

405. Ferd. Tiemann und Paul Krüger: Ueber Amidoxime und Azoxime.

[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. No. DLVII; vorgetragen in der Sitzung vom 14. Juli von Hrn. Tiemann.]

Mandelsäurenitril vereinigt sich, ebenso wie Benzonnitril, mit Hydroxylamin. Die dabei sich bildenden Körper zeigen, wie der eine von uns mitgetheilt hat¹⁾, die Eigenschaften von Amidosäuren, d. h. sie gehen sowohl mit Säuren als auch Basen Verbindungen ein.

Inzwischen angestellte Versuche haben ergeben, dass die Säurenitrile sich allgemein gegen Hydroxylamin genau ebenso wie Bittermandelsäure- und Benzoesäurenitril verhalten.

Der eine von uns²⁾ hat bereits darauf aufmerksam gemacht, dass bei dieser Reaction nur Oxamide oder Amidoxime entstehen können.

Die Zusammensetzung der Oxamide wird durch die Formel:

$$R \cdots C \begin{array}{l} \nearrow NH(OH) \\ \searrow NH \end{array},$$
 die der Amidoxime durch die Formel $R \cdots C \begin{array}{l} \nearrow N(OH) \\ \searrow NH_2 \end{array}$
 veranschaulicht.

Die im Nachstehenden beschriebenen Versuche zielen zumal darauf ab, zu entscheiden, ob die bei der Einwirkung von Hydroxylamin auf Säurenitrile entstehenden Verbindungen der einen oder anderen Körperklasse zuzuzählen sind. Die Eigenschaften der bei dieser Gelegenheit dargestellten Verbindungen, ihre Abkömmlinge u. s. f. sollen später ausführlicher in einer besonderen Abhandlung beschrieben werden.

Additionsproduct von Hydroxylamin an Benzonnitril,
 $C_7H_8N_2O$.

Das Verfahren zur Darstellung dieser Verbindung, sowie ihre hauptsächlichsten Eigenschaften sind bereits beschrieben worden. Bei der Wechselwirkung von Benzonnitril mit Hydroxylamin erhält man fast genau die durch die Theorie angezeigten Ausbeuten. Die gebildete Substanz krystallisirt beim Erkalten aus heisser wässriger Lösung in decimeterlangen, flachen, abgeschragten Prismen, welche im chemisch reinen Zustande bei 79—80° und nicht, wie früher angegeben, schon bei 70° schmelzen. Kleine Mengen von Benzonnitril haften dem Körper hartnäckig an und veranlassen ein scheinbar constantes Schmelzen desselben

¹⁾ Diese Berichte XVII, 126.

²⁾ Ibid.

bei niederer Temperatur. Diese Beimengung ist durch wiederholtes Auflösen der Substanz in Benzol und Ausfällen der Benzollösung mit Ligroin zu entfernen. Die Verbindung giebt sowohl mit Säuren als auch mit Basen und besonders mit Alkalihydraten gut krystallisirte Salze, zeigt aber, ebenso wie die Hydroxamsäuren, eine bemerkenswerthe Neigung, saure Alkalimetallsalze zu bilden. Sie ist unzersetzt destillirbar und durch eine ausserordentliche Beständigkeit bei der Einwirkung von starken Mineralsäuren und Basen ausgezeichnet. Man kann Lösungen derselben in concentrirten Säuren und Alkalilauge eindampfen, ohne dass Zersetzung eintritt.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch	
			I.	II.
C ₇	84	61.76	61.67	—
H ₈	8	5.88	5.86	—
N ₂	28	20.59	—	20.38
O	16	11.77	—	—
	136	100.00		

Analyse des in grossen, concentrisch gruppirten Nadeln krystallisirenden, salzsauren Salzes:

Ber. für C ₇ H ₈ N ₂ O, HCl	Gefunden
HCl 21.16	21.12 pCt.

Eine nach der Formel C₆H₅C[N(OH)]NH₂ zusammengesetzte Verbindung kann auch als Isonitrosobenzylamin aufgefasst werden und muss demnach noch gewisse Reactionen des Benzylamins, d. h. eines primären Amins geben.

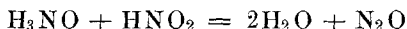
Wenn man die aus Benzonitril und Hydroxylamin dargestellte Verbindung in alkoholischer Kalilauge auflöst, einige Tropfen Chloroform hinzufügt und kurze Zeit erwärmt, so tritt in der That, allerdings nur sehr vorübergehend, der für die primären Amine charakteristische Isonitril-Geruch auf. Derselbe macht alsbald dem Geruch nach Benzonitril Platz, und es werden schliesslich Producte einer weiter fortgeschrittenen Zersetzung erhalten, welche in einer späteren Publication näher beleuchtet werden sollen.

Das Additionsproduct von Benzonitril an Hydroxylamin vereinigt sich, ebenso wie Benzylamin, mit Carbanil zu einem Harnstoff; bei der Einwirkung von Phenylsenföl entsteht aus Benzylamin und dem fraglichen Additionsproduct in gleicher Weise ein Sulfoharnstoff.

Die erwähnten Reactionen deuten darauf hin, dass die aus Benzonitril und Hydroxylamin bereitete Substanz den Ammoniakrest: NH₂ enthält.

Bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf eine nach der Formel $C_6H_5 \cdots C \begin{matrix} \nearrow N(OH) \\ \searrow NH_2 \end{matrix}$ zusammengesetzte Substanz kann sowohl der Ammoniak- wie auch der Hydroxylaminrest angegriffen werden.

Es ist bekannt¹⁾, dass Hydroxylamin durch salpetrige Säure nach der Gleichung:



zu Wasser und Stickoxydul zersetzt wird.

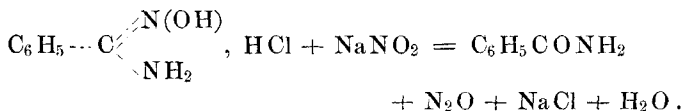
Es ist mithin vorauszusehen, dass bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf die wässrige Lösung einer nach der Formel

$C_6H_5 \cdots C \begin{matrix} \nearrow N(OH) \\ \searrow NH_2 \end{matrix}$ zusammengesetzten Verbindung das Angegriffen-

werden des Hydroxylaminrestes sich durch die Entwicklung von Stickoxydul zu erkennen geben wird. Eine unter diesen Bedingungen erfolgende Entwicklung von Stickstoff zeigt dagegen an, dass der Ammoniakrest: NH_2 in Reaction getreten ist.

Wenn man die wässrige Auflösung von 1 Mol. Natriumnitrit langsam zu der wässrigen Auflösung des salzsauren Salzes der aus Benzonitril bereiteten, nach der Formel $C_7H_8N_2O$ zusammengesetzten Verbindung tropfen lässt, so tritt schon bei gewöhnlicher Temperatur eine lebhaft Gasentwicklung und gleichzeitig eine Abscheidung von Krystallen ein. Das entwickelte Gas, in welchem ein glimmender Span wie im Sauerstoff entflammt, hat sich als nahezu reines Stickoxydul erwiesen. Die aus der Flüssigkeit zum Theil abgeschiedene, zum Theil darin noch gelöste krystallisirbare Materie besteht in weit überwiegender Menge aus Benzamid.

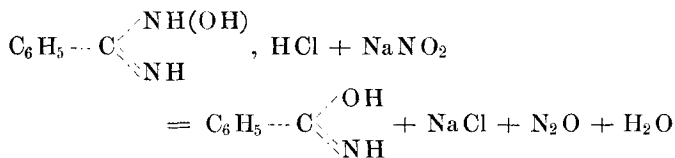
Die Bildung von Stickoxydul und Benzamid lässt sich durch die folgende Gleichung veranschaulichen:



Auch diese Zersetzung zeigt an, dass das Additionsproduct von Hydroxylamin an Benzonitril den Ammoniakrest: NH_2 enthält und mithin als Isonitrosobenzylamin oder als Benzenylamidoxim zu bezeichnen ist. Da alle übrigen von uns angestellten Versuche diese Auffassung bestätigen, so soll im Folgenden der letztere Name an Stelle der unbequemen Umschreibung für das Additionsproduct von Hydroxylamin an Benzonitril gebraucht werden.

¹⁾ Siche V. Meyer, Liebig's Annalen CLXXV, 141.

Wäre das obige Benzenylamidoxim nicht ein Amidoxim, sondern ein Oxamidin, so sollte daraus bei der Einwirkung von salpetriger Säure nach der Gleichung:



neben Stickoxydul Benzoximid, d. h. die zur Zeit noch unbekanntes Muttersubstanz der von A. Pinner¹⁾ eingehend untersuchten Benzimidooäther entstehen. Da es nicht unwahrscheinlich ist, dass bei Anwesenheit von Wasser die Muttersubstanz der Benzimidooäther den Imidrest ähnlich leicht wie die Benzimidooäther gegen Sauerstoff austauscht, haben wir auch nach den Körpern, welche sich bei dieser Umsetzung bilden sollten, d. h. Benzoësäure und Ammoniak, gesucht.

Wir haben unter den Producten der Reaction das hypothetische Benzoximid: $\text{C}_6\text{H}_5 \cdots \text{C} \begin{cases} \nearrow \text{(OH)} \\ \searrow \text{NH} \end{cases}$ nicht aufzufinden vermocht und unter

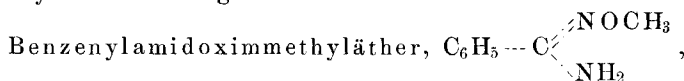
den beschriebenen Bedingungen auch niemals die Bildung irgendwie wesentlicher Mengen von Ammoniak oder Benzoësäure beobachtet.

Etwas anders, als oben angegeben, gestalten sich jedoch die Verhältnisse, wenn man salzsaures Benzenylamidoxim und salpétrigsaures Natrium nicht bei gewöhnlicher Temperatur, in neutraler Lösung und zu gleichen Molekülen aufeinander einwirken lässt, sondern einen Ueberschuss von Natriumnitrit anwendet und bei etwas höherer Temperatur mit schwach angesäuerten Lösungen arbeitet. Die Reaction geht dann weiter, die salpetrige Säure greift sowohl den Ammoniak- als auch den Hydroxylaminrest des Benzenylamidoxims an, dem entwickelten Stickoxydul mischen sich daher erhebliche Mengen von Stickstoff bei, und in der ersten Phase des Processes wird unzweifelhaft Benzoësäure gebildet. Aber auch in diesem Falle treten nur geringe Mengen von Benzoësäure im freien Zustande auf. An Stelle derselben wird eine Verbindung erhalten, welche, wie wir weiter unten zeigen werden, durch Wechselwirkung von Benzoësäure mit Benzenylamidoxim entsteht. Kleine Mengen der zuletzt erwähnten Substanz sind dem Hauptproduct der beschriebenen Reaction, dem Benzamid, stets beigemischt und können davon durch Destillation im Dampfstrom, wobei sie in das Destillat übergehen, leicht getrennt werden.

Um die chemische Constitution des Benzenylamidoxims weiter zu prüfen, haben wir versucht, Bedingungen aufzufinden, unter denen

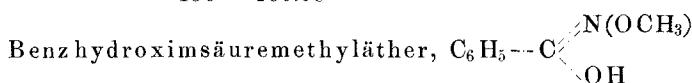
¹⁾ Siehe die bezüglichen Veröffentlichungen von A. Pinner in diesen Berichten.

nicht der Hydroxylamin-, sondern der Ammoniakrest dieser Substanz mit salpetriger Säure reagirt, und zu dem Ende den Methyläther des Benzenylamidoxims dargestellt.



wird leicht erhalten, wenn man gleiche Moleküle von Benzenylamidoxim, Natriummethylat und Jodmethyl in methylalkoholischer Lösung zusammen einige Stunden auf dem Wasserbade am Rückflusskühler digerirt. Man verjagt danach den grössten Theil des Methylalkohols durch Verdampfen und fällt aus der concentrirten, methylalkoholischen Lösung den Methyläther des Benzenylamidoxims durch Wasser. Derselbe scheidet sich dabei in pallisadenartig abgeschnittenen, flachen Prismen ab. Die Verbindung löst sich schwer in kaltem Wasser, leichter in heissem Wasser und leicht in Alkohol und Aether. Sie schmilzt bei 57^0 und siedet unzersetzt über 230^0 . Sie hat nicht mehr saure, sondern nur basische Eigenschaften und wird aus der wässrigen Auflösung ihres salzsauren Salzes durch Alkalilauge gefällt, ohne von einem Ueberschuss des Fällungsmittels gelöst zu werden. Dieses Verhalten gestattet die Abtrennung von unzersetztem Benzenylamidoxim, welches von überschüssiger Alkalilauge unschwer aufgenommen wird. — Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch	
	I.	II.	I.	II.
C ₈	96	64.00	63.80	—
H ₁₀	10	6.67	6.84	—
N ₂	28	18.67	—	18.46
O	16	10.66	—	—
	150	100.00		

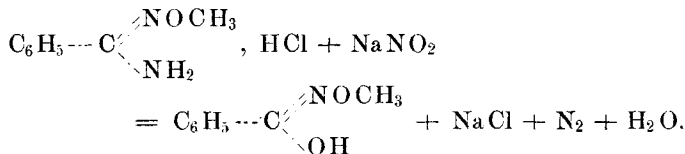


Wenn man zu der wässrigen Lösung des salzsauren Benzenylamidoximmethyläthers allmählich eine wässrige Lösung der äquivalenten Menge Natriumnitrits setzt, so tritt eine sehr regelmässige Gasentwicklung ein, wie man sie ganz ähnlich z. B. bei der Umwandlung von salzsaurer Phenylamidoessigsäure in Mandelsäure mittelst Natriumnitrits beobachtet. Ein brennender Span erlischt in dem entwickelten Gase, welches aus Stickstoff besteht. In diesem Falle ist daher in angestrebter Weise nur der Ammoniakrest des Benzenylamidoximmethyläthers mit der salpetrigen Säure in Reaction getreten¹⁾.

¹⁾ Das Verhalten des Benzenylamidoximmethyläthers gegen salpetrige Säure fordert dazu auf, die Einwirkung der salpetrigen Säure auf die Aether des Hydroxylamins zu studiren. Dahin zielende Versuche sollen demnächst im hiesigen Laboratorium angestellt werden.

Es scheidet sich gleichzeitig ein Oel ab, welches einen angenehmen Blumengeruch besitzt, bislang selbst in einer Kältemischung nicht zum Erstarren gebracht werden konnte und um 225° unzersetzt siedet.

Der Process verläuft nach der Gleichung:



Das beschriebene Oel sollte mithin nach der Formel $\text{C}_8\text{H}_9\text{NO}_2$ zusammengesetzt sein.

Um festzustellen, ob thatsächlich eine so einfache Verbindung vorliegt, haben wir zunächst die Dampfdichte derselben nach dem Luftverdrängungsverfahren im Dampfe von Amylbenzoat bestimmt und dabei die folgenden auf Wasserstoff bezogenen Werthe erhalten.

Ber. für $\text{C}_8\text{H}_9\text{NO}_2$	Gefunden	
	I.	II.
Dichte	75.5	76.19 73.70

Die Bestimmung des Stickstoffgehaltes der Substanz hat das nachstehende Ergebniss geliefert:

Ber. f. $\text{C}_8\text{H}_9\text{NO}_2$	Gefunden
N 9.27	9.02 pCt.

Es unterliegt danach kaum einem Zweifel, dass bei der im Vorstehenden beschriebenen Reaction in der That die durch die Theorie angezeigte Verbindung gebildet wird. Aus ihrer Bildungsweise erhellt,

dass sie als der Methyläther einer nach der Formel $\text{C}_6\text{H}_5 \cdots \text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{N(OH)} \\ \searrow \text{OH} \end{array}$

zusammengesetzten Verbindung angesprochen werden muss. Wir nennen die soeben erwähnte, von uns zur Zeit noch nicht dargestellte Mutter-substanz des beschriebenen Aethers Benzhydroximsäure, um sie von dem isomeren, von W. Lossen eingehend untersuchten Abkömmling des Hydroxylamins, der Benzhydroxamsäure, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdots \text{CONH(OH)}$, welche dem Benzamid analog zusammengesetzt ist, zu unterscheiden. W. Lossen¹⁾ hat allerdings bereits vor länger als einem Jahre darauf hingewiesen, dass die Benzhydroxamsäure vielleicht nach der Formel

$\text{C}_6\text{H}_5 \cdots \text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{N(OH)} \\ \searrow \text{OH} \end{array}$ zusammengesetzt, d. h. identisch mit derjenigen Ver-

bindung ist, für welche wir den Namen Benzhydroximsäure vorgeschlagen haben. W. Lossen²⁾ hat neuerdings die Wahrscheinlich-

¹⁾ Diese Berichte XVI, 873.

²⁾ Siehe die in diesem Hefte abgedruckte Mittheilung von W. Lossen.

keit dieser Auffassung experimentell zu stützen versucht. Wir bestreiten die von W. Lossen in's Auge gefasste Möglichkeit nicht, halten es aber andererseits für im hohen Grade wahrscheinlich, dass auch ein dem Benzamid genau analog zusammengesetzter Abkömmling des Hydroxylamins, d. h. eine wahre Benzhydroxamsäure existirt und glauben, dass die bisher vorgebrachten Gründe in keiner Weise genügen, um die bekannte Benzhydroxamsäure als Benzhydroximsäure in unserem Sinne zu charakterisiren. Voraussichtlich befinden sich einige Atomgruppen in der Benzhydroxamsäure und der Benzhydroximsäure in sehr labilem Gleichgewicht, so zwar, dass aus der einen bei der Einwirkung energischer chemischer Agentien unter Umständen Derivate der anderen entstehen. Die Bildung der von W. Lossen bei den Abkömmlingen der Benzhydroxamsäuren beobachteten, vielfach discutirten, eigenartigen Isomeriefälle dürfte so eine sehr einfache Erklärung finden. Wir hoffen, durch das weitere Studium von Amidoximderivaten zur Aufklärung der chemischen Natur der bekannten Hydroxamsäuren in Etwas beitragen zu können. Andererseits dürften sich aus der von A. Pinner¹⁾ begonnenen Untersuchung der Oximidoäther geeignete Anhaltspunkte für die Entscheidung der soeben berührten Fragen ergeben.

Die mitgetheilten Ueberlegungen veranlassen uns auch, die Formel des Benzhydroximsäuremethyläthers zur Zeit noch mit einigem Vorbehalt zu geben, da nach unserer Ansicht die Möglichkeit in keiner Weise ausgeschlossen ist, dass der zunächst gebildete Benzhydroxim-

säuremethyläther, $C_6H_5 \text{---} C \begin{array}{l} \nearrow N \cdot OCH_3 \\ \searrow (OH) \end{array}$, z. B. bei der Destillation,

in Benzhydroxamsäuremethyläther, $C_6H_5 \text{---} CONH(OCH_3)$, übergeht. Der aus der Bildung des obigen Benzhydroximsäuremethyläthers auf die Zusammensetzung des Benzenylamidoxims zu ziehende Rückschluss würde jedoch, selbst wenn die Constitution der von uns dargestellten Verbindung sich schliesslich anders als oben angenommen erweisen sollte, keineswegs an Werth verlieren. Die glatt verlaufende Stickstoffentwicklung bei der zuletzt beschriebenen Reaction weist deutlich darauf hin, dass der Benzenylamidoximmethyläther eine Amidgruppe enthält.

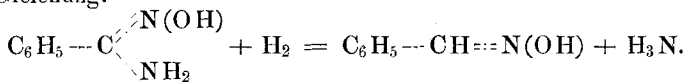
Der Benzhydroximsäuremethyläther ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und Chloroform. Auf 310^0 erhitzt, spaltet sich der Körper in zwei noch nicht näher untersuchte Verbindungen. Er zeigt weder basische, noch irgendwie ausgesprochen saure Eigenschaften. Wir sind mit Versuchen beschäftigt, welche auf den Nachweis der Hydroxylgruppe im Benzhydroximsäuremethyläther abzielen.

¹⁾ Diese Berichte XVII, 184.

Bildung von Benzaldehyd aus Benzenylamidoxim.

Das Benzenylamidoxim ist, wie schon erwähnt, eine bei der Einwirkung von Alkalilauge sehr beständige Verbindung. Man kann alkalische Lösungen derselben stundenlang kochen, ohne dass Ammoniak entwickelt wird. Durchaus abweichend aber verhält sich das Benzenylamidoxim, wenn man es mit Wasser und Natriumamalgam behandelt. Schon bei gewöhnlicher Temperatur macht sich dann deutlich der Geruch nach Ammoniak, sowie nach Benzaldehyd bemerkbar. Erhitzt man die Flüssigkeit einige Zeit, so scheidet sich ein Oel ab, dessen Menge sich vermehrt, wenn die alkalische Lösung mit Salzsäure neutralisirt wird. Schüttelt man danach mit Aether aus und verdunstet denselben, so hinterbleibt ein öliges Liquidum, welches von Salzsäure leicht und fast vollständig aufgenommen wird. Bei dem Erhitzen der klaren, salzsauren Lösung scheidet sich Benzaldehyd in grosser Menge ab und ist durch Destillation im Dampfstrom un schwer rein zu gewinnen. Das ölige, in Salzsäure lösliche Reactionsproduct besteht, wie nicht zu bezweifeln ist, in überwiegender Menge aus dem von J. Petraczek ¹⁾ dargestellten Benzaldoxim. Es enthält aber ausserdem noch Verbindungen, welche durch Einwirkung von Benzaldehyd auf Benzenylamidoxim und, wie es scheint, auch durch Wechselwirkung von Benzaldoxim mit Benzenylamidoxim entstanden sind und deren Abtrennung von dem Benzaldoxim uns zur Zeit noch nicht völlig gelungen ist. Die Darstellbarkeit von reinem Benzaldoxim aus Benzenylamidoxim haben wir daher zunächst noch mit einigem Vorbehalt zu geben.

Das Benzaldoxim bildet sich aus dem Benzenylamidoxim nach der Gleichung:



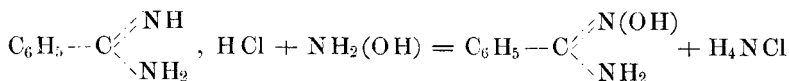
Auch diese Reaction bestätigt, dass dem Benzenylamidoxim die von uns angenommene Constitution zukommt und lässt zumal ersehen, dass dasselbe den Hydroxylaminrest ::: N(OH) enthält.

Auf die soeben mitgetheilten Beobachtungen ist allem Anschein nach ein allgemeines Verfahren zur Umwandlung von Nitrilen in Aldehyde zu begründen, das wir weiter auszuarbeiten beabsichtigen. In Sonderheit wird es nicht ohne Interesse sein, zu untersuchen, ob man mittelst dieser Reaction von den Nitrilen der Chinolin- und Pyridincarbonsäuren aus zu den wahrscheinlich sehr reactionsfähigen und für die Synthese kohlenstoffreicherer Verbindungen geeigneten Aldehyden der Chinolin- und Pyridinreihe gelangen kann, von denen unseres Wissens noch kein Repräsentant dargestellt worden ist.

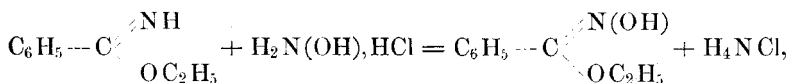
¹⁾ Diese Berichte XV, 2785 und XVI, 823.

Wir glauben an dieser Stelle darauf hinweisen zu sollen, dass auch die umgekehrte Umwandlung von Aldehyden in Nitrile unschwer zu bewerkstelligen ist. B. Lach¹⁾ hat nämlich vor wenigen Wochen dargethan, dass die Acetylalkömmlinge der Aldoxime beim Erhitzen in Essigsäure und Säurenitrile gespalten werden.

Das von uns untersuchte Benzenylamidoxim ist identisch mit der von A. Pinner²⁾ durch Wechselwirkung von Hydroxylamin und salzsaurem Benzenylamidin dargestellten, nach der Gleichung:



entstandenen Verbindung, sowie mit einer von W. Lossen³⁾ bei der Einwirkung von salzsaurem Hydroxylamin auf den Benzimidooäther als Nebenproduct erhaltenen, nach der Formel $\text{C}_7\text{H}_8\text{N}_2\text{O}$ zusammengesetzten Substanz. Hr. A. Pinner hat uns gütigst privatim mitgetheilt, dass er die Bildung von Benzenylamidoxim bei der Einwirkung von Benzimidooäther auf salzsaures Hydroxylamin ebenfalls beobachtet habe. A. Pinner hat dargethan, dass der Benzimidooäther durch salzsaures Hydroxylamin nach der Gleichung



in Benzoximidooäther und Salmiak umgesetzt wird. Es ist daher von vornherein im höchsten Grade unwahrscheinlich, dass bei der Einwirkung von Hydroxylamin auf salzsaures Benzenylamidin die Amid- und nicht die Imidgruppe durch einen Hydroxylaminrest ersetzt werde. Diese Annahme würde auch im Widerspruch mit der von A. Pinner bei der Untersuchung der Amidine gemachten allgemeinen Erfahrung stehen, dass bei der Einwirkung chemischer Agentien auf diese Verbindungen darin die Imidgruppe viel leichter als die Amidgruppe verändert resp. ersetzt wird.

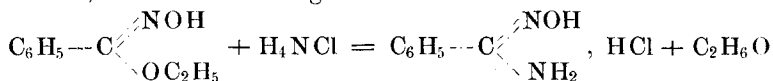
Die von A. Pinner nachgewiesene Bildungsweise des Benzenylamidoxims steht daher keineswegs in Widerspruch mit der von uns ermittelten Constitution dieser Verbindung; im Gegentheil werden die von uns gezogenen, auf die Zusammensetzung des Benzenylamidoxims bezüglichen Schlüsse weiter dadurch gestützt. Die von W. Lossen beobachtete Bildung des Benzenylamidoxims ist voraussichtlich auf eine

1) Diese Berichte XVII, 1571.

2) Diese Berichte XVII, 184.

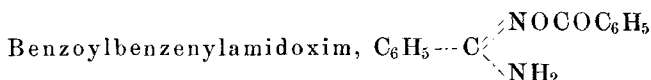
3) Siehe die im gleichen Hefte abgedruckte Mittheilung.

der Umwandlung des Benzimidoäthers in Benzenylamidin analog verlaufende, nach der Gleichung:



erfolgende Umsetzung des Benzoximidoäthers mit Salmiak zurückzuführen.

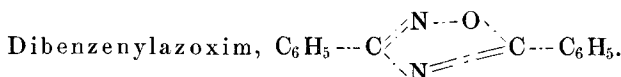
Durch die mitgetheilten Thatsachen dürfte zur Genüge dargethan sein, dass das Additionsproduct von Hydroxylamin an Benzonitril zu der Klasse der Amidoxime gehört, und dass demgemäss die durch Wechselwirkung von Hydroxylamin mit Nitrilen entstehenden Verbindungen allgemein als Amidoxime anzusprechen sind.



Bei dem Eintragen von Benzenylamidoxim in die äquivalente Menge von Benzoylchlorid tritt bereits bei gewöhnlicher Temperatur eine Reaction ein, welche sich durch starkes Erwärmen der Mischung und Entwicklung von Salzsäuredämpfen aus derselben kundgiebt. Das Ganze erstarrt nach einiger Zeit zu einer weissen, krystallinischen Masse, welche mit Ammoniak gewaschen wird, um Spuren gebildeter Benzoësäure zu entfernen. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man das Reactionsproduct in feinen, weissen Nadeln, welche bei 140° schmelzen, unlöslich in Wasser und leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol sind. Die damit angestellte Elementaranalyse zeigt, dass die fragliche Substanz ein Monobenzoylabkömmling des Benzenylamidoxims ist.

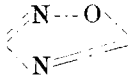
	Theorie		Versuch	
	I.	II.	I.	II.
C ₁₄	168	70.00	70.15	—
H ₁₂	12	5.00	5.19	—
N ₂	28	11.67	—	11.76
O ₂	32	13.33	—	—
	240	100.00.		

Die Substanz löst sich leicht in Salzsäure, aber nicht in kalter Alkalilauge, sie hat mithin nur basische und nicht mehr saure Eigenschaften. Dieses Verhalten zeigt, dass bei der beschriebenen Einwirkung des Benzoylchlorids auf Benzenylamidoxim der Wasserstoff des in dieser Verbindung enthaltenen Hydroxylaminrestes N(OH) durch Benzoyl ersetzt wird.



Das Benzoylbenzenylamidoxim erleidet bei dem Erhitzen über seinen Schmelzpunkt eine eigenartige Zersetzung. Es spaltet dabei

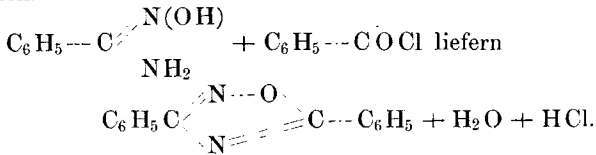
dass Verbindungen von analoger Zusammensetzung und ähnlichen Eigenschaften unter den verschiedensten Bedingungen aus den Amidoximen entstehen. Wir schlagen daher vor, die Körper, welche die Gruppe:



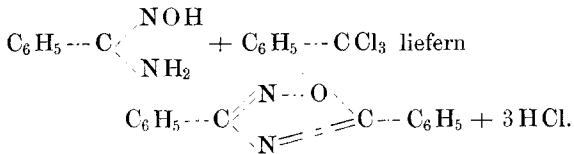
in obiger Verkettung enthalten, Azoxime zu nennen und die soeben beschriebene Substanz als Dibenzylazoxim zu bezeichnen.

Die Bildung des Dibenzylazoxims ist von uns noch unter den folgenden Bedingungen beobachtet worden:

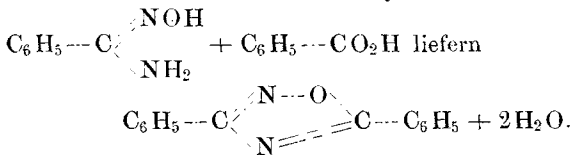
1. Bei dem directen Erhitzen von Benzoylchlorid mit Benzenylamidoxim:



2. Bei dem Erhitzen von Benzenylamidoxim mit Benzotrichlorid:



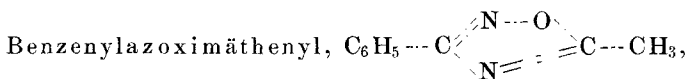
3. Bei dem Erhitzen von Benzenylamidoxim mit Benzoësäure:



4. Bei allen Reactionen, bei denen Benzenylamidoxim bei etwas erhöhter Temperatur theilweise zu Benzoësäure zersetzt wird.

Dies ist z. B. bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Benzenylamidoxim der Fall, wenn dieselbe unter Erwärmen und in saurer Lösung stattfindet. Die früher erwähnte, dem Hauptproduct dieser Reaction, dem Benzamid, sich dann in grösserer Menge beimischende Substanz ist Dibenzylazoxim.

Azoxime mit verschiedenen Kohlenwasserstoffresten werden erhalten, wenn man auf Benzenylamidoxim an Stelle von Benzoësäure andere organische Säuren oder besser deren Anhydride einwirken lässt.



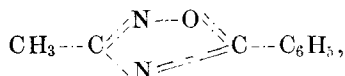
bildet sich, wenn man Benzenylamidoxim kurze Zeit mit Essigsäureanhydrid zum Sieden erhitzt, darauf mit Wasser verdünnt, die Flüssig-

keit, um die überschüssige Essigsäure zu binden, mit Natriumcarbonat versetzt und mit Aether ausschüttelt. Der Aether hinterlässt beim Verdunsten eine in flachen Prismen krystallisirende Substanz, welche schon bei gewöhnlicher Temperatur in schönen, weissen Nadeln an die Innenflächen eines darüber gestellten Trichters sublimirt. Sie ist leicht flüchtig mit Wasserdämpfen, besitzt einen eigenartigen Geruch, schmilzt bei 41°, löst sich schwer in Wasser, wird aber von Alkohol, Aether und Benzol leicht aufgenommen.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch
C ₉	108	67.50	67.69
H ₈	8	5.00	5.29
N ₂	28	17.50	—
O	16	10.00	—
	160	100.00	

Eine mit dem Benzenylazoximäthenyl isomere, bei 57° schmelzende Substanz, das Aethenylazoximbenzenyl,



hat Herr E. Nordmann aus dem sich von dem Acetonitril ableitenden Aethenylamidoxim dargestellt.

Um die Ursache der Verschiedenheit derartiger Isomeren bereits mit den Namen derselben zum Ausdruck zu bringen, schlagen wir vor, bei Azoximen, welche zwei verschiedene Kohlenwasserstoffreste enthalten, denjenigen Kohlenwasserstoffrest, welcher mit dem Sauerstoffatom der Azoximgruppe verbunden ist, an das Ende des Namens zu stellen, wie wir dies bei den soeben erwähnten beiden isomeren Verbindungen bereits gethan haben.

Bei der Einwirkung von Chloroform auf eine Auflösung des Benzenylamidoxims in alkoholischer Kalilauge entsteht, wie es scheint, schliesslich ein Azoxim, welches die Methenylgruppe enthält. Dieses Azoxim würde als Benzenylazoximmethenyl von dem Methenylazoximbenzenyl zu unterscheiden sein, welches letztere sich voraussichtlich durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf das sich von der Blausäure ableitende Methenylamidoxim, $\text{CH}_2 \begin{array}{l} \diagup \text{N}(\text{OH}) \\ \diagdown \text{NH}_2 \end{array}$, darstellen lässt.

Bei dieser Gelegenheit wollen wir nicht unterlassen, besonders hervorzuheben, dass das Methenylamidoxim, dessen Untersuchung der eine von uns in der mehrfach angezogenen Mittheilung angekündigt hatte, schon vor einer Reihe von Jahren dargestellt worden ist, was früher über-

sehen worden war. Das Methenylamidoxim ist identisch mit dem von W. Lossen und P. Schifferdecker¹⁾ bereits im Jahre 1873 beschriebenen, durch Einwirkung von Blausäure auf Hydroxylamin erhaltenen Isuretine. Nur kommt dem Isuretine nach unserer Untersuchung nicht die von W. Lossen und P. Schifferdecker vorläufig angenommene

Formel: $\text{CH} \begin{array}{l} \nearrow \text{NH(OH)} \\ \searrow \text{NH} \end{array}$, sondern die Formel: $\text{CH} \begin{array}{l} \nearrow \text{N(OH)} \\ \searrow \text{NH}_2 \end{array}$ zu. Das

Isuretine ist nach der Vorschrift der genannten Forscher im hiesigen Laboratorium bereitet worden. Es werden daselbst zur Zeit Versuche angestellt, um seine Zugehörigkeit zu den Amidoximen durch Umwandlung desselben in gemischte Azoxime weiter nachzuweisen.

Das Benzenylamidoxim ist durch eine ausserordentliche Reactionsfähigkeit ausgezeichnet. Dasselbe scheint auch mit Aldehyden und Ketonen zu reagiren. Wir werden daher die Einwirkung des Benzenylamidoxims auf diese Körperklassen ebenfalls in den Kreis unserer Untersuchung ziehen. Hr. E. Nordmann wird demnächst über das Aethenylamidoxim, Hr. Peter Knudsen über das Phenyläthenylamidoxim berichten.

406. O. Doebner und W. v. Miller: Ueber Chinaldinbasen²⁾.

(Vorgetragen in der Sitzung vom 24. März von Hrn. Doebner.)

Nebenprodukte des Chinaldins.

In unserer Mittheilung über die Darstellung des Chinaldins aus Anilin, Aldehyd und Salzsäure³⁾ haben wir darauf hingewiesen, dass der bei dieser Reaction gebildete Wasserstoff zu Reduktionswirkungen verbraucht werde, die in den Nebenprodukten zu Tage treten. Diese Nebenprodukte sind vorzugsweise Monoäthylanilin (Sdp. 205⁰) und Tetrahydrochinaldin (Sdp. 246—248⁰). Das Monoäthylanilin, welches durch die Analyse identificirt wurde (gefunden 79.22 pCt. Kohlenstoff, 9.04 pCt. Wasserstoff, 12.01 pCt. Stickstoff; berechnet 79.33 pCt. Kohlenstoff, 9.09 pCt. Wasserstoff, 11.57 pCt. Stickstoff), ist das Resultat der Reduktion des Aldehyds zu Aethylalkohol, welcher unter Mitwirkung der

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. CLXVI, 295.

²⁾ Frühere Mittheilungen: Diese Berichte XIV, 2812; XV, 3075; XVI, 1664, 2464, 2471; XVII, 938.

³⁾ Diese Berichte XVI, 2465.