Diacetylsuccinenimidodioxim löst sich in Wasser, Alkohol, Aether und Chloroform, ist schwerlöslich in Benzol und unlöslich in Ligroin.

Endlich habe ich die Einwirkung von Kaliumcyanat auf salzsaures Imidodioxim untersucht. Ich habe indessen trotz mannichfach abgeänderten Versuchsbedingungen eine Vereinigung nicht erzielen können; ein neuer Beweis dafür, dass bei der Vereinigung von Cyansäure mit Amidoximen und Diamidoximen die Amido- und nicht die Oximido-Gruppen in Reaction treten.

---

529. J. Biedermann: Ueber Glutarendiamidoxim und Abkömmlinge desselben.

Aus dem I. Berl. Univ.-Laborat. No. DCCLXIV; vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Tiemann.]

Als Ausgangsmaterial für die im Nachstehenden beschriebenen Versuche diente das Trimethylendicyanid, bei dessen Darstellung man zweckmässig die folgenden Bedingungen innehält:

Man digerirt Trimethylenbromid, in der fünffachen Menge 96procentigem Alkohol gelöst, mit etwas mehr als der äquivalenten Menge fein gepulverten Cyankaliums etwa 8 Stunden lang auf dem Wasserbad am Rückflusskühler, filtrirt nach dem Erkaltem von dem ausgeschiedenen Bromkalium und destillirt den Alkohol bis auf $^1/_6$ seines Volums ab. Da Trimethylendicyanid von einer Mischung gleicher Theile Alkohol und Aether sehr leicht aufgenommen wird, so setzt man das gleiche Volum Aether hinzu, schüttelt häufig durch und scheidet schliesslich die alkoholisch-ätherische Lösung von der wässerigen. Nach dem Verjagen des Aetheralkohols erhält man eine schwach gelbgefärbte Flüssigkeit, welche das gebildete Trimethylendicyanid darstellt. Da sich dasselbe bei gewöhnlichem Druck nur unter theilweiser Zersetzung destilliren lässt, so empfiehlt es sich, die Destillation namentlich grösserer Mengen im luftverdünnten Raume vorzunehmen. Man erhält so ein farbloses, reines Destillat.

Einwirkung von Hydroxylamin auf Trimethylencyanid.

Digerirt man äquivalente Mengen Hydroxylaminchlorhydrat, Natriumcarbonat und Trimethylendicyanid in alkoholisch-wässeriger Lösung in Verschlussflaschen etwa 10 Stunden lang bei einer 60—70° C.

nicht übersteigenden Temperatur, so bilden sich zwei neue Verbindungen, von denen die eine beim Erkalten der Lösung theilweise als ein aus wohlausgebildeten, bei 233° schmelzenden Nadeln bestehender Niederschlag sich ausscheidet, während der grössere Theil derselben Substanz zusammen mit der zweiten Verbindung in Lösung bleibt. Man dampft die Mutterlauge auf dem Wasserbade zur völligen Trockniss, extrahirt den Rückstand mit kochendem Wasser, filtrirt, lässt erkalten und dampft die von den ausgeschiedenen wiederum bei 233° schmelzenden Krystallen abfiltrirte Lösung von Neuem zur Trockne ein. Dieser Rückstand enthält Kochsalz, kleine Mengen des bei 233° schmelzenden Körpers und die zweite von dieser völlig verschiedene Verbindung. Die letztere wird dem staubtrocknen Rückstand mit heissem, absolutem Alkohol entzogen. Man verjagt den Alkohol, nimmt den Rückstand in möglichst wenig heissem Choroform auf und fällt mit Ligroin. So wird ein feines, weisses Krystallmehl gewonnen, welches durch mehrmaliges Lösen in Chloroform und Fällen mit Ligroin gereinigt wird, in reinem Zustande bei 193° zu einer klaren Flüssigkeit schmilzt und sich erst bei höherer Temperatur zersetzt.

Die bei 233° schmelzende Verbindung ist Glutarendiamidoxim und die bei 193° schmelzende Substanz Glutarenimidodioxim. Beide entstehen immer gleichzeitig, mag man nun die Einwirkung des Hydroxylamins auf Trimethylendicyanid während längerer Zeit bei gewöhnlicher Temperatur oder kürzere Zeit in der Wärme stattfinden lassen; die Hauptmenge des Trimethylendicyanids wird immer in Glutarenimidodioxim und nur der kleinere Theil in Glutarendiamidoxim umgewandelt.

Glutarendiamidoxim,

$(H_2N.)(HON:)C.CH_2.CH_2.CH_2.C(:NOH)(.NH_2)$.

Das auf die angegebene Weise dargestellte, bei 233° schmelzende Glutarendiamidoxim bildet, aus wenig Wasser umkrystallisirt, schön ausgebildete, glänzende Prismen, welche 1 Molekül Krystallwasser enthalten. Es ist leicht löslich in heissem Wasser und Alkohol, schwerer löslich in Aether und Chloroform; es wird schwierig von Benzol und Ligroin aufgenommen. Es löst sich sowohl in Säuren als auch in Basen und fällt aus diesen Lösungen beim genauen Neutralisiren wieder aus. Fehling'sche Lösung erzeugt in der wässerigen Lösung des Glutarendiamidoxims den für die Amidoxime charakteristischen, schmutzig-grünen Niederschlag. Salpetersaure Silberlösung ruft eine rein weisse Fällung hervor, die sich jedoch am Licht sofort dunkel färbt und beim Erwärmen unter Bildung eines Silberspiegels völlig reducirt wird. Auf Zusatz von Eisenchlorid tritt eine rothbraune Färbung ein.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch	
C_5	60	37.50	37.36	—
H_{12}	12	7.50	7.77	—
N_4	56	35.00	—	35.29
O_2	32	20.00	—	—
	160	100.00		

Die Krystallwasserbestimmung lieferte folgenden Werth:

Ber. für $C_5H_{12}N_4O_2 + H_2O$		Gefunden
H_2O	10.11	10.41 pCt.

Diacetylglutarendiamidoxim,

$(H_2N).(CH_3COON:)C.CH_2.CH_2.CH_2.C(:NOCOCH_3)(.NH_2)$.

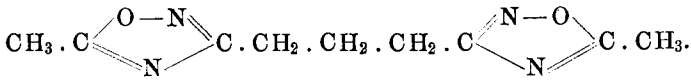
Zur Darstellung dieses Körpers übergiesst man das getrocknete und fein gepulverte Glutarendiamidoxim mit einem sehr geringen Ueberschuss von Essigsäureanhydrid. Es löst sich dabei unter Wärmeentwickelung auf, und das Reactionsproduct erstarrt nach dem Erkalten zu einer weissen Masse, falls nicht zu viel Essigsäureanhydrid in Anwendung gebracht worden ist. Die getrocknete Krystallmasse wird am vortheilhaftesten aus heissem, absolutem Alkohol umkrystallisirt. Es empfiehlt sich, diese Reinigungsmethode zwei- bis dreimal zu wiederholen, um ein analysenreines Product zu erhalten. Unter dem Mikroskop erscheint die Verbindung in feinen, weissen Nadeln; ihr Schmelzpunkt liegt bei 115° C.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch	
C_9	108	44.26	44.10	—
H_{16}	16	6.55	6.79	—
N_4	56	22.95	—	23.42
O_4	64	26.24	—	—
	244	100.00		

Das Diacetylglutarendiamidoxim ist in heissem Wasser und Alkohol leicht löslich, von Aether, Chloroform, Benzol und Ligroin wird es nicht aufgenommen.

Glutarendiazoximdiäthenyl,



Die soeben beschriebene Verbindung geht unter dem Einflusse von Wasserdampf sowie bei dem Erhitzen über ihren Schmelzpunkt leicht in das entsprechende Diazoxim über. Am einfachsten gelangt man dazu, indem man das Glutarendiamidoxim in Essigsäureanhydrid kochend auflöst und die Flüssigkeit einige Zeit im Sieden erhält.

Man engt dann die Lösung ein, nimmt die ausgeschiedene Krystallmasse in Benzol auf und fällt mit Ligroin. Auf diese Weise gewinnt man feine, weisse Krystallnädelchen, welche bei 138—139° schmelzen.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch	
C_9	108	51.92	51.78	—
H_{12}	12	5.76	5.89	—
N_4	56	26.93	—	27.23
O_2	32	15.39	—	—
	208	100.00		

Will man das Glutarendiazoximdiäthenyl aus dem Diacetylglutarendiamidoxim durch Kochen mit Wasser gewinnen, so erhält man nur geringe Ausbeuten, etwa 2 pCt. der von der Theorie angezeigten Menge, da sich dabei die Verbindung grossentheils in anderer Weise zersetzt. Das Glutarendiazoximdiäthenyl ist in siedendem Alkohol und Benzol löslich, nahezu unlöslich dagegen in Ligroïn und Chloroform.

Glutarenimidodioxim,

$$(HON{:})C.CH_2.CH_2.CH_2.C({:}NOH)$$
$$\text{———}NH\text{———}$$

Von den beiden bei der Einwirkung von Hydroxylamin auf Trimethylendicyanid nebeneinander entstehenden Verbindungen ist, wie schon bemerkt, die bei 193° schmelzende Glutarenimidodioxim. Dasselbe löst sich in kochendem Wasser und krystallisirt beim Erkalten wieder aus, während es in Alkohol, Aether, Chloroform sehr schwer, in Benzol und Ligroin fast unlöslich ist. Es besitzt im Allgemeinen die den Amidoximen eigenthümlichen Eigenschaften; es löst sich leicht in Säuren und Alkalien, giebt mit Eisenchlorid eine rothviolette Färbung und erzeugt mit Fehling'scher Lösung den charakteristischen schmutzig-grünen Kupferniederschlag. Bei dem Hinzufügen von Silbernitrat zu der Lösung des Glutarenimidodioxims entsteht ein weisser Niederschlag, welcher sich beim Erhitzen schwärzt, dabei aber nicht, wie die Silberverbindungen anderer Amidoxime, Spiegelbildung veranlasst.

Die Analyse ergab folgende Zahlen, welche zeigen, dass nur 1 Atom Silber in die Verbindung eingetreten ist:

Ber. für $C_5H_8N_3O_2Ag$		Gefunden
Ag	43.20	43.34 pCt.

Fügt man Pikrinsäure zu der alkoholischen Lösung von Glutarenimidodioxim, so entsteht sofort ein körniger, gelbgefärbter Niederschlag, welcher, aus wenig Alkohol umkrystallisirt, prachtvolle, gelbgefärbte, unter Zersetzung bei 175° schmelzende Nadeln liefert. Mit Salzsäure bildet das Glutarenimidodioxim ein Salz, welches durch

Auflösen in absolutem Alkohol und Fällen mit Aether in schneeweissen Nadeln erhalten wird.

Elementaranalyse des Glutarenimidodioxims:

	Theorie		Versuch I.	II.	III.	IV.
C_5	60	41.96	42.19	41.83	—	—
H_9	9	6.29	6.77	6.50	—	—
N_3	42	29.38	—	—	29.73	29.52
O_2	32	22.37	—	—	—	—
	143	100.00				

Diacetylglutarenimidodioxim,

$$(CH_3 . CO . ON:)C . CH_2 . CH_2 . CH_2 . C(:NOCOCH_3)$$
$$\text{|———NH———|}$$

erhält man leicht, wenn man bei 100° getrocknetes, fein zerriebenes Glutarenimidodioxim in überschüssigem Essigsäureanhydrid heiss löst, die Lösung auf dem Wasserbade zur Trockne eindampft, den Rückstand in möglichst wenig Chloroform löst und diese Lösung mit Ligroin versetzt. Das Diacetylglutarenimidodioxim wird so als weisses, bei 127° schmelzendes Krystallpulver gefällt.

	Theorie		Versuch I.	II.
C_9	108	47.57	47.56	—
H_{13}	13	5.72	5.73	—
N_3	42	18.51	—	18.72
O_4	64	28.20	—	—
	227	100.00		

Das Diacetylglutarenimidodioxim ist leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether und Chloroform, schwer in Benzol und nahezu unlöslich in Ligroin. Von Säuren wie auch von Alkalien wird die Verbindung leicht aufgenommen.

Dibenzoylglutarenimidodioxim,

$$(C_6H_5 . COON:)C . CH_2 . CH_2 . CH_2 . C(:NOCO . C_6H_5)$$
$$\text{|———NH———|}$$

erhält man als weisses Krystallpulver, wenn man nach der Baumann'schen Methode eine alkalische Lösung des Glutarenimidodioxims mit Benzoylchlorid behandelt.

Um die bei der Reaction gebildete Benzoësäure zu eliminiren, lässt man den entstandenen Niederschlag mehrere Stunden lang mit verdünnter Ammoniakflüssigkeit in Berührung, filtrirt, nimmt den getrockneten Rückstand in siedendem Benzol auf und versetzt das heisse Filtrat vorsichtig mit Ligroin. Beim Erkalten scheiden sich

dann weisse, zu Sternen gruppirte Nadeln ab, welche zwischen 179—180° C. schmelzen.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch I.	Versuch II.
C_{19}	228	64.95	64.79	—
H_{17}	17	4.84	4.97	—
N_3	42	11.97	—	12.06
O_4	64	18.24	—	—
	351	100.00		

Das Dibenzoylglutarenimidodioxim ist fast unlöslich in Wasser, kaltem Alkohol, Aether, Chloroform und Ligroin, löslich dagegen in heissem Alkohol und Benzol.

Umwandlungsproduct aus γ-Cyanbutenylamidoxim.

Wenn man auf Trimethylendicyanid (1 Mol.) bei gewöhnlicher Temperatur und sonst unter den früher angegebenen Bedingungen an Stelle von 2 Mol. Hydroxylamin nur 1 Mol. Hydroxylamin einwirken lässt, so sollte gemäss der Gleichung:

$$CN.CH_2.CH_2.CH_2.CN + H_2N.OH$$
$$= CN.CH_2.CH_2.CH_2.C(:NOH)(.NH_2)$$

γ-Cyanbutenylamidoxim entstehen. In der That erhält man dabei neben kleinen Mengen von Glutarenimidodioxim eine Verbindung, deren procentische Zusammensetzung der des γ-Cyanbutenylamidoxims $C_5H_9N_3O$ entspricht, die aber nicht wie die Amidoxime saure und basische Eigenschaften, sondern nur basische Eigenschaften besitzt und deren Unlöslichkeit in Alkalilauge eine Abtrennung derselben von dem gleichzeitig gebildeten Glutarenimidodioxim gestattet.

Die neue Verbindung ist in heissem Wasser und Alkohol leicht löslich, Aether, Chloroform, Benzol und Ligroin nehmen dagegen nur Spuren davon auf. Beim Umkrystallisiren aus wenig Wasser oder Alkohol erhält man sie in weissen Nadeln, welche bei 103° zu einer klaren, bei Steigerung der Temperatur sich zersetzenden Flüssigkeit schmelzen. Eisenchlorid färbt wässerige Lösungen der Verbindung roth, aber weder Fehling'sche Lösung, noch Silbernitrat, noch Bleiacetat rufen darin, wie in Lösungen der Amidoxime, Fällungen hervor.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch I.	Versuch II.	Versuch III.	Versuch IV.
C_5	60	47.24	46.97	47.12	—	—
H_9	9	7.09	7.38	7.30	—	—
N_3	42	33.18	—	—	33.54	33.39
O	16	12.59	—	—	—	—
	127	100.00				

Es ist kaum zu bezweifeln, dass der Körper aus dem in der ersten Phase der Reaction gebildeten γ-Cyanbutenylamidoxim entsteht, indem die Elemente der im Molekül dieser Verbindung vorhandenen Gruppen: CN und $C(:NOH)(.NH_2)$ mit einander in Wechselwirkung treten, wodurch voraussichtlich die Bildung einer Verbindung mit einem geschlossenen Atomring veranlasst wird, wie dies Hr. Prof. Tiemann in den einleitenden Bemerkungen zu den Mittheilungen über Diamidoxime und Diazoxime näher erläutert hat.

Ich bemühe mich, durch weitere Versuche die chemische Constitution der zuletzt beschriebenen Verbindung völlig aufzuklären.

---

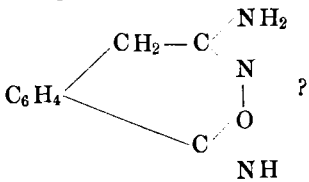
530. Georg Eichelbaum: Ueber die Einwirkung von Hydroxylamin auf *o*-Cyanbenzylcyanid.

(Aus dem I. Berl. Univ.-Laborat. DCCLXVI; vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Tiemann.)

Wenn man eine in bekannter Weise aus Hydroxylaminchlorhydrat und Natriumcarbonat bereitete alkoholische Lösung von Hydroxylamin auf *o*-Cyanbenzylcyanid einwirken lässt, so addirt sich, wie immer man die Mengenverhältnisse wählt, nur 1 Mol. Hydroxylamin an 1 Mol. *o*-Cyanbenzylcyanid. Die entstandene Verbindung verhält sich nicht wie ein eigentliches Amidoxim, sondern ähnlich wie die in der vorstehenden Mittheilung von J. Biedermann beschriebene, durch Wechselwirkung zwischen 1 Mol. Trimethylendicyanid und 1 Mol. Hydroxylamin erhaltene Substanz. Sie ist allem Anschein nach ein analog constituirtes Umwandlungsproduct des in der ersten Phase der Reaction gebildeten *o*-Cyanphenyläthenylamidoxims $N\overset{2}{C}.C_6H_4.\overset{1}{C}H_2.C(:NOH)(.NH_2)$.

Umwandlungsproduct aus *o*-Cyanphenyläthenylamidoxim.

Homo-*o*-phtalenamidimidoxim,



Dasselbe erhält man am leichtesten, indem man eine alkoholische Lösung von *o*-Cyanbenzylcyanid (1 Mol.) und Hydroxylamin (etwas