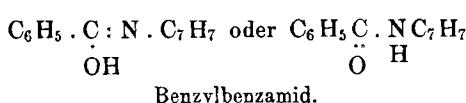


**439. Ernst Beckmann: Zur Umlagerung des Stickstoffbenzylbenzaldoxims.**

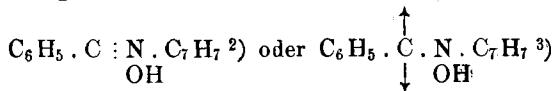
(Eingegangen am 14. August.)

Der von mir aus Benzsynaldoxim gewonnene Stickstoffäther, welchem die Formel  $C_6H_5 \cdot CH - N \cdot C_7H_7 =$  Stickstoffbenzylbenzaldoxim beigelegt worden ist, geht, wie ich früher<sup>1)</sup> bereits gezeigt habe, unter der Einwirkung umlagernder Agentien in Benzylbenzamid über.



Dass in dem Benzyläther selbst nicht bereits eine Verbindung vorliegt, welche der folgenden Formel  $C_6H_5 \cdot \underset{OH}{C} : NC_7H_7$  entspricht,

erhellt daraus, dass beim Spalten mit Salzsäure Benzaldehyd und Benzylhydroxylamin resultiren, während nach dieser Formulirung Benzoësäure und Benzylamin zu erwarten wären. Dagegen könnte eine Verbindung von der Formel



vorliegen, welche bei der Spaltung zu Benzaldehyd und Benzylhydroxylamin führen dürften. Versuche nach der bewährten Methode von Japp und Klingemann<sup>4)</sup>, in den Stickstoffäther ein Methyl oder ein weiteres Benzyl einzuführen, was bei Anwesenheit einer Hydroxylgruppe möglich erschien, lieferten den ursprünglichen Stickstoffäther zurück. Immerhin war es aber auffallend, dass eine Anzahl anderer Substanzen, welche zum Nachweis von Hydroxylgruppen Verwendung finden, auf den Stickstoffäther lebhaft einwirken. Von diesen sind bereits früher<sup>5)</sup> Benzoylchlorid, Acetylchlorid und Phosphoroxychlorid erwähnt; denselben können weiterhin Phosphorpentachlorid, Benzoësäureanhydrid, Essigsäureanhydrid angereiht werden. Gegenüber Benzoësäure, Essigsäure und Salzsäure erweist sich dagegen die Verbindung als sehr widerstandsfähig. Die von mir oft angewandte umlagernde Mischung von Eisessig, Essigsäureanhydrid und gasförmiger Salzsäure führt auch beim Stickstoffäther zu seinem Umlagerungsproduct; dabei ist aber der Gehalt an Anhydrid von wesent-

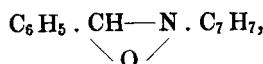
<sup>1)</sup> Diese Berichte **23**, 3331. <sup>2)</sup> a. a. O.

<sup>3)</sup> Nef, Ann. d. Chem. **270**, 325. <sup>4)</sup> Ann. d. Chem. **247**, 201.

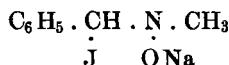
<sup>5)</sup> a. a. O.

licher Bedeutung. Unter diesen Umständen erschien es angezeigt nochmalige Untersuchungen darüber anzustellen, ob nicht primär Derivate des Stickstoffäthers entstehen, in welchen Säureradikale vorhanden sind.

Die Bildung solcher war auch dann möglich, wenn in den wie folgt formulirten Stickstoffäther



worin eine Hydroxylgruppe nicht vorhanden ist, eine Einlagerung der Bestandtheile des Reagens unter Lösung der Bindung zwischen Sauerstoff und Stickstoff stattfindet, wie sie z. B. bei der Behandlung mit Phenylisocyanat als wahrscheinlich angenommen worden ist<sup>1)</sup>). Vor einiger Zeit hat auch H. Goldschmidt<sup>2)</sup> Versuche mitgetheilt, welche auf eine solche Aufspaltung unter Einlagerung der Bestandtheile von Jodnatrium nach folgender Formulirung hindeuten:



#### Versuche mit Benzoylchlorid.

Löst man 1 Molekül Stickstoffbenzaldoxim in der zehnfachen Menge Benzol durch gelindes Erwärmen und giebt nach dem Erkalten  $\frac{1}{2}$  Molekül Benzoylchlorid hinzu, so tritt schon nach geringer Zeit eine krystallinische Fällung auf. Dieselbe besteht aus dem Chlorhydrat des Stickstoffäthers, schmilzt bei  $146^{\circ}$  und liefert bei Behandlung mit kohlensaurem Natron unveränderten Stickstoffäther vom Schmelzpunkt  $80 - 81^{\circ}$ . Dadurch wird die Vermuthung nahe gelegt, dass zunächst Benzoyl unter Abspaltung von Chlorwasserstoff in den Stickstoffäther eingetreten ist; indessen kann das Auftreten des Chlorhydrats leicht auch durch einen Rückhalt von Chlorwasserstoff im Benzoylchlorid oder durch eine Zersetzung desselben in Folge der Einwirkung von Luftfeuchtigkeit veranlasst sein. In der That tritt die Fällung in geringerem Maasse ein, wenn man frisch destillirtes Benzoylchlorid anwendet<sup>3)</sup>). Nach einigen Stunden geht das ausgefallene Chlorhydrat wieder in Lösung und an seine Stelle tritt eine andere Krystallisation, welche das benzoylfreie Umlagerungsproduct des Stickstoffäthers, nämlich Benzylbenzamid,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO} \cdot \text{N} \cdot \text{C}_7\text{H}_7$ , vom



Schmelzpunkt  $105^{\circ}$  darstellt. Durch Eindunsten der über den Krystallen stehenden Lösung kann man sich überzeugen, dass trotz

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 273, 29. <sup>2)</sup> Diese Berichte 24, 2808.

<sup>3)</sup> Ueber die Fällung, welche eintritt, wenn man die reagirende Mischung der Einwirkung der Luftfeuchtigkeit direct aussetzt, wird später berichtet werden.

der Einwirkung von  $\frac{1}{2}$  Molekül Benzoylchlorid auf 1 Molekül Stickstoffäther ein Theil des Chlorids noch unverändert blieb, andererseits die Umlagerung des gesamten Stickstoffäthers vollendet ist. Wird der Rückstand auf Thon gebracht, so hinterbleibt nur Benzylbenzamid. Eine Anzahl von Versuchen hat ergeben, dass sich die relative Menge des Benzoylchlorids noch mehr verringern lässt. Wenn ganz reine und trockene Materialien zur Verwendung kommen, so genügen bereits 2 Tropfen = 0.045 g Benzoylchlorid, um 1 g Stickstoffäther in Benzylbenzamid zu verwandeln. Zur Abkürzung der Reactionsdauer wurde die Benzollösung kurze Zeit zum Sieden erhitzt, was keine Aenderung bedingt. Nach dem Verdunsten des Benzols war auch hier noch der Geruch unveränderten Benzoylchlorids vorübergehend bemerkbar. Der Rückstand schmolz bei  $103^{\circ}$  und ist also fast reines Benzylbenzamid.

Bei Anwendung eines Tropfens = 0.0225 g Benzoylchlorid auf 1 g Stickstoffäther ist die Umlagerung unvollständig, sowohl in Benzollösung, als auch beim Zusammenschmelzen mit Benzyläther selbst bei  $80^{\circ}$ . Der Geruch des Benzoylchlorids verschwindet in diesen Fällen vollständig. Die bei unvollständiger Umsetzung resultirenden Gemenge können leicht zu der Täuschung führen, als liege ein neuer Körper vor. Sind nämlich molekulare Mengen von Stickstoffäther und Benzylbenzamid in Aether gelöst, so scheiden sich beim Eindunsten anfangs in geringer Menge Krystallchen von Benzylbenzamid, dann aber anscheinend einheitliche, prachtvolle, glänzende Nadeln ab, welche beide Körper in molecularer Menge enthalten. Zum Schluss bilden sich dann die zarten Nadelchen des Stickstoffäthers in geringer Menge.

Ein in ätherischer Lösung mit Chlorwasserstoff ausführbare Abtrennung des Stickstoffäthers ergab in den Krystallen einen Gehalt von 46.71 pCt. Stickstoffäther und 53.29 pCt. Benzylbenzamid.

Durch Bestimmung des Moleculargewichts in ätherischer Lösung nach der Siedemethode wurde festgestellt, dass in Lösung die Krystalle in ihre Componenten zerfallen.

Bringt man Stickstoffäther ohne Lösungsmittel mit nicht zu wenig Benzoylchlorid zusammen, so tritt nach einiger Zeit unter grosser Wärmeentwicklung Reaction ein. In diesem Falle wird reines Benzylbenzamid nur dann erhalten, wenn die Temperatur nicht zu hoch ansteigt. Andernfalls entstehen Gemenge von diesem und einer Benzoylverbindung. Wird die Mischung in wenig Aether gelöst und mit dem mehrfachen Volumen Petroläther versetzt, so scheidet sich Benzylbenzamid sofort aus, während aus der abgegossenen Lösung nach einiger Zeit das benzoylirte Product ausfällt.

Ein angewandter grösserer Ueberschuss von Benzoylchlorid führt in gemässigter Temperatur ebenfalls nicht zu einer benzoylirten Ver-

bindung. Reines benzoylirtes Product bildet sich, wenn das Benzoylchlorid bei Siedehitze auf den Stickstoffäther einwirkt, während reichlich Chlorwasserstoff entweicht. Wird das Reactionsgemisch in Aether gelöst und mit Petroläther versetzt, so scheiden sich Krystallchen ab, welche nach dem Umkrystallisiren aus Aether bei  $107 - 108^{\circ}$  schmelzen, also im Schmelzpunkt nahe mit Benzylbenzamid übereinstimmen; jedoch schmilzt ein Gemenge beider bereits bei  $87^{\circ}$ , sodass eine Idendität ausgeschlossen ist<sup>1)</sup>. Dieselbe Substanz bildet sich bei Behandlung des Benzylbenzamids beim Kochen mit Benzoylchlorid.

#### Einwirkung von Benzoësäureanhydrid.

Zu der gleichen Benzoylverbindung gelangt man unter gewissen Bedingungen auch mit Hülfe von Benzoësäureanhydrid.

Wird 1 g Benzyläther mit 2 g Benzoësäureanhydrid im Reagensglas mit eingesenktm Thermometer vermittelst eines Oelbades langsam erhitzt, so sieht man die Temperatur bis etwa  $110^{\circ}$  innen und aussen gleichmässig ansteigen. Hält man die Temperatur des Oelbades auf  $110^{\circ}$ , so steigt im Innern die Temperatur auf etwa  $120^{\circ}$ ; wiederholt man den Versuch mit der Abänderung, dass das Substanzgemisch in ein Oelbad von  $135^{\circ}$  bzw.  $140^{\circ}$  gebracht wird, so steigt die Temperatur der reagirenden Masse auf  $170^{\circ}$  bzw.  $180^{\circ}$ . In allen Fällen liefert Aufnehmen des Products in wenig Aether und Fällen durch Petroläther reines Benzoylproduct vom Schmp.  $107 - 108^{\circ}$ , welches, wie nachfolgende Analyse zeigt, Benzoylbenzylbenzamid ist.



Analyse: Ber. für  $\text{C}_{21}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{N}$ .

Procente: N 4.44.

Gef.      »      » 4.81.

#### Molekulargewichtsbestimmung.

Gewicht des Lösungsm. der Subst.		Erniedrigung	Molec.-Gew. beob.	Molec.-Gew. berech.
17.77 g	0.1663	0.150	311	
17.82 »	0.3165	0.284	312	315.
17.82 »	0.4102	0.363	316	

Vom Benzylbenzamid unterscheidet sich diese Benzoylverbindung in auffallender Weise bei stärkerem Erhitzen. Während Benzylbenzamid bei directem Erhitzen im Schmelzröhren farblos bleibt, bildet sich aus der Benzoylverbindung eine intensiv blau gefärbte Flüssigkeit, welche mit pfirsichblüthrohem Dampfe sich verflüchtigt und an den kälteren Theilen des Röhrchens sich wieder zu einer blauen Flüssigkeit condensirt. In Alkohol löst sich der blaue Körper mit blauer

1) Vergl. Fabinyi, Zeitschr. phys. Chem. 3, 38; Goldschmidt, diese Ber. 23, 2173.

Farbe, welche beim Zusatz von Säuren in Grün umschlägt (wie Methylviolet)<sup>1)</sup> und bei der Behandlung mit Reductionsmitteln verschwindet.

Dass die beschriebene Benzoylverbindung wirklich ein Derivat des Benzylbenzamids darstellt, ergiebt sich ausser der Synthese aus Benzoylchlorid und Benzylbenzamid bei der Behandlung mit Natriumalkoholat in alkoholischer Lösung. Schon beim blossen Uebergiessen damit in der Kälte bildet sich Aethylbenzoat, welches sofort durch den Geruch charakterisiert werden kann, und Benzylbenzamid. Gegenüber wässriger Kalilauge erweist sich das Benzylbenzamid ziemlich beständig; die ätherische Lösung wird beim Schütteln mit Alkalilauge nicht verändert.

Die mögliche Annahme, dass bei den Versuchen mit Benzoylchlorid diese Verbindung eine nachträgliche Zersetzung durch Chlorwasserstoff erfuhr, war schon durch deren Bildung aus Benzylbenzamid durch Sieden mit Benzoylchlorid hinfällig.

In Benzol gelöst, wird die Benzoylverbindung durch Chlorwasserstoff nicht gefällt und bleibt nach der Entfernung desselben durch Sodalösung beim Eindunsten unverändert zurück.

Beim Versuch, in Benzylbenzamid durch Benzoësäureanhydrid beim Erhitzen auf 150—180° Benzoyl einzuführen, wird das ursprüngliche Benzylbenzamid wiedergewonnen. Erhitzt man ohne besondere Vorsicht Stickstoffbenzyläther mit Benzoësäureanhydrid auf freiem Feuer, so entsteht leicht ein Gemisch von benzoylirter und nicht benzoylirter Verbindung<sup>2)</sup> oder auch letztere allein.

Kochen mit Essigsäure oder Essigsäureanhydrid verändert die Benzoylverbindung nicht.

Vorstehendes Verhalten erklärt sich daraus, dass bei höherer Temperatur aus der Benzoylverbindung durch Benzoësäure im Gegensatz zu der Wirkung von Benzoylchlorid Benzoyl abgespalten wird. Dasselbe geschieht sogar bei Anwesenheit von Benzoësäureanhydrid. Erhitzt man mit diesem die Benzoylverbindung bis zum Sieden, so färbt sich die Masse bräunlich bis grünlich. Nachfolgende Behandlung mit Aether und Petroläther liefert Benzylbenzamid, welches in diesem Falle etwas gefärbt ist. Vielleicht kommt es hier in Folge geringer Zersetzung zur Bildung von Benzoësäure, welche nun weiter wie oben wirkt. Von besonderem Interesse erschien es, ob nicht vor der Umlagerung ein Product fassbar sei, welches durch substituierende Wir-

<sup>1)</sup> Vor einiger Zeit hat Lossen mitgetheilt, das Benzenyltetrazotsäure sich ganz ähnlich verhält. Ann. der Chem. 263, 103.

<sup>2)</sup> Ein solches Gemisch wird auch erhalten durch Erhitzen von 2.11 g (1 Mol.) Stickstoffäther und 2.26 g (1 Mol.) Benzoësäureanhydrid auf 118° im Eisessigdampf).

kung des Benzoësäureanhydrids oder durch eine Addition desselben entstehe. Wie die folgenden Versuche zeigen, hat ein solches nicht isolirt werden können.

Erhitzt man 1 g (1 Mol.) Stickstoffbenzyläther mit 1.2 g (1.12 Mol.) Benzoësäureanhydrid  $3\frac{1}{2}$  Stunden in Chloroformdampf ( $61^{\circ}$ ), löst das entstandene Product in wenig Aether und versetzt mit Petroläther, so fällt zunächst ein Oel aus, welches durch Verreiben mit Aether-Petroläther fest wird und sich als unveränderten Stickstoffäther ausweist. Aus der Lösung können durch Eindunsten und geeignete Behandlung mit Petroläther grosse Mengen von unverändertem Stickstoffäther abgeschieden werden. Schliesslich resultirt aber eine Fällung von reinem Benzylbibenzamid vom Schmp.  $107-108^{\circ}$ .

Hieraus ergiebt sich, dass bereits Umlagerung eines geringen Theiles Stickstoffäther eintritt, während er in grösserer Menge noch unverändert ist. Eine völlige Trennung des entstehenden Gemisches kann auch vermittelst Chlorwasserstoff ausgeführt werden. Aus der ätherischen Lösung wird durch Salzsäuregas das Chlorhydrat des Stickstoffäthers gefällt, während die Lösung beim Eindunsten reines Benzylbibenzamid liefert. Zum Nachweis eines Anlagerungsproductes habe ich noch Stickstoffbenzyläther mit der molekularen Menge Benzoësäureanhydrid und Aether bei gewöhnlicher Temperatur zusammengebracht; dabei ist auffällig, dass Stickstoffäther, welcher in einer zur Lösung ungenügenden Menge Aether suspendirt ist, durch Zusatz von Benzoësäureanhydrid in Lösung geht. Beim Eindunsten der Lösung, welche 12 Stunden gestanden hatte, krystallisiert getrennt zunächst der Stickstoffäther, sodann Benzoësäureanhydrid aus. Falls also ein Anlagerungsproduct entstand, kann dasselbe ausserordentlich leicht wieder in seine Componenten gespalten werden.

Die Wirkungsweise von Benzoylchlorid und Benzoësäureanhydrid ist nach Vorstehendem eine bemerkenswerth verschiedene. Während Benzoylchlorid bei niedrigen und mittleren Temperaturen eine einfache Umlagerung selbst sehr grosser Mengen Stickstoffäther in Benzylbibenzamid bewerkstelligt, beim Sieden ohne Lösungsmittel aber dieses weiterhin benzoyliert und in Benzylbibenzamid verwandelt, wirkt Benzoësäureanhydrid bei niederen Temperaturen auf Stickstoffäther anscheinend nicht ein, bei höheren von  $120-180^{\circ}$  aber bildet sich sofort Benzylbibenzamid, welches bei Siedetemperatur des Gemisches in Benzylbibenzamid übergeht. Da durch Benzoësäureanhydrid Benzoyl zunächst in das Umlagerungsproduct übergeführt wird, ist hier bei mässiger Temperatur die Menge des umzulagernden Stickstoffäthers relativ begrenzt.

#### *Einwirkung von Acetylchlorid.*

Bei Ausschluss von Feuchtigkeit wirkt Acetylchlorid dem Benzoylchlorid ganz analog. Eine Lösung von 1 Theil Stickstoffäther in

der fünffachen Menge Benzol giebt auf Zusatz von 1 Theil Acetylchlorid eine geringe krystallinische Fällung von Chlorhydrat des Stickstoffäthers, die nach einiger Zeit wieder in Lösung geht; aus der nach 12 stündigem Stehen klaren Flüssigkeit wird durch Ein dampfen Benzylbenzamid vom Schmp. 105° erhalten. Nebenproducte treten nicht auf. Bereits 0.0456 g = 4 Tropfen Acetylchlorid bewirken eine vollständige Umlagerung von 1 g Stickstoffäther. Erhitzen von Benzylbenzamid mit überschüssigem Acetylchlorid (15 g) im Rohr auf 100° liess die Substanz unverändert.

#### E i n w i r k u n g v o n E s s i g s ä u r e a n h y d r i d .

Mit Essigsäureanhydrid erfolgt die Umlagerung des Stickstoffäthers weit leichter als mit Benzoësäureanhydrid. Zunächst wurde selbst bei gewöhnlicher Temperatur als Umlagerungsproduct nur Benzylbenzamid beobachtet. Gefrierversuche deuteten jedoch darauf hin, dass nebenher Acetylverbindung entsteht. In Eisessiglösung zeigt, wie die unten mitgetheilten Versuche darthun, Essigsäureanhydrid das normale Molekulargewicht, ebenso der weiterhin zugefügte Stickstoffäther. Eine Vereinigung tritt hiernach zunächst nicht ein. Fände beim nachfolgenden Erwärmen nur einfache Umlagerung des Stickstoffäthers statt, so würde dieses den Gefrierpunkt der Eisessiglösung nicht beeinflussen. In Wirklichkeit wird aber derselbe erhöht, ein Zeichen, dass die Menge des Essigsäureanhydrids sich dabei vermindert. Die bei der Acetylierung nothwendig gebildete Essigsäure macht sich nur als geringe Concentrationsänderung bemerkbar.

Gewicht des Eisessigs der Substanz	Erniedrigung	Molekulargewicht beobachtet	Molekulargewicht berechnet
20.91 g	0.5750 g	115	102
—	1.4643 g	120	—
Essigsäure- anhydrid			

Der Lösung hinzugefügt:

—	0.3880 g	0.3000	225	211
—	1.0235 g	0.7490	238	—

Stickstoffäther.

Nach 1 stündigem Erhitzen auf 46° tritt Erhöhung um 0.304° ein, welche sich nach  $\frac{1}{2}$  stündigem Erhitzen auf 118° nicht ändert, woraus sich die Bildung von 0.46 g Acetbenzylbenzamid berechnen würde.

Damit in Uebereinstimmung fand ich, dass bei allen Temperaturen ausser dem Umlagerungsproduct eine ölige Acetylverbindung entsteht, welche sich jedoch auch bei grösserem Ueberschuss des Essigsäureanhydrids nicht ausschliesslich bildet. Bei Anwendung von  $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$  Mol. Anhydrid auf 1 Mol. Stickstoffäther blieb ein Theil des letzteren unverändert. Molekulare Mengen führten aber zur völligen Umlagerung.

In nahe zum Sieden erhitztem Essigsäureanhydrid tritt die Umlagerung unter starkem Aufkochen momentan ein, beim Erhitzen im Dampf niedrig siedender Flüssigkeiten, z. B. Chloroform, erfolgt erst nach einiger Zeit (hier 12 Minuten) Aufsieden und damit völlige Umlagerung. Bei gewöhnlicher Temperatur vollzieht sich die Umlagerung, wenn molekulare Mengen verwandt wurden, ohne merkliche Erwärmung innerhalb eines Tages unter Abscheidung von Benzylbenzamid. Schüttelt man das zunächst erhaltene Reactionsproduct mit Sodalösung und Aether, so hinterlässt dieser ein früher oder später Krystalle absetzendes Oel, welches durch wiederholtes Verreiben mit Petroläther in einen Rückstand von krystallinchem Benzylbenzamid und eine beim Abdunsten des Aethers hinterbleibende ölige Acetylverbindung getrennt werden kann. Die letztere entwickelt auf Zusatz einer Lösung von Natrium in Alkohol sofort den Geruch des Essigäthers unter Bildung von Benzylbenzamid, welches auf Zusatz von Wasser durch Aether extrahirt wird. Die offenbar vorliegende Acetverbindung wurde nicht in ganz analysesreinem Zustand erhalten, doch unterliegt es keinem Zweifel, dass dieselbe analog dem Benzylbibenzamid zusammengesetzt ist und Acetylbenzylbenzamid,  $C_6H_5CO.N.C_7H_7$  darstellt.  
 $\text{COCH}_3$

Analyse: Ber. für  $C_{16}H_{15}O_2N$ .

Procente: C 75.89, H 5.93.

Gef.     »     » 74.68, » 5.83.

Bei etwas längerem Erhitzen auf hohe Temperatur giebt auch die Acetverbindung einen blauen Farbstoff.

Versuche, vor erfolgter Umsetzung ein Acetylproduct zu fassen, führten auch hier nicht zu einem sicher positiven Ergebniss. Aus einer Lösung von Stickstoffäther in der gleichen Menge Essigsäureanhydrid, welche durch kurzes Erwärmen im Chloroformdampf erhalten wurde, scheidet sich beim Abkühlen alsbald Stickstoffäther in den charakteristischen verfilzten Nadeln ab. Wird etwas länger erhitzt, so zeigt sich diese Abscheidung beim Abkühlen nicht mehr; trotzdem wird bei weiterem Verarbeiten in obiger Weise fast aller Stickstoffäther unverändert wiedergewonnen. Also ist auch hier ein etwa zunächst entstehendes Additionsproduct sehr leicht wieder in seine Bestandtheile zu zerlegen.

#### Einwirkung von Phosphorpentachlorid und Phosphoroxychlorid.

Analog dem Acetyl- und Benzoylchlorid vermögen auch Phosphorpentachlorid und Phosphoroxychlorid relativ grosse Mengen des Stickstoffäthers in Benzylbenzamid umzulagern. Phosphorpentachlorid reagiert auf den Stickstoffäther mit grosser Heftigkeit. Löst man

denselben in der 35fachen Menge Benzol, fügt allmählich die gleiche Gewichtsmenge Phosphorpentachlorid hinzu, erhitzt kurze Zeit, schüttelt das Ganze mit Sodalösung und Aether, so hinterlässt dieser beim Eindunsten fast reines Benzylbenzamid. Völlige Umlagerung findet auch noch statt, wenn man nur den zehnten Theil Pentachlorid anwendet.

Relativ geringere Mengen Pentachlorid führen zu einem bei 68° schmelzenden Gemisch von unverändertem Stickstoffäther und Benzylbenzamid.

In gleicher Weise genügen auch geringe Mengen Phosphoroxychlorid, um vollständige Umlagerung zu bewirken.

#### Einwirkung von Salzsäure, Essigsäure und Beckmann's Mischung.

Salzsäuregas führt den in Benzol gelösten Stickstoffäther in das Chlorhydrat über. Eine Umlagerung findet aber nicht statt, selbst wenn man die Lösung während des Einleitens nahe im Sieden erhält. Wird eine Lösung von N-Aether in der fünffachen Menge Eisessig nach dem Sättigen mit Salzsäuregas im geschlossenen Rohr eine Stunde auf dem Wasserbade erhitzt, so erhält man neben dem Chlorhydrat des unveränderten N-Aethers das Chlorhydrat des β-Benzylhydroxylamins, nicht aber Benzylbenzamid. Eine Wiederholung des Versuchs mit der Beckmann'schen anhydridhaltigen Mischung gab einen festen Rückstand, welcher durch Behandlung mit alkoholischem Kali sich als das normale Umlagerungsproduct, nämlich Benzylbenzamid auswies.

#### Einwirkung von Alkohol.

Alkohol, welcher z. B. Benzynaldoxim schon bei gewöhnlicher Temperatur in Benzantialdoxim verwandelt, übt auf den Stickstoff-Benzyläther selbst bei Siedehitze nach vier Stunden keinen Einfluss.

#### Zusammenfassung.

Bei den oben geschilderten Versuchen fällt besonders auf, dass freie Säuren (Essigsäure, Salzsäure) den Benzyl-Stickstoffäther unverändert lassen, während Säureanhydride und Säurechloride eine Ueberführung in das Amid oder dessen Derivate bewirken.

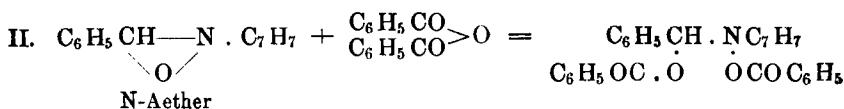
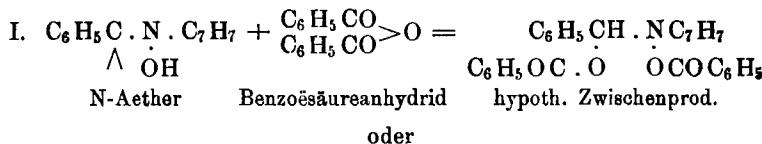
Weiterhin ist bemerkenswerth, dass die Säurechloride nur Benzylbenzamid, Benzoësäureanhydrid bei mässiger Temperatur ausschliesslich dessen Benzoylverbindung liefern, während Essigsäureanhydrid Benzylbenzamid und dessen Acetverbindung stets gleichzeitig bildet.

Da schon relativ geringe Mengen Säurechlorid genügen, um den Stickstoffäther in seiner ganzen Masse umzulagern und die Reaction bereits bei gewöhnlicher Temperatur zum Abschluss kommt, ist es nicht möglich gewesen, Zwischenprodukte zu isoliren. Bezuglich des Verlaufs der Reaction bleibt man deshalb auf Vermuthungen angewiesen.

Von Bedeutung erscheint es, dass zwei jedenfalls nahe verwandte Vorgänge: Umlagerung mit Benzoësäure und Essigsäureanhydrid insfern verschieden verlaufen, als bei geeigneter Temperatur, wie bereits erwähnt, im ersten Falle nur die Benzoylverbindung, im zweiten neben dem Acetoxylderivat immer Benzylbenzamid entsteht. Man könnte sich denken, dass bei Einwirkung des Benzoësäureanhydrids die Einlagerung oder substituierende Wirkung desselben mit der Umlagerung gleichen Schritt halte, während bei Essigsäureanhydrid durch die primäre Reaction andere Moleküle zur Umlagerung angeregt werden. Die durch Reaction eines Theils der Moleküle entstehende Molecularbewegung kann hiernach die übrigen in dem Sinne beeinflussen, dass sie in den stabileren Zustand übergeführt werden. Dass Säurechloride schon in sehr geringem Betrage grosse Mengen Substanz verändern, findet seine Erklärung darin, dass die bei Beginn der Reaction eintretende Steigerung der Molecularbewegung in Folge ihrer Intensität und geigneten Bewegungsform weitere Kreise der Nachbarmoleküle in Mitleidenschaft zieht.

Ob die anfängliche Einwirkung eine substituierende ist oder in einer Anlagerung besteht oder ob die blosse Gegenwart eines geeigneten Agens durch die ihm eigenthümliche Molecularbewegung sofort zu Umlagerungsproducten führt, wird durch die obigen Versuche nicht entschieden.

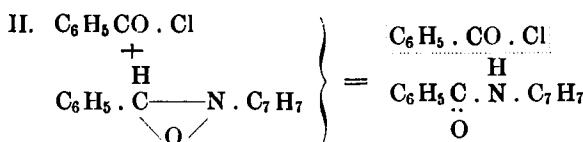
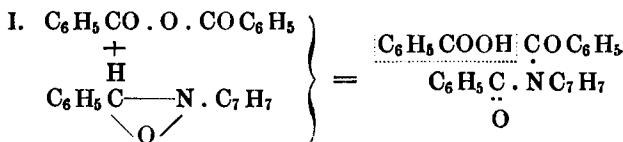
Bei Annahme primärer Vorgänge würden dieselben z. B. entsprechend den folgenden Formelgleichungen erfolgen können:



Bei Säurechloriden könnte man analog hypothetische primäre Producte formuliren<sup>1)</sup>.

Vielleicht ist es aber zweckmässiger, von solchen bis zu ihrem bestimmteren Nachweis abzusehen und anzunehmen, dass nach der Formulirung II für den Stickstoffäther die Bindung zwischen O und N sich leicht löst und katalytisch das labile typische Wasseratom veranlasst werden kann, mit einem Säurerest auszutreten oder nur an den Stickstoff zu wandern.

1) vgl. S. 2285.



Die besprochenen Umlagerungen gehen unter starker Wärmeentwicklung vor sich, deren Betrag näher ermittelt werden soll.

#### Einwirkung von Benzoylchlorid in ätherischer Lösung.

Dass es zunächst unter Umständen leicht zu einer Addition von Säurechlorid oder zu einer Substitution kommt, scheinen die folgenden Versuche zu beweisen, bei denen neben der Wirkung des Säurechlorids der Einfluss von Wasser sich bethäigt. Schüttelt man das N-Benzylbenzaldoxim mit der 15fachen Menge Aether und fügt die molekulare Menge Benzoylchlorid hinzu, so geht fast Alles in Lösung, jedoch tritt in kurzer Zeit die bereits früher bei Anwendung von Benzol als Lösungsmittel aufgetretene Abscheidung von Chlorhydrat des N-Benzyläthers auf. Derselbe schmilzt bei  $147^{\circ}$  unter Aufschäumen und giebt mit Sodalösung und Aether behandelt unveränderten N-Aether zurück. Giesst man aber von der ersten Abscheidung ab, setzt Petroläther zu und lässt den Aether an der Luft verdunsten, so fällt weiteres Chlorhydrat vom gleichen Schmelzpunkt aus. Zu dessen Entstehung trägt der Wassergehalt der Luft wesentlich bei, da beim Verdunsten des Aethers im trocknen Luftstrom nur eine geringe Fällung auftritt. Trotz der übereinstimmenden Schmelzpunkte ist die an feuchter Luft entstandene Fällung mit salzaurem N-Benzyläther nicht identisch. Bei Behandlung mit Sodalösung entsteht nicht N-Benzyläther sondern ein Oel, welches bei  $-15^{\circ}$  nicht fest wurde und welches sich bei weiterer Untersuchung als  $\alpha$ -Benzoyl- $\beta$ -benzylhydroxylamin,  $\text{H} \cdot \text{N} \cdot \text{C}_7\text{H}_7 \cdot \text{O} \cdot \text{CO C}_6\text{H}_5$ , ausgewiesen hat. In demselben liegt das erste Hydroxylaminderivat vor, welches trotz eines substitutionsfähigen Wasserstoffs am Stickstoff ( $\beta$ -Stellung) den Säurerest in der Hydroxylgruppe ( $\alpha$ -Stellung) enthält.

Molekulargewichtsbestimmung in Benzollösung. Gefriermethode.

Berechnet 227; gefunden 216, 220.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}$ .

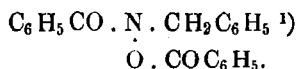
Procente: C 74.01, H 5.73.

Gef. » » 74.75, 74.77, » 5.82, 5.56.

Beim Uebergiessen des Oels mit einer Lösung von Natrium in Alkohol tritt der Geruch von Benzoësäureäther auf und aus der wässrigen Lösung kann nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure Benzoësäure extrahirt werden. Aus der alkalischen Flüssigkeit geht im Wasserdampfstrom  $\beta$ -Benzylhydroxylamin über, welches als Chlorhydrat, wie durch die Fähigkeit, Fehling'sche Lösung in der Kälte zu reduciren und mit Benzaldehyd den N-Benzyläther zu bilden, charakterisirt worden ist. Zu analogen Resultaten führt die Behandlung mit Salzsäure. Beim Uebergiessen des Oels mit concentrirter Salzsäure bildet sich zunächst das feste Chlorhydrat der unveränderten Verbindung. Nachdem einige Stunden auf 130—140° erhitzt worden ist, scheidet sich beim Erkalten reichlich Benzoësäure aus. Nach Entfernung derselben mit Aether liefert die salzaure Lösung beim Abdunsten das Chlorhydrat des  $\beta$ -Benzylhydroxylamins. Der beobachtete Geruch nach Benzaldehyd dürfte einer Verunreinigung des Oels mit N-Benzylbenzaldoxim von der Herstellung aus zuschreiben sein. Durch diese Spaltungsversuche ist das ölige Product als ein Benzoyl- $\beta$ -benzylhydroxylamin erkannt. Dass die Benzoylgruppe in der  $\alpha$ -Stellung sich befindet, geht aus Folgendem hervor.

#### Benzoylderivat des Reactionsproductes.

Erhitzt man das Oel mit Benzoylchlorid bis zum Sieden, so entweicht reichlich Salzsäure und nach dem Schütteln mit Sodalösung und Aether kann aus letzterem durch Zusatz von Petroläther ein in tafelförmigen Gebilden krystallisirender Körper vom Schmelzpunkt 96—97° erhalten werden, welcher, nach den früher ausgeführten und in einer folgenden Abhandlung zu beschreibenden Versuchen mit Salicylaldoxim, sich als identisch mit Dibenzoyl- $\beta$ -benzylhydroxylamin erwies:



Uebergiesst man diese Substanz mit einer Lösung von Natrium in Alkohol, so tritt sofort Geruch nach Aethylbenzoat wie bei obigem Oel auf. Durch Zusatz von Wasser entsteht eine klare Lösung, welche an Aether etwas Aethylbenzoat und Harz abgibt, beim Einleiten von Kohlensäure aber eine krystallinische Fällung liefert, welche nach dem Umkrystallisiren aus Benzol in schneeweissen Nadeln vom Schmelzpunkt 106° erhalten wird. Diese Substanz stimmt mit dem

<sup>1)</sup> Die Substanz würde nach Lossen (diese Berichte 25, 31) als Benzyl-dibenzylhydroxamsäure, nach Werner (ebenda) als Benzylbenzylhydroxamsäure-benzoylester zu bezeichnen sein. Grösserer Einfachheit halber sind in dieser Abhandlung die empirischen vom  $\beta$ -Benzylhydroxylamin abgeleiteten Namen verwendet.

noch näher zu beschreibenden  $\beta$ -Benzoyl- $\beta$ -benzylhydroxylamin über-ein und ist mit der obigen ölichen Verbindung isomer. Dass bei der Verseifung der letzteren und der Dibenzoylverbindung Benzoyl aus der  $\alpha$ -Stellung abgespalten wird, ergiebt sich sowohl aus der erwähnten Isomerie als auch daraus, dass das feste Monobenzoylproduct in Natronlauge löslich ist und daraus wie ein normales Oxim durch Kohlensäure gefällt wird. Eisenchlorid färbt seine alkoholische Lösung blutroth.

#### Einwirkung von Acetylchlorid in ätherischer Lösung.

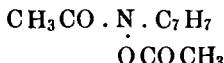
In ganz analoger Weise, wie Benzoylchlorid, wirkt Acetylchlorid auf den N-Benzyläther. Auch hier tritt auf Zumischen des Chlorids zu einer ätherischen Lösung desselben das Chlorhydrat des unveränderten N-Aethers auf. Auf Zusatz von Petroläther und Abdunsten an der Luft entsteht eine reichliche Abscheidung eines Chlorhydrats, welches bei  $105 - 110^\circ$  schmilzt. Sodalösung macht daraus ein leichtflüssiges Oel frei, welches als  $\alpha$ -Acetyl- $\beta$ -benzylhydroxylamin,  $\text{H} \cdot \text{N} \cdot \text{C}_7\text{H}_7$   
 $\text{O COCH}_3$ , zu betrachten ist<sup>1)</sup>.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}$ .

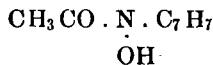
Procente: C 65.45, H 6.67.

Gef. » » 65.53, 65.48, » 6.64, 6.51.

Natrium in Alkohol entwickelt aus dem Oel Essigäther und durch Kochen mit Acetylchlorid entsteht eine neue ölige Substanz, welche als Diacetyl- $\beta$ -benzylhydroxylamin anzusehen ist:



Aus diesem entsteht durch Natrium in Alkohol eine in briefcouvertähnlichen Tafeln krystallisirende Substanz, welche bei  $124^\circ$  schmilzt und wie die entsprechende Benzoylverbindung in alkoholischer Lösung durch Eisenchlorid blutroth gefärbt wird. Die Zusammensetzung des Körpers entspricht der Formel:



Analyse: Ber. für  $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}$ .

Procente: N 8.48.

Gef. » » 9.00.

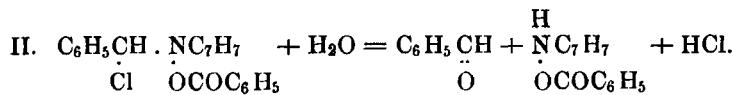
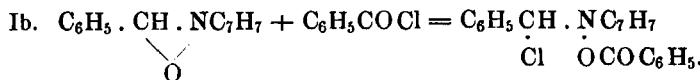
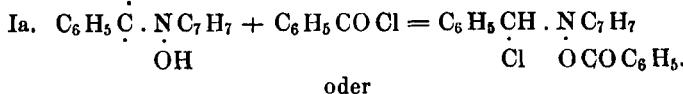
Von den Derivaten des  $\beta$ -Benzylhydroxylamins wird in einer folgenden Abhandlung noch weiter die Rede sein.

<sup>1)</sup> Es möge daran erinnert werden, dass durch Essigsäureanhydrid ebenfalls eine ölige Acetverbindung entstand, welche sich aber als Acetbenzylbenzamid,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO} \cdot \text{N} \cdot \text{C}_7\text{H}_7$   
 $\text{COCH}_3$ , auswies.

### Schlussbetrachtung.

Die beobachtete Bildung von  $\alpha$ -Benzoyl<sup>1)</sup>- $\beta$ -benzylhydroxylamin bei Einwirkung von Benzoylchlorid und Wasser auf den N-Benzyläther erscheint um so bemerkenswerther, als dieser ein beständiges Chlorhydrat liefert und selbst beim Erwärmten mit concentrirter Salzsäure nur relativ schwierig in Benzaldehyd und  $\beta$ -Benzylhydroxylamin zerfällt. Es darf deshalb wohl nicht angenommen werden, dass Wasser aus Benzoylchlorid Salzsäure frei macht, diese den N-Benzyläther in Benzaldehyd und  $\beta$ -Benzylhydroxylamin spaltet und auf letzteres sodann ein weiteres Molekül Benzoylchlorid reagirt. Als wahrscheinlicher muss man ansehen, dass zunächst eine Anlagerung von Benzoylchlorid stattfindet und der dadurch gelockerte Molecularcomplex der spaltenden Wirkung des Wassers anheimfällt.

Der Vorgang liesse sich etwa entsprechend den folgenden Gleichungen auffassen:



Aus den Versuchen ergiebt sich, dass Benzoyl in die  $\alpha$ -Stellung gelangen muss, bevor die hydrolytische Abspaltung von  $\beta$ -Benzylhydroxylamin eintritt, indem sonst das Benzoyl wenigstens zum grossen Theil in die  $\beta$ -Stellung gelangen würde, wie bei freiem  $\beta$ -Benzylhydroxylamin.

Dagegen bleibt dahingestellt, ob auch ohne Mitwirkung des Wassers sich intermediär ein Körper, welcher die Bestandteile des Benzoylchlorids enthält, wirklich bildet.

Vorstehende Untersuchung ist zum grossen Theil bereits in den Jahren 1890 und 1891 im W. Ostwald'schen Laboratorium der Universität Leipzig ausgeführt worden, konnte aber aus äusseren Gründen erst jetzt zu einem gewissen Abschluss gebracht werden. Hrn. Dr. Eduard Voit sage ich für die mir seiner Zeit geleistete Unterstützung verbindlichen Dank.

Mit einigen Schülern bin ich jetzt damit beschäftigt, auch andere Stickstoffäther der Aldoxime in analoger Weise zu untersuchen.

Erlangen, den 12. August 1893.

<sup>1)</sup> Gleiche Betrachtungen gelten für die analogen Acetverbindungen.