

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

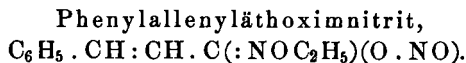
Die von Ernst Richter untersuchten isomeren Naphtenylamidoxime reagiren träger als das Benzenylamidoxim, setzen sich aber schliesslich mit anderen Verbindungen in völlig analoger Weise um. Bemerkenswerth ist, dass die Amidoximbildung bei dem  $\alpha$ -Naphtö-nitril ähnlich schwierig wie bei den orthosubstituirten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

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

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

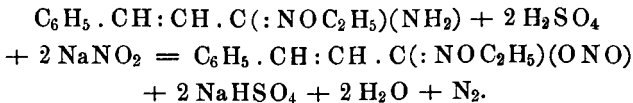
(Eingegangen am 1. October.)

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.

Der neue Körper ist äusserst leicht zersetzlich. Bringt man ihn mit concentrirter Schwefelsäure zusammen oder erhitzt man ihn schnell, so erfolgt eine schwache Verpuffung. Die Substanz ist leicht löslich in Alkohol, Chloroform Benzol und Aether, etwas löslich in Ligroin und kaum löslich in Wasser. Sie lässt sich am leichtesten rein und gut krystallisirt erhalten, indem man bei ihrer Darstellung von völlig reinem Phenylallenylamidoximäthyläther ausgeht, das ausgeschiedene Reactionsproduct nach dem Auswaschen mit Wasser an der Luft trocknet, dasselbe in absolutem Aether aufnimmt und diesen verdunsten lässt. Man kann den Körper auch aus verdünntem Alkohol umkrystallisiren, muss aber in diesem Falle sorgfältig darauf achten, dass die Temperatur der Flüssigkeit nicht über 55° steigt. Eine geringe Zersetzung ist indessen auch unter diesen Bedingungen nicht zu vermeiden.

Der neue Körper krystallisirt in abgestumpften Nadeln und schmilzt bei 61°. Die Elementaranalyse ergab die folgenden Werthe:

	Theorie		Versuch			
C <sub>11</sub>	132	60.00	60.62	60.02	—	—
H <sub>12</sub>	12	5.45	5.92	5.77	—	—
N <sub>2</sub>	28	12.73	—	—	12.44	12.94
O <sub>3</sub>	48	21.82	—	—	—	—
	220	100.00				

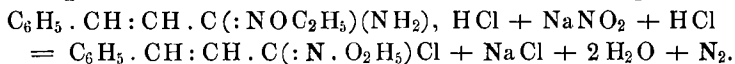
Daraus ergibt sich unzweideutig, dass die beschriebene Substanz aus dem Phenylallenylamidoximäthyläther durch Austausch der Amidgruppe gegen 1 Stickstoff- und 2 Sauerstoffatome entstanden ist. Der erwähnte Atomcomplex kann in Form einer Nitrogruppe: NO<sub>2</sub> oder in Form eines einwerthigen Restes der salpetrigen Säure: O.NO die Amidgruppe ersetzt haben. Wäre das erstere der Fall, so würde der Körper voraussichtlich ziemlich beständig sein, und Reductionsmittel sollten daraus den Phenylallenylamidoximäthyläther regeneriren. Diese Umwandlung konnte jedoch auf keine Weise bewerkstelligt werden. Dagegen constatirte ich, dass die Substanz unter den verschiedensten Bedingungen mit grösster Leichtigkeit salpetrige Säure abspaltet; sie ist mithin ein Aether dieser Säure, also nach der oben angeführten Formel zusammengesetzt und daher als Phenylallenyläthoximnitrit zu bezeichnen <sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Es ist besonders bemerkenswerth, dass der Ammoniakrest: NH<sub>2</sub> der Amidoximäthyläther sich mit grosser Leichtigkeit durch einwerthige Atome, z. B. die Halogene: Chlor und Brom, oder einwerthige Reste einbasischer Säuren, nicht aber ohne Weiteres durch Hydroxyl ersetzen lässt. Ich werde darauf in einer späteren Mittheilung zurück kommen, in welcher ich die Umwandlung des Benzenylamidoximäthyläthers: C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>C(:NO C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)(NH<sub>2</sub>), in Benzhydroxamsäureäthyläther, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CO.NH.O C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, zu erörtern beabsichtige.

Dass das Phenylallenyläthoximnitrit bei den durch Säuren oder Alkalien veranlassten Zersetzungen Zimmtsäure liefert, braucht kaum noch besonders erwähnt zu werden; reducirt man die daraus abgespaltene salpetrige Säure im Augenblick des Freiwerdens durch Zinnchlorür und Salzsäure, so ist als drittes Spaltungsproduct des Phenylallenyläthoximnitrits Aethoxylamin in Form seines Chlorhydrats nachzuweisen.

Phenylallenyläthoximchlorid,  
 $C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot C(:NO C_2H_5)Cl$ .

Dieser Körper bildet sich genau ebenso wie das von Tiemann und Krüger<sup>1)</sup> untersuchte Benzenyläthoximchlorid. Er wird erhalten, wenn man zu dem in überschüssiger Salzsäure gelösten Aethyläther des Phenylallenylamidoxims bei gewöhnlicher Temperatur Natriumnitrit bringt. Die Reaction vollzieht sich nach der Gleichung:



Unter allmählicher Entwicklung von Stickstoffbläschen findet die Abscheidung eines schwach gelb gefärbten Oeles statt. Nach Beendigung der Reaction zieht man mit Aether aus und treibt nach dem Verdunsten desselben das zurückbleibende Oel mit Wasserdämpfen über, was ziemlich langsam geschieht. Das Phenylallenyläthoximchlorid wird von Säuren und Basen bei kurzem Erwärmen nicht angegriffen. Es löst sich in Aether, Alkohol, Benzol, Chloroform, wird schwer von Ligroïn, noch schwerer von Schwefelkohlenstoff und fast nicht von Wasser aufgenommen. Es erstarrt nicht in einer Kältemischung, sein Dampf hat einen ganz eigenthümlichen, an bittere Mandeln erinnernden Geruch. Da die obige Verbindung schwierig vollständig zu reinigen ist, habe ich sie nicht als solche analysirt, sondern durch Umwandlung in das nachstehende Dibromid charakterisirt.

Phenyldibrompropenyläthoximchlorid,  
 $C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot C(:NO C_2H_5)Cl$ .

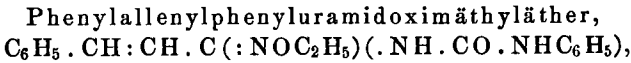
Diese Verbindung wird aus der vorstehend beschriebenen erhalten, wenn man die erstere mit einem geringen Ueberschuss von Brom erwärmt.

Das Reactionsproduct erstarrt, nachdem man das überschüssige Brom verjagt hat. Der Körper wird durch Auflösen in Alkohol und Fällen mit Wasser von anhaftendem Brom befreit. Dabei scheidet er sich als bald erstarrendes Oel aus. Er löst sich leicht auch in Aether, Benzol und Chloroform, schwerer in Ligroïn und nicht in Wasser.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVIII, 32.

## Elementaranalyse:

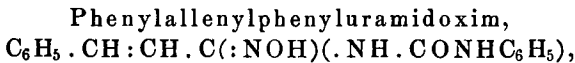
	Theorie		Versuch		
C <sub>11</sub>	132	35.78	35.96	—	—
H <sub>12</sub>	12	3.25	3.44	—	—
Br <sub>2</sub>	159.4	43.21	—	43.47	—
Cl	35.5	9.62	—	9.62	—
N	14	3.80	—	—	4.01
O	16	4.34	—	—	—
	<hr/> 368.9 100.00				



wird durch Zusammenbringen äquivalenter Mengen von Phenylallenylamidoximäthyläther und Carbanil erhalten. Man reinigt die Verbindung durch Umkrystallisiren aus viel Alkohol, dem man siedendes Wasser bis zur beginnenden Trübung hinzusetzt. Die Verbindung krystallisirt in weissen, bei 155—156° schmelzenden Nadeln, löst sich leicht in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform, schwer in Ligroin, nicht in kaltem, wenig in heissem Wasser, nicht in Alkalilauge und kaum in Salzsäure.

## Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch	
C <sub>18</sub>	216	69.90	69.96	—
H <sub>19</sub>	19	6.15	6.53	—
N <sub>3</sub>	42	13.59	—	13.42
O <sub>2</sub>	32	10.36	—	—
	<hr/> 309 100.00			



bildet sich, wenn man äquivalente Mengen von Phenylallenylamidoxim und Carbanil zusammen erwärmt. Die Substanz lässt sich am besten durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol reinigen. Sie bildet weisse, bei 158—159° schmelzende Nadeln, löst sich leicht in Alkohol und Aether, schwerer in Benzol und Chloroform, noch schwerer in Ligroin, wenig in heissem und nicht in kaltem Wasser. Sie verhält sich Säuren und merkwürdiger Weise auch Basen gegenüber sehr indifferent, wird sehr schwer von Salzsäure und kaum von Alkalilauge aufgenommen.

## Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch	
C <sub>16</sub>	192	68.32	68.28	—
H <sub>15</sub>	15	5.34	5.80	—
N <sub>3</sub>	42	14.95	—	14.83
O <sub>2</sub>	32	11.39	—	—
	<hr/> 281 100.00			

Phenylallenyluramidoxim,  
 $C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot C(:NOH)(\cdot NH \cdot CO \cdot NH_2)$ ,

wird erhalten, wenn man auf die Lösung von 1 Theil Phenylallenylamidoximchlorhydrat in 100 Theilen Wasser die äquimolekulare Menge des gleichfalls in Wasser gelösten Kaliumcyanats einwirken lässt. Die Flüssigkeit trübt sich alsbald milchig, und beim Umrühren fällt der neue Körper in seidenglänzenden Nadeln sogleich analysenrein aus. Er schmilzt bei  $158-159^0$ , löst sich schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser, leicht in Alkohol und Aether, schwerer in Benzol und Chloroform, und noch schwerer in Ligroin. Mit Säuren bildet er Salze und auch in Alkalien ist er zunächst unverändert löslich. Durch einen Ueberschuss concentrirter Säuren und Alkalien werden daraus bereits bei gewöhnlicher Temperatur, durch verdünnte Säuren und Alkalien beim Erhitzen die Elemente der Cyansäure unter Rückbildung des Amidoxims wieder abgespalten. Fehling'sche Lösung giebt daher mit der Substanz die charakteristische Amidoximreaction, wenn man die Flüssigkeit einige Zeit erhitzt.

Aus genügend concentrirten Lösungen des beschriebenen Uramidoxims in Salzsäure scheidet sich auf Zusatz von Platinchlorid eine krystallinische Doppelverbindung aus.

Der Aethyläther des Phenylallenylamidoxims giebt bei gleicher Behandlung kein Uramidoxim, sondern wird aus der Lösung seines salzsauren Salzes durch Kaliumcyanat sofort unverändert gefällt<sup>1)</sup>.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch	
C <sub>10</sub>	120	58.54	58.48	--
H <sub>11</sub>	11	5.31	5.42	—
N <sub>3</sub>	42	20.49	—	20.16
O <sub>2</sub>	32	15.66	—	—
	205	100.00		

Das Platindoppelsalz ergab an Platin:

	Berechnet	Gefunden
für $(C_{10}H_{11}N_3O_2, HCl)_2PtCl_4$		
Pt	23.9	24.1 pCt.

Phenylallenylamidoximkohlen säureäthyläther,  
 $C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot C(:NOCO_2C_2H_5)(\cdot NH_2)$ ,

gewinnt man, indem man unter Umschwenken zu der Auflösung von 2 Mol. Phenylallenylamidoxim in Benzol 1 Mol. Chlorkohlen säureäthyläther tropfen lässt. Es scheidet sich dabei das Chlorhydrat des Amidoxims aus, während der neue Körper in Lösung bleibt. Er wird

<sup>1)</sup> Siehe bezüglich des voraussichtlichen Grundes dieser Erscheinung die vorstehende Mittheilung von Ferd. Tiemann.

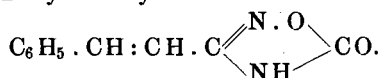
durch Verdunsten des Benzols in Krystallen erhalten, löst sich in Alkohol, Aether, Chlorform und Benzol, weniger leicht in Ligroin und nicht in Wasser. Der Schmelzpunkt liegt bei 101°.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch	
C <sub>12</sub>	144	61.54	61.26	—
H <sub>14</sub>	14	5.98	6.21	—
N <sub>2</sub>	28	11.97	—	11.94
O <sub>3</sub>	48	20.51	—	—
	<u>234</u>	<u>100.00</u>		

Die beschriebene Substanz ist sehr leicht veränderlich; sie geht beim Erwärmen mit Alkalilauge in Lösung und in das hierunter beschriebene Phenylallenylimidoximcarbonyl über.

Phenylallenylimidoximcarbonyl,



Dasselbe entsteht auch unter Abspaltung von Alkohol, wenn man den Phenylallenylamidoximkohlen säureäthyläther über seinen Schmelzpunkt erhitzt und wird daher direct erhalten, wenn man das Phenylallenylamidoxim mit der entsprechenden Menge Chlorkohlen säureäthyläther übergiesst und erhitzt. Es tritt dabei eine heftige Reaction ein. Nach Beendigung derselben zieht man das Reactionsproduct behufs Entfernung des gebildeten salzsauren Amidoxims mit heissem Wasser aus, fügt Salzsäure im Ueberschuss hinzu und filtrirt. Die auf dem Filter zurückbleibende Substanz wird in Natronlauge gelöst, aus dieser Lösung mit Essigsäure gefällt und wiederholt aus siedendem Alkohol unter Zusatz von etwas Wasser umkrystallisirt. Phenylallenylimidoximcarbonyl krystallisirt in feinen, bei 199—200° schmelzenden Nadeln, löst sich nicht in kaltem, schwer in heissem Wasser, leicht in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform, schwieriger in Ligroin. Der Körper besitzt saure Eigenschaften; seine wässrige Lösung reagirt deutlich sauer, er bildet mit Basen salzartige Verbindungen. In einer Auflösung der Substanz in heissem Wasser, der man eine kleine Menge Ammoniak hinzugesetzt hat, erzeugt Silbernitrat einen weissen, Kupfersulfat einen grünlichen Niederschlag.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch	
C <sub>10</sub>	120	63.83	63.69	—
H <sub>8</sub>	8	4.26	4.67	—
N <sub>2</sub>	28	14.89	—	14.62
O <sub>2</sub>	32	17.02	—	—
	<u>188</u>	<u>100.00</u>		

