

Wie ersichtlich, sind die Resultate sehr befriedigend. Selbstverständlich kann auch der Apparat bei gewöhnlichem Druck benutzt werden, indem man nach dem V. Meyer'schen Princip über die untere Oeffnung des Manometers in eine Wasserwanne ein Eudiometer stülpt und das Volum der verdrängten Luft misst.

Amsterdam, den 20. October 1889.

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

[II. Mittheilung.]

(Aus dem I. Berl. Univ.-Laborat. No. DCCLVII; vorgetragen in der Sitzung vom 28. October vom Verfasser.)

Die Amidoxime besitzen sowohl saure als auch basische Eigenschaften; indessen wird der allgemeine Charakter dieser Verbindungen durch die chemische Natur der Atomcomplexe beeinflusst, welche im Molekül derselben mit der Gruppe  $[C(:NOH)(NH_2)]$  verbunden sind.

Schon in einer früheren Mittheilung<sup>1)</sup> habe ich hervorgehoben, dass die durch die vorhandene Oximidogruppe bedingten sauren Eigenschaften der Amidoxime in den complex zusammengesetzten, kohlenstoffreichen Repräsentanten dieser Körperklasse, z. B. den aliphatischen Amidoximen der höheren Kohlenstoffreihe, den Naphtenylamidoximen u. s. f., immer mehr zurücktreten.

Die von Gustav Müller<sup>2)</sup> untersuchten Carbonsäuren des Benzenylamidoxims zeigen in erster Linie saure Eigenschaften und basische so wenig, dass es bislang nicht gelungen ist, gut charakterisirte Salze derselben mit Säuren darzustellen.

Dahingegen erweisen sich die von M. Schöpf und Julius Weise geprüften Amidobenzylamidoxime als starke Basen. Es ist bemerkenswerth, dass 1 Molekül des *m*-Amidobenzylamidoxims 2 Moleküle Salzsäure zu binden vermag, während in dem krystallisirten Chlorhydrat des *p*-Amidobenzylamidoxims nur 1 Molekül Salzsäure aufgefunden worden ist.

Gewisse Reactionen sind jedoch allen diesen Verbindungen gemeinsam; sie alle geben mit Fehling'scher Lösung den für die

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXII, 2392.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XVIII, 2485, und XIX, 1491.

Amidoxime charakteristischen Kupferniederschlag und tauschen den Wasserstoff der Oximidogruppe mit grosser Leichtigkeit gegen den einwerthigen Rest einer organischen Säure, —COR, ein.

Um weiter zu prüfen, ob und in wie weit andere chemisch active, mit der Gruppe  $(C:NOH.NH_2)$  in den Amidoximen verbundene Atomcomplexe das allgemeine Verhalten dieser Verbindungen beeinflussen, habe ich zunächst das Studium zweier Amidoxime veranlasst, von denen das eine einen Chinolinrest, das andere einen einwerthigen Phenolrest enthält. Zum Vergleich mit letzterem sind auch zwei Amidoxime mit dem Anisolrest,  $-C_6H_5OCH_3$ , im Molekül untersucht worden.

Die nachstehend abgedruckten Mittheilungen der Herren J. Biedermann, Adolf Spilker und John A. Miller berichten über die Einzelheiten der aus diesem Anlass angestellten Versuche. Die allgemeinen Ergebnisse derselben sind die folgenden:

Das *p*-Cyanchinolin,  $C_9H_6N.p-CN$ , geht unter der Einwirkung von Hydroxylamin fast ebenso leicht wie Benzonitril in das entsprechende Amidoxim über. Eine analoge Beobachtung hat neuerdings J. A. Bladin<sup>1)</sup> bei der Darstellung des Phenylmethyltriazenylamidoxims aus dem Phenylmethylcyantriazol gemacht, in welchem die Cyangruppe direct an einen Stickstoffkern gebunden ist.

In dem Chinolin-*p*-methenylamidoxim,  $C_9H_6N.C:(NOH).(NH_2)$ , ist die Gruppe  $C:(NOH).(NH_2)$  entschieden die reaktionsfähigste und wird unter gleichen Bedingungen genau ebenso wie bei anderen Amidoximen umgewandelt. Das salzsaure Salz des Chinolin-*p*-methenylamidoxims ist leicht krystallisirt zu gewinnen und enthält nur 1 Molekül Chlorwasserstoff. Das Acetylderivat des Chinolin-*p*-methenylamidoxims  $C_9H_6N.C:(NOCOCH_3).(NH_2)$  geht mit grösster Leichtigkeit

in das entsprechende Azoxim  $C_9H_6N.C \begin{array}{l} \diagup NO \\ \diagdown N \end{array} C.CH_3$  über, welches

im Allgemeinen wie unverändertes Chinolin reagirt. Der Chinolin-*p*-methenylamidoximkohlen säureäthyläther  $C_9H_6N.C:(NOCO_2C_2H_5).(NH_2)$  liefert bei der Abspaltung von Kohlensäure Chinolin-*p*-methenyl-

imidoximcarbonyl  $C_9H_6N.C \begin{array}{l} \diagup N.O \\ \diagdown NH \end{array} CO$ , welches trotz des darin

vorhandenen Chinolinrestes ebenso saure Eigenschaften wie die analog zusammengesetzten Abkömmlinge anderer Amidoxime zeigt.

Das einen Phenolrest enthaltende Salicynylamidoxim  $H\overset{1}{O}.C_6H_4.C:(NOH).(NH_2)$  lässt sich sowohl aus dem Salicylthioamid als auch aus dem Salicylonitril darstellen und ist auf dem zuerst erwähnten

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIX, 2602, und XX, 1749.

Wege am leichtesten zugänglich. Auch in dieser Verbindung, welche die allgemeinen Reactionen der Amidoxime in sehr ausgesprochener Weise zeigt, wird die Gruppe  $\cdot\text{C}(\text{:NOH})(\cdot\text{NH}_2)$  von den verschiedensten Agentien zuerst angegriffen. Die Substanz giebt trotz des vorhandenen Phenolhydroxyls ein gut krystallisirtes Chlorhydrat, und ein Natriumsalz, welches nach den damit vorgenommenen Umsetzungen nach der Formel  $\text{HO}^2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \overset{1}{\text{C}}(\text{:NONa})(\cdot\text{NH}_2)$  zusammengesetzt anzunehmen ist. Das Salicenylamidoxim ist so beständig, dass es beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure auf  $150^\circ$  nicht alsbald zersetzt, sondern in ein Monosulfonsäurederivat:  $\text{HO}^2\text{S}(\text{HO}^2) \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \overset{1}{\text{C}}(\text{:NOH})(\cdot\text{NH}_2)$  übergeführt wird.

Bei der Einwirkung von Säurechloriden und Alkyljodiden wird zuerst der Wasserstoff der Oximidogruppe und erst später der Wasserstoff des Phenolhydroxyls ersetzt.

Es ist bemerkenswerth, dass das Benzoylderivat des Salicenylamidoxims,  $\text{HO}^2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \overset{1}{\text{C}}(\text{:NOCOC}_6\text{H}_5)(\cdot\text{NH}_2)$  nur schwierig in das

entsprechende Azoxim  $\text{HO}^2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \overset{1}{\text{C}} \begin{array}{l} \text{NO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N} \end{array} \text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$  umzuwandeln ist;

es macht sich dabei deutlich der diese Reaction verlangsamende Einfluss des vorhandenen Phenolhydroxyls und zwar mehr als bei der Ueberführung des Acetylsalicenylamidoxims  $\text{HO}^2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \overset{1}{\text{C}}(\text{:NOCOCH}_3)(\cdot\text{NH}_2)$

in Salicenylazoximäthenyl  $\text{HO}^2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \overset{1}{\text{C}} \begin{array}{l} \text{NO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N} \end{array} \text{C} \cdot \text{CH}_3$  bemerkbar. In

den erwähnten Azoximen tritt die Phenolnatur dieser Verbindungen wieder klar zu Tage; sie geben z. B. mit Eisenchlorid wie die Salicylsäure eine intensiv blauviolette Farbenreaction. Dieselbe ist bei einiger Uebung von der Farbenreaction deutlich zu unterscheiden, welche in Verbindungen von der Formel  $(\text{RO})\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{:NOH})(\cdot\text{NH}_2)$  mit Eisenchlorid hervorgerufen und durch die darin vorhandene Oximidogruppe bedingt wird.

Das *o*- und *p*-methoxyilirte Benzenylamidoxim [Methylsalicenylamidoxim  $(\text{CH}_3\overset{2}{\text{O}})\text{C}_6\text{H}_4 \overset{1}{\text{C}}(\text{:NOH})(\cdot\text{NH}_2)$  und Anisenylamidoxim  $(\text{CH}_3\overset{4}{\text{O}})\text{C}_6\text{H}_4 \overset{1}{\text{C}}(\text{:NOH})(\cdot\text{NH}_2)$ ] verhalten sich dagegen genau wie das Benzenylamidoxim, wie das bei der Indifferenz der Methoxygruppe nicht anders zu erwarten war.

Der *o*-Cyanbenzoesäureäthyläther  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\overset{1}{\text{C}})\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \overset{2}{\text{C}}\text{N}$  wird durch Hydroxylamin zunächst in Benzenylamidoxim-*o*-carbonsäureäthyläther  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\overset{2}{\text{C}})\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \overset{1}{\text{C}}(\text{:NOH})(\cdot\text{NH}_2)$  umgewandelt.

Diese Verbindung ist indessen nicht zu isoliren, sondern wird, wie Gustav Müller<sup>1)</sup> gezeigt hat, unter Alkoholabspaltung so-

fort in Phtalimidoxim  $C_6H_4 \begin{array}{l} \text{C}^1 = \text{NOH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{NH} \\ \text{C}^2 \text{O} \end{array}$  übergeführt. Demgegenüber

verdient hervorgehoben zu werden, dass es bislang nicht gelungen ist, das Phenolhydroxyl des Salicylamidoxims in Wechselwirkung mit der in der Orthobeziehung dazu stehenden Gruppe  $\cdot C(\text{NOH})(\text{NH}_2)$  zu versetzen.

Victor Meyer<sup>2)</sup> hat vor einiger Zeit die Frage aufgeworfen, ob das von mir beschriebene<sup>3)</sup>, von A. Spilker und John A. Miller auf verschiedenen Wegen dargestellte, bei  $98^\circ$  schmelzende Salicylonitril thatsächlich Salicylonitril oder nach der Formel  $C_6H_4 \begin{array}{l} \text{C} = \text{NH} \\ | \\ \text{O} \end{array}$

zusammengesetzt sei.

Diese Frage ist durch die Umwandlung des Salicylonitrils in Salicylamidoxim zu Gunsten der ersten Auffassung entschieden worden.

#### 496. J. Biedermann: Ueber Chinolin-*p*-methenylamidoxim und Abkömmlinge desselben.

[Aus dem I. Berliner Univ.-Laborat. No. DCCLVIII; vertragen in der Sitzung vom 28. October von Hrn. Tiemann.]

Die folgenden Versuche sind angestellt, um zu ermitteln, ob die allgemeine Reaction, welche bei der Wechselwirkung zwischen Hydroxylamin und Nitrilen eintritt, sich auch auf ein Cyanchinolin ausdehnen lässt, und ob und in wie weit ein Amidoxim der Chinolinreihe sich den bekannten Amidoximen analog verhält.

Bislang sind nur Cyanchinoline bekannt, welche die Cyangruppe im Benzolkern enthalten; ich habe zunächst die Einwirkung des Hydroxylamins auf *p*-Cyanchinolin studirt. Dasselbe wurde nach der

1) Diese Berichte XIX, 1493.

2) Diese Berichte XX, 3289.

3) Diese Berichte XX, 3082.