

rothes Harz verwandelt; gleichwohl ist es bislang weder durch Erhitzen mit Wasser noch durch die Einwirkung wasserentziehender Agentien gelungen, daraus eine wohlcharakterisierte, um ein Molekül Wasser ärmere, sich neutral verhaltende Verbindung zu gewinnen, welche dem aus *p*-Homobenzylamidoxim dargestellten schwefelhaltigen Körper genau analog zusammengesetzt ist.

**663. Ferd. Tiemann: Ueber eine neue Bildungsweise des Benzenylhydrazoximamidobenzylidens.**

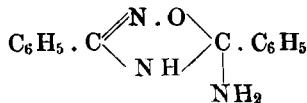
[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. DCCCLXXVII; eingegangen am 1. December.

Vor einiger Zeit habe ich<sup>1)</sup> darauf aufmerksam gemacht, dass das Benzenylamidoxim unter der Einwirkung schwacher Oxydationsmitte z. B. von Diazobenzolchlorid, salpetriger Säure, Ferricyankalium etc. in eine bei 124 — 125° schmelzende Verbindung von der Forme  $C_{14}H_{13}N_3O$  übergeht, indem gemäss der Gleichung:



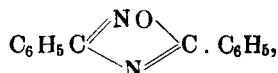
aus 2 Molekülen Benzenylamidoxim die Elemente von 1 Molekül Hydroxylamin abgespalten werden.

J. Stieglitz<sup>2)</sup> hat die Bildungsbedingungen und Eigenschaften der neuen Verbindung eingehend erforscht, für dieselbe die Constitutionsformel:



abgeleitet und sie demgemäß als Benzenylhydrazoximamidobenzyliden bezeichnet.

Das ziemlich zersetzbare Benzenylhydrazoximamidobenzyliden ist zumal dadurch ausgezeichnet, dass es unter der Einwirkung von schwachen Säuren mit grösster Leichtigkeit Ammoniak abspaltet und in das sehr beständige Dibenzenylazoxim,



übergeht.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXII, 3128.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XXII, 3148.

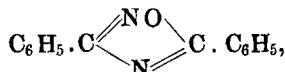
Es ist bemerkenswerth, dass eine Bromverbindung des Benzenylhydrazoximamidobenzylidens entsteht, wenn man Brom zu einer absolut alkoholischen Lösung des Benzenylamidoxims tropfen lässt. Die braune Flüssigkeit wird dabei zunächst unter Bromwasserstoffbildung und Gasentwickelung entfärbt; nach einiger Zeit aber verschwindet die Farbe des freien Broms nicht mehr und gleichzeitig beginnen zunächst weisse, später rothe Krystalle sich auszuscheiden. Dem Anschein nach ist die weisse Verbindung ein Bromhydrat des Benzenylhydrazoximamidobenzylidens und der rothe Körper ein Bromadditionsproduct an das letztere. Die weisse Verbindung lässt sich nämlich in die rothe umwandeln, wenn man zu einer alkoholischen Lösung der ersteren Brom tropft. Das Brom ist so lose gebunden, dass bei der Analyse weder der weissen noch der rothen Krystalle bislang genügend übereinstimmende Zahlen haben erhalten werden können, um für diese Körper zuverlässige Formeln aufzustellen.

Das lose gebundene Brom lässt sich leicht vollständig abtrennen. Besonders geeignet dazu ist wässiges Ammoniak, welches die rothen Krystalle sofort entfärbt und auch aus den weissen Krystallen Bromwasserstoffsäure abspaltet. Löst man die so erhaltene, völlig weisse Masse in Alkohol, so fällt auf Zusatz von Wasser reines bei 125° schmelzendes Benzenylhydrazoximamidobenzyliden in glänzenden Blättchen aus.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch	
C <sub>14</sub>	168	70.20	69.80	—
H <sub>13</sub>	13	5.45	5.84	—
N <sub>3</sub>	42	17.57	—	17.78
O	16	6.69	—	—
	239	100.00		

Kocht man dagegen die weissen oder rothen Krystalle in alkoholischer Lösung einmal auf, so spaltet sich Bromammonium ab und gleichzeitig wird Dibenzenzylazoxim,



gebildet. Dieser Befund erklärt sich leicht durch das oben erläuterte Verhalten des Benzenylhydrazoximamidobenzylidens gegen verdünnte Säuren.

Herr Hans Krümmel, welcher diese Versuche ausgeführt hat, wird später über die Einzelheiten derselben berichten.