

## Mittheilungen.

### 438. Ferd. Tiemann: Neuere Beobachtungen über Amidoxime und Azoxime.

#### I. Mittheilung.

[Aus dem I. Berl. Univ.-Laborat. No. DCCXXXXVIII.]

(Eingegangen am 1. October.)

Ueber die in der Ueberschrift genannten Körperklassen habe ich im Zusammenhang zuletzt vor einigen Jahren<sup>1)</sup> berichtet und bald darauf<sup>2)</sup> ein neues Verfahren zur Darstellung der Amidoxime mitgetheilt, welches auf der nach der Gleichung:



erfolgenden Umwandlung der Thioamide durch Hydroxylamin beruht.

Die Untersuchung der Amidoxime und Azoxime ist inzwischen im hiesigen Laboratorium fortgesetzt worden; ich nehme nunmehr die Berichterstattung über die dabei erhaltenen Resultate auf und bringe zunächst Arbeiten der HH.: Heinrich Wolff, Heinrich Müller, Julius Weise, Louis H. Schubart, Ernst Oppenheimer und Ernst Richter, sowie die Beschreibung einiger von mir selbst ausgeführter Versuche zum Abdruck.

Bevor ich die wesentlichen Ergebnisse der einzelnen Arbeiten zusammenstelle, will ich einige allgemeine Erfahrungen erörtern, welche bei der Untersuchung der Amidoxime im Verlauf der letzten Jahre gemacht worden sind.

Die unter der Einwirkung von Hydroxylamin erfolgende Umwandlung der Nitrile in Amidoxime darf, wie ich mehrfach betont habe, als eine allgemeine Reaction der Nitrile angesprochen werden. Bislang ist dieselbe nur bei solchen Nitrilen nicht eingetreten, welche auch in die entsprechenden Säuren nur schwierig oder, wie z. B. das Pentamethylbenzonitril, unter Anwendung der gewöhnlich zum Ziele führenden Mittel überhaupt nicht umzuwandeln sind. Im Allgemeinen erfolgt der Uebergang in Amidoxime bei den kohlenstoffreichen, hochmolekularen Nitrilen, z. B. den aliphatischen Nitrilen höherer Kohlenstoffreihen, den Naphtoënitriolen u. s. f. langsamer als bei den kohlenstoffärmeren, einfacher zusammengesetzten Nitrilen; auch reagiren

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIX, 1475.

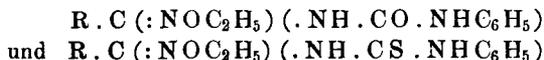
<sup>2)</sup> Diese Berichte XIX, 1668.

die Amidoxime mit sehr complexem Molekül in der Regel träge und namentlich treten darin die durch die vorhandene Oximidogruppe bedingten sauren Eigenschaften immer mehr zurück.

Die Amidoxime addiren leicht Cyansäure, Carbanil und Phenylsenföf. Es ist von vornherein wahrscheinlich, dass dabei die Amidogruppe der Amidoxime in Reaction tritt, indem Verbindungen entstehen, welche nach den allgemeinen Formeln:



zusammengesetzt sind. Ich habe daher die betreffenden Körper als Uramidoxime, phenylirte Uramidoxime und phenylirte Thiouramidoxime bezeichnet. Mit dieser Auffassung im Einklang steht, dass auch die Aethyläther der Amidoxime Carbanil und Phenylsenföf addiren. Die dabei sich bildenden Substanzen können nur nach den allgemeinen Formeln:



zusammengesetzt sein. Auffallend ist indessen, wie ich bereits in einer früheren Veröffentlichung<sup>1)</sup> hervorgehoben habe, dass die Aethyläther der Amidoxime etwas langsamer als die Amidoxime auf Carbanil und Phenylsenföf reagieren, dass die phenylirten Uramidoxime und Thiouramidoxime eher basische als saure Eigenschaften zeigen, was gegen die Anwesenheit einer intacten Oximidgruppe in diesen Verbindungen zu sprechen scheint, und dass bei der Einwirkung von Kaliumcyanat auf salzsaure Lösungen der Amidoximäthyläther eine Anlagerung der Elemente der Cyansäure nicht erfolgt. Aus diesen Gründen habe ich in der citirten Mittheilung die Frage aufgeworfen, ob die bislang Uramidoxime u. s. w. genannten Körper nicht vielleicht urethanartige Verbindungen sind, indem bei der Wechselwirkung zwischen Amidoximen einerseits und Cyansäure, Carbanil und Phenylsenföf andererseits die Oximidogruppe der Amidoxime zuerst in Reaction tritt. Die phenylirten Uramidoxime und Thiouramidoxime reagieren so träge, dass es bislang nicht gelungen ist, sie zu äthyliren, d. h. in die phenylirten Uramidoximäthyläther, bezw. Thiouramidoximäthyläther von nicht zweifelhafter Constitution umzuwandeln und so die erwähnten Bedenken zu beseitigen; ich habe daher einen anderen Weg einschlagen müssen, um in dieser Beziehung weitere Aufklärung zu erhalten. Ich habe zu dem Ende die Einwirkung von Carbanil und Phenylsenföf auf Körper studirt, welche nur die Oximidgruppe und keine Amidogruppe enthalten. Dabei hat sich herausgestellt, dass solche Körper allerdings mit Carbanil unter Umständen urethanartige Verbindungen bilden, dass aber im Allgemeinen die Amidogruppe weit energischer und leichter

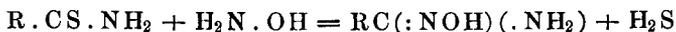
<sup>1)</sup> Diese Berichte XIX, 1477.

als die Oximidgruppe auf Carbanil reagirt. Ich werde auf diese Versuche später zurückkommen, nehme aber, nachdem ich diese Erfahrung gemacht habe, keinen Anstand, die betreffenden Abkömmlinge der Amidoxime nach wie vor als Uramidoxime u. s. f. zu bezeichnen. Dass bei der Einwirkung von Kaliumcyanat auf wässrige Lösungen der salzsauren Amidoximäthyläther keine Uramidoximäthyläther erhalten worden sind, dürfte durch die Unlöslichkeit der nach dieser Richtung bislang untersuchten Amidoximäthyläther in Wasser bedingt sein. Die unveränderte Abscheidung dieser Verbindungen aus wässrigen Lösungen ihrer Chlorhydrate durch Kaliumcyanat erfolgt so augenblicklich, dass allem Anschein nach keine Zeit zur Einwirkung der gleichzeitig in Freiheit gesetzten Cyansäure bleibt. Was endlich den Umstand anlangt, dass die Uramidoxime u. s. f. trotz den in ihren Molekülen anzunehmenden Oximidgruppen kaum saure Eigenschaften besitzen, so verdient hervorgehoben zu werden, dass ein solches Verhalten auch andere complex zusammengesetzte oximidhaltige Substanzen zeigen.

Die Amidoxime sind äusserst reactionsfähige Körper, welche eine Reihe sehr charakteristischer Derivate liefern. Aus den nachstehend abgedruckten Abhandlungen ist von Neuem ersichtlich, dass die in früheren Veröffentlichungen von mir erörterten Umsetzungen der Amidoxime bei den verschiedenen Repräsentanten dieser Körperklasse in gleichartiger Weise verlaufen.

Heinrich Wolff hat die Beobachtung gemacht, dass der Phenylallenylamidoximäthyläther in schwefelsaurer Lösung durch Natriumnitrit in Phenylallenyläthoximnitrit  $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot C(: NOC_2H_5) (: ONO)$  umgewandelt wird. Analog zusammengesetzte Aethoximnitrite entstehen unter gleichen Bedingungen allgemeiner aus den Amidoximäthyläthern. Julius Weise hat z. B. ein gut krystallisirendes Aethoximnitrit aus dem *p*-Nitrobenzylamidoximäthyläther dargestellt. Ich werde auf diese Körper, welche sich mit grösster Leichtigkeit umsetzen, in einer späteren Mittheilung zurückkommen.

Die bei der Einwirkung von Hydroxylamin auf Thioamide nach der Gleichung:



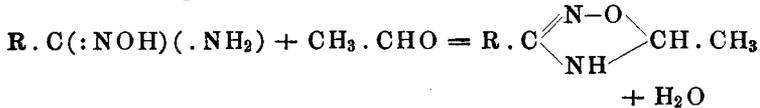
stattfindende Ersetzung des Schwefels durch die Oximidogruppe gestattet die Darstellung mancher Amidoxime, welche schwer zugänglich sein würden, wenn man sie aus den entsprechenden Nitrilen bereiten müsste.

Wenn man bei dieser Reaction von Thioamiden ausgeht, die im Ammoniakrest substituirt sind, so erhält man in der Amidogruppe substituirte Amidoxime von der allgemeinen Formel



Heinrich Müller<sup>1)</sup> hat auf dem angegebenen Wege eine Anzahl dieser Verbindungen dargestellt und gezeigt, dass dieselben sich den meisten Reagentien gegenüber genau wie die nicht substituirten Amidoxime verhalten. Sie unterscheiden sich davon indess dadurch, dass sie der Azoximbildung nicht mehr fähig sind.

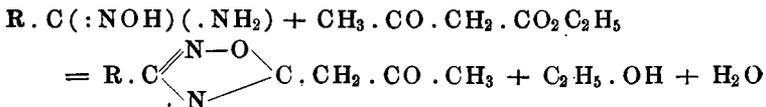
Bei der Einwirkung von Acetaldehyd auf Amidoxime entstehen nach der Gleichung:



allgemein Aethylidenderivate der Amidoxime.

Andere Aldehyde geben nach den im hiesigen Institut gemachten Beobachtungen analog zusammengesetzte Derivate; nur erfolgt die Einwirkung der verschiedenen Aldehyde auf die Amidoxime mit sehr verschiedener Energie, so zwar, dass die Condensationsproducte aus beiden Körpern bald momentan, bald erst nach längerer Zeit sich bilden. Ich werde darüber später ausführlicher berichten.

Der Acetessigester wirkt nach der allgemeinen Gleichung:

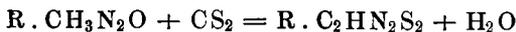


auf verschiedene Amidoxime stets in gleicher Weise unter Bildung von Azoximen ein, welche eine acetylrte Aethenylgruppe enthalten.

Die Abkömmlinge der nitrirten Benzenylamidoxime sind durch grosse Krystallisationsfähigkeit ausgezeichnet; die von Julius Weise untersuchten Verbindungen haben sich daher in vortrefflicher Weise zur Controle des Verlaufes der verschiedenen Amidoximreactionen hergeliehen.

Die von Louis H. Schubart untersuchten Homobenzenylamidoxime und das von Ernst Oppenheimer untersuchte Xylenylamidoxim verhalten sich genau wie das Benzenylamidoxim. Bemerkenswerth ist, dass die orthosubstituirten Benzonnitrile sich nur schwierig in Amidoxime überführen lassen. Julius Weise hat diese Erfahrung bei Verarbeitung des *p*-Methyl-*o*-nitrobenzonnitrils, Louis H. Schubart bei Verarbeitung des *o*-Homobenzenitrils gemacht.

Beachtung verdient die von Louis H. Schubart studirte, nach der Gleichung



verlaufende Umsetzung der aromatischen Amidoxime mit Schwefel-

<sup>1)</sup> Siehe diese Berichte XIX, 1669 und die hierunter abgedruckte Mittheilung.

kohlenstoff. Weitere Versuche sind erforderlich, um die Constitution der Producte dieser Reaction völlig aufzuklären.

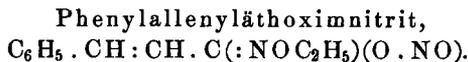
Die von Ernst Richter untersuchten isomeren Naphtenylamidoxime reagiren träger als das Benzenylamidoxim, setzen sich aber schliesslich mit anderen Verbindungen in völlig analoger Weise um. Bemerkenswerth ist, dass die Amidoximbildung bei dem  $\alpha$ -Naphtö-nitril ähnlich schwierig wie bei den orthosubstituirten Benzonitrilen erfolgt.

#### 439. Heinrich Wolff: Ueber Abkömmlinge des Phenylallenylamidoxims<sup>1)</sup>.

[Aus dem I. Berl. Univ.-Laborat. No. DCCXXXIX.]

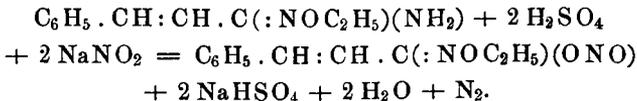
(Eingegangen am 1. October.)

In einer früheren Mittheilung<sup>2)</sup> habe ich über die Darstellung des Phenylallenylamidoxims aus Zimmtsäurenitril, Benzoylphenylallenylamidoxim, Phenylallenylazoximbenzenyl, Phenylallenylazoximäthethyl, Phenylallenylamidoximmethyläther, Phenylallenylamidoximäthyläther und Phenylallenylazoximpropenyl- $\omega$ -carbonsäure berichtet. Ich lasse heute die Beschreibung der Darstellungsweise einiger anderer Derivate des Phenylallenylamidoxims folgen.



Wenn man die Auflösung von 1 Mol. Phenylallenylamidoximäthyläther in verdünnter Schwefelsäure (2 Mol.) unter starker Abkühlung mit der Lösung von 2 Mol. Natriumnitrit vermischt, so findet eine ruhige und durchaus gleichmässige Stickstoffentwicklung statt. Gleichzeitig scheiden sich weisse, kleine Nadeln ab, welche nach einiger Zeit anfangen, sich gelb zu färben. Sobald die Reaction beendigt ist, filtrirt man ab und wäscht mit wenig Wasser aus.

Wie das Studium des Reactionsproductes gezeigt hat, vollzieht sich die beschriebene Zersetzung nach der Gleichung:



<sup>1)</sup> Auszug aus der im Winter-Semester 1886/87 der philosophischen Facultät der Universität Berlin unterbreiteten Inaugural-Dissertation.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XIX, 1507.