

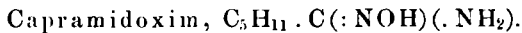
Ich habe wiederholt versucht, das Phtalimidoxim rückwärts durch Einwirkung von Hydroxylamin auf Phtalimid darzustellen, dabei aber in keinem Falle das Eintreten einer Reaction constatiren können.

Die neue Verbindung ist sehr beständig; ich habe mich bislang vergeblich bemüht, sie durch Kochen mit wässeriger und alkoholischer Kalilauge in die Benzenylamidoxim-*o*-carbonsäure überzuführen, und da ich diese nicht erhalten, auch darauf verzichten müssen, Azoxim-abkömmlinge derselben darzustellen.

### 311. Otto Jacoby: Ueber die Einwirkung von Hydroxylamin auf Capronitril.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. No. DCXXXIII; vorgetragen in der Sitzung vom 8. März von Hrn. Tiemann.)

Bislang sind nur die aliphatischen Amidoxime der drei unteren Kohlenstoffreihen bekannt<sup>1)</sup>; Hr. Prof. Tiemann hat mich daher veranlasst, ein aliphatisches Amidoxim, welches einer höheren Kohlenstoffreihe angehört, darzustellen und eingehend zu untersuchen. Ich habe das Capramidoxim gewählt und dasselbe aus dem käuflichen bei 155° siedenden Capronitril,  $(\text{CH}_3)_2\text{---CH---CH}_2\text{---CH}_2\text{---CN}$ , d. i. dem Nitril der Isobutyllessigsäure, dargestellt.



Man beschickt Selterwasserflaschen je mit 10 g Capronitril, 8 g salzsaurem Hydroxylamin, in wenig Alkohol gelöst, und 2.8 g in absolutem Alkohol gelöstem Natrium, setzt absoluten Alkohol hinzu, bis die Mischung homogen ist und digerirt 30 Stunden bei 100°. Die Bildung von Amidoxim erkennt man daran, dass ein Tropfen der digerirten Flüssigkeit mit Fehling'scher Lösung einen schmutzig grünen Niederschlag, bestehend aus einem Kupfersalz des Capramidoxims, giebt. Man filtrirt von ausgeschiedenem Kochsalz ab und destillirt das Filtrat in vacuo solange, als noch Flüssigkeit übergeht. Der Rückstand besteht aus Chlornatrium und einem schweren, gelbrothen Oele, welches man in Aether aufnimmt. Trocknet man die ätherische Lösung durch Chlorcalcium, so hinterbleibt beim Verdunsten

<sup>1)</sup> Siehe E. Nordmann: Diese Berichte XVII, 2746.

des Aethers ein öliger, theilweise krystallinischer Rückstand, der im luftverdünnten Raume über concentrirter Schwefelsäure bald weiter erstarrt. Nachdem die anhaftenden, öligen Bestandtheile entweder durch Abpressen zwischen Fliesspapier oder durch Absaugen unter Zufügen von etwas Benzol entfernt worden sind, krystallisirt man den Rückstand aus Benzol um.

Die erhaltenen, fettigen, prächtig glänzenden, silberweissen Tafeln, die bei  $58^{\circ}$  schmelzen, sind das Capramidoxim. Dasselbe löst sich schwer in Wasser, leicht in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform, wird von Kalilauge und Salzsäure leicht aufgenommen und fällt beim genauen Neutralisiren der einen oder anderen Lösung wieder aus.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch	
	I.	II.	I.	II.
C <sub>6</sub>	72	55.38	55.25	—
H <sub>14</sub>	14	10.77	10.94	—
N <sub>2</sub>	28	21.54	—	21.73
O	16	12.31	—	—
	130	100.00		

Ein beständiges Natriumsalz des Capramidoxims war nicht zu erhalten.

Das Capramidoximchlorhydrat wird auf folgendem Wege bereitet:

Man löst Capramidoxim in concentrirter Salzsäure, dampft die Lösung auf ein kleines Volum ein und lässt erkalten. Die auskrystallisirten, weissen Nadeln werden durch mehrmaliges Abpressen von anhängenden, fettigen Substanzen befreit und unter der Luftpumpe über Schwefelsäure getrocknet. Sie schmelzen bei  $116^{\circ}$ , sind in Wasser, Alkohol leicht, in heissem Aether schwer löslich und sehr hygroskopisch.

	Berechnet	Gefunden
für C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O, HCl		
Cl	21.32	21.25 pCt.

Beim Einleiten trockenen Salzsäuregases in die absolut ätherische Lösung von Capramidoxim wird kein Capramidoximchlorhydrat gefällt.

Acetylcapramidoxim, C<sub>8</sub>H<sub>11</sub>.C(:NO C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O)(.NH<sub>2</sub>).

Capramidoxim löst sich leicht und unter Wärmeentwicklung in der äquivalenten Menge Essigsäureanhydrid. Nachdem die erste Reaction vorübergegangen ist, erhitzt man noch einige Zeit auf dem Wasserbade, lässt erkalten und nimmt das Reactionsproduct in Aether auf. Dieser hinterlässt beim Verdunsten undeutliche, warzenförmige Krystalle, welche durch Auflösen in Benzol und Fällen der Benzollösung mit Lignoïn gereinigt werden.

Die Verbindung wird dadurch in äusserst feinen, seideglänzenden, sich fettig anführenden, weissen Schuppen erhalten, die bei  $87^{\circ}$  schmelzen, in Aether, sowie Alkohol leicht und in Wasser fast unlöslich sind.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch	
			I.	II.
C <sub>8</sub>	96	55.81	55.99	—
H <sub>16</sub>	16	9.30	9.66	—
N <sub>2</sub>	28	16.28	—	16.41
O <sub>2</sub>	32	18.61	—	—
	172	100.00		

Acetylcapramidoxim löst sich leicht in concentrirter Salzsäure, ist dagegen unlöslich in Natronlauge.

Benzoylcapramidoxim, C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>C(:NOCO C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)(.NH<sub>2</sub>),

bildet sich, wenn man Benzoylchlorid nach und nach zu Capramidoxim tropfen lässt und die Reaction schliesslich durch gelindes Erwärmen unterstützt. Das erstarrte Reactionsproduct wird zerkleinert, mit Wasser digerirt, um das unangegriffene Benzoylchlorid in Benzoëssäure umzuwandeln, behufs Entfernung der gebildeten Benzoëssäure mit verdünnter Alkalilauge ausgezogen und in Alkohol gelöst. Wasser fällt aus dieser Lösung das Benzoylcapramidoxim in verfilzten, weissen Nadeln, welche bei  $105-106^{\circ}$  schmelzen, in Alkohol, Aether, Benzol löslich und in Wasser unlöslich sind.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch		
			I.	II.	III.
C <sub>13</sub>	156	66.67	67.25	66.65	—
H <sub>18</sub>	18	7.69	7.79	7.91	—
N <sub>2</sub>	28	11.97	—	—	11.97
O <sub>2</sub>	32	13.67	—	—	—
	234	100.00			

Das Benzoylcapramidoxim wird von Salzsäure leicht, von Alkalilauge nicht aufgenommen.

Capramidoximäthyläther, C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>C(:NOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)(.NH<sub>2</sub>).

Man digerirt Capramidoxim, in absolutem Alkohol gelöst, mit den berechneten Mengen Jodäthyls und in absolutem Alkohol gelösten Natriums ungefähr  $1\frac{1}{2}$  Stunde am Rückflusskühler, filtrirt alsdann vom ausgeschiedenen Jodnatrium, dampft das Filtrat bis zur Syrupconsistenz ein, schüttelt den Rückstand mit Wasser, Aether und einigen Tropfen Natronlauge, hebt die Aetherschicht ab und verdunstet den

**Aether.** Es bleibt ein gelblich-weisses Oel zurück, das unter der Luftpumpe über Schwefelsäure erst nach sehr langer Zeit eisblumenförmig erstarrt, starken Geruch nach Citronat zeigt und sich aus keinem Lösungsmittel gut umkrystallisiren lässt. Die fettigen Krystalle, welche durch starkes Abpressen analysenrein werden, bestehen aus langen, bei 35° schmelzenden, äusserst hygroskopischen Nadeln. Sie lösen sich leicht in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform, aber schwer in Wasser.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch	
			I.	II.
C <sub>8</sub>	96	60.76	60.40	—
H <sub>16</sub>	18	11.39	11.49	—
N <sub>2</sub>	28	17.72	—	18.14
O	16	10.13	—	—
	158	100.00		

Ein salzsaures Salz des Aethyläthers darzustellen, gelang nicht. Beim Einleiten trocknen Salzsäuregases in die absolut ätherische Lösung des Aethyläthers entstand kein Niederschlag, beim Verdunsten des Aethers hinterblieb ein nicht erstarrendes Oel; auch das directe Abdampfen des Aethyläthers mit Salzsäure führte zu keinem Resultat.

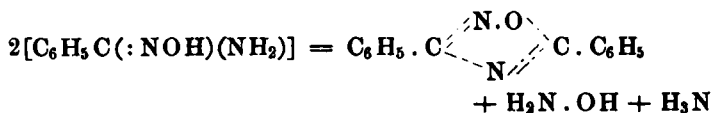
#### Capronylcapramidoxim, C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>C (:NOCOC<sub>5</sub>H<sub>11</sub>) (.NH<sub>2</sub>).

In der Absicht, die Amidgruppe des Capramidoxims durch den Anilinrest NHC<sub>6</sub>H<sub>5</sub> zu ersetzen, wurde 1 Mol. Capramidoxim mit 1 Mol. Anilin am Rückflusskühler vier Stunden gekocht. Nach und nach trat eine starke Ammoniakentwicklung ein; gleichzeitig wurde das Gemisch braun und dickflüssig. Die Reaction ist beendet, sobald die Flüssigkeit Syrupconsistenz angenommen hat.

Beim Erkalten bilden sich dann verfilzte Nadeln, welche indessen durch Umkrystallisiren von dem anhaftenden Anilin nicht zu trennen sind. Wenn man das Reactionsproduct mit Benzol behandelt, von ungelösten Zersetzungsproducten abfiltrirt und das Filtrat mit Ligroïn fällt, so wird ein schwarzbrauner, glänzender Niederschlag erhalten, welcher nach dem Trocknen bei vorsichtiger Sublimation eine bei 115° schmelzende Verbindung in federleichten, weissen, silberglänzenden Flittern liefert. Der neue Körper löst sich schwer in Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Benzol. Er ist nicht das gesuchte Capranilidoxim, denn es ist daraus Anilin auf keine Weise wieder abzuspalten. Er zeigt deutlich basische Eigenschaften, löst sich daher leicht in Salzsäure, wird aber von kalter Alkalilauge nicht angegriffen.

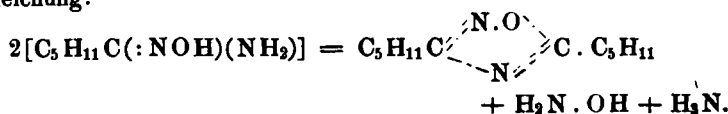
Erhitzt man ihn mit Kalilauge, so geht er unter Ammoniakentwicklung in Lösung und in der alkalischen Lösung befindet sich Capronsäure.

Nun ist beobachtet worden, das manche Amidoxime unter den verschiedensten Bedingungen in Azoxime übergehen, indem aus zwei Molekülen des betreffenden Amidoxims ein Molekül Hydroxylamin und ein Molekül Ammoniak sich abspalten. Aus dem Benzenylamidoxim entsteht auf diese Weise nach der Gleichung:



Dibenzylazoxim.

Aus dem Capramidoxim konnte auf analogem Wege gemäss der Gleichung:



Dicaprenylazoxim sich bilden. Mit dieser Interpretation des Zersetzungsprocesses stehen allerdings im vorliegenden Falle die Eigenschaften des Reactionsproductes nicht im Einklang, welches sich nicht indifferent, wie ein Azoxim, sondern wie eine schwache Base verhält, auch nicht sehr beständig, wie ein Azoxim, sondern leicht zersetzlich ist. Die Elementaranalyse der beschriebenen bei 115° schmelzenden Verbindung hat Werthe geliefert, welche nicht auf Dicaprenylazoxim, sondern auf Capronylcapramidoxim,  $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{C}(\text{:NOCO} \cdot \text{C}_5\text{H}_{11})(\text{NH}_2)$ , stimmen.

Elementaranalyse:

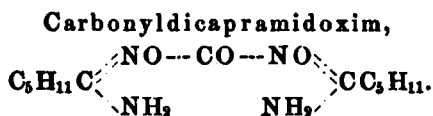
	Theorie		Versuch		
			I.	II.	III.
$\text{C}_{12}$	144	63.16	62.86	63.00	—
$\text{H}_{24}$	24	10.53	11.21	11.34	—
$\text{N}_2$	28	12.28	—	—	12.09
$\text{O}_2$	32	14.03	—	—	—
	228	100.00.			

Es ist leicht ersichtlich, dass bei dem soeben erläuterten Zersetzungsprocess aus dem Capramidoxim Capronylcapramidoxim an Stelle von Dicaprenylazoxim entstehen kann, wenn Wasser sich an der Reaction theiligt. Ein solcher Verlauf des Zersetzungsprocesses ist um so wahrscheinlicher, als es auch auf anderen Wegen durchaus nicht gelingt, das Capramidoxim in ein Azoxim überzuführen.

Die mitgetheilten analytischen Werthe, das chemische Verhalten der beschriebenen Substanz, sowie die Zersetzungsproducte, welche

sie beim Kochen mit Alkalilauge liefert, lassen ersehen, dass dieselbe in der That Capronylcapramidoxim ist.

Auffallend ist, dass der Stickstoffgehalt des Capronylcapramidoxims sich durch die Natriumschmelze nur schwierig qualitativ nachweisen lässt. Ich habe diese Probe wiederholt angestellt, ohne nennenswerthe Mengen von Berliner Blau zu erhalten.

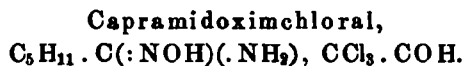


Zu einer Auflösung von Capramidoxim in Benzol fügt man so lange eine circa 20 proc. Auflösung von Phosgengas in Benzol, als noch ein Niederschlag entsteht. Bei dem Abfiltriren des Benzols bleibt eine zähe, gummiartige Masse auf dem Filter, die nach einiger Zeit krystallinisch erstarrt und aus einem Gemisch von Carbonyldicapramidoxim und Capramidoximchlorhydrat besteht. Zur Trennung beider Verbindungen von einander, behandelt man die Masse mit lauwarmem Wasser, welches das salzsaure Capramidoxim aufnimmt und das Carbonyldicapramidoxim zurücklässt. Behufs Reinigung löst man das letztere in Alkohol und fällt mit Wasser. Die neue Verbindung scheidet sich dabei in seidglänzenden, verfilzten, bei 114<sup>o</sup> schmelzenden Nadeln aus. Sie löst sich leicht in starkem Alkohol und Chloroform, schwerer in Aether und garricht in Wasser sowie Benzol.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch	
			I.	II.
C <sub>13</sub>	156	54.55	54.27	—
H <sub>26</sub>	26	9.09	9.29	—
N <sub>4</sub>	56	19.58	—	19.60
O <sub>3</sub>	48	16.78	—	—
	286	100.00		

Das Carbonyldicapramidoxim löst sich leicht in Salzsäure und nicht in kalter Kalilauge. Von heisser Alkalilauge wird die Substanz in Capramidoxim und Kohlensäure zerlegt.



Das Capramidoxim verbindet sich mit gleicher Leichtigkeit wie das Benzenylamidoxim<sup>1)</sup> mit Chloral zu einer losen Doppelverbindung. Man stellt dieselbe dar, indem man in einem mit Luftkühlrohr ver-

<sup>1)</sup> Siehe die Mittheilung von E. Falck in demselben Hefte dieser Berichte.

sehenen Kolben Capramidoxim längere Zeit mit einer überschüssigen Menge Chloral erhitzt. Nachdem sich alles Amidoxim gelöst hat, versetzt man die Flüssigkeit mit viel Wasser, wodurch das nicht in Reaction getretene Chloral in Chloralhydrat verwandelt und gelöst wird, während der neu gebildete Körper sich abscheidet. Hat man genügend lange erhitzt, so fallen sofort schöne, weisse Krystalle, im anderen Falle erhält man zunächst eine schleimige Masse, welche nach einiger Zeit erst erstarrt. Die Verbindung wird zweckmässig durch Umkrystallisiren aus siedendem Benzol gereinigt. Man erhält sie so in perlmutterglänzenden Blättchen, welche bei  $130^{\circ}$  schmelzen.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch		
			I.	II.	III.
C <sub>8</sub>	96	34.60	34.72	—	—
H <sub>15</sub>	15	5.41	5.72	—	—
N <sub>2</sub>	28	10.09	—	9.97	—
Cl <sub>3</sub>	106.5	38.37	—	—	38.12
O <sub>2</sub>	32	11.53	—	—	—
	<u>277.5</u>	<u>100.00</u>			

Das Capramidoximchloral ist in Alkohol, Aether und Chloroform leicht löslich, ebenso in heissem Wasser und siedendem Benzol, aus welchen Lösungsmitteln es beim Erkalten krystallisirt. Durch Ligroin wird Capramidoximchloral aus Lösungen in Benzol gefällt.

Das Capramidoxim zeigt, wie schon bemerkt, keine Neigung zur Azoximcondensation. Ich habe die Darstellung des Caprenylazoxim-

äthenyls  $C_5H_{11}C \begin{array}{c} \diagup N.O \\ \diagdown N \end{array} C \cdot CH_3$  durch Einwirkung sowohl von Ace-

tylchlorid als auch von Essigsäureanhydrid auf Capramidoxim versucht, ohne das gewünschte Resultat zu erhalten. Ebenso erfolglos blieben die Versuche zur Bereitung des Caprenylazoximbenzenyls

$C_5H_{11}C \begin{array}{c} \diagup N.O \\ \diagdown N \end{array} C_6H_5$  aus Capramidoxim und Benzoylchlorid. Auch

der von P. Knudsen<sup>1)</sup> eingeschlagene Weg zur Gewinnung von Azoximen, d. h. Destillation der Acetyl- und Benzoylabkömmlinge der Amidoxime in einem Strom von Wasserdämpfen führte nicht zum Ziel.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVIII, 1070.