

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)(.NH₂) 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.

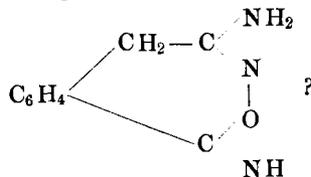
530. Georg Eichelbaum: Ueber die Einwirkung von Hydroxylamin auf *o*-Cyanbenzylcyanid.

(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. Trimethyldicyanid 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 $\text{N}^{\overset{2}{\text{C}}}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\overset{1}{\text{C}}\text{H}_2\cdot\text{C}(:\text{NOH})(\cdot\text{NH}_2)$.

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

mehr als 1 Mol.) an einem vor Sonnenstrahlen geschützten Orte mehrere Tage sich selbst überlässt. Directe starke Belichtung bewirkt nämlich die Bildung farbiger Zersetzungsproducte. Hält man das Licht genügend ab, so bleibt die Flüssigkeit gelb. Sie setzt nach einiger Zeit Krystalle ab, deren Menge sich allmählich vermehrt und welche aus der durch Anlagerung von Hydroxylamin an *o*-Cyanbenzylcyanid gebildeten Verbindung bestehen. Nach vier- bis fünftägigem Stehen filtrirt man und gewinnt durch Abdampfen des Alkohols aus der Mutterlauge noch weitere Mengen von dem Reactionsproduct. Dieses wird in schneeweissen, langen Nadeln erhalten, wenn man es unter Zusatz von etwas Thierkohle aus siedendem Wasser umkrystallisirt. Der Körper ist nach der Formel $C_9H_9N_3O + 2H_2O$ zusammengesetzt. Die beiden Moleküle Wasser sind darin als Krystallwasser enthalten. Die Verbindung schmilzt bei 95° im Krystallwasser, verliert dasselbe vollständig durch Trocknen bei $100-110^\circ$, erstarrt dabei wieder und schmilzt im krystallwasserfreien Zustande bei 158° .

Elementaranalyse der krystallwasserhaltigen Substanz:

	Berechnet auf $C_9H_9N_3O + 2H_2O$		Gefunden	
C ₉	108	51.18	51.26	—
H ₁₃	13	6.16	6.40	—
N ₃	42	19.90	—	19.98
O ₃	48	22.76	—	—
	211	100.00		

Wasserbestimmung durch
Trocknen bei $100-110^\circ$.

Berechnet auf $C_9H_9N_3O + 2H_2O$	Gefunden
16.70	16.58 pCt.

Die Verbindung hat mithin die procentische Zusammensetzung des *o*-Cyanphenyläthénylamidoxims, aber sie kann kein Amidoxim sein, da sie nicht gleichzeitig saure und basische Eigenschaften, sondern nur basische Eigenschaften zeigt. Sie kann aus dem zunächst gebildeten *o*-Cyanphenyläthénylamidoxim nur entstanden sein, indem die im Molekül dieser Verbindung vorhandenen Gruppen CN und C(:NOH)(.NH₂) in Wechselwirkung miteinander getreten sind, und die Elemente derselben sich theilweise umgelagert haben. Berücksichtigt man, dass die sauren Eigenschaften der Amidoxime durch die Oximidgruppe bedingt werden und dass die sauren Eigenschaften bei der Umlagerung des *o*-Cyanphenyläthénylamidoxims in die neue Verbindung verloren gegangen sind, so gelangt man für die letztere zu der oben angeführten Constitutionsformel, der entsprechend sie als Homo-*o*-phtalenamidimidoxim bezeichnet werden muss.

Die bislang studirten Umsetzungen des Körpers stehen mit dieser Auffassung im Einklang, die gleichwohl noch der weiteren Begründung bedarf. Name und Formel werden daher zunächst noch mit allem Vorbehalt gegeben.

Das Homo-*o*-phtalenamidimidoxim löst sich in siedendem Wasser, sehr leicht in Alkohol und nicht in Aether, Chloroform, Benzol, Ligroin und Aceton. Eisenchlorid färbt Lösungen der Verbindung schwarz und Fehling'sche Lösung bewirkt ebenfalls Zersetzung des Körpers, wobei sich ein grüner Kupferniederschlag bildet.

Homo-*o*-phtalenamidimidoximchlorhydrat, $C_9H_9N_3O, HCl$ erhält man in kleinen, glänzenden, gelben Krystallen, wenn man Salzsäuregas in die gekühlte alkoholische Lösung der soeben beschriebenen Verbindung leitet. Das Chlorhydrat ist nahezu unlöslich in Alkohol und wird auch von Wasser verhältnissmässig schwer aufgenommen.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch			
C ₉	108	51.18	51.05	—	—	—
H ₁₀	10	4.74	5.13	—	—	—
N ₃	42	19.90	—	19.95	20.18	—
O	16	7.58	—	—	—	—
Cl	35.5	16.60	—	—	—	16.45
	211.5	100.00				

Das Pikrat des Homo-*o*-phtalenamidimidoxims,
 $C_9H_9N_3O, C_6H_3N_3O_7$

scheidet sich in röthlich gelben Nadeln aus, wenn man eine alkoholische Pikrinsäurelösung zu einer alkoholischen Lösung der Base setzt. Der Niederschlag löst sich etwas leichter in Wasser als in Alkohol und explodirt gelinde, wenn man ihn im trocknen Zustande erhitzt.

Stickstoffbestimmung:

	Ber. für $C_{15}H_{12}N_6O_8$	Gefunden	
N	20.79	21.4	21.5 pCt.

Als ich die Base in verdünnter Salzsäure löste und Natriumnitrit hinzufügte, färbte sich die Flüssigkeit intensiv roth und gleichzeitig begann eine lebhaft Stickstoffentwicklung, welche ich durch Einstellen in heisses Wasser unterstützte und in deren Verlauf die Lösung sich entfärbte. Aether entzog derselben alsdann Homo-*o*-phtalsäure, deren Identität durch die Elementaranalyse dargethan wurde.

Durch salpetrige Säure werden mithin alle im Molekül des Homo-*o*-phtalenamidimidoxims vorhandenen stickstoffhaltigen Gruppen eliminirt.