

Die neue Verbindung ist leicht löslich in Alkalilauge und wird daraus durch Säuren unverändert wieder gefällt.

Die zweite Formel würde der sauren Natur des Körpers besser Rechnung tragen.

Solange die Umsetzungen desselben nicht weiter als bislang erforscht sind, nehme ich davon Abstand, die neue Substanz mit einem besonderen Namen zu belegen, glaube indessen schon heute darauf aufmerksam machen zu sollen, dass die Substitution des im *p*-Homobenzenylamidoxim am Stickstoff haftenden Sauerstoffs durch Schwefel sehr bemerkenswerth ist.

Ich habe mich durch besondere Versuche überzeugt, dass Benzenylamidoxim durch Schwefelkohlenstoff in alkoholisch alkalischer Lösung in analoger Weise umgewandelt wird; es entsteht daraus unter gleichen Bedingungen eine nach der Formel: $C_8H_6N_2S_2$ zusammengesetzte Verbindung, welche aus absolutem Alkohol in schönen gelben, bei 160° schmelzenden Prismen krystallisirt.

Schwefelbestimmung:

| | |
|-------------------------|------------|
| Ber. für $C_8H_6N_2S_2$ | Gefunden |
| S 32.99 | 32.83 pCt. |

Weitere Versuche werden im hiesigen Laboratorium angestellt, um den Verlauf der erwähnten Reaction und die chemische Natur ihrer Producte völlig aufzuklären.

445. Ernst Oppenheimer: Ueber Xylenylamidoxim und Abkömmlinge desselben ¹⁾.

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

(Eingegangen am 1. October.)

Die nachstehende Untersuchung ist ausgeführt worden, um festzustellen, ob auch ein im Benzolkern mehrfach methylirtes Benzonitril unter der Einwirkung von Hydroxylamin noch leicht in das entsprechende Amidoxim übergeht und um die inzwischen aufgefundenen Reactionen der Amidoxime weiter auf ihre Allgemeinheit zu prüfen.

Ich bin dabei von dem Nitril der Xylylsäure, der (α)-*o-p*-Dimethylbenzoesäure ausgegangen, welches nach der Formel $C_6H_3(\overset{1}{CN})(\overset{2}{CH_3})(\overset{4}{CH_3})$ zusammengesetzt und mittelst der Sandmeyer'schen Reaction ohne

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

Schwierigkeit aus dem *as*-Metaxylidin, $C_6H_3(N^1H_2)(CH_3^2)(CH_3^4)$, zu erhalten ist.

Das so dargestellte Nitril wurde durch wiederholte Destillationen im Dampfströme gereinigt. Es erstarrt alsdann sofort in einer Kältemischung und ist leicht krystallisirt zu erhalten, wenn man die erstarrte Masse in wenig absolutem Alkohol löst, Wasser bis zur Trübung hinzufügt und das Gemisch sodann einer möglichst niedrigen Temperatur aussetzt.

Es scheidet sich dabei in centimeterlangen, wasserklaren Krystallen ab, welche bei $23-24^{\circ}$ schmelzen und sich in Alkohol wie Aether leicht lösen.

Selbst Spuren von Verunreinigungen verhindern die Krystallisation, so dass das nicht völlig reine Xylylsäurenitril immer in Form eines gelben, nach Bittermandelöl riechenden Oeles erhalten wird. Als ein gelbes, bei 222° siedendes Oel von dem angegebenen Geruch wird das Xylylsäurenitril auch von Gosiorowski und Merz ¹⁾ beschrieben.

Das von mir weiter verarbeitete Xylylsäurenitril ergab bei der Elementaranalyse die folgenden Zahlen:

| | Theorie | | Versuch | |
|----------------|---------|-------|---------|------|
| C ₉ | 108 | 82.45 | 82.31 | — |
| H ₉ | 9 | 10.68 | 10.78 | — |
| N | 14 | 6.87 | — | 6.99 |
| | <hr/> | | | |
| | 131 | | | |

Xylylamidoxim, $(CH_3^4)(CH_3^2)C_6H_3C^1(:NOH)(.NH_2)$,

bildet sich aus dem Xylylsäurenitril und Hydroxylamin bei fünf- bis sechsstündigem Erhitzen in Verschlussflaschen auf $80-85^{\circ}$ und wird aus der alkoholischen Lösung der Reactionsproducte auf bekannte Weise isolirt. Ich bezeichne das der Xylylsäure entsprechende Amidoxim einfach als Xylylamidoxim.

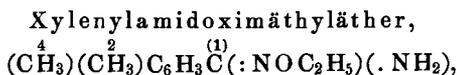
Dasselbe krystallisirt in weissen, bei 178° schmelzenden Nadeln, löst sich leicht in Alkohol, Aether, Chloroform und heissem Wasser, schwer in kaltem Wasser.

Es zeigt alle charakteristischen Amidoximreactionen.

Elementaranalyse:

| | Theorie | | Versuch | |
|-----------------|---------|--------|---------|-------|
| C ₉ | 108 | 65.85 | 65.76 | — |
| H ₁₂ | 12 | 7.32 | 7.59 | — |
| N ₂ | 28 | 17.07 | — | 17.21 |
| O | 16 | 9.76 | — | — |
| | <hr/> | | | |
| | 164 | 100.00 | | |

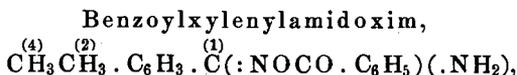
¹⁾ Diese Berichte XVIII, 1012.



wird durch Einwirkung von Jodäthyl auf die Natriumverbindung des Amidoxims dargestellt. Die Verbindung krystallisirt in weissen, bei 172° schmelzenden Nadeln, löst sich leicht in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol und siedendem Wasser, schwer dagegen in kaltem Wasser.

Elementaranalyse:

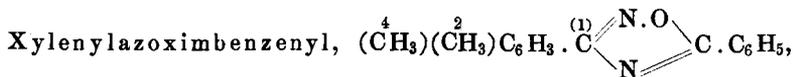
| | Theorie | | Versuch | |
|-----------------|---------|--------|---------|-------|
| C ₁₁ | 132 | 68.75 | 68.58 | — |
| H ₁₆ | 16 | 8.33 | 8.50 | — |
| N ₂ | 28 | 14.59 | — | 14.71 |
| O | 16 | 8.33 | — | — |
| | 192 | 100.00 | | |



wird erhalten, indem man Benzoylchlorid direct mit trockenem Xylenylamidoxim zusammenbringt. Gelindes Erwärmen beschleunigt die Reaction, doch darf man damit nicht zu weit gehen, da sonst unter Wasserabspaltung das hierunter beschriebene Xylenylazoximbenzenyl entsteht. Das Benzoylxylenylamidoxim wird aus der alkoholischen Lösung des Reactionsproductes durch Wasser gefällt. Es bildet schöne, weisse Krystalle, welche bei 158° schmelzen, löst sich leicht in Alkohol, Aether und Chloroform, dagegen schwer in Wasser und Ligroin. Der Körper hat die sauren Eigenschaften des Amidoxims verloren, wird indessen von Säuren noch aufgenommen.

Elementaranalyse:

| | Theorie | | Versuch | |
|-----------------|---------|--------|---------|-------|
| C ₁₆ | 192 | 71.64 | 71.28 | — |
| H ₁₆ | 16 | 5.97 | 6.22 | — |
| N ₂ | 28 | 10.45 | — | 10.58 |
| O ₂ | 32 | 11.94 | — | — |
| | 268 | 100.00 | | |



entsteht aus der soeben beschriebenen Verbindung bei dem Erhitzen unter Wasserabgabe. Es verhält sich chemisch vollkommen indifferent, ist flüchtig mit Wasserdämpfen und sublimirt theilweise bereits bei geringer Temperatursteigerung an kalte Gegenstände. Das Xylenyl-

azoximbenzenyl krystallisirt in schwach gelb gefärbten Krystall-
schuppen vom Schmelzpunkt 98° und ist in Alkohol, Aether, Chloro-
form und Benzol leicht löslich.

Elementaranalyse:

| | Theorie | | Versuch | |
|-----------------|---------|--------|---------|-------|
| C ₁₆ | 192 | 76.80 | 76.45 | — |
| H ₁₄ | 14 | 5.60 | 5.78 | — |
| N ₂ | 28 | 11.20 | — | 11.51 |
| O | 16 | 6.40 | — | — |
| | 250 | 100.00 | | |

Acetylxylenylamidoxim, $\text{CH}_3^{(4)}\text{CH}_3^{(2)}\text{C}_6\text{H}_5^{(1)}\cdot\text{C}(\text{:NOCO}\cdot\text{CH}_3)(\cdot\text{NH}_2)$,
entsteht, wenn man absolut ätherische Lösungen von Acetylchlorid
(1 Mol.) und Xylenylamidoxim (2 Mol.) mischt und das Gemisch einige
Zeit sich selbst überlässt.

Das Reactionsproduct wird behufs Entfernung des gleichzeitig
gebildeten salzsauren Xylenylamidoxims mit Wasser gewaschen und
der Rückstand aus Alkohol umkrystallisirt. Man muss bei diesen
Operationen jede erhebliche Temperatursteigerung vermeiden, da der
Körper sich sonst unter Bildung von Xylenylazoximäthenyl zersetzt.

Das Acetylxylenylamidoxim krystallisirt in kleinen, weissen, bei
189° schmelzenden Nadeln, welche sich in Alkohol und Chloroform
leicht, in Aether schwer lösen; aus diesem Grunde scheidet sich bei
der obigen Darstellungsweise das Acetylxylenylamidoxim zum grösseren
Theil alsbald mit dem gleichzeitig gebildeten Xylenylamidoximchlor-
hydrat ab.

Elementaranalyse:

| | Theorie | | Versuch | |
|-----------------|---------|--------|---------|-------|
| C ₁₁ | 132 | 64.08 | 63.75 | — |
| H ₁₄ | 14 | 6.79 | 6.98 | — |
| N ₂ | 28 | 13.59 | — | 13.78 |
| O ₂ | 32 | 15.54 | — | — |
| | 206 | 100.00 | | |

Xylenylazoximäthenyl, $(\text{CH}_3)^{(4)}(\text{CH}_3)^{(2)}\cdot\text{C}_6\text{H}_5^{(1)}\cdot\text{C}\begin{matrix} \nearrow \text{N}\cdot\text{O} \\ \searrow \text{N} \end{matrix}=\text{C}\cdot\text{CH}_3$,

bildet sich am leichtesten, wenn man Xylenylamidoxim mit Essig-
säureanhydrid erhitzt. Das Reactionsproduct wird der Destillation
im Dampfströme unterworfen, wobei ein nach kurzer Zeit erstarrendes
Oel übergeht. Das Xylenylazoximäthenyl ist ein völlig indifferenten
Körper, löst sich leicht in Alkohol und Aether und scheidet sich aus
diesen Lösungsmitteln in Krystallen aus, welche bei 89° schmelzen.

Elementaranalyse:

| | Theorie | | Versuch | |
|-----------------|------------|---------------|---------|-------|
| C ₁₁ | 132 | 70.21 | 69.52 | — |
| H ₁₂ | 12 | 6.38 | 6.71 | — |
| N ₂ | 28 | 14.89 | — | 15.25 |
| O | 16 | 8.52 | — | — |
| | <u>188</u> | <u>100.00</u> | | |

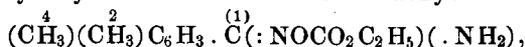
Xylenylazoximpropenyl- ω -carbonsäure,

wird durch Zusammenschmelzen von Xylenylamidoxim mit Bernstein-säureanhydrid erhalten und scheidet sich aus alkalischen Lösungen bei dem Ansäuern mit Salzsäure in langen, weissen Nadeln ab, welche bei 112° schmelzen, sich in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform und heissem Wasser leicht lösen und aus der Benzollösung durch Ligroin gefällt werden. Die Verbindung ist eine wohl charakterisirte Säure und bildet mit Basen gut krystallisirende Salze.

Elementaranalyse:

| | Theorie | | Versuch | |
|-----------------|------------|---------------|---------|-------|
| C ₁₃ | 156 | 63.41 | 63.26 | — |
| H ₁₄ | 14 | 5.69 | 5.89 | — |
| N ₂ | 28 | 11.39 | — | 11.62 |
| O ₃ | 48 | 19.51 | — | — |
| | <u>246</u> | <u>100.00</u> | | |

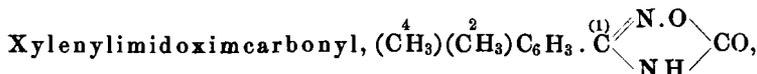
Xylenylamidoximkohlen-säureäthyläther,



bildet sich, wenn man, ohne zu erwärmen, Chlorkohlen-säureäthyläther in eine Auflösung des Xylenylamidoxims in Chloroform tropfen lässt. Der Rückstand, welchen man bei dem Verdunsten der von dem aus-geschiedenen Xylenylamidoxinchlorhydrat abfiltrirten Chloroformlösung erhält, wird in Alkohol aufgenommen und die neue Verbindung daraus durch Wasser gefällt. Sie bildet weisse, bei 142° schmelzende Nadeln, löst sich leicht in Alkohol, Aether, Chloroform und schwer in Ligroin. Sie besitzt schwach basische Eigenschaften.

Elementaranalyse:

| | Theorie | | Versuch | |
|-----------------|-----------|--------------|---------|-------|
| C ₁₂ | 144 | 61.02 | 60.56 | — |
| H ₁₆ | 16 | 6.77 | 7.00 | — |
| N ₂ | 28 | 11.87 | — | 11.90 |
| O ₃ | <u>48</u> | <u>20.34</u> | — | — |
| | 236 | | | |

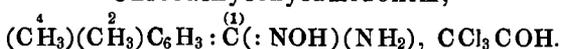


entsteht, wenn man Xylenylamidoxim mit Chlorkohlensäureäthyläther erhitzt. Der Körper besitzt deutlich saure Eigenschaften und krystallisirt aus heissem Wasser beim Erkalten in büschelförmig gruppirtten, bei 182° schmelzenden Nadeln, welche auch von Alkohol und Aether leicht aufgenommen werden.

Elementaranalyse:

| | Theorie | | Versuch | |
|-----------------|---------|--------|---------|-------|
| C ₁₀ | 120 | 63.16 | 62.80 | — |
| H ₁₀ | 10 | 5.26 | 5.67 | — |
| N ₂ | 28 | 14.74 | — | 15.11 |
| O ₂ | 32 | 16.84 | — | — |
| | 190 | 100.00 | | |

Chloralxylenylamidoxim,

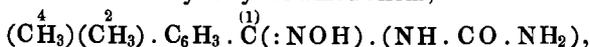


Aequivalente Mengen von Chloral und Xylenylamidoxim vereinigen sich leicht zu einer losen Doppelverbindung, welche sich durch Auflösen in Benzol und Fällen mit Ligroin reinigen lässt. Sie bildet weisse Krystallschuppen, welche bei 112° schmelzen, sich auch in Alkohol, Aether unzersetzt lösen, von Wasser und verdünnten Säuren aber in ihre Bestandtheile zerlegt werden.

Elementaranalyse:

| | Theorie | | Versuch | |
|-----------------|---------|--------|---------|-------|
| C ₁₁ | 192 | 42.38 | 42.01 | — |
| H ₁₃ | 13 | 4.17 | 4.51 | — |
| N ₂ | 28 | 8.98 | — | 9.23 |
| Cl ₃ | 106.5 | 34.19 | — | 33.87 |
| O ₂ | 32 | 10.28 | — | — |
| | 311.5 | 100.00 | | |

Xylenyluramidoxim,

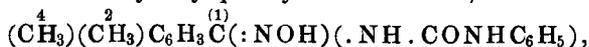


entsteht, wenn man in wässriger Lösung äquivalente Mengen von Xylenylamidoximchlorhydrat und Kaliumcyanat vermischt. Der Körper scheidet sich sofort in weissen Krystallschuppen aus und wird durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol gereinigt. Er schmilzt bei 155°, vereinigt sich mit Säuren zu Salzen, sein Chlorhydrat mit Platinchlorid zu einer losen Doppelverbindung, und wird auch von Alkalilauge, allerdings schwerer als von Säuren, aufgenommen. Das Xylenyluramidoxim löst sich schwer in Wasser, leicht in Alkohol, Aether, Benzol und Ligroin.

Elementaranalyse:

| | Theorie | | Versuch | |
|-----------------|---------|--------|---------|-------|
| C ₁₀ | 120 | 57.97 | 57.89 | — |
| H ₁₃ | 13 | 6.28 | 6.44 | — |
| N ₃ | 42 | 20.29 | — | 20.69 |
| O ₂ | 32 | 15.46 | — | — |
| | 207 | 100.00 | | |

Xylenylphenyluramidoxim,



wird erhalten, wenn man in Chloroformlösung aquimoleculare Mengen von Carbanil und Xylenylamidoxim etwa eine Stunde auf dem Wasserbade erwärmt. Der Körper krystallisirt aus Alkohol in hellgelb e-färbten, bei 138° schmelzenden Schuppen, löst sich in Säuren and wird aus dieser Lösung durch Alkalien wieder gefällt. Die Verbindung wird auch von Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol und heissem Wasser aufgenommen.

Elementaranalyse:

| | Theorie | | Versuch | |
|-----------------|---------|--------|---------|-------|
| C ₁₆ | 192 | 67.84 | 67.47 | — |
| H ₁₇ | 17 | 6.01 | 6.24 | — |
| N ₃ | 42 | 14.84 | — | 15.15 |
| O ₂ | 32 | 11.31 | — | — |
| | 283 | 100.00 | | |

Xylenylphenylthiouramidoxim,



bildet sich, wenn man bei dem soeben beschriebenen Verfahren das Carbanil durch Phenylsenföl ersetzt. Der Körper wird aus der alkoholischen Lösung durch Wasser gefällt und durch Umkrystallisiren aus siedendem Wasser gereinigt. Die Verbindung bildet hellgelbe, bei 150° schmelzende Krystalle, welche sich in Alkohol, Aether, Benzol und siedendem Wasser lösen. Der Körper wird von Säuren, indessen kaum von Alkalien aufgenommen.

Elementaranalyse:

| | Theorie | | Versuch | | |
|-----------------|---------|--------|---------|-------|------|
| C ₁₆ | 192 | 64.22 | 63.88 | — | — |
| H ₁₇ | 17 | 5.68 | 5.89 | — | — |
| N ₃ | 42 | 14.05 | — | 14.36 | — |
| S | 32 | 10.70 | — | — | 9.87 |
| O | 16 | 5.35 | — | — | — |
| | 299 | 100.00 | | | |

Das Chlorhydrat des Xylenylamidoximäthyläthers wird bei Anwesenheit überschüssiger Salzsäure genau in derselben Weise wie das Chlorhydrat des Benzenylamidoximäthyläthers zerlegt; es wird im letzteren Falle Xylenyläthoximchlorid, $(\overset{4}{\text{C}}\text{H}_3)(\overset{2}{\text{C}}\text{H}_3) \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \overset{(1)}{\text{C}}(:\text{NOC}_2\text{H}_5) \cdot \text{Cl}$, in Gestalt eines gelben, aromatischen Oeles erhalten, das ich indessen aus Mangel an Material nicht weiter habe untersuchen können.

446. Ernst Richter: Ueber Abkömmlinge der beiden isomeren Naphtenylamidoxime ¹⁾.

[Aus dem I. Berl. Univ.-Labor. DCCLVI.]

(Eingegangen am 1. October.)

Eine Arbeit A. Ekstrand's ²⁾ über die in der Ueberschrift erwähnten Verbindungen hat mich vor einiger Zeit veranlasst, in aller Kürze über die von mir auf demselben Gebiete gleichzeitig gemachten Beobachtungen zu berichten ³⁾; ich ergänze nunmehr die früheren Angaben durch eine etwas ausführlichere Beschreibung der von mir angestellten Versuche.

Die beiden Naphtenylamidoxime habe ich auf bekannte Weise durch Einwirkung von Hydroxylamin auf die beiden isomeren Naphtonitrile dargestellt und diese mit Hülfe der Sandmeyer'schen Reaction aus α - und β -Naphtylamin bereitet.

Dieser Weg, auf welchem man von dem einen wie dem anderen Nitrile circa 30—35 pCt. der theoretischen Ausbeute erhält, bietet den Vortheil, dass jedes der Nitrile vollständig frei von seinem isomeren gewonnen wird; dagegen haften dem gebildeten Nitril immer geringe Mengen von unzersetzttem Naphtylamin und gebildetem Naphtol an, zu deren Entfernung eine Behandlung des Reactionsproductes mit Säuren und Alkalien nothwendig ist.

Im Uebrigen liessen sich die auf die angegebene Weise dargestellten Naphtoënitrite unschwer durch Destillation im Dampfströme reinigen. Ich habe dabei das α -Naphtoënitrit als gelbes Oel erhalten, welches nach kurzer Zeit zu glänzenden, abgeflachten Nadeln vom

¹⁾ Auszug aus der im Sommer-Semester 1887 der philosophischen Facultät der Universität Berlin unterbreiteten Inaugural Dissertation.

²⁾ Diese Berichte XX, 223 a.

³⁾ Diese Berichte XX, 227 a.