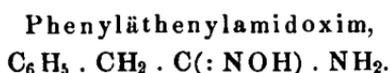


208. Peter Knudsen: Ueber Phenyläthenylamidoxim.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. No. DLXXXVII; vorgetragen in der Sitzung vom 23. März von Herrn Tiemann.)

Benzylcyanid vereinigt sich nach der von F. Tiemann angegebenen allgemeinen Reaction mit Hydroxylamin zu einem nach der Formel $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(:NOH) \cdot NH_2$ zusammengesetzten Additionsproduct, dem Phenyläthenylamidoxim. Dasselbe ist ein ziemlich beständiger Körper, der erst bei höherer Temperatur Zersetzung erleidet.



Zur Darstellung desselben wird Benzylcyanid in alkoholischer Lösung mit der äquivalenten Menge in Wasser gelösten salzsauren Hydroxylamins versetzt, und dem Gemisch so viel Soda hinzugefügt, als zur Bindung der Salzsäure erforderlich ist. Das Gemenge wird in einer verschlossenen Flasche 36—48 Stunden bei einer Temperatur von 40—50° sich selbst überlassen. Alsdann filtrirt man vom Kochsalz ab und dampft im Vacuumapparat bei etwa 40 mm Druck und einer Temperatur von 35—40° soweit ein, bis das gebildete Amidoxim sich als fast wasserhelle ölige Schicht von der Kochsalzlösung abgetrennt hat. In der Kälte erstarrt jene Oelschicht zu einer weissen Krystallmasse, welche sich mechanisch von der Kochsalzlösung trennen lässt.

Die noch in letzterer befindlichen sehr geringen Mengen Amidoxims kann man durch Ausschütteln mit Aether vollständig extrahiren.

Man erhält auf diese Weise nach dem Absaugen der Krystalle und Auswaschen derselben mit Wasser und verdünntem Alkohol das Amidoxim in ziemlich reinem Zustande. Noch anhaftende kleine Mengen von Benzylcyanid lassen sich am bequemsten durch mehrfaches Auflösen der Substanz in Benzol und Ausfällen der Benzollösung mit Ligroin entfernen.

Die Ausbeute beträgt 40—50 pCt. der durch die Theorie angezeigten Quantität.

Das Phenyläthenylamidoxim krystallisirt aus verdünntem Alkohol in dünnen, prismatischen Stäbchen, die constant bei 67° schmelzen; es ist völlig geruchlos, löst sich ziemlich leicht in Wasser, sehr leicht in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform, reagirt neutral, giebt sowohl mit Säuren als mit Alkalien Salze und bildet mit Fehling'scher Lösung ein blaugrünes Kupfersalz. Durch Eisenchlorid wird die wässrige Lösung tiefroth gefärbt.

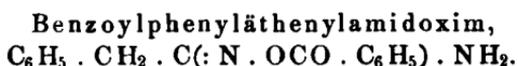
Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch			
			I.	II.	III.	IV.
C ₈	96	64.00	63.58	63.64	—	—
H ₁₀	10	6.66	7.05	6.93	—	—
N ₂	28	18.66	—	—	18.21	18.88
O	16	10.68	—	—	—	—
	150	100.00				

Durch Auflösen der Substanz in der berechneten Menge Salzsäure erhält man das salzsaure Phenyläthenylamidoxim, das aus Wasser in weissen, glasartigen, flachen Prismen krystallisirt, welche bei 155° schmelzen.

Analyse:

Berechnet für C ₈ H ₁₀ N ₂ O . HCl	Gefunden
HCl 19.58	19.39 pCt.

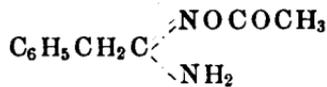


Vermischt man Phenyläthenylamidoxim mit einem Ueberschuss von Benzoylchlorid, so tritt bereits bei gewöhnlicher Temperatur eine Reaction ein, die man durch gelindes Erwärmen unterstützen muss. Es findet eine reichliche Entwicklung von Salzsäuredämpfen statt, und das Gemisch erstarrt zu einer weissen krystallinischen Masse. Man zerlegt das überschüssige Benzoylchlorid durch heisses Wasser und entfernt die gebildete Benzoëssäure durch Ammoniak. Nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man das Benzoylphenyläthenylamidoxim in der Form prismatischer Stäbchen, die bei 144° schmelzen. Der Körper ist leicht löslich in Alkohol, Benzol, Chloroform, weniger leicht in Aether und gar nicht in kaltem Wasser; er wird von Salzsäure aufgenommen, aber nicht von kalter Alkalilauge oder Ammoniak, hat daher nur basische Eigenschaften.

Elementaranalyse:

	Berechnet		Gefunden		
			I.	II.	III.
C ₁₅	180	70.87	71.02	70.65	— pCt.
H ₁₄	14	5.51	5.82	5.88	— >
N ₂	28	11.02	—	—	11.14 >
O ₂	32	12.60	—	—	—
	254	100.00.			

Acetylphenyläthenylamidoxim,



Man digerirt das Amidoxim mit einem Ueberschuss von Essigsäureanhydrid, nimmt das Reactionsproduct in Aether auf und schüttelt die ätherische Lösung mit Natriumcarbonat zur Entfernung überschüssiger Essigsäure. Nach dem Verjagen des Aethers krystallisirt man den Rückstand aus Alkohol um und erhält so die Substanz in stäbchenartigen Krystallen, die bei 124° schmelzen. Die Löslichkeitsverhältnisse entsprechen genau denen des Benzoylderivats.

Elementaranalyse:

Theorie		Versuch				
		I.	II.	III.	IV.	
C ₁₀	120	62.50	62.56	62.28	—	—
H ₁₂	12	6.25	6.57	6.60	—	—
N ₂	28	14.58	—	—	14.34	14.60
O ₂	32	16.67	—	—	—	—
	192	100.00				

Phenyläthenylazoxime.

Viele der bisher untersuchten Amidoxime zeigen die Eigenthümlichkeit, dass die daraus durch Austausch des Wasserstoffs im Hydroxylaminrest gegen Säureradikale entstandenen Derivate mit grösster Leichtigkeit unter Wasserabspaltung in sogenannte Azoxime übergehen.

Im Gegensatz hierzu zeigt sowohl das Acetyl-, als auch das Benzoylderivat des Phenyläthenylamidoxims eine bemerkenswerthe Beständigkeit. Weder durch wasserentziehende Mittel, noch durch Schmelzen der Verbindungen im Röhrchen gelang es, dieselben in die entsprechenden Azoxime überzuführen. In beiden Fällen trat, namentlich wenn man durch starkes Erhitzen die Reaction unterstützen wollte, tiefgreifende Zersetzung ein. Auch die Behandlung des Amidoxims mit Benzoessäureanhydrid, sowie mit Benzotrichlorid führte nicht zu einem Azoxim, sondern in beiden Fällen zur Bildung des Benzoylderivats.

Eine vollständig glatte Ueberführung sowohl des Benzoyl- als des Acetyl-Phenyläthenylamidoxims in das entsprechende Azoxim tritt indessen ein, wenn man die Substanzen längere Zeit mit Wasser kocht und das Product behufs Reinigung mit Wasserdämpfen übertreibt.

Das auf diese Weise erhaltene

Phenyläthenzlazoximbenzenyl,



krystallisirt aus verdünntem Alkohol in schönen weissen bei 82° schmelzenden Nadeln. Die Substanz ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform, unlöslich in Wasser, hat weder saure noch basische Eigenschaften, zeigt aber sowohl gegen starke Säuren als gegen Alkalien eine bedeutende Widerstandsfähigkeit. Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt tritt jedoch Zersetzung ein.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch			
			I.	II.	III.	IV.
C ₁₅	180	76.27	75.91	76.02	—	—
H ₁₂	12	5.08	5.48	5.23	—	—
N ₂	28	11.87	—	—	12.20	12.35
O	16	6.79	—	—	—	—
	236	100.00				

Das

Phenyläthenzlazoximäthenyl, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{C} \begin{array}{c} \diagup \text{NO} \diagdown \\ \diagdown \text{N} \diagup \end{array} \text{C} \cdots \text{CH}_3,$

wurde durch Kochen des Acetylderivats mit Wasser als ein gelbbraunes, mit Wasserdämpfen leicht flüchtiges Oel erhalten; Sdp. 262°. Nach dem Trocknen über Chlorcalcium und mehrfachem Fractioniren ergab die

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch	
			I.	II.
C ₁₀	120	68.96	68.80	—
H ₁₀	10	5.74	5.92	—
N ₂	28	16.09	—	16.28
O	16	9.21	—	—
	174	100.00		

Phenyläthenzlamidoximäthyläther,



entsteht durch Einwirkung von Jodäthyl auf das Natriumsalz des Amidoxims. Man löst die Base in absolutem Alkohol, setzt die äquivalente Menge Natriumalkoholat sowie Jodäthyl hinzu und digerirt etwa drei Stunden am Rückflusskühler. Nach dem Verdampfen des Alkohols krystallisirt Jodnatrium neben dem neugebildeten Aether aus. Man

extrahirt letzteren mit Aether, schüttelt die ätherische Lösung mehrfach mit Natriumhydrat, wodurch unzersetztes Amidoxim aufgenommen wird, und lässt aus dem Aether die neugebildete Substanz krystallisieren. Man erhält indessen nur etwa 20 pCt. der theoretischen Ausbeute. Nach mehrfachem Umkrystallisieren aus Alkohol hat man den Phenyläthenylamidoximäthyläther in der Form von flachen, bei 58° schmelzenden Prismen; dieselben sind leicht löslich in Aether, Alkohol, Benzol, Chloroform, dagegen fast unlöslich in Wasser.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch	
			I.	II.
C ₁₀	120	67.41	67.53	—
H ₁₄	14	7.90	8.34	—
N ₂	28	15.73	—	15.92
O	16	8.96	—	—
	178	100.00		

Phenyläthenylamidoximbenzyläther,
 $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(:NOCH_2 \cdot C_6H_5) \cdot NH_2$.

Das Natriumsalz des Amidoxims, erhalten durch Vermischen der Substanz mit der berechneten Menge Natriumalkoholats, wurde in alkoholischer Lösung mit der äquivalenten Menge Benzylchlorids eine volle Stunde am Rückflusskühler digerirt, wobei starke Kochsalzausscheidung stattfand. Nach der Entfernung des nicht in Reaction getretenen Amidoxims durch Ausschütteln der ätherischen Lösung des Reactionsproductes mit verdünnter Natronlauge krystallisirte der Benzyläther in compacten Prismen aus; dieselben ergaben nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol den Schmelzpunkt 55°. Die Löslichkeitsverhältnisse des Körpers entsprechen genau denen des Aethyläthers.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch		
			I.	II.	III.
C ₁₅	180	75.00	74.71	—	—
H ₁₆	16	6.66	6.65	—	—
N ₂	28	11.66	—	12.19	11.80
O	16	6.68	—	—	—
	240	100.00			

Beide Aether zeigen nur basische Eigenschaften; sie werden von Salzsäure gelöst und lassen sich durch Natriumhydrat wieder ausfällen.

Einwirkung von Natriumnitrit auf salzsauren
 Phenyläthenylamidoximäthyläther.

Versetzt man die wässrige Lösung des salzsauren Aethyläthers, welche einen kleinen Ueberschuss von Salzsäure enthält, mit der genau äquivalenten Menge Natriumnitrits, so tritt eine mässig starke Reaction

ein unter Entwicklung von Stickstoff und Abscheidung eines gelbbraunen Oels. Dieselbe ist um so intensiver, je concentrirter man die Lösungen der auf einander einwirkenden Substanzen nimmt. Unter normalen Concentrationsverhältnissen muss man den Process durch vorsichtiges, gelindes Erwärmen unterstützen. Das sich ausscheidende Oel wird in Aether aufgenommen und die ätherische Lösung zur Entfernung etwa vorhandener freier Salzsäure mit Natriumhydrat geschüttelt.

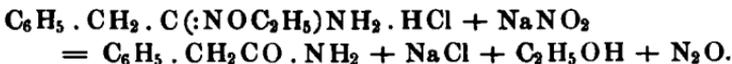
Nach dem Verjagen des Aethers bleibt neben Krystallen von Phenyllessigsäureamid ein Oel zurück. Indessen war bei den bisher angestellten Versuchen die Ausbeute eine zu geringe, um die Darstellung des Oeles in völlig reinem Zustande zu gestatten. Es gelang jedoch leicht, in dem Oel qualitativ Chlor nachzuweisen.

Der Process scheint demnach genau so zu verlaufen, wie die von F. Tiemann und P. Krüger ¹⁾ studirte Einwirkung von Natriumnitrit auf salzsauren Benzenylamidoximäthyläther; das ausgeschiedene chlorhaltige Oel ist als das Phenyläthenyläthoximchlorid anzusprechen und, wie kaum zu bezweifeln, nach der folgenden Gleichung gebildet:



Steigert man bei der Reaction die Temperatur zu hoch, so tritt eine stürmische Entwicklung von Stickoxydul ein unter Abscheidung von Krystallen von Phenyllessigsäureamid, während die Bildung des chlorhaltigen Oels fast ganz unterbleibt. In diesem Falle wird also der Hydroxylaminrest des Aethers in Angriff genommen, während das Entstehen des Aethoximchlorids von dem Angegriffenwerden des Ammoniakrestes bedingt ist.

Die zuletzt erwähnte Zersetzung erfolgt mithin im Sinne der folgenden Gleichung:



Es ist mir bislang nicht gelungen, Bedingungen aufzufinden, unter denen ausschliesslich die zuerst erwähnte Zersetzung stattfindet. In dieser Beziehung unterscheidet sich der Phenyläthenylamidoximäthyläther von dem Benzenylamidoximäthyläther, aus welchem sich das zugehörige Aethoximchlorid glatt erhalten lässt.

Bei der Einwirkung von Natriumnitrit auf das salzsaure Phenyläthenylamidoxim findet gleichfalls Entwicklung von Stickoxydul unter Abscheidung grosser Mengen von Phenyllessigsäureamid statt; die Reaction verläuft also in derselben Weise wie F. Tiemann und P. Krüger ¹⁾ schon beim Benzenylamidoxim beobachtet haben.

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 732.

Phenyläthenyl-phenyluramidoxim,
 $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(:NOH)(NH \cdot CO \cdot NHC_6H_5)$.

Digerirt man Phenyläthenylamidoxim in Chloroformlösung etwa eine Stunde mit einem kleinen Ueberschuss von Phenylcyanat am Rückflusskühler unter sorgfältigster Fernhaltung jeder Spur von Feuchtigkeit, so erhält man beim Eindampfen einen Körper, welcher nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol weisse, silberglänzende, constant bei 123° schmelzende Blättchen bildet. Derselbe ist löslich in Benzol, Ligroin, Aether, Alkohol, aber unlöslich in Wasser und lässt sich durch letzteres aus seiner alkoholischen Lösung fällen. Von Salzsäure wird er aufgenommen und bildet mit ihr ein Salz, das durch Natriumhydrat zerlegbar ist.

Seinem Gesamtverhalten nach unterliegt es keinem Zweifel, dass der Körper Phenyläthenyl-phenyluramidoxim ist.

Hiermit stimmen auch die Resultate der Elementaranalyse überein:

	Theorie		Versuch	
			I.	II.
C_{15}	180	66.99	66.62	—
H_{15}	15	5.77	6.02	—
N_3	42	15.61	—	15.27
O_2	32	11.63	—	—
	269	100.00		

209. Friedrich Gross: Ueber Phenylloxaethenylamidoxim.

(Aus dem Berl. Univers.-Laborat. No. DLXXXVIII; vorgetragen in der Sitzung vom 23. März von Hrn. Tiemann.)

Schon vor längerer Zeit hat F. Tiemann¹⁾ mitgetheilt, dass bei der Einwirkung von Hydroxylamin auf Benzaldehydcyanhydrin ein Amidoxim entsteht. Herr Professor Tiemann hat mich veranlasst, diese Verbindung, sowie ihre Derivate eingehender zu untersuchen.

Phenylloxaethenylamidoxim, $C_6H_5 \cdot CH_2(OH) \cdot C \cdot (NOH)NH_2$, wird zweckmässig auf folgendem Wege dargestellt: Man bringt eine alkoholische Lösung des Benzaldehydcyanhydrins zu dem Gemisch der Lösungen von Hydroxylaminchlorhydrat und Soda und setzt dann so lange Alkohol hinzu, bis die Flüssigkeit vollständig klar geworden ist.

¹⁾ Diese Berichte XVII, 127.