

Mittheilungen.

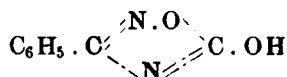
307. Ferd. Tiemann: Weitere Beobachtungen über Amidoxime und Azoxime.

[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. No. DCXXIX; vorgetragen in der Sitzung vom 8. März vom Verfasser.]

Das Studium der Amidoxime und Azoxime, über welche Körperclassen ich zuletzt im vorigen Herbst¹⁾ berichtet habe, ist inzwischen im hiesigen Laboratorium weitergeführt worden. Die Ergebnisse der im verflossenen Winter-Semester angestellten Versuche sind in den nachstehend abgedruckten Mittheilungen der Herren Ernst Falck, Louis H. Schubart, Gustav Müller, Otto Jacoby, Heinrich Wolff und Ernst Bornemann niedergelegt. Ich schicke diesen Mittheilungen einige kurze Bemerkungen voraus, um diejenigen Beobachtungen hervortreten zu lassen, welche nach meiner Ansicht ein allgemeineres Interesse beanspruchen dürfen.

Bei dem Erhitzen von Benzenylamidoximkohlen säureäthyläther: $C_6H_5C(NH_2)(NOCO_2C_2H_5)$ mit Kalilauge entsteht unter Abspaltung von Aethylalkohol eine nach der Formel $C_6H_5N_2O_3$ zusammengesetzte, sehr beständige Verbindung von deutlich ausgeprägten sauren Eigenschaften.

Die früher ausgesprochene Vermuthung²⁾, dass diese Substanz den Azoximring enthalte und nach der Formel



zusammengesetzt sei, hat sich nicht bestätigt. E. Falck hat dargethan, dass darin eine Hydroxylgruppe nicht vorhanden ist. Die Bildungsweise der betreffenden Substanz aus Benzenylamidoximkohlen säureäthyläther unter Abspaltung von Alkohol führt zunächst zu der

Formel: $C_6H_5 \cdot C \begin{array}{l} \nearrow N \cdot O \\ \searrow NH \end{array} \cdot CO$. Die Verbindung ist thatsächlich im

Sinne dieser Formel constituirt anzunehmen, da die zuerst angeführte Formel nach demselben angeführten Versuchsergebniss auszuschliessen ist. Der Körper ist demgemäss als Benzenylimidoximcarbonyl zu bezeichnen. Bemerkenswerth ist, dass das Imid-

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 2456.

²⁾ loc. cit.

wasserstoffatom dieser Verbindung sich mit grösster Leichtigkeit durch Metalle ersetzen lässt und dass selbst bei dem Kochen des Körpers mit Wasser und Erdalkalimetallcarbonaten unter allmählichem Austreiben von Kohlensäure eine derartige Salzbildung stattfindet.

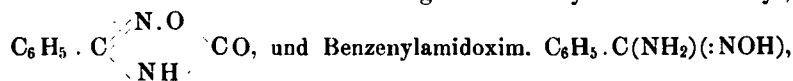
Bei der Einwirkung von Alkylhalogeniden und Säurechloriden wird immer zuerst der Wasserstoff der Oximidgruppe der Amidoxime angegriffen und vertreten.

Bei Anwendung von Carbonylchlorid, einem zweibasischen Säurechlorid, entstehen aus den Amidoximen Verbindungen von der allgemeinen Formel $R \cdot C(\cdot NH_2)(\cdot NO \cdot CO \cdot ON\cdot)(H_2N \cdot)C \cdot R$.

Das Carbonyldibenzylamidoxim:



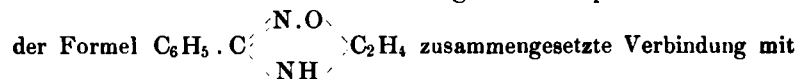
wird durch Erwärmen mit Alkalilauge in Benzenylimidoximcarbonyl,



gespalten. Eine analoge Spaltung von Carbonylderivaten anderer Amidoxime ist mehrfach versucht worden, aber bis jetzt nicht gelungen. Durch Einwirkung von Aethylenbromid auf die alkoholische Lösung des Natriumsalzes von Benzenylamidoxim lässt sich leicht der Dibenzylamidoximäthylenäther,

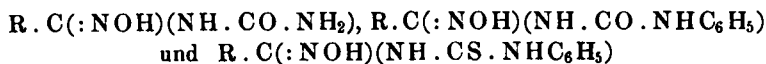


erhalten. Die Versuche zur Umwandlung dieses Körpers in eine, nach



stickstoffhaltigem Atomring sind bis jetzt gescheitert.

Die Amidoxime addiren, wie es scheint, allgemein die Elemente der Cyansäure, wenn man ihre salzsauren Salze in concentrirter wässriger Lösung auf Kaliumcyanat wirken lässt. Ich habe bisher angenommen, dass in diesen Fällen, ebenso wie bei der Einwirkung von Carbanil und Phenylseuföl auf Amidoxime, der Ammoniakrest der letzteren in Reaction tritt, indem Uramidoxime bezw. substituirte Uramidoxime oder Thiouramidoxime von den allgemeinen Formeln:



gebildet werden.

Der Umstand, dass aus den Aethyläthern einiger Amidoxime und Carbanil Verbindungen¹⁾ erhalten worden sind, welche unzweifelhaft nach der allgemeinen Formel: $R \cdot C(\cdot NOC_2H_5)(NH \cdot CO \cdot NHC_6H_5)$

¹⁾ Fr. Gross, Diese Berichte XVIII, 2479 und Peter Knudsen, Diese Berichte XVIII, 2482.

zusammengesetzt, also Uramidoxime sind, hat mich in dieser Auffassung bestärkt.

Die bisher als Uramidoxime bezeichneten Substanzen sind sehr träge reagierende chemische Verbindungen. Es ist noch nicht gelungen, dieselben direct in die aus den Aethyläthern der Amidoxime entstehenden Uramidoximäthyläther umzuwandeln, über deren chemische Constitution, wie schon bemerkt, Zweifel nicht obwalten können. Auch verdient hervorgehoben zu werden, dass die Amidoxime weit leichter als ihre Aethyläther auf Carbanil reagiren und dass die Addition von Phenylsenföl und Cyansäure an Aethyläther der Amidoxime bis jetzt überhaupt nicht hat bewerkstelligt werden können. Dieser Umstand, sowie die immer von Neuem gemachte Beobachtung, dass bei Einwirkung anderer chemischer Agentien die Oximidgruppe der Amidoxime zuerst in Reaction tritt, lassen eine noch eingehendere Prüfung angezeigt erscheinen, ob die bisher als Uramidoxime, Phenyluramidoxime und Phenylthiouramidoxime bezeichneten Körper thatsächlich, wie oben angegeben, constituirt, oder ob sie urethanartige Verbindungen und als solche nach den allgemeinen Formeln:



zusammengesetzt sind.

Ich werde Versuche zur Entscheidung der soeben aufgeworfenen Fragen veranlassen.

Die Amidoxime vereinigen sich, wie es scheint, ganz allgemein mit Chloral zu losen, schön krystallisirenden Doppelverbindungen von der allgemeinen Formel $\text{R. C}(:\text{NOH})(\cdot\text{NH}_2)$, CHCl_3 , deren Constitution weiter noch nicht erforscht ist.

Auch auf Aethylaldehyd und Acetessigäther reagiren einzelne Amidoxime in äusserst charakteristischer Weise. Ich werde über die Verbindungen, welche mittelst dieser Reactionen erhalten worden, später ausführlich berichten.

Die aus den Homologen des Benzonitrils dargestellten Amidoxime zeigen genau dasselbe Verhalten und besonders auch die gleiche Beständigkeit wie das Benzenylamidoxim. Louis H. Schubart hat in einer der folgenden Mittheilungen zunächst das *p*-Homobenzenylamidoxim $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \overset{(4)}{\text{C}}(\overset{(1)}{:\text{NOH}})(\cdot\text{NH}_2)$ beschrieben.

Die *m*- und *p*-Cyanbenzoesäure gehen unter der Einwirkung von Hydroxylamin leicht in die entsprechenden Benzenylamidoximcarbonsäuren $\text{HO}_2\text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}(:\text{NOH})(\cdot\text{NH}_2)$ über, welche sich nur schwierig von etwa unverändert gebliebenen Cyanbenzoesäuren oder daraus durch Verseifung der Cyangruppe entstandenen Phtalsäuren trennen lassen. Bei sorgfältigem Arbeiten gelingt es allerdings, die *m*- bzw. *p*-Cyanbenzoesäure nahezu vollständig in die Benzenyl-

amidoximcarbonsäure der Meta- bzw. Parareihe umzuwandeln. Die *m*- bzw. *p*-Benzenylamidoximcarbonsäure erhält man jedoch leichter im reinen Zustande, indem man von den Aethyläthern der *m*- resp. *p*-Cyanbenzoesäure ausgeht und diese in Benzenylamidoximcarbonsäureäthyläther überführt, welche sich, weil in Säuren und Alkalilauge löslich, unschwer von den neutral reagirenden Säureäthern trennen lassen. Die Benzenylamidoximcarbonsäureäthyläther liefern beim Verseifen die reinen Benzenylamidoximcarbonsäuren.

Die *o*-Cyanbenzoesäure ist noch nicht im reinen Zustande erhalten worden, da sie mit grösster Leichtigkeit in das isomere Phtalimid übergeht. Diese Beobachtung ist zuerst von Traugott Sandmeyer¹⁾ gemacht worden. G. Müller hat sich im hiesigen Laboratorium ebenfalls vergeblich bemüht, die *o*-Cyanbenzoesäure aus dem Reactionsproduct, welches man erhält, wenn man Anthranilsäure der Sandmeyer'schen Reaction unterwirft, im reinen Zustande abzuscheiden, und an deren Stelle ebenso wie Sandmeyer immer Phtalimid gewonnen. Ohne Schwierigkeit lässt sich dagegen der *o*-Cyanbenzoesäureäthyläther

(⁽¹⁾CN)C₆H₄---C⁽²⁾O₂C₂H₅ darstellen, welcher aber bei Einwirkung von Hydroxylamin nicht den normalen Benzenylamidoxim-*o*-carbonsäureäthyläther, sondern ein daraus durch Abspaltung von Alkohol entstandenes Condensationsproduct von der Formel

$$\begin{array}{c} \text{C}(:\text{NOH}) \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}_6\text{H}_4 \quad \text{NH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CO} \end{array}$$
 liefert. Diese Verbindung, ein Oximidderivat des

Phtalimids, ist als Phtalimidoxim bezeichnet worden. Dasselbe besitzt stark saure Eigenschaften, ist sehr beständig gegen Säuren und Alkalien, geht aber unter der Einwirkung von Eisenchlorid leicht in Phtalimid über.

Die Amidoxime, welche den gesättigten Säuren der aliphatischen Reihe entsprechen, lassen sich schwieriger zu Azoximen condensiren, als diejenigen Amidoxime, bei welchen die Gruppe .C(:NOH)(.NH₂) am Benzolkern haftet, Dieses Verhalten zeigt zumal das von Otto Jacoby untersuchte Capramidoxim, dessen Ueberführung in ein Azoxim bis jetzt überhaupt nicht gelungen ist.

Azoximcondensationen treten auch bei dem Phenyläthénylamidoxim²⁾ C₆H₅.CH₂---C(:NOH)(.NH₂) schwieriger als bei dem Benzenylamidoxim C₆H₅.C(:NOH)(.NH₂) ein. Hr. Wolff hat beobachtet, dass dagegen das Phenylallénylamidoxim C₆H₅.CH:CH---C(:NOH)(.NH₂), in welchem die Gruppe .C(:NOH)(.NH₂) an einem ungesättigten

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 1499.

²⁾ Peter Knudsen, Diese Berichte XVIII, 1070.

Kohlenwasserstoffrest haftet, wiederum leicht Azoximcondensationen erleidet.

Die Cyangruppe des Benzaldehydcyanhydrins¹⁾ (Mandelsäurenitrils) lässt sich leicht in die Amidoximgruppe $\cdot C(:NOH)(\cdot NH_2)$ umwandeln. E. Bornemann hat gefunden, dass man auch von dem Cyanhydrin des Zimmtaldehyds aus zu einem Amidoxim und zwar von der Formel: $C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH \cdot OH \cdot C(:NOH)(\cdot NH_2)$ gelangen kann, dass aber daneben in Folge der Abspaltung von Blausäure aus dem Zimmtaldehydcyanhydrin stets grosse Mengen von Zimmtaloxim $C_6H_5 CH:CH \cdot CH(:NOH)$ entstehen. Noch weit leichter zersetzlich als das soeben erwähnte Cyanhydrin haben sich unter der Einwirkung von Hydroxylamin die Cyanhydrine des Acetophenons, Zimmtsäuremethylketons und Benzils erwiesen; die von O. Jacoby angestellten Versuche zur Umwandlung dieser Körper in Amidoxime sind sämmtlich gescheitert.

Im Anschluss an die vorstehenden Bemerkungen theile ich noch die Ergebnisse der krystallographischen Untersuchung des Benzenylamidoxims und des Benzenylamidoximbenzyläthers mit. Ich bin dafür Hrn. Dr. A. Fock zu bestem Danke verpflichtet.

Benzenylamidoxim, $C_6H_5C(:NOH)(\cdot NH_2)$.

Monosymmetrisch:

$$a : b : c = 2.5023 : 1 : 1.0774.$$

$$\beta = 89^\circ 36'.$$

Beobachtete Formen:

$$a = \infty P \infty (100), m = \infty P (110), c = oP (001), r = -P \infty (001).$$

Farblose Krystalle, theils prismatisch nach der Verticalaxè verlängert, theils dünn tafelartig nach dem Orthopinakoïd (100). Endflächen recht unvollkommen ausgebildet und nur an den kleinen Krystallen messbar.

	Beobachtet	Berechnet
$c : a = 001 : 100 =$	$89^\circ 36'$	—
$m : m = 110 : 1\bar{1}0 =$	$136^\circ 24'$	—
$r : a = 101 : 100 =$	$66^\circ 22'$	—
$c : m = 001 : 110 =$	$89^\circ 33'$	$89^\circ 41'$
$r : m = 101 : 110 =$	$81^\circ 4' \text{ apr.}$	$81^\circ 27'$

Spaltbar vollkommen nach dem Orthopinakoïd (100). Optische Axenebene = Symmetrieebene (010).

¹⁾ Fr. Gross, Diese Berichte XVIII, 1074, 2477.

Durch das Orthopinakoid (100) gesehen, tritt eine Axe aus und zwar nur wenig geneigt gegen die Normale zu dieser Fläche.

Benzenylamidoximbenzyläther, $C_6H_5C(:NOCH_2C_6H_5)(.NH_2)$.

Monosymmetrisch:

$$a : b : c = 0.8546 : 1 : 0.2620.$$

$$\beta = 82^\circ 19'.$$

Beobachtete Formen:

$$a = \infty P \infty (100), b = \infty P \infty (010), m = \infty P (110), o = -P (111),$$

$$w = +P (\bar{1}11), x = +3P 3 (3\bar{1}\bar{1}).$$

Farblose, nach der Verticalaxe verlängerte, prismatische Krystalle mit vorherrschendem Klinopinakoid (010), meist dünne, längliche Blättchen darstellend. Von den Endflächen in der Regel nur $w(\bar{1}11)$ ausgebildet und diese häufig matt.

	Beobachtet	Berechnet
$m : m = 110 : \bar{1}\bar{1}0 = 80^\circ 32'$		—
$o : o = 111 : \bar{1}\bar{1}\bar{1} = 26^\circ 57'$		—
$o : a = 111 : 100 = 66^\circ 47'$		—
$o : m = 111 : 110 = 63^\circ 2'$		$63^\circ 10'$
$o : m = 111 : \bar{1}\bar{1}0 = 81^\circ 3'$		$81^\circ 20'$
$\omega : a = \bar{1}\bar{1}\bar{1} : \bar{1}00 = 80^\circ 11'$		$80^\circ 25'$
$\omega : b = \bar{1}\bar{1}\bar{1} : 010 = 75^\circ 16'$		$75^\circ 32'$
$\omega : m = \bar{1}\bar{1}\bar{1} : \bar{1}\bar{1}0 = 73^\circ 4'$		$73^\circ 14'$
$\omega : m = \bar{1}\bar{1}\bar{1} : 110 = 88^\circ —'$		$88^\circ 1'$
$x : a = \bar{3}\bar{1}\bar{1} : 100 = 52^\circ 14'$		$52^\circ 30'$
$x : b = \bar{3}\bar{1}\bar{1} : 010 = 78^\circ 17'$		$78^\circ 24'$
$x : m = \bar{3}\bar{1}\bar{1} : \bar{1}\bar{1}0 = 53^\circ 15'$		$53^\circ 31'$
$x : m = \bar{3}\bar{1}\bar{1} : \bar{1}\bar{1}0 = 70^\circ 30'$		$70^\circ 27'$

Spaltbar vollkommen nach der Symmetrieebene (010).