselbe mit einer wässrigen Lösung von Natriumcarbonat, so wird dasselbe sofort ölig, die Entwicklung von Kohlensäure beweist, dass gleichzeitig Salzsäure abgespalten wird. Mit dem Verflüssigen des Benzhydroximsäurechlorids tritt gleichzeitig ein die Nasenschleimhäute angreifender, entfernt an Phenylcyanat erinnernder Geruch auf, der nach und nach unter gleichzeitigem Festwerden des Oeles verschwindet. Der feste Körper aus Aether umkrystallisirt, zeigte den Schmp.  $112^{\circ}$  und war reines Benzildioximhyperoxyd, was durch Ueberführen in  $\gamma$ -Benzildioxim nach Angeli bewiesen wurde.

Die leichte Reactionsfähigkeit des Benzhydroximsäurechlorids mit Natriumcarbonat erinnert in vieler Hinsicht an die Einwirkung der Soda auf die Acetate der Synaldoxime, und wird man nicht fehl

gehen, wenn man demselben die sterische Formel 
$$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \overset{\cdot\cdot}{\text{C}} \cdot \text{Cl} \text{ zu-} \\ \text{N} \cdot \text{OH}$$

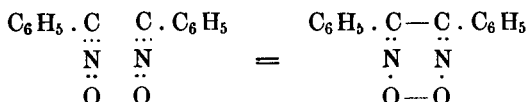
ertheilt. Die Einwirkung der Soda bedingt dann primär eine Abspaltung von Salzsäure, und das zuerst entstehende ölige Product

muss ein Isomeres des Phenylisocyanats darstellen, dem eine der beiden Formeln

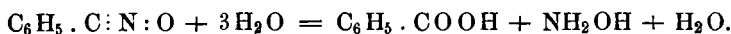


zuzuertheilen ist.

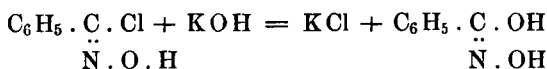
Die erste hat wenig Wahrscheinlichkeit, weil bei Kohlenstoff-Sauerstoffbindung eine Polymerisation zu Benzildioximhyperoxyd unter Auflösung dieser Bindung erfolgen müsste, was den relativen Bindefestigkeiten nicht entspricht. Viel wahrscheinlicher erscheint mir die zweite Formel, die diese Polymerisation leicht erklärt.



Um die Natur des öligen Products näher festzustellen, haben wir zunächst nur einen Versuch ausgeführt. Wir haben dasselbe in ätherischer Lösung mit Säure kräftig durchgeschüttelt. Es scheidet sich dabei ein weisser Niederschlag ab, der in wässriger Lösung Fehling'sche Lösung reducirt, also wahrscheinlich salzsaures Hydroxylamin ist, welches nach folgender Gleichung entstanden sein wird.



Die Einwirkung von Kalihydrat auf Benzhydroximsäurechlorid erfolgt nach 2 Richtungen. Einerseits verläuft die Wirkung ähnlich derjenigen des Natriumcarbonats: Abspaltung von Salzsäure und Bildung von Benzildioximhyperoxyd, andererseits tritt ein Ersatz von Chlor durch Hydroxyl ein, unter Bildung von Benzhydroxamsäure.



Die beim Benzhydroximsäurechlorid beobachtete Umwandlung durch Natriumcarbonat giebt uns die Erklärung für die Constitution zweier in der Litteratur verzeichneten Verbindungen.

Sandmeyer erwähnt, dass aus Isonitrosochloraceton  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{C}}} \cdot \text{Cl}$ , durch Natriumcarbonat Salzsäure abgespalten wird,  $\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{NOH}}}$ ,

und ein in Wasser unlösliches, den Gaumen ähnlich wie Blausäure reizendes Oel entsteht, welches im Exsiccator zu einem dicken Syrup eintrocknet.

L. Claisen und Manasse erwähnen, dass Isonitrosochloraceton bei andauerndem Schütteln mit wässrigem kohlen saurem Natron zu öligen Tropfen vergeht.

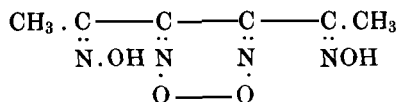
Robert Behrend und Jacob Schmitz erwähnen bei ihrer Untersuchung über die Einwirkung von Salpetersäure auf Aceton, dass aus dem



Oxim des Salpetrigesters des Isonitrosoacetons,  $\text{CH}_3 \cdot \overset{\cdot\cdot}{\text{C}} \text{---} \overset{\cdot\cdot}{\text{C}} \cdot \text{O} \cdot \text{NO}$ ,  
 $\text{N} \cdot \text{OH} \quad \overset{\cdot\cdot}{\text{N}} \text{OH}$

beim Versetzen seiner wässrigen Lösung mit Soda oder Natriumcarbonat unter lebhafter Kohlensäureentwicklung ein schwer lösliches Krystallpulver entsteht, das bei 191° sich zersetzt und nach der Analyse durch Abspaltung von salpetriger Säure aus dem ursprünglichen Körper entstanden ist.

Alle Eigenschaften der Verbindung scheinen darauf hinzuweisen, dass derselben die Formel



zukommt.

Alle die erwähnten Reactionen verlaufen also anscheinend analog der beim Benzhydroximsäurechlorid beobachteten. Interessant erscheint deshalb, dass nach den Untersuchungen von Hantzsch sich das Chlorantiglyoxim,  $\text{Cl} \cdot \overset{\cdot\cdot}{\text{C}} \text{---} \overset{\cdot\cdot}{\text{C}} \cdot \text{H}$ ,  
 $\text{HO} \cdot \overset{\cdot\cdot}{\text{N}} \quad \overset{\cdot\cdot}{\text{N}} \cdot \text{OH}$ , wesentlich verschieden verhält, indem dasselbe unter Umständen unter Abspaltung von unterchloriger Säure zersetzt wird.

Universitätslaboratorium Zürich, Juli 1894.

#### 414. R. Meldola und J. W. Streatfeild: Notiz über Paradinitrodiazoamidobenzol.

[Berichtigung.]

(Eingegangen am 16. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Im letzten Heft dieser Berichte <sup>1)</sup> ist eine Abhandlung von Br. Pawlewski über die oben genannte Verbindung erschienen, in welcher er die Resultate beschreibt, die er bei der Reduction der genannten Dinitrodiazoamidoverbindung unter verschiedenen Bedingungen erhalten hat. Wir haben nicht die Absicht, in die interessante Untersuchung einzugreifen, welche der Autor in Angriff genommen hat, doch befinden sich unter seinen Angaben einige Ungenauigkeiten betreffs unserer Arbeit, welche wir zu berichtigen wünschen. Er sagt, wir hätten »als einziges Reductionsproduct nur das *p*-Phenylendiamin erhalten. Dies ist nicht der Fall, denn wir haben auch noch andere durch Reduction der alkalischen Lösung mit Ammoniumsulfid erhaltene Verbindungen beschrieben und die weitere Untersuchung dieser Producte in Aussicht gestellt <sup>2)</sup>. Die Bildung von *p*-Phenylendiamin als

<sup>1)</sup> Diese Berichte 27, 1565.

<sup>2)</sup> Journ. Chem. Soc. Trans. 1886, 628.