

Elementaranalyse:

| | Theorie | | Versuch | |
|-----------------|---------|--------|---------|-------|
| | I. | II. | I. | II. |
| C ₁₄ | 168 | 65.88 | 65.81 | — |
| H ₁₃ | 13 | 5.10 | 5.42 | — |
| N ₃ | 42 | 16.47 | — | 16.46 |
| O ₂ | 32 | 12.55 | — | — |
| | 255 | 100.00 | | |

Benzenyl-phenylthiouramidoxim,
 $C_6H_5 \cdot C(NHCSNHC_6H_5)(:NOH)$.

Phenylsenföf reagirt mit Benzenylamidoxim in analoger Weise. Das dabei gebildete Benzenylphenylthiouramidoxim löst sich leicht in Alkohol, Aether und Benzol. Aus heisser, wässriger Lösung krystallisirt es in Blättchen, welche schwach gelblich gefärbt sind und bei 163° schmelzen. Gegen Säuren und Alkalien verhält sich das Benzenylphenylthiouramidoxim wie das Benzenylphenyluramidoxim.

Elementaranalyse:

| | Theorie | | Versuch | | |
|-----------------|---------|--------|---------|-------|-------|
| | I. | II. | I. | II. | III. |
| C ₁₄ | 168 | 61.99 | 62.32 | — | — |
| H ₁₃ | 13 | 4.80 | 5.11 | — | — |
| N ₃ | 42 | 15.50 | — | 15.41 | — |
| O ₁ | 16 | 5.90 | — | — | — |
| S ₁ | 32 | 11.81 | — | — | 11.70 |
| | 271 | 100.00 | | | |

206. Ferd. Tiemann: Ueber das Verhalten von Amidoximen und Aoximen.

[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. No. DLXXXV, vorgetragen in der Sitzung vom 23. März vom Verfasser.]

Von den bei der Einwirkung von Hydroxylamin auf Nitrile entstehenden Amidoximen sind im hiesigen Laboratorium bis jetzt Aethenylamidoxim¹⁾, Benzenylamidoxim²⁾, Nitrobenzenylamidoxim³⁾, Phenyläthenylamidoxim⁴⁾ und Phenylloxäthenylamidoxim⁵⁾ eingehender untersucht worden. Die folgende Mittheilung bezweckt, auf Grund der bisher gemachten Erfahrungen, kurz zu erläutern, inwieweit die angeführten Verbindungen sich gleichartig verhalten.

¹⁾ E. Nordmann, diese Berichte XVII, 2746.

²⁾ Diese Berichte XVII, 126, 1685 und XVIII, 727.

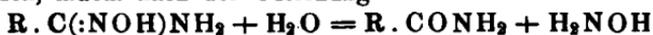
³⁾ M. Schöpff, siehe die folgende Mittheilung Seite 1063.

⁴⁾ P. Knudsen, siehe d. folg. Mittheilung Seite 1068.

⁵⁾ Fr. Gross, siehe d. folg. Mittheilung Seite 1074.

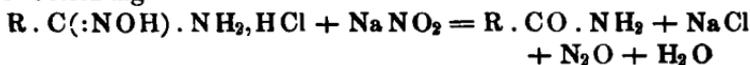
Das Aethenylamidoxim, $\text{CH}_3\text{C}(:\text{NOH})\cdot\text{NH}_2$, geht bei der Einwirkung verdünnter Säuren bezw. Alkalien unter Aufnahme von Wasser und Abspaltung von Ammoniak sowie Hydroxylamin in Essigsäure über. Das von W. Lossen und P. Schifferdecker zuerst dargestellte Methenylamidoxim (Isuretine)¹⁾, $\text{CH}(:\text{NOH})\cdot\text{NH}_2$, zersetzt sich unter gleichen Bedingungen noch leichter in Ameisensäure, Ammoniak und Hydroxylamin. Die übrigen bisher untersuchten Amidoxime und unter ihnen auch die bislang noch nicht veröffentlichten kohlenstoffreicheren Amidoxime der aliphatischen Reihe erweisen sich beständiger gegen Säuren und Alkalien, erleiden aber, wenn man bei Einwirkung der genannten Agentien die Temperatur genügend hoch steigert, eine analoge Zersetzung. Am beständigsten ist das Benzenylamidoxim, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{C}(:\text{NOH})\cdot\text{NH}_2$, welches man mit Salzsäure längere Zeit zum Sieden erhitzen kann, ohne dass daraus Hydroxylamin und Ammoniak abgespalten werden. Es ist bemerkenswerth, dass das Benzenylamidoxim leichter von einbasischen Säuren der fetten Reihe als von Mineralsäuren zersetzt wird²⁾.

Bei der Einwirkung von Mineralsäuren auf die Amidoxime wird, wie es scheint, zunächst immer die Oximidgruppe dieser Verbindungen angegriffen, indem nach der Gleichung



in der ersten Phase der Reaction Säureamide entstehen, welche des Oefteren als Zwischenproducte aufgefunden worden sind.

Eine analoge Zersetzung findet bei der Einwirkung von Natriumnitrit auf die salzsauren Salze der Amidoxime statt, welche dabei nach der Gleichung:



unter Stickoxydulentwicklung in Säureamide übergeführt werden.

Der Ammoniakrest der Amidoxime tritt, wie kaum zu bezweifeln ist, bei der Einwirkung von Carbanil und Phenylsenföl auf diese Substanzen in Reaction, indem Uramidoxime und Thiouramidoxime von den allgemeinen Formeln:



gebildet werden. Die bislang dargestellten Repräsentanten dieser Körperklassen zeigen ein ziemlich träges chemisches Verhalten. Es sind Versuche im Gange, welche auf eine weitere Prüfung ihrer chemischen Constitution abzielen.

Die Amidoxime bilden mit Mineralsäuren beständige, mit Basen leicht zersetzliche Salze. Von den Alkalimetallsalzen sind die nach

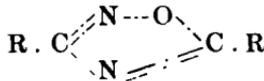
¹⁾ Ann. Chem. Pharm. CLXVI, 295.

²⁾ O. Schulz, eine d. folg. Mittheilungen.

der allgemeinen Formel: $R \cdot C(:NOKa(Na)) \cdot NH_2$, $R \cdot C(:NOH)NH_2$ zusammengesetzten sauren Salze am leichtesten krystallisirt zu erhalten.

Bei der Einwirkung von Alkylhalogeniden auf die normalen Alkalisalze der Amidoxime entstehen Amidoximäther von der allgemeinen Formel: $R \cdot C(:NOR)NH_2$, welche nicht mehr saure sondern nur basische Eigenschaften zeigen und sich bei der Einwirkung chemischer Agentien im Allgemeinen widerstandsfähiger als die entsprechenden Amidoxime erweisen. Bei der Einwirkung von Natriumnitrit auf Lösungen der Amidoximäther in Mineralsäuren wird unter Stickstoffentwicklung im Allgemeinen der Ammoniakrest dieser Verbindungen zunächst angegriffen. Der weitere Verlauf dieser Reactionen ist durch Versuche, welche mit den Alkyläthern des Benzenylamidoxims angestellt worden sind, ermittelt.¹⁾

Bei der Wechselwirkung der Amidoxime mit den Chloriden und Anhydriden organischer Säuren wird allem Anschein nach immer zuerst der Wassertoff in der Oximidgruppe ($:NOH$) der Amidoxime durch ein Säureradical ersetzt, indem Verbindungen von der allgemeinen Formel: $R \cdot C(NOCO \cdot R)NH_2$ entstehen, welche nicht mehr saure sondern nur basische Eigenschaften zeigen. Die Abkömmlinge verschiedener Amidoxime von der soeben angeführten Zusammensetzung sind bald beständige, bald äusserst unbeständige Körper. Sie verhalten sich jedoch insofern gleich, als sie unter geeigneten Bedingungen Wasser abspalten und in Azoxime von der allgemeinen Formel:



übergehen.

Nur in einem einzigen Falle ist es bis jetzt nicht gelungen, diese Umwandlung zu bewirken.²⁾

Als bemerkenswertheste allgemeine Eigenschaft der Azoxime ist ihre eminente Flüchtigkeit mit den Dämpfen anderer Flüssigkeiten und an der Luft anzuführen. Es sind mehrfach Azoxime beobachtet worden, welche obschon sie für sich allein erhitzt, über 200° sieden, mit Aetherdämpfen so leicht übergehen, dass sie aus ihren ätherischen Lösungen durch Absieden des Aethers kaum isolirt werden konnten. Die nämlichen Körper sublimiren in Berührung mit Luft bereits bei Zimmertemperatur an die Wandungen darüber gestellter Gefässe.

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 727.

²⁾ Siehe die nachstehende Mittheilung von Fr. Gross.