

## Anilidomyristinsäure.

Ebensoleicht wird die Anilidomyristinsäure erhalten, wenn man die Brommyristinsäure mit überschüssigem Anilin im Wasserbade 2—3 Stunden lang erwärmt. Nach Entfernung des Anilinüberschusses mit verdünnter Salzsäure hinterbleibt die Anilidosäure als eine weisse, voluminöse, krystallinische Masse, welche durch Umkrystallisiren aus viel heissem Alkohol gereinigt wird und dann eine talkähnliche, weisse Masse darstellt. Der Schmelzpunkt liegt bei  $143^{\circ}\text{C}$ . Sie löst sich nicht in Wasser, auch nicht in conc. Salzsäure, leicht dagegen in heissem Aether, Alkohol, schwer in Benzol. Sie löst sich leichter in Alkalien und Ammoniak beim Erwärmen.

Beim Versetzen der heissen, alkoholischen Lösung mit Kupferacetat entsteht eine dunkelgrüne Fällung, welche sich beim Trocknen dunkel färbt.

In ähnlicher Weise lässt sich auch das Magnesiumsalz erhalten.

Zwei Stickstoffbestimmungen, mit der freien Säure ausgeführt, ergaben: 5.99 und 4.37 pCt. Stickstoff.

Eine Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung ergab: 75.16 pCt. Kohlenstoff und 10.32 pCt. Wasserstoff, während aus der Formel  $\text{C}_{14}\text{H}_{27}(\text{NHC}_6\text{H}_5)\text{O}_2$  4.38 pCt. Stickstoff, 75.20 pCt. Kohlenstoff und 10.61 pCt. Wasserstoff sich berechnen.

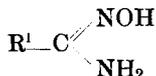
Wir beabsichtigen, unsere Versuche auch noch auf die Substitutionsproducte anderer höherer Fettsäuren auszudehnen, und hoffen in Bälde darüber weitere Mittheilungen machen zu können.

Stuttgart. Organisches Laboratorium des Polytechnikums,  
im Juni 1889.

### 332. J. A. Bladin: Ueber Amidoxime und Azoxime in den Triazol- und Tetrazolreihen.

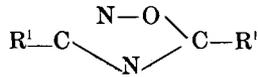
Eingegangen am 6. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Durch die schönen Untersuchungen F. Tiemann's und seiner Schüler hat man eine neue Klasse organischer Verbindungen kennen gelernt, die sich durch Einwirkung des Hydroxylamins auf Nitrile bilden und welche Amidoxime genannt worden sind. Diese besitzen die allgemeine Formel:

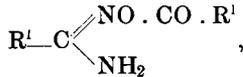


und gehen mehr oder weniger leicht durch Einwirkung der Chloride

oder Anhydride organischer Säuren in sogenannte Azoxime von der Formel:

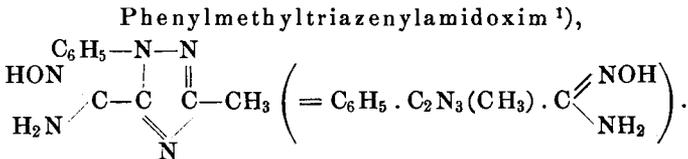


über. Die intermediären Verbindungen:



haben in den meisten Fällen isolirt werden können.

Man kennt zur Zeit eine Menge Amidoxime, sowohl solche, die Säuren in der aliphatischen Reihe entsprechen, als auch solche, bei denen die Gruppe  $\text{—C} \begin{array}{l} \diagup \text{NOH} \\ \diagdown \text{NH}_2 \end{array}$  an einen Benzol- oder Naphtalinkern gebunden ist. Meines Wissens sind jedoch keine dargestellt, wo diese Gruppe an einen Stickstoffkern gebunden ist. Ich habe daher einige Nitrile in den Triazol- und Tetrazolreihen der Einwirkung des Hydroxylamins unterworfen und erlaube mir hier die erhaltenen Resultate kurz mitzutheilen.



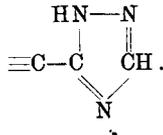
Diese Verbindung ist früher in diesen Berichten XIX, 2602 beschrieben. Hier ist nur hinzuzufügen, dass dieselbe in Alkohollösung mit Eisenchlorid die für Amidoxime eigenthümliche, tiefrothe Farbe giebt.

Das Hydrochlorat,  $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{N}_5\text{O} \cdot \text{HCl}$ , bildet sich beim Auflösen des Amidoxims in gewöhnlicher Salzsäure. Undeutlich krystallinische Masse. Es ist in Wasser leicht löslich und wird nicht davon zersetzt. Ueber Kali getrocknet, ist es wasserfrei.

Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{N}_5\text{O} \cdot \text{HCl}$	Gefunden
HCl 14.4	14.4 pCt.

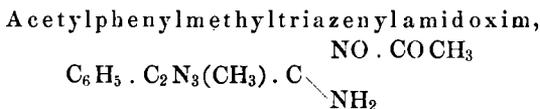
Das Chloroplatinat,  $(\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{N}_5\text{O} \cdot \text{HCl})_2\text{PtCl}_4$ , bildet eine gelbe, krystallinische Masse, die in Salzsäure ziemlich löslich ist und bei

<sup>1)</sup> Triazenyl nenne ich das dreiwertige Radical



200—201° C. unter starker Gasentwicklung schmilzt. Ueber Kali getrocknet, ist es ebenfalls wasserfrei.

Berechnet		Gefunden
für $(C_{10}H_{11}N_3O \cdot HCl)_2PtCl_4$		
Pt	23.1	23.6 pCt.

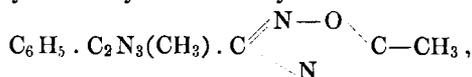


Das Amidoxim wurde mit überschüssigem Essigsäureanhydrid versetzt und gelinde erwärmt. Wasser wurde dann zugesetzt und die so erhaltene weisse Masse aus Benzol umkrystallisirt.

	Berechnet		Gefunden
$C_{12}$	144	55.6	55.6 pCt.
$H_{13}$	13	5.0	5.1 »
$N_5$	70	27.0	27.5 »
$O_2$	32	12.4	— »
	259	100.0	

Die Verbindung ist in Alkohol und Benzol leicht löslich und krystallisirt aus diesen Lösungsmitteln in platten Nadelchen; äusserst schwer löslich in Wasser und Aether. Sie schmilzt bei 148° C., ohne sich zu zersetzen. Sie hat nur basische Eigenschaften: sie löst sich in Säuren, ist aber in Alkalien unlöslich. Beim Kochen mit Kali geht sie wieder in das Amidoxim über. Aus Alkohol krystallisirt scheint der Körper Krytallwasser zu enthalten.

Phenylmethyltriazenylazoximäthylenyl,



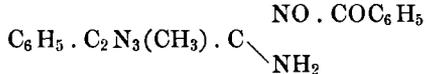
bildet sich, wenn das Amidoxim mit einem Ueberschuss von Essigsäureanhydrid während 10 Minuten stark gekocht wird. Die Lösung wurde darauf in kaltes Wasser gegossen, wobei ein farbloses Oel sich abschied, welches beim Zusatz von Soda zu einer weissen Masse erstarrte, die aus Aether umkrystallisirt wurde.

	Berechnet		Gefunden
$C_{12}$	144	59.8	59.6 pCt.
$H_{11}$	11	4.6	4.7 »
$N_5$	70	29.0	29.1 »
O	16	6.6	— »
	241	100.0	

Der Körper ist äusserst leicht löslich in Benzol und Alkohol, ziemlich löslich in Aether, schwer löslich in Wasser. Aus Aetherlösung krystallisirt derselbe in schneeweissen, platten Nadelchen, die

oft zu Ballen vereinigt sind. Schmelzpunkt  $105.5^{\circ}\text{C}$ . Die Azoxime sind im Allgemeinen indifferenten Verbindungen, dieses aber besitzt deutlich basische Eigenschaften, denn es wird leicht von Salzsäure und Salpetersäure, schwerer von Schwefelsäure aufgenommen. Diese Eigenschaft rührt jedoch nicht von der Azoximgruppe, sondern von dem basischen Triazolkerne her. In Alkalien ist der Körper unlöslich.

Benzoylphenylmethyltriazenylamidoxim,

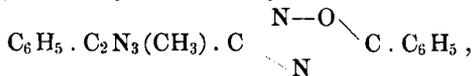


Das Amidoxim wurde mit etwas überschüssigem Benzoylchlorid versetzt. Bei gewöhnlicher Temperatur trat keine Einwirkung ein, bei gelindem Erwärmen aber wurde dasselbe in eine weisse Masse verwandelt, ohne sich zu lösen. Diese wurde zwischen Löschpapier ausgepresst und aus Alkohol umkrystallisiert.

	Berechnet		Gefunden
C <sub>17</sub>	204	63.5	63.1 pCt.
H <sub>15</sub>	15	4.7	4.7 »
N <sub>5</sub>	70	21.8	22.3 »
O <sub>2</sub>	32	10.0	— »
	321	100.0	

Der Körper ist ziemlich schwer löslich in Alkohol und krystallisiert aus diesem Lösungsmittel langsam in glänzenden, rechteckigen Täfelchen; unlöslich in Wasser. Er schmilzt bei  $183\text{--}183.5^{\circ}\text{C}$ . unter Gasentwicklung und geht dabei in das unten beschriebene Azoxim über. Es ist eine Base, die mit Salzsäure ein schwer lösliches Hydrochlorat giebt; unlöslich in Kalilauge.

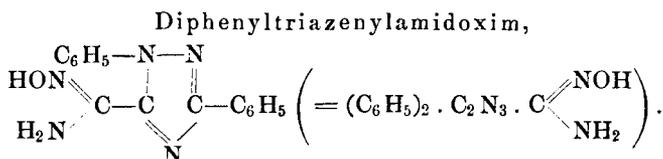
Phenylmethyltriazenylazoximbenzoyl,



wird am leichtesten durch Erhitzen der vorigen Verbindung über den Schmelzpunkt dargestellt. Bei hastiger Abkühlung erstarrt das Oel zu einer gelblichen, glasigen Masse, die aus wenig Alkohol umkrystallisiert wird.

	Berechnet		Gefunden
C <sub>17</sub>	204	67.3	66.9 pCt.
H <sub>13</sub>	13	4.3	4.4 »
N <sub>5</sub>	70	23.1	23.3 »
O	16	5.3	— »
	303	100.0	

Der Körper ist leicht löslich in Alkohol und krystallisirt daraus langsam in farblosen, oft zu Ballen vereinigten Nadelchen; unlöslich in Wasser. Schmelzpunkt 166—167° C. Er ist eine äusserst schwache Base, denn er löst sich sehr träge in Salzsäure und wird aus der Lösung von Kali wieder ausgefällt.



Diphenylcyantriazol, durch Einwirkung des Benzaldehyds auf das Dicyanphenylhydrazin und Behandlung des Reactionsproductes mit Eisenchlorid erhalten<sup>1)</sup>, wurde in Alkohol aufgelöst und eine berechnete Menge Hydroxylamin, in Wasser gelöst und aus dem Hydrochlorate und berechneter Menge Soda bereitet, zu der warmen Lösung zugesetzt. Der Alkohol wurde darauf auf dem Wasserbade verdunstet, wobei sich das Amidoxim in fast farblosen Krystallen abschied, die mit Wasser gewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt wurden. Auf diese Weise erhalten, enthält die Verbindung  $\frac{1}{2}$  Mol. Krystallwasser, welches bei 100° C. entweicht, wobei die Krystalle verwittern.

Die Analysen der bei 100° C. getrockneten Substanz ergaben:

	Berechnet		Gefunden
C <sub>15</sub>	180	64.5	64.4 pCt.
H <sub>18</sub>	13	4.7	4.8 »
N <sub>5</sub>	70	25.1	25.3 »
O	16	5.7	— »
	279	100.0	

Die Wasserbestimmungen gaben:

Berechnet		Gefunden	
für C <sub>15</sub> H <sub>13</sub> N <sub>5</sub> O + $\frac{1}{2}$ H <sub>2</sub> O			
$\frac{1}{2}$ H <sub>2</sub> O	3.1	3.6	3.7 pCt.

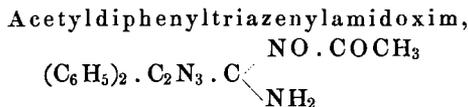
Der Körper ist ziemlich leicht löslich in Alkohol, schwer löslich in Wasser. Aus Alkohol krystallisirt derselbe in farblosen Prismen, aus Wasser in sehr langen Nadelchen. Er schmilzt unter Gasentwicklung bei 213.5—214° C. Er löst sich leicht in Salzsäure, schwerer in Kali und ist demnach sowohl eine Base als eine Säure. Auch diese Verbindung giebt mit Eisenchlorid in alkoholischer Lösung die für Amidoxime charakteristische tiefrothe Farbe.

Das Hydrochlorat, C<sub>15</sub>H<sub>13</sub>N<sub>5</sub>O.HCl, bildet rein weisse Bällchen, die kein Krystallwasser enthalten.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXII, 796.

Ber. für $C_{15}H_{13}N_5O \cdot HCl$	Gefunden
HCl 11.6	11.7 pCt.

Das Chloroplatinat ist leicht löslich und wird beim Waschen mit Salzsäure zersetzt.



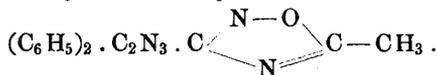
Bei  $100^\circ C.$  getrocknetes Amidoxim wurde mit Essigsäureanhydrid im Ueberschusse versetzt, wobei schon bei gewöhnlicher Temperatur Reaction eintrat. Die Mischung wurde dann vorsichtig erhitzt, bis Alles sich aufgelöst hatte, und darauf in Wasser gegossen, wobei sich ein Oel abschied, das bald zu einer rein weissen Masse erstarrte, die zwischen Löschpapier ausgepresst und aus Alkohol umkrystallisirt wurde. Aus Alkohol krystallisirt, scheint die Verbindung Krystallwasser zu enthalten.

Die Analyse der bei  $100^\circ C.$  getrockneten Substanz ergab:

	Berechnet		Gefunden
$C_{17}$	204	63.5	63.2 pCt.
$H_{15}$	15	4.7	4.9 »
$N_5$	70	21.8	22.2 »
$O_2$	32	10.0	— »
	321	100.0	

Der Körper ist leicht löslich in Alkohol und krystallisirt daraus in farblosen, platten Nadelchen; fast unlöslich in Wasser. Er schmilzt bei  $176-177^\circ C.$  unter Gasentwicklung und geht dabei in das entsprechende Azoxim über. Er ist eine Base, aber besitzt keine sauren Eigenschaften.

Diphenyltriazenylazoximäthenyl,

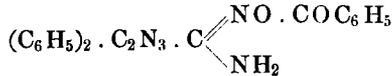


Das Amidoxim wurde während 5 Minuten mit überschüssigem Essigsäureanhydrid stark gekocht und die Lösung dann in Wasser gegossen, wobei ein farbloses Oel sich abschied, welches bald zu einer klebrigen Masse erstarrte, die aus Alkohol umkrystallisirt wurde.

	Berechnet		Gefunden
$C_{17}$	204	67.3	67.4 pCt.
$H_{13}$	13	4.3	4.4 »
$N_5$	70	23.1	23.2 »
O	16	5.3	— »
	303	100.0	

Die Verbindung ist leicht löslich in Alkohol und krystallisirt daraus in kleinen farblosen Prismen; schwer löslich in Aether, unlöslich in Wasser. Sie schmilzt bei 152—153° C., ohne sich zu zersetzen. Dieselbe ist beinahe indifferent, denn sie ist in Kalilauge unlöslich und löst sich äusserst träge in Salzsäure.

Benzoyldiphenyltriazenylamidoxim,

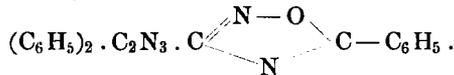


Bei 100° C. getrocknetes Amidoxim wurde mit etwas überschüssigem Benzoylchlorid vorsichtig erwärmt und die Lösung dann mit verdünnter Kalilauge versetzt. Bei Umrührung erstarrte das Oel zu einer rein weissen Masse, die zwischen Löschpapier ausgepresst und aus Alkohol umkrystallisirt wurde.

	Berechnet		Gefunden
C <sub>22</sub>	264	68.9	69.0 pCt.
H <sub>17</sub>	17	4.4	4.4 »
N <sub>5</sub>	70	18.3	18.4 »
O <sub>2</sub>	32	8.4	— »
	383	100.0	

Die Verbindung ist ziemlich löslich in Alkohol und krystallisirt daraus in kleinen, schneeweissen Nadelchen; unlöslich in Wasser. Sie schmilzt bei 179—179.5° C. unter Gasentwicklung und geht dabei in das unten beschriebene Azoxim über. Sie ist fast völlig indifferent.

Diphenyltriazenylazoximbenzenyl,



Das Amidoxim wurde während 5 Minuten mit überschüssigem Benzoylchlorid stark gekocht und die farblose Lösung dann mit verdünnter Kalilauge versetzt, wobei ein weisser Körper allmählich sich abschied, welcher zwischen Löschpapier ausgepresst und aus Alkohol umkrystallisirt wurde.

	Berechnet		Gefunden
C <sub>22</sub>	264	72.3	71.6 pCt.
H <sub>15</sub>	15	4.1	4.3 »
N <sub>5</sub>	70	19.2	19.4 »
O	16	4.4	— »
	365	100.0	

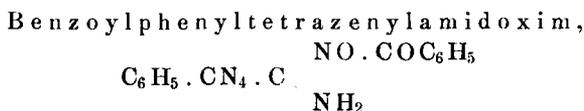
Die Verbindung ist schwer löslich in Alkohol und krystallisirt daraus in kleinen, rein weissen Nadelchen, die ohne sich zu zersetzen bei 205.5—206° C. schmelzen; unlöslich in Wasser. Sie ist nach ihrer chemischen Natur fast völlig indifferent.



	Berechnet		Gefunden
C <sub>10</sub>	120	48.8	48.9 pCt.
H <sub>10</sub>	10	4.1	4.3 »
N <sub>6</sub>	84	34.1	34.5 »
O <sub>2</sub>	32	13.0	— »
	246	100.0	

Die Verbindung ist äusserst schwerlöslich in Alkohol und krystallisirt daraus in kleinen, feinen Nadelchen; unlöslich in Wasser. Sie schmilzt bei 202—203° C. unter Zersetzung zu einem braunen Oel, nachdem sie einige Grade vorher eine bräunliche Farbe angenommen hat. Der Körper ist indifferent, denn er wird weder von Salzsäure noch von Kalilauge aufgenommen. Bei hastiger Erhitzung verpufft derselbe.

Dieses Acetylderivat ist eine sehr beständige Verbindung und hat nicht in ein Azoxim verwandelt werden können; beim Schmelzen tritt eine tiefgehende Zersetzung ein und beim starken Kochen mit überschüssigem Essigsäureanhydrid oder beim Destilliren mit Wasserdämpfen geht keine Wasserabspaltung vor sich.



Das Amidoxim wurde mit Benzoylchlorid in kleinem Ueberschuss versetzt und gelinde erwärmt. Reaction trat dabei ein, ohne dass die Substanz sich löste. Die reinweisse Masse wurde dann ausgepresst und mit Alkohol ausgekocht.

	Berechnet		Gefunden
C <sub>15</sub>	180	58.4	57.9 pCt.
H <sub>12</sub>	12	3.9	4.1 »
N <sub>6</sub>	84	27.3	27.6 »
O <sub>2</sub>	32	10.4	— »
	308	100.0	

Die Verbindung ist äusserst schwer oder unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. Aus Alkohol krystallisirt dieselbe in mikroskopischen, feinen Nadelchen. Sie schmilzt bei 205—206° C. unter Gasentwicklung zu einem braunen Oel, nachdem sie einige Grade vorher eine bräunliche Farbe angenommen hat. Der Körper zeigt eine grosse Aehnlichkeit mit dem Acetylderivat; er ist in seinem chemischen Verhalten indifferent, verpufft beim Erhitzen und hat nicht in ein Azoxim verwandelt werden können.

Die Säurederivate der Amidoxime sind im Allgemeinen basische Körper; diese und die vorige Verbindung aber sind indifferente Körper und unterscheiden sich also in dieser Hinsicht von anderen analogen Verbindungen.

Upsala, im Juni 1889. Universitäts-Laboratorium.