

## 312. Heinrich Wolff: Ueber Phenylallenylamidoxim.

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

Die Amidoxime, welche der Acrylsäure und Phenylacrylsäure (Zimmtsäure) entsprechen, sind zur Zeit noch unbekannt. Ich habe es übernommen, die letztere Verbindung darzustellen und weiter zu erforschen. Ich bin bei meiner Untersuchung von dem Zimmtsäurenitril ausgegangen.

Zur Darstellung des Zimmtsäurenitrils wurde nach der von G. Krüss<sup>1)</sup> angegebenen Methode verfahren. Dasselbe vereinigt sich mit Hydroxylamin zu einem Amidoxim von der Formel:



Das Phenylallenylamidoxim ist ein neutral reagirender Körper von beträchtlicher Beständigkeit. Zur Darstellung desselben werden äquivalente Mengen des Zimmtsäurenitrils, Hydroxylamins und Natriumcarbonats in wässrig-alkoholischer Lösung in Verschlussflaschen mehrere Tage bei 60—70° digerirt. Das Reactionsproduct wird im Vacuumapparat vom Alkohol befreit, alsdann mit Salzsäure angesäuert und mit Aether ausgeschüttelt. Hierdurch geht der grösste Teil des unangegriffenen Nitrils in den Aether, während das Chlorhydrat des Amidoxims in der wässrigen Lösung bleibt. Nachdem der Aether abgehoben, wird die wässrige Lösung wiederum im Vacuumapparat von Aether befreit und mit Natriumcarbonat neutralisirt. Das hierdurch abgeschiedene Phenylallenylamidoxim wird in soviel Alkalilauge, als zur Lösung erforderlich, gelöst, von dem Ungelösten abfiltrirt und durch Einleiten von Kohlensäuregas wieder gefällt. Hierauf wird die immer noch röthlich gefärbte Substanz in stark verdünntem Alkohol gelöst und die Lösung mit Thierkohle entfärbt. Aus dem heissen Filtrat krystallisirt der Körper in gewünschter Reinheit aus. Auch durch Auflösen in Benzol und Fällen der Benzollösung mit Ligroin ist eine Reinigung des Körpers zu erzielen. Die Ausbeute beträgt circa 25 pCt. vom Gewicht des angewandten Benzonitrils. Das Phenylallenylamidoxim krystallisirt aus wässrigem Alkohol in stäbchenförmigen, abgeschrägten Prismen. Es löst sich in heissem Wasser, schwer aber doch immerhin merklich in kaltem Wasser, sehr leicht in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform und schwer in Ligroin. Es bildet mit Säuren und Alkalien Salze und giebt mit Fehling'scher Lösung einen schmutzig grünen Niederschlag. Der Schmelzpunkt liegt bei 93°.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVII, 1766.

Die Analyse ergab:

	Theorie		Versuch			
			I.	II.	III.	IV.
C <sub>9</sub>	108	66.67	66.62	66.56	66.49	—
H <sub>10</sub>	10	6.17	6.37	66.67	6.43	—
N <sub>2</sub>	28	17.28	—	—	—	17.44
O	16	9.88	—	—	—	—
	162	100.00				

Durch langes Kochen mit Wasser wird die Substanz zersetzt.

Das salzsaure Salz, C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>O · HCl, aus einer Lösung des Amidoxim in absolutem Aether mit gasförmiger Salzsäure gefällt, ergab an Chlor:

	Theorie	Versuch
Cl	17.80	17.71 pCt.

Bei vorsichtigem Eindampfen seiner wässerigen Lösung scheidet es sich in concentrisch gruppirten, flachen Prismen ab. Es schmilzt bei 155° unter Zersetzung.

Das Platindoppelsalz, (C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>O · HCl)<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub>, krystallisirt in concentrisch gruppirten Nadeln. Es ist in Alkohol löslich. Die Analyse ergab an Platin:

	Theorie	Versuch
Pt	26.68	26.42 pCt.

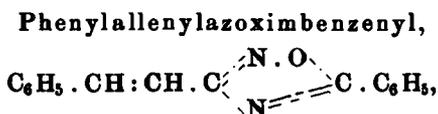
**Benzoylphenylallenylamidoxim,**  
C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> · CH : CH · C (: NOCO · C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) ( · NH<sub>2</sub>).

Zur Darstellung desselben löst man das Amidoxim in absolutem Aether und lässt die äquivalente Menge des gleichfalls mit Aether verdünnten Benzoylchlorids tropfenweise hinzufliessen. Den sich zusammenballenden weissen Niederschlag zerreibt man mit einem Glasstab und extrahirt nach Beendigung der Reaction mehrmals mit Aether. Alsdann bringt man ihn auf ein Filter, wäscht mit Wasser aus und entfernt das anhaftende Benzoylchlorid, bezw. die daraus entstandene Benzoësäure durch verdünntes Ammoniak. Der Körper krystallisirt aus Alkohol in feinen Nadelchen, die bei 160° schmelzen. Die Analyse ergab:

	Theorie		Versuch	
			I.	II.
C <sub>16</sub>	192	72.18	72.00	—
H <sub>14</sub>	14	5.26	5.45	—
N <sub>2</sub>	28	10.53	—	10.74
O <sub>2</sub>	32	12.03	—	—
	266	100.00		

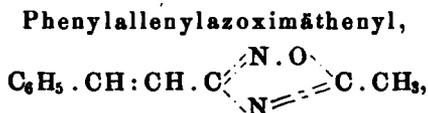
Das Benzoylphenylallenylamidoxim löst sich leicht in Alkohol, schwerer in Benzol und Chloroform, noch schwerer in Aether, gar nicht in kaltem Wasser. Es löst sich nicht in Alkalilauge, auch in Säuren so gut wie gar nicht und zeigt also ein sehr indifferentes Verhalten.

Beim Kochen mit Wasser geht dieser Körper sofort mit grosser Leichtigkeit unter Wasserabspaltung in ein Azoxim über:



bildet sich auch unter Wasserabspaltung, wenn man das benzoylirte Phenylallenylamidoxim etwas über seinen Schmelzpunkt erhitzt. Es löst sich weder in Säuren noch in Alkalien. Sein Schmelzpunkt liegt bei 102°. Es krystallisirt aus mässig verdünntem Alkohol in äusserst feinen, weissen Nadeln und ist gar nicht löslich in kaltem Wasser, wenig in heissem, leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform, äusserst leicht löslich in Benzol. Mit Wasserdämpfen ist das Azoxim nur schwer flüchtig. Die Analyse ergab:

	Theorie		Versuch	
			I.	II.
C <sub>16</sub>	192	77.42	77.34	—
H <sub>12</sub>	12	4.84	5.11	—
N <sub>2</sub>	28	11.29	—	11.47
O	16	6.45	—	—
	248	100.00		



entsteht, wenn man ein Gemisch aus äquivalenten Mengen von Essigsäureanhydrid und Phenylallenylamidoxim kurze Zeit erwärmt. Die Operation wird zweckmässig in einem Schälchen ausgeführt, das man mit einem Uhrglase bedeckt. Die an dem Uhrglase sich niederschlagenden Wassertröpfchen zeigen den Verlauf der Reaction an. Das Reactionsproduct behandelt man mit Säure und Alkali, entfärbt die alkoholische Lösung desselben, wenn nöthig, mit Thierkohle oder treibt es mit Wasserdämpfen über. Das Phenylallenylazoximäthenyl ist etwas löslich in Säuren und lässt sich aus Essigsäure umkrystallisiren. Im Uebrigen entsprechen die Löslichkeitsverhältnisse desselben denen des Phenylallenylazoximbenzenyls. Das Phenylallenylazoximäthenyl

schmilzt bei 78° und sublimirt bei vorsichtigem Erhitzen unersetzt. Der Dampf riecht angenehm aprikosenartig. Die Analyse ergab:

	Theorie		Versuch	
			I.	II.
C <sub>11</sub>	132	70.97	70.91	—
H <sub>10</sub>	10	5.38	5.40	—
N <sub>2</sub>	28	15.05	—	15.18
O	16	8.60	—	—
	186	100.00		

Phenylallenylamidoximmethyläther,  
 $C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot C(:NOCH_3)(\cdot NH_2)$ .

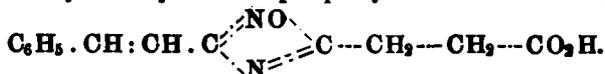
Digerirt man das Natriumsalz des Amidoxims mit Jodmethyl in alkoholischer Lösung etwa 5 Stunden am Rückflusskühler, so bleibt nach dem Verdunsten des Alkohols der obengenannte Körper zurück. Man löst das Reactionsproduct in verdünnter Salzsäure und fällt wiederholt mit überschüssigem Alkali. Der Aether lässt sich aus verdünntem Alkohol umkrystallisiren und fällt auch bei vorsichtigem Neutralisiren seiner Lösung in Salzsäure sehr schön krystallinisch aus. Die Krystallform ist der des Amidoxims analog. Er schmilzt bei 98° und ist leicht löslich in Aether, Alkohol, Benzol, Chloroform, nahezu unlöslich in kaltem, leichter löslich in heissem Wasser und zeigt nur basische Eigenschaften. Beim Eindampfen seiner Lösungen erleidet man nicht unerhebliche Verluste, weil er leicht flüchtig mit Wasserdämpfen ist. Die Analyse ergab:

	Theorie		Versuch		
			I.	II.	III.
C <sub>10</sub>	120	68.18	67.53	68.04	—
H <sub>12</sub>	12	6.82	7.39	7.04	—
N <sub>2</sub>	28	15.91	—	—	15.96
O	16	9.09	—	—	—
	176	100.00			

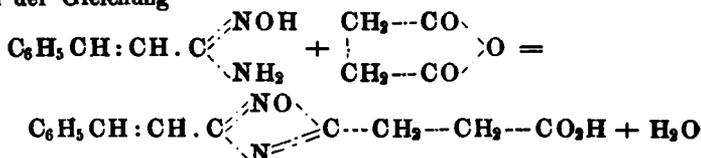
Phenylallenylamidoximäthyläther,  
 $C_6H_5CH:CH \cdot C(:NOC_2H_5)(\cdot NH_2)$ ,

wird in analoger Weise erhalten. Die Eigenschaften und Löslichkeitsverhältnisse desselben stimmen mit denen des Methyläthers überein. Der Aethyläther schmilzt bei 83°. Die Analyse ergab:

	Theorie		Versuch	
			I.	II.
C <sub>11</sub>	132	69.47	69.35	—
H <sub>14</sub>	14	7.37	7.61	—
N <sub>2</sub>	28	14.74	—	14.61
O	16	8.42	—	—
	190	100.00		

Phenylallenylazoximpropenyl- $\omega$ -carbonsäure,

Diese Säure entsteht, wenn man äquivalente Mengen von Bernsteinsäureanhydrid und Phenylallenylamidoxim zusammenschmilzt. Die Reaction geht unter Aufschäumen und Wasserabspaltung von selbst zu Ende. Die erkaltete Masse nimmt man in verdünnter Natronlauge auf, filtrirt vom Ungelösten ab, verdünnt mit Wasser und fällt mit Salzsäure. Die Substanz fällt krystallinisch aus. Man löst dieselbe in verdünntem Alkohol und entfärbt die Lösung mit Thierkohle. Aus dem heissen Filtrat krystallisirt die neue Säure beim Erkalten in glänzend weissen, langen Prismen. Sie ist eine bedeutend schwächere Säure, als die von dem Benzenylamidoxim derivirende, analog zusammengesetzte Säure. Sie treibt zwar Kohlensäure aus Natriumcarbonat aus, beim Kochen mit Calciumcarbonat geht aber so gut wie nichts in Lösung. Die Verbindung löst sich leicht in Alkohol und Chloroform, weniger leicht in Aether, Benzol und heissem Wasser, schwer in Ligroïn. Der Schmelzpunkt liegt bei 114°. Sie ist sehr beständig, was sich leicht erklärt, wenn man berücksichtigt, dass sie offenbar nach der Gleichung



entstanden ist und somit den beständigen Azoximkern enthält. Die Analyse ergab:

	Theorie		Versuch	
	I.	II.	I.	II.
C <sub>13</sub>	156	63.93	63.72	—
H <sub>12</sub>	12	4.92	5.17	—
N <sub>2</sub>	28	11.48	—	11.85
O <sub>3</sub>	48	19.67	—	—
	244	100.00		

Die Salze, welche die Säure mit Alkalien und Ammoniak bildet, sind leicht löslich in Wasser.

Das Silbersalz wird aus der wässerigen Lösung des Ammoniaksalzes als weisses Pulver gefällt. Es ist in heissem Wasser etwas löslich, erleidet dabei aber eine partielle Zersetzung.

Die Silberbestimmung ergab:

Ber. für C <sub>13</sub> H <sub>11</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Ag	Gefunden
Ag 30.77	30.27 pCt.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.