

in Lösung ging, während der grössere Theil des Amidoxims ungelöst zurückblieb. Durch Verdunsten des Aethers aus der ätherischen Lösung und nochmaliges Behandeln des Rückstandes mit kleinen Mengen Aethers können weitere Mengen des Amidoxims isolirt werden. Um dasselbe krystallisirt zu erhalten, wird es in Alkohol gelöst und die kalte Lösung mit Wasser ersetzt. Nach einiger Zeit schießt das Phenylvinyl-oxäthénylamidoxim in kleinen, weissen, schweren Blättchen resp. in dicken, harten Nadeln an, welche sich bei 136° zu zersetzen anfangen und bei 141° C. zu einer schwarzen, öligen Masse zerfliessen. Beim Eindampfen der wässerigen resp. der salzsauren Lösung des Amidoxims tritt Zersetzung ein. Im Uebrigen zeigt die neue Verbindung die bekannten Amidoximreactionen.

Elementaranalysen:

	Berechnet		Gefunden	
			I.	II.
C ₁₀	120	62.50	62.12	— pCt.
H ₁₂	12	6.25	6.45	— „
N ₂	28	14.58	—	14.75 „
O ₂	32	16.67	—	— „
	192	100.00		

314. Otto Jacoby: Ueber Abkömmlinge des Acetophenons, Zimmtsäuremethyleketons und Benzils.

[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. No. DCXXXVI; vorgetragen in der Sitzung vom 8. März von Hrn. Tiemann.]

Bei der Einwirkung von Hydroxylamin auf Benzaldehydcyanhydrin (Mandelsäurenitril), $C_6H_5CH.OH.CN$, bildet sich Phenyl-oxäthénylamidoxim¹⁾, $C_6H_5.CH.OH.C(:NOH)(.NH_2)$. Herr Prof. Tiemann hat mich veranlasst, zu prüfen, ob die Cyanhydrine der Ketone und Diketone sich ebenso verhalten. Ich habe als Ausgangsmaterialien für diese Untersuchung Acetophenon, Zimmtsäuremethyleketon (Benzylidenaceton) und Benzil gewählt. Es ist mir nicht gelungen von diesen Körpern aus zu Amidoximen zu gelangen; ich habe

¹⁾ F. Tiemann, Diese Berichte XVII, 126, und Fr. Gross, ibid. XVIII, 1074.

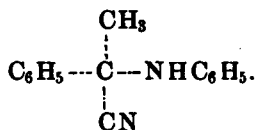
aber bei dieser Gelegenheit einige Beobachtungen gemacht, welche ich nicht unterlassen will, zu registriren.

Das Acetophenoncyanhydrin ist im reinen Zustande noch nicht erhalten worden; es entsteht jedoch in mehr oder weniger grosser Menge,¹⁾ wenn man Acetophenon mit überschüssiger nascenter Blausäure behandelt. Ich liess auf die ätherische Lösung von Acetophenon doppelt so viel Blausäure, aus Cyankalium und rauchender Salzsäure entwickelt, wirken, als einem Molekül entspricht, trennte die Aetherschicht ab und verwandte das bei dem Verdunsten des Aethers zurückbleibende Gemisch von Acetophenon und Acetophenoncyanhydrin.

Dasselbe wurde in alkoholischer Lösung mit überschüssigem, salzsaurem Hydroxylamin und der entsprechenden Menge krystallisirter Soda bei verschiedenen Temperaturen digerirt. In keinem Falle entstand jedoch ein Amidoxim, sondern stets nur das von A. Janny²⁾ dargestellte Phenylmethylketoxim, $C_6H_5C(:NOH).CH_3$.

Um nun die Beständigkeit und Reactionsfähigkeit des Acetophenoncyanhydrins näher zu prüfen, liess ich darauf Anilin wirken, welches, wie Tiemann³⁾ wiederholt dargethan, mit grosser Leichtigkeit mit den Cyanhydrinen von Aldehyden und Ketonen Anilidonitrile unter Wasseraustritt bildet.

α -Phenyl- α -anilidopropionitril,



Digerirt man die ätherische Lösung des Gemisches aus Acetophenon und Acetophenoncyanhydrin in einer verschlossenen Selterwasserflasche mehrere Stunden bei 40—50° mit so viel Anilin, als etwa der Umwandlung von zwei Dritteln des zum Versuch angewandten Acetophenons in Acetophenoncyanhydrin entspricht, so krystallisiren beim Erkalten der Flüssigkeit prachtvolle, grosse Prismen, die beim Absaugen der Mutterlauge sich röthen, aber nach einmaligem Umkrystallisiren aus heissem Alkohol rein weiss bleiben, den Schmelzpunkt 152° zeigen, in Wasser gar nicht, in kaltem und heissem Alkohol, Benzol und Ligroïn schwer und in Aether leicht löslich sind.

¹⁾ Spiegel, Diese Berichte XIV, 235; Tiemann und Köhler, *ibid.* XIV, 1980.

²⁾ Diese Berichte XV, 2781.

³⁾ Diese Berichte XV, 2028, 2034, 2039.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch	
			I.	II.
C ₁₅	180	81.08	80.97	—
H ₁₄	14	6.31	6.48	—
N ₂	28	12.61	—	12.65
	222	100.00		

Aus der stark nach Blausäure riechenden Mutterlange kann durch Verdunsten des Aethers eine weitere Menge des α -Phenyl- α -anilidopropionitrils gewonnen werden. Die Anilidonitrilbildung geht schon bei gewöhnlicher Temperatur vor sich, jedoch bedeutend langsamer, als bei 40—50°.

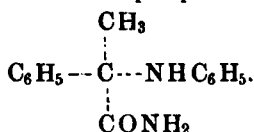
Das α -Phenyl- α -anilidopropionitril liefert, wenn man es in alkoholischer Lösung mit Hydroxylamin digerirt, auffallenderweise nicht das entsprechende Amidoxim, sondern spaltet unter diesen Bedingungen Blausäure und Anilin ab und geht in das bereits erwähnte, von Janny zuerst dargestellte Phenylmethylketoxim C₆H₅ · C(:NOH) · CH₃ über, welches in weissen, seideglänzenden, bei 58—59° schmelzenden Nadeln erhalten wurde.

Auch durch die Elementaranalyse habe ich die Identität des von mir auf letzterem Wege erhaltenen Körpers mit dem Phenylmethylacetoxim festgestellt.

	Berechnet	Gefunden
für C ₆ H ₅ · C(:NOH) · CH ₃		
C	71.11	70.74 pCt.
H	6.67	6.95 „
N	10.46	10.46 „

Der soeben erwähnte leichte Zerfall des α -Phenyl- α -anilidopropionitrils hat mich veranlasst zu prüfen, ob sich andere Umwandlungen desselben besser bewerkstelligen lassen.

α -Phenyl- α -anilidopropionsäureamid,



Die Cyangruppe des α -Phenyl- α -anilidopropionitrils lässt sich, wenn auch nur schwierig, in die Gruppe CO · NH₂ überführen. Man schüttelt zu dem Ende das fein gepulverte Anilidonitril in einer Stöpselflasche mit concentrirter, reiner Schwefelsäure, bis es sich voll-

ständig gelöst hat, stellt dann die geöffnete Flasche mehrere Stunden in ein Wasserbad, giesst, nachdem man sich von der vollendeten Verseifung dadurch überzeugt, dass eine Probe der Lösung, in Wasser gegossen, einen Niederschlag nicht mehr hervorbringt, die ganze Lösung in gekühltes Wasser, neutralisirt mit Ammoniak und sammelt die gefällte gelbbraune, klebrige und knetbare Masse auf einem Filter. Aus der alkoholischen Lösung derselben scheidet sich das gebildete Amid nach längerer Zeit in Gestalt weisser Krystalldrusen ab.

Der Körper schmilzt bei 119° , ist in Wasser unlöslich, jedoch löslich in Alkohol, Aether, Benzol und schwierig ganz rein zu erhalten.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch	
			I.	II.
C ₁₅	180	75.00	74.57	—
H ₁₆	16	6.66	7.03	—
N ₂	28	11.67	—	11.54
O	16	6.67	—	—
	240	100.00		

Es ist mir noch nicht gelungen das soeben beschriebene Amid in glatter Weise in die entsprechende Säure überzuführen; ich habe daher versucht zu der betreffenden Säure zu gelangen, indem ich ausgehend von dem α -Phenyl- α -anilidopropionitril die Cyangruppe desselben zunächst in die Gruppe $\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ überführte.

Bildung von *s*-Triphenylbenzol $\text{C}_6\text{H}_3(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ aus α -Phenyl- α -anilidopropionitril.

Als ich zu dem soeben bezeichneten Zweck eine Auflösung von α -Phenyl- α -anilidopropionitril in absolutem Alkohol mit Salzsäuregas sättigte, konnte ich eine reichliche Abscheidung von Salmiak constatiren. Die davon abfiltrirte Lösung enthält unverändertes Ausgangsmaterial, salzsaures Anilin, etwas Salmiak und eine stickstofffreie Substanz, welche unlöslich in Wasser und schwer löslich in kaltem Alkohol ist und daher von den vorher aufgezählten Verbindungen unschwer getrennt werden kann.

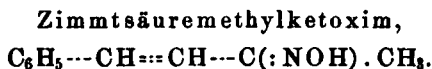
Der stickstofffreie Körper krystallisirt aus siedendem Alkohol beim Erkalten in weissen, bei 170° schmelzenden Nadeln und hat sich als identisch mit dem von Berthold und Engler¹⁾ aus dem Acetophenon dargestellten *s*-Triphenylbenzol, $\text{C}_{24}\text{H}_{18}$, erwiesen.

¹⁾ Diese Berichte VII, 1128.

Elementaranalyse:

	Ber. für $C_{24}H_{18}$	Gefunden	
		I.	II.
C	94.12	93.66	93.98 pCt.
H	5.88	6.04	6.09 „

Das α -Phenyl- α -anilidopropionitril wird daher in alkoholischer Lösung durch Salzsäuregas ähnlich leicht wie durch Hydroxylamin zersetzt. Im ersteren Falle entsteht unzweifelhaft zunächst Phenylacetylen, das sich alsbald zu symmetrischem Triphenylbenzol condensirt.



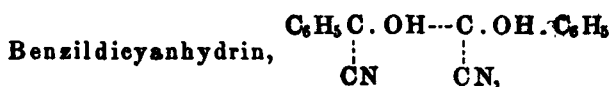
Es ist mir nicht gelungen, eine einigermaassen beständige Verbindung des Zimmtsäuremethylketons mit Blausäure zu erhalten. Alle Versuche durch Digestion einer mit Blausäure gesättigten alkoholischen Lösung des Zimmtsäuremethylketons mit Hydroxylamin ein Amidoxim zu gewinnen, sind daher fehlgeschlagen. Als einzig fassbares Reactionsproduct trat dabei stets Zimmtsäuremethylketoxim auf, welches meines Wissens noch nicht dargestellt worden ist und das ich daher im Folgenden kurz beschreibe.

Das Zimmtsäuremethylketoxim krystallisirt in weissen, glänzenden Nadeln, welche bei 110° schmelzen. Die Verbindung lässt sich aus heissem Wasser umkrystallisiren, ist in kaltem Wasser schwer und in Alkohol, sowie Aether leicht löslich.

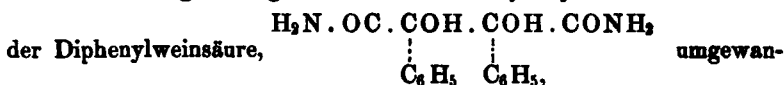
Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch	
			I.	II.
C_{10}	120	74.53	74.65	—
H_{11}	11	6.83	7.09	—
N	14	8.70	—	8.85
O	16	9.94	—	—
	161	100.00		

Die sich darbietende Gelegenheit benutze ich, um darauf aufmerksam zu machen, dass Aldoxime und Ketoxime einerseits, sowie Amidoxime andererseits sich leicht durch ihr Verhalten gegen Fehling'sche Lösung von einander unterscheiden lassen. Die Aldoxime und Ketoxime reduciren Fehling'sche Lösung bei gelindem Erwärmen, während die Amidoxime damit einen schmutzig grünen Niederschlag geben.



ist bereits von Zinin¹⁾ durch Einwirkung von wasserfreier Blausäure auf eine alkoholische Benzillösung erhalten worden. B. S. Burton²⁾ hat das auf obigem Wege erhaltene Benzildicyanhydrin in das Diamid



delt. Fr. Jourdan³⁾ giebt an, dass Blausäure bei gewöhnlicher Temperatur Benzil nicht verändert. Ich habe dagegen gefunden, dass man Benzil durch nascirende Blausäure leicht in das Benzildicyanhydrin umwandeln kann. Da dieses Verfahren vor der Zinin'schen Methode einige Vortheile voraus hat, will ich es kurz beschreiben.

Man übergiesst in einem gut gekühlten Kolben gepulvertes Cyankalium, welches man im Ueberschuss anwendet, mit der ätherischen Benzillösung und lässt durch ein in die Cyankaliumschicht reichendes Trichterrohr nach und nach die zur Zersetzung des Cyankaliums erforderliche Menge concentrirter Salzsäure tropfen. Nach erfolgter Einwirkung fügt man Wasser hinzu, schüttelt um und hebt die roth gefärbte Aetherschicht ab. Der bei dem Verdunsten des Aethers erhaltene krystallinisch-ölige Rückstand wird mehrmals mit Benzol gekocht, welches unverändertes Benzil, sowie kleine Mengen gebildeten Benzaldehyds löst und das Benzildicyanhydrin ungelöst zurücklässt. Durch Umkrystallisiren aus Aether erhält man die Verbindung in schönen, weissen, rhombischen Tafeln, welche bei 132° schmelzen und dabei in Benzil und Blausäure zerfallen.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch		
			I.	II.	III.
C ₁₆	192	72.73	72.54	—	—
H ₁₂	12	4.54	5.06	—	—
N ₂	28	10.61	—	10.36	10.66
O ₂	32	12.12	—	—	—
	264	100.00			

Das Benzildicyanhydrin ist in Wasser und Benzol unlöslich, leicht löslich dagegen in Aether und Ligroin. Es wird beim Lösen in gewöhnlichem oder absolutem Alkohol schon bei gewöhnlicher Tem-

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. XXXIV, 189.

²⁾ Diese Berichte XVI, 2232.

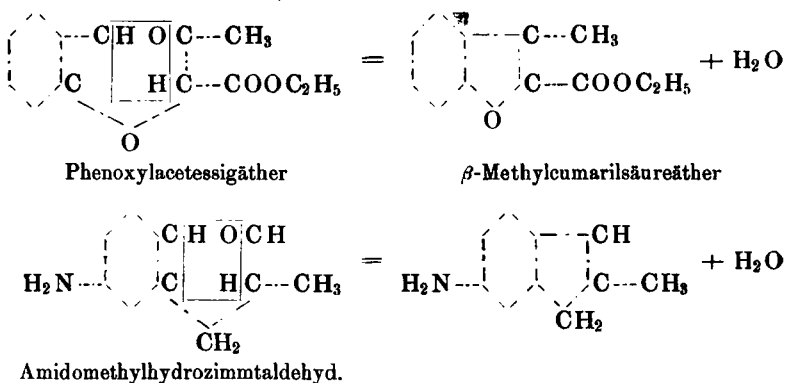
³⁾ Diese Berichte XVI, 658.

peratur in Blausäure und Benzil gespalten. Der nämliche Zerfall tritt ein, wenn man Anilin und Hydroxylamin auf das Benzildicyanhydrin einwirken lässt. Es ist mir aus diesem Grunde ebensowenig gelungen, die Hydroxylgruppen des Benzildicyanhydrins durch Anilinreste zu ersetzen, als das dem obigen Doppelnitril entsprechende doppelte Amidoxim zu erhalten.

315. W. v. Miller und F. Kinkelin: Nachtrag zur Abhandlung »Ueber Reductionsproducte des *m*-Nitro- α -methylzimmtaldehyds«.

(Eingegangen am 39. Mai; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die leichte Bildung eines Furfuranderivates aus Phenoxyacetessigäther, welche Hr. Hantzsch im letzten Hefte dieser Berichte S. 1290 beschrieben und das Verhalten dieser Derivate gegen Oxydationsmittel lässt noch eine zweite Auffassung der von uns im gleichen Hefte S. 1252 beschriebenen Verbindung als möglich erscheinen. Der Nitromethylzimmtaldehyd könnte zunächst zu Amidohydrozimmtaldehyd reducirt werden und dann könnte der Wasseraustritt ganz analog wie bei der Bildung des β -Methylcumarilsäureäthers erfolgen. Nachfolgende Formelgleichungen mögen diese veranschaulichen:



Auch mit dieser Formel würde die Bildung eines Bromadditionsproductes und noch mehr das Verhalten gegen Oxydationsmittel, wobei völlige Verbrennung der Substanz eintritt, zu erklären sein.