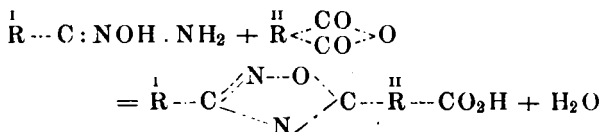


## 487. Ferd. Tiemann: Ueber Reactionen der Amidoxime.

[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. DCVI; vorgetragen vom Verfasser.]

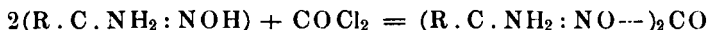
Vor einigen Monaten<sup>1)</sup> habe ich über das allgemeine chemische Verhalten der Amidoxime und Azoxime berichtet, soweit es durch die bis dahin angestellten Versuche ermittelt war.

Im Verlauf des letzten Sommer-Semesters ist die Einwirkung von Anhydriden zweibasischer organischer Säuren, von Chlorkohlensäureäthyläther, Carbonylchlorid, Carbanil und Phenylsenföf auf Amidoxime mehrfach Gegenstand der Untersuchung im hiesigen Laboratorium gewesen. Dabei hat sich herausgestellt, dass die Anhydride zweibasischer organischer Säuren im Sinne der folgenden Gleichung:



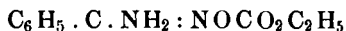
mit Amidoximen reagiren, indem Azoximcarbonsäuren gebildet werden. Dieselben sind starke Säuren und sehr beständige Verbindungen, welche charakteristische Salze geben und auch in Chloride, Alkyläther und Amide überzuführen sind.

Bei der Einwirkung von Chlorkohlensäureäthyläther wird der Wasserstoff der Oximidgruppe der Amidoxime durch die Gruppe:  $\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$  ersetzt. Es bilden sich dabei Verbindungen von der allgemeinen Formel  $\text{R} \cdot \text{C} \cdot \text{NH}_2 : \text{NOCO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ , welche saure Eigenschaften nicht mehr zeigen und zweckmässig als Amidoximkohlensäureäthyläther bezeichnet werden. Carbonylchlorid wandelt die Amidoxime nach der Gleichung:



in Carbonyldiamidoxime um. Auch in diesem Falle findet eine Substitution des Wasserstoffs der Oximidgruppe der Amidoxime statt.

Der Benzenylamidoximkohlensäureäthyläther<sup>2)</sup>



erleidet bei dem Erwärmen für sich oder mit Wasser oder leichter noch mit verdünnter Alkalilauge eine bemerkenswerthe Umwandlung, indem daraus unter Abspaltung von Alkohol eine Verbindung entsteht, welche, wie kaum bezweifelt werden kann, eine an dem Azoxim-

kern  $\text{C} \begin{array}{c} \text{N} \cdots \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N} \end{array} \text{C}$  haftende Hydroxylgruppe enthält und der Con-

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVIII, 1060.

<sup>2)</sup> Siehe die in diesem Hefte abgedruckte Mittheilung von E. Falck.

stitutionsformel  $C_6H_5C \begin{array}{c} \diagup N \cdots O \\ \diagdown \quad \diagup \\ \quad \quad N \end{array} C.OH$  entsprechend Benzenylazo-

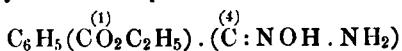
ximcarbinol genannt worden ist. Die nämliche Verbindung bildet sich allem Anschein nach unter Abspaltung von Benzenylamidoxim aus dem Carbonyldibenzylamidoxim  $(C_6H_5C.NH_2:NO \cdots)_2CO$  bei dem Erhitzen desselben mit Alkalilauge. Es sollen Versuche angestellt werden zur Prüfung der Frage, ob auch diese Reactionen allgemeinere sind.

Das weitere Studium der Einwirkung von Carbanil auf Amidoxime hat immer mehr ergeben, dass dabei die Amidogruppe der Amidoxime in Reaction tritt und phenylirte Uramidoxime von der allgemeinen Formel:  $R.C:NOH.NH.CO.NHC_6H_5$  gebildet werden.

In einem Falle<sup>1)</sup> ist es gelungen, die Elemente der Cyansäure einem Amidoxim hinzuzuaddiren und ein Uramidoxim von der allgemeinen Formel  $R.C:NOH.NH.CO.NH_2$  zu erzeugen, welches einen nicht substituirten Ammoniakrest,  $NH_2$ , enthält. Auch diese Reaction soll weiter auf ihre Allgemeinheit geprüft werden.

Phenylsenföl vereinigt sich mit Benzenylamidoxim<sup>2)</sup> zu Benzenylphenylthiouramidoxim  $C_6H_5.C:NOH.NH.CS.NHC_6H_5$ . Die Darstellung anderer Thiouramidoxime ist mehrfach versucht worden; die züglichen Versuche haben jedoch bislang nicht zu dem angestrebten Ziele geführt. Bei niederer Temperatur konnte eine Vereinigung des Phenylsenföls mit den betreffenden Amidoximen nicht bewirkt werden und bei Steigerung der Temperatur trat stets eine so heftige Reaction ein, dass unter Abscheidung von Schwefel und Entwicklung von Schwefelwasserstoff nur Producte einer weit fortgeschrittenen Zersetzung erhalten wurden.

Leichter noch als das Benzonitril gehen die substituirten Benzonitrile unter dem Einfluss von Hydroxylamin in Amidoxime über. Die Beständigkeit der Amidoximgruppe in diesen Verbindungen verdient Beachtung<sup>3)</sup>. So lässt sich z. B. das *m*-Nitrobenzenylamidoxim in *m*-Amidobenzenylamidoxim umwandeln, ohne dass dabei in Folge der Zerstörung der Amidoximgruppe Nebenproducte in grösserer Menge auftreten. Allem Anschein nach lässt sich auch der Aethyläther der Benzenylamidoxim-*p*-carbonsäure



leicht und glatt zu der entsprechenden Amidoximcarbonsäure verseifen.

<sup>1)</sup> Siehe die in diesem Hefte abgedruckte Mittheilung von Fr. Gross.

<sup>2)</sup> Paul Krüger, diese Berichte XVIII, 1060.

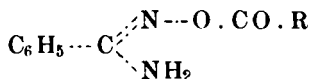
<sup>3)</sup> Siehe Martin Schöpff, diese Berichte XVIII, 1063 und die in diesem Hefte abgedruckte Mittheilung desselben Autors, wie auch G. Müller eine der folgenden Mittheilungen.

Noch weit besser als das *m*-Nitrobenzylamidoxim leiht sich das *m*-Nitrobenzylazoximbenzyl zu Umwandlungen her. Es ist gelungen, nicht nur diese Substanz zu amidiren, sondern auch ihr Amidoderivat durch die Diazoverbindung in das correspondirende Phenol überzuführen. Bei diesen Reactionen hat sich das *m*-Nitrobenzylazoximbenzyl beständiger als das *m*-Nitrobenzylazoximäthenyl erwiesen, dessen Azoxim-Ring unter der Einwirkung energischer Agentien gesprengt wird. Ueber einzelne Verbindungen, welche mittelst der im Vorstehenden besprochenen Reactionen dargestellt worden sind, haben die Herren O. Schulz, E. Falck, M. Schöpff, Fr. Gross, P. Knudsen und G. Müller in den folgenden Mittheilungen berichtet.

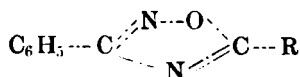
**488. Oscar Schulz: Ueber die Einwirkung von Anhydriden zweibasischer Säuren auf Benzylamidoxim.**

[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. No. DCVII; vorgetragen von  
Hrn. Tiemann.]

Wie ich früher<sup>1)</sup> gezeigt habe, wird das Benzylamidoxim bei dem Erhitzen mit einbasischen, organischen Säuren immer in Dibenzylazoxim umgewandelt, während bei der Einwirkung von Chloriden und Anhydriden einbasischer, organischer Säuren auf Benzylamidoxim in einer ersten Phase der Reaction der Wasserstoff der Oximidgruppe des Benzylamidoxims durch ein Säureradical ersetzt wird, indem Verbindungen von der allgemeinen Formel:



entstehen, welche unter Austritt von 1 Molekül Wasser mit grösster Leichtigkeit in Azoxime von der allgemeinen Formel



übergehen.

Neuerdings habe ich constatirt, dass zweibasische, organische Säuren ebenso wie einbasische, organische Säuren auf Benzylamid-

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVIII, 1080.