

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

fort in Phtalimidoxim  $C_6H_4 \begin{matrix} \swarrow & \searrow \\ \overset{1}{C} & \text{NH} \\ \downarrow & \uparrow \\ & \text{CO} \end{matrix}$  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  $.C:(NOH)(.NH_2)$  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  $C_6H_4 \begin{matrix} \swarrow & \searrow \\ & C=NH \\ & | \\ & O \end{matrix}$

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.

von O. Fischer und C. A. Willmack<sup>1)</sup> gegebenen Vorschrift durch Destillation des Kaliumsalzes der *p*-Chinolinsulfonsäure mit dem halben Gewicht Cyankalium erhalten. Um das Cyanchinolin frei von fremdartigen Beimengungen zu erhalten, wurde es mehrmals aus der Lösung in Benzol mit Ligroin gefällt und schliesslich bei sehr vorsichtigem Erhitzen der Sublimation unterworfen. Es sublimirt in farblosen Nadeln, welche bei 135° C. schmelzen. Der Schmelzpunkt liegt also etwas höher als O. Fischer und C. A. Willmack (loc. cit.) angeben (131°).

Chinolin-*p*-methenylamidoxim,  
 $C_9H_6Np \cdot C(:NOH)(.NH_2)$ .

*p*-Cyanchinolin wurde mit äquivalenten Mengen von salzsaurem Hydroxylamin und Natriumcarbonat in wässrig-alkoholischer Lösung in Verschlussflaschen bei schliesslich bis zum Siedepunkt des Wassers gesteigerter Temperatur erhitzt. Das Reactionsproduct wurde alsdann auf dem Wasserbade von Alkohol befreit, der Rückstand mit verdünnter Salzsäure ausgezogen und die freie Base durch Neutralisation der Lösung mit Natriumcarbonat gefällt. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol wurde sie in wenig gelb gefärbten, glänzenden, bei 105° schmelzenden Nadeln erhalten.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch	
C <sub>10</sub>	120	64.17	64.08	—
H <sub>9</sub>	9	4.81	5.01	—
N <sub>3</sub>	42	22.46	—	22.98
O	16	5.56	—	—
	187	100.00		

Das Chinolin-*p*-methenylamidoxim ist in Alkohol und Aether leicht löslich, löst sich etwas schwerer in Benzol, Chloroform und heissem Wasser und ist fast unlöslich in Ligroin. Von Säuren wird es leicht, schwerer von Alkalien aufgenommen und durch genaues Neutralisiren dieser Lösungen unverändert wieder abgeschieden. Mit Fehling'scher Lösung giebt die Verbindung den für die Amidoxime charakteristischen graugrünen Kupferniederschlag, ohne dass eine Abscheidung von Kupferoxydul erfolgt. Die Auflösung des Chinolin-*p*-methenylamidoxims wird durch Eisenchlorid tief roth gefärbt. Silbernitrat ruft in der wässrigen Lösung des Amidoxims eine weisse, krystallinische Fällung hervor, welche sich nach einiger Zeit schwärzt und bei geringem Erwärmen einen prachtvollen Silberspiegel absetzt.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVII, 440.

**Chinolin-*p*-methenylamidoximchlorhydrat,**  
 $C_9H_6N.p.C(:NOH)(.NH_2), HCl.$

Zur weiteren Charakterisirung des Chinolin-*p*-methenylamidoxims wurde das salzsaure Salz dargestellt.

Zu diesem Behufe dampft man die salzsaure Lösung des Chinolin-*p*-methenylamidoxims auf dem Wasserbade zur Trockene und nimmt den Rückstand mit absolutem Alkohol auf. Absoluter Aether scheidet das Chlorhydrat in weissen, concentrisch gruppirten Nadeln aus. Dieselben sind in Aether, Benzol, Ligroin und Chloroform unlöslich, leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Die Analyse der so dargestellten Verbindung stimmt auf die Formel  $C_9H_6N.p.C(:NOH)(.NH_2), HCl.$

	Berechnet	Gefunden
Cl	15.88	15.80 pCt.

Die wässrige Lösung des salzsauren Salzes scheidet bei genügender Concentration auf Zusatz von Platinchlorid ein in schön ausgebildeten Prismen krystallisirendes Doppelsalz ab. Dasselbe, bei 100° bis zum constanten Gewicht getrocknet, lieferte bei der Analyse folgende Werthe:

	Ber. für $(C_{10}H_9N_3O.HCl)_2PtCl_4$	Gefunden
Pt	25.15	25.07 pCt.

**Chinolin-*p*-methenylamidoximäthyläther,**  
 $C_9H_6N.p.C(:NOC_2H_5)(.NH_2).$

Der Aethyläther des Chinolin-*p*-methenylamidoxims wird leicht erhalten, wenn man die alkoholische Lösung von Chinolin-*p*-methenylamidoxim mit der äquivalenten Menge Natriumalkoholat und Jodäthyl etwa 3 Stunden lang am Rückflusskühler auf dem Wasserbade digerirt. Nach Beendigung der Reaction filtrirt man vom ausgeschiedenen Jodnatrium, verjagt den Alkohol, fügt Alkalilauge zur Auflösung des unverändert gebliebenen Amidoxims hinzu und schüttelt mit Aether aus. Derselbe hinterlässt nach dem Verdunsten das gebildete Aethylderivat in nahezu reinem Zustande. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol wird die Verbindung in weissen, bei 85° schmelzenden, feinen Nadeln erhalten. Dieselben sind leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol, ebenso in heissem Wasser, dagegen fast unlöslich in kaltem Wasser.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch	
C <sub>12</sub>	144	66.97	66.76	—
H <sub>13</sub>	13	6.04	6.59	—
N <sub>3</sub>	42	19.54	—	19.65
O	16	7.45	—	—
	215	100.00		

Chinolin-*p*-methenylamidoximkohlen säureäthyläther,  
 $C_9H_6N.p.C(:NOCO_2C_2H_5)(.NH_2)$ .

Sehr leicht wirkt auf das Chinolin-*p*-methenylamidoxim Chlor-  
kohlen säureäthyläther ein, indem dabei eine Verbindung entsteht,  
welche an Stelle des Wasserstoffatoms in der Oximidgruppe den Rest  
 $CO.O C_2H_5$  enthält.

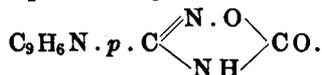
Zur Gewinnung dieses Aethers wird zweckmässig in folgender Weise  
verfahren: Man lässt zu einer Auflösung von zwei Molekülen Chinolin-  
*p*-methenylamidoxim in Chloroform tropfenweise und unter beständigem  
Umschütteln ein Molekül Chlorkohlen säureäthyläther fliessen. Man  
filtrirt dann von dem abgeschiedenen salzsauren Amidoxim ab und  
dampft das Filtrat auf dem Wasserbade ein. Durch wiederholtes  
Aufnehmen des Rückstandes in Benzol und Fällen mit Ligroïn erhält  
man den Aether zunächst als weisse Masse. Dieselbe, aus kochendem  
Alkohol umkrystallisirt, stellt farblose Nadeln dar, welche bei 97°  
schmelzen.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch	
$C_{13}$	156	60.23	59.95	—
$H_{13}$	13	5.02	5.31	—
$N_3$	42	16.22	—	16.47
$O_3$	48	18.53	—	—
	259	100.00		

Der Chinolin-*p*-methenylamidoximkohlen säureäthyläther ist in  
Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol löslich, dagegen fast unlös-  
lich in kaltem Wasser und in Ligroïn. Von Säuren wird derselbe  
leicht aufgenommen, während Alkalien in der Kälte darauf nicht ein-  
wirken.

Chinolin-*p*-methenylimidoximcarbonyl,



Wenn man dagegen den Chinolin-*p*-methenylamidoximkohlen säure-  
äthyläther mit Alkalilauge kocht, so spaltet er sich in Aethylalkohol,  
Chinolin-*p*-methenylamidoxim und die in der Ueberschrift genannte  
Verbindung, welche sich neben Alkohol und salzsaurem Amidoxim  
auch direct erhalten lässt, wenn man das Amidoxim mit überschüssigem  
Chlorkohlen säureäthyläther bis zur völligen Lösung digerirt. Man  
dampft die Lösung zur Trockne, zieht den Rückstand mit Natronlauge  
aus und fällt die gebildete neue Verbindung mit Essigsäure. Will man  
ein analysenreines Product erhalten, so muss das wiederholt ge-  
geschehen. Schliesslich wird der Körper aus kochendem Benzol

umkrystallisirt. Er bildet weisse, glänzende Nadeln vom Schmelzpunkt 155°. Das Chinolin-*p*-methenylimidoximcarbonyl ist in kaltem Wasser fast unlöslich, kochendes Wasser nimmt ebenfalls wenig von der Substanz auf; Alkohol, Aether, Chloroform und heisses Benzol lösen sie dagegen. Die Verbindung besitzt saure Eigenschaften, löst sich dem entsprechend leicht in Ammoniak, etwas schwerer in Kali- und Natronlauge und wird durch Säuren unverändert ausgefällt. Da das Wasserstoffatom der Imidgruppe leicht durch Metalle ersetzbar ist, so erzeugt in der wässerigen Lösung des Ammoniaksalzes Kupfervitriollösung einen grünen Niederschlag; Bleiacetat- und Silbernitratlösung verursachen weisse, krystallinische Fällungen.

Elementaranalyse:

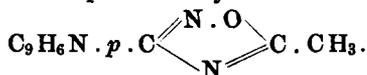
	Theorie		Versuch	
C <sub>11</sub>	132	61.97	61.97	—
H <sub>7</sub>	7	3.28	3.57	—
N <sub>3</sub>	42	19.72	—	20.14
O <sub>2</sub>	32	15.03	—	—
	<u>213</u>	<u>100.00</u>		

Acetylchinolin-*p*-methenylamidoxim,  
 $C_9H_6N.p.C(:NOCOCH_3)(.NH_2)$ .

Zu dieser Verbindung gelangt man, wenn man auf 1 Mol. Chinolin-*p*-methenylamidoxim 1 Mol. Acetylchlorid unter Vermeidung erheblicher Temperatursteigerung einwirken lässt. Vortheilhaft ist es, zunächst beide Componenten in absolutem Aether zu lösen und die Lösungen vorsichtig zu mischen, indem man das Acetylchlorid zum Amidoxim fügt. Das Reactionsgemisch bleibt einige Zeit sich selbst überlassen, worauf man den Aether verjagt und den krystallisirten Rückstand mit Wasser behandelt, bis das Filtrat mit Silberlösung nur noch eine schwache Opalisierung zeigt. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus heissem Benzol wird die Substanz in bei 115° schmelzenden, feinen Nadeln erhalten. Dieselben sind in kaltem Wasser fast unlöslich, schwer löslich in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch	
C <sub>12</sub>	144	62.88	62.66	—
H <sub>11</sub>	11	4.80	5.03	—
N <sub>3</sub>	42	18.34	—	18.80
O <sub>2</sub>	<u>32</u>	<u>13.98</u>	—	—
	229	100.00		

Chinolin-*p*-methenylazoximäthenyl,

Das Acetylchinolin-*p*-methenylamidoxim ist in Alkalien (in der Kälte unlöslich, ein Zeichen, dass der Wasserstoff der Oximidgruppe durch die Acetylgruppe ersetzt ist. Wird jedoch die Substanz mit Alkalien oder Wasser einige Zeit digerirt, oder mit wasserentziehenden Agentien behandelt, so spaltet sie 1 Mol. Wasser ab und geht in das entsprechende Azoxim über. Dieses wird direct erhalten, wenn man das Chinolin-*p*-methenylamidoxim in Essigsäureanhydrid heiss löst. Beim Erkalten scheidet sich das Azoxim in weissen Flocken ab. Nach dem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol bildet es feine, seidenglänzende Nadeln, welche bei 175° schmelzen. Dieselben sind in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform löslich, fast unlöslich in Wasser. Mit Eisenchlorid giebt das Chinolin-*p*-methenylazoximäthenyl eine charakterische blauviolette Färbung. Quecksilberchlorid, Goldchlorid rufen in der salzsauren Lösung sofort Niederschläge hervor.

## Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch	
C <sub>12</sub>	144	68.24	68.11	—
H <sub>9</sub>	9	4.26	4.35	—
N <sub>3</sub>	42	19.91	—	19.90
O	16	7.59	—	—
	211	100.00		

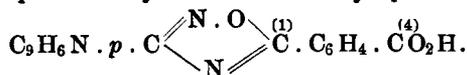
Chinolin-*p*-methenyluramidoxim,

Mischt man in concentrirter wässriger Lösung äquimolekulare Mengen von salzsaurem Chinolin-*p*-methenylamidoxim und Kaliumcyanat, so scheidet sich sofort ein weisser, krystallinischer Niederschlag aus. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus kochendem Wasser wird die Verbindung in feinen, weissen Nadelchen erhalten, welche bei 164.5° unter Zersetzung schmelzen. In kaltem Wasser sind dieselben schwer löslich, leichter in heissem Wasser, Alkohol, Aether, Benzol und Lignoïn. Das chemische Verhalten des Chinolin-*p*-methenyluramidoxims ist ein ziemlich indifferentes. Von Säuren wird es nur schwierig, etwas leichter von Alkalien aufgenommen.

## Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch	
C <sub>11</sub>	132	57.39	57.29	—
H <sub>10</sub>	10	4.34	4.44	—
N <sub>4</sub>	56	24.35	—	24.57
O <sub>2</sub>	32	13.92	—	—
	230	100.00		

Chinolin-*p*-methenylazoximbenzenyl-*p*-carbonsäure,



Diese Verbindung bildet sich, wenn man äquimolekulare Mengen von Chinolin-*p*-methenylamidoxim und Phtalsäureanhydrid unter gelindem Erwärmen zusammen schmilzt.

Die Reaction ist vollendet, sobald die Masse ruhig fließt. Man lässt erkalten, laugt die Schmelze mit verdünnter Natronlauge aus, filtrirt von dem Ungelösten ab und übersättigt die alkalische Flüssigkeit mit Salzsäure. Es fällt ein voluminöser, weisser Niederschlag. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus heissem Alkohol wird die neue Verbindung in weissen, bei 203° schmelzenden Nadeln erhalten.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch	
C <sub>18</sub>	216	68.13	68.04	—
H <sub>11</sub>	11	3.48	4.00	—
N <sub>3</sub>	42	13.24	—	13.56
O <sub>3</sub>	48	15.15	—	—
	317	100.00		

Die Chinolin-*p*-methenylazoximbenzenyl-*p*-carbonsäure ist in Alkohol, Aether und Chloroform löslich, schwer löslich in Benzol und Wasser, fast unlöslich in Ligroin.

Das bei dem Schmelzen von Chinolin-*p*-methenylamidoxim und Phtalsäureanhydrid sich bildende, in Alkalilauge unlösliche Product habe ich aus Mangel an Material noch nicht näher untersuchen können.

#### 497. Adolf Spilker: Ueber neue stickstoffhaltige Abkömmlinge der Salicylsäure <sup>1)</sup>.

(Aus dem I. Berl. Univ.-Laborat. DCCLIX; vorgetragen in der Sitzung vom 28. October von Hrn. Tiemann.)

Um zu einer Verbindung zu gelangen, die zur Salicylsäure in demselben Verhältniss steht wie das Benzenylamidoxim zur Benzoësäure, versuchte ich auf Veranlassung des Hrn. Prof. Tiemann zunächst das Thioamid der Salicylsäure, und um dieses zu erhalten, das Salicylamid darzustellen.

<sup>1)</sup> Auszug aus der der philosophischen Facultät der Universität Erlangen im Winter-Semester 1887/88 unterbreiteten Inaugural-Dissertation.