

Ich habe auf die eingehende Untersuchung dieses Diamidoxims verzichten müssen, weil es mir bislang nicht gelungen ist, dazu ausreichende Mengen von dem Körper darzustellen.

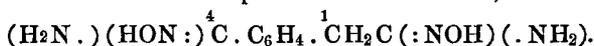
**532. Emil Rosenthal: Ueber Homoterephtalendiamidoxim und Abkömmlinge desselben.**

[Aus dem I. Berl. Univ.-Laborat. DCCLXVIII; vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Tiemann.]

Als Ausgangsmaterial für die folgende Untersuchung diente das *p*-Cyanbenzylcyanid, welches nach den Angaben von Mellinghoff<sup>1)</sup> dargestellt wurde. Zu dem Ende führt man das *p*-Toluidin nach der Sandmeyer'schen Methode in *p*-Cyantoluol über, chlorirt das erhaltene Product in der Siedehitze und ersetzt das Chlor darauf durch Cyan. Die Ausbeute betrug aus 225 g *p*-Toluidin 50 g Dinitril.

Auf 1 Mol. dieses Dinitrils liess ich 3, 2 und 1 Mol. Hydroxylamin einwirken und erhielt dabei im ersten Fall Diamidoxim, in letzterem ein Monoamidoxim, und bei der Anwendung zweier Moleküle ein Gemenge beider Körper.

Homoterephtalendiamidoxim,



Behufs Darstellung dieser Verbindung wird die wässrige Lösung von 3 Molekülen Hydroxylaminchlorhydrat und der äquivalenten Menge Natriumcarbonat mit der Auflösung des Nitrils in Alkohol vermischt und die hellgelbe, klare Flüssigkeit einige Tage bei gewöhnlicher Temperatur in einer verstöpselten Flasche sich selbst überlassen. Das dabei gebildete Homoterephtalendiamidoxim scheidet sich theils aus, theils wird es aus der Mutterlauge durch Einengen und Abfiltriren der heissen Lösung von einem in grosser Menge auftretenden, harzigen Product gewonnen. Aus heissem Wasser wiederholt umkrystallisirt, zeigt der Körper unter dem Mikroskop die bekannte Krystallform der Amidoxime, schräg abgestumpfte Säulen. Er schmilzt bei 192° unter Zersetzung.

<sup>1)</sup> W. Mellinghoff, Inaugural-Dissertation. Berlin Juli 1889.

## Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch			
			I.	II.	III.	IV.
C <sub>9</sub>	108	51.92	52.27	52.29	—	—
H <sub>12</sub>	12	5.77	5.99	5.97	—	—
N <sub>4</sub>	56	26.92	—	—	26.69	26.73
O <sub>2</sub>	32	15.39	—	—	—	—
	208	100.00				

Der Körper zeigt alle charakteristischen Reactionen der Amidoxime. Er besitzt sowohl saure als auch basische Eigenschaften und bildet daher mit Säuren und Basen Salze. Mit Eisenchlorid giebt er eine rothbraune Färbung und mit Fehling'scher Lösung den für die Amidoxime eigenthümlichen, schmutzig-grünen Niederschlag. In heissem Wasser ist er leicht löslich, weniger in kaltem; ziemlich leicht wird er ferner von Methylalkohol und Aceton, sehr schwer von Aethyl- und Amylalkohol, gar nicht von Aether, Benzol und Ligroin aufgenommen.

Bei Einwirkung von 2 Mol. Hydroxylamin auf 1 Mol. *p*-Cyanbenzylcyanid erhielt ich, wie oben erwähnt, gleichzeitig Di- und Monoamidoxim, die man durch Krystallisation kaum von einander trennen kann, da sie dieselben Löslichkeitsverhältnisse zeigen. Um wenigstens einen Bestandtheil dieses Gemisches im reinen Zustande zu gewinnen, wurde folgender Weg eingeschlagen, der allerdings nur geringe Ausbeute giebt. Man nimmt das Gemenge der beiden Körper in der Kälte in möglichst wenig Eisessig auf und fügt mit Chlorwasserstoffgas gesättigten Eisessig hinzu. Nach mehrtägigem Stehen scheiden sich dann am Boden und an den Wänden des Gefässes gut ausgebildete Krystalle des salzsauren Diamidoxims aus, die abgesogen und durch Natriumcarbonat zersetzt werden. Die salzsaure Verbindung des Monoamidoxims ist in Eisessig leichter löslich und fällt daher nicht aus.

## Homoterephtalendiamidoximdichlorhydrat

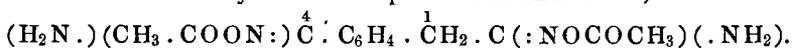
wurde auf die eben angegebene Weise gewonnen und durch Waschen mit wenig Eisessig und Alkohol gereinigt. Es sind im Moleküle desselben 2 Mol. Salzsäure enthalten.

## Chlorbestimmung:

Ber. für C <sub>9</sub> H <sub>12</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> , 2HCl	Gefunden
Cl 25.05	25.26 pCt.

Der Körper ist sehr leicht löslich in Wasser, jedoch nicht hygroskopisch; er löst sich auch in Alkohol und Eisessig, aber nicht in Aether.

## Diacetylhomoterephthalendiamidoxim,



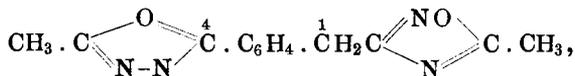
Diese Verbindung wird erhalten, indem man zu einer in der Kälte gesättigten Auflösung von Diamidoxim in Eisessig die berechnete Menge Essigsäureanhydrid setzt und das Gemisch alsdann sich selbst überlässt. Nach mehrtägigem Stehen scheidet sich ein Körper in warzenförmig vereinigten Nadeln ab, die abgesogen wurden und nach mehrfachem Umkrystallisiren aus Alkohol den Schmelzpt. 161.5—162° zeigen.

## Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch	
			I.	II.
C <sub>13</sub>	156	53.42	53.53	—
H <sub>16</sub>	16	5.48	5.73	—
N <sub>4</sub>	56	19.18	—	19.29
O <sub>4</sub>	64	21.92	—	—
	292	100.00		

Der Körper löst sich in heissem Wasser, in Alkohol, Aether und Benzol. Von Alkalien wird er nicht aufgenommen, dagegen verbindet er sich mit Säuren.

## Homoterephthalendiazoximdiäthenyl,

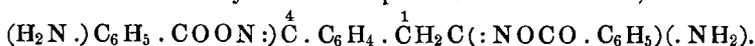


wird aus der soeben beschriebenen Verbindung bei mehrstündigem Kochen ihrer wässerigen Lösung mit quantitativen Ausbeuten erhalten und fällt beim Erkalten in Krystallen aus. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol wird die Verbindung gereinigt und zeigt dann den Schmelzpunkt 111.5°. Mit Wasserdämpfen ist der Körper nur schwer flüchtig. Von Mineralsäuren wird er nicht aufgenommen; er löst sich in heissem Wasser, in Methyl-, Aethyl- und Amylalkohol, in Aether, Eisessig, Chloroform und Benzol und nicht in Ligroin.

## Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch	
			I.	II.
C <sub>13</sub>	156	60.93	60.75	—
H <sub>12</sub>	12	4.69	4.97	—
N <sub>4</sub>	56	21.88	—	21.82
O <sub>2</sub>	32	12.50	—	—
	256	100.00		

## Dibenzoylhomoterephtalendiamidoxim,



Die Verbindung lässt sich leicht nach der Baumann'schen Methode darstellen, indem man zu dem in der berechneten Menge Kalilauge gelösten Diamidoxims so lange Benzoylchlorid fügt, bis der Geruch dieses Körpers nach längerem Schütteln nicht mehr wahrnehmbar ist.

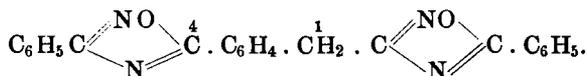
Die entstandene Verbindung, welche sich in Gestalt kleiner Kügelchen am Boden absetzt, bleibt 24 Stunden mit Kalilauge stehen, um das anhaftende Benzoylchlorid vollständig in Kaliumbenzoat überzuführen. Sie wird alsdann abgesogen und nochmals mit verdünnter Natronlauge gewaschen. Das so gewonnene Product wird nach dem Trocknen mit Aether gewaschen, wiederum abgesogen und schliesslich aus heissem Methylalkohol umkrystallisirt. Es wird so in weissen, bei 184° schmelzenden Blättchen erhalten.

## Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch	
	I.	II.	I.	II.
C <sub>23</sub>	276	66.34	66.21	—
H <sub>20</sub>	20	4.81	4.94	—
N <sub>4</sub>	56	13.40	—	13.49
O <sub>4</sub>	64	15.45	—	—
	416	100.00.		

Das Dibenzoylterephtalendiamidoxim löst sich in Methylalkohol, Aceton, Essigäther und Amylalkohol, sehr schwer in Aethylalkohol, wird vom Wasser, Benzol, Ligroin und Aether nicht, wohl aber von Säuren aufgenommen.

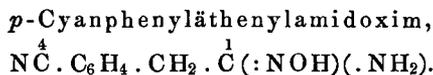
## Homoterephtalendiazoximdibenzenyl,



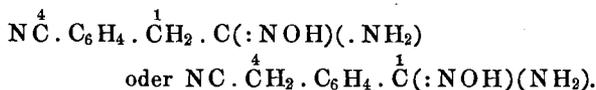
Die vorstehend beschriebene Verbindung geht erst bei vierstündigem Erhitzen in Einschlussröhren auf 150° in das zugehörige Homoterephtalendiazoximdibenzenyl über. Man erhält dabei einen gelben Kuchen, der in Benzol gelöst und nach dem Kochen mit Thierkohle durch Ligroin gefällt wird. Nach mehrfachem Umkrystallisiren bildet die Verbindung lange, weisse, verfilzte Nadeln vom Schmelzpunkt 179.5°. Der Körper wird von Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol, aber nicht von Ligroin aufgenommen.

## Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch	
			I.	II.
C <sub>23</sub>	276	72.63	72.46	—
H <sub>16</sub>	16	4.21	4.50	—
N <sub>4</sub>	56	14.74	—	14.84
O <sub>2</sub>	32	8.42	—	—
	380	100.00.		



Bei Einwirkung von 1 Mol. Hydroxylamin auf 1 Mol. *p*-Cyanbenzylcyanid entsteht ein Monoamidoxim, welchem die eine oder andere der folgenden beiden Constitutionsformeln zukommen muss:



Dieses Monoamidoxim verhält sich gegen Fehling'sche Lösung, Eisenchlorid, Säuren, Alkalien und Lösungsmittel ebenso wie das Diamidoxim. Sein Schmelzpunkt liegt bei 168°. Trotz oft wiederholten Umkrystallisirens gaben die Analysen etwas zu wenig Kohlenstoff und etwas zu viel Wasserstoff, was darauf schliessen lässt, dass der bislang untersuchten Verbindung noch immer Spuren von Diamidoxim anhaften.

## Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch		
			I.	II.	III.
C <sub>9</sub>	108	61.71	60.86	61.27	—
H <sub>9</sub>	9	5.14	5.69	5.46	—
N <sub>3</sub>	42	24.00	—	—	23.77
O	16	9.15	—	—	—
	175	100.00			

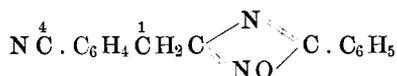
Es kam nun darauf an, nachzuweisen, nach welcher der beiden oben angeführten Formeln der Körper zusammengesetzt ist. Es schien von vornherein wahrscheinlicher, dass das Hydroxylamin sich an die Cyangruppe der Seitenkette gelagert hätte, da die aliphatischen Amidoxime etwas leichter als die aromatischen Amidoxime entstehen und da ferner Mellinghoff<sup>1)</sup> gezeigt hat, dass auch bei der Verseifung des *p*-Cyanbenzylcyanids zuerst die Cyangruppe der Seitenkette angegriffen wird.

<sup>1)</sup> W. Mellinghoff loc. cit.

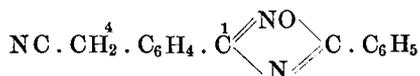
Eine directe Oxydation des Amidoxims mit Kaliumpermanganat hätte zu keinem Resultate geführt; denn die zu erwartende *p*-Cyanbenzoësäure ist unbeständig und geht leicht unter Aufnahme von Wasser in Terephthalaminsäure  $\text{H}_2\text{N} \cdot \overset{4}{\text{C}}\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \overset{1}{\text{C}}\text{O}_2\text{H}$  über.

Terephthalaminsäure könnte aber auch als Oxydationsproduct eines etwaigen  $\omega$ -Cyan-*p*-Toluylenylamidoxims entstehen, da die Amidoxime durch Einwirkung oxydirender Substanzen in Säureamide umgewandelt werden.

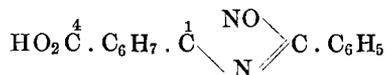
Führte man das Amidoxim zunächst in ein Azoxim über, so waren bei der Behandlung mit übermangansaurem Kalium die folgenden beiden Möglichkeiten gegeben. Bei der Constitution:



sollte man *p*-Cyanbenzoësäure oder deren Umsetzungsproduct Terephthalaminsäure und bei der Constitution



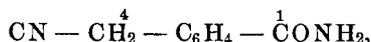
die von Gustav Müller<sup>1)</sup> beschriebene *p*-Carbonsäure des Benzenylazoximbenzenyls



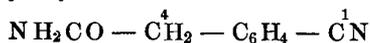
erhalten.

Auch dieser Weg erwies sich als unpraktisch, weil die Ausbeuten an *p*-Cyanphenyläthenylazoximbenzenyl, wie das weiter unten bei Beschreibung der Derivate des Monoamidoxims näher ausgeführt werden wird, äusserst gering waren.

Es wurde daher versucht, durch Einwirkung von salpetriger Säure das Amidoxim in das entsprechende Säureamid überzuführen; hatte sich das Hydroxylamin an die Cyangruppe des Kerns angelagert, so war  $\omega$ -Cyan-*p*-Toluylsäureamid



andernfalls *p*-Cyanphenylacetamid



zu erwarten, Verbindungen, die beide schon dargestellt und beschrieben sind<sup>2)</sup>.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XX, 1492.

<sup>2)</sup> W. Mellinshoff loc. cit.

Der Versuch wurde folgendermaassen ausgeführt:

Man löste ca. 10 g des Amidoxims in der berechneten Menge Salzsäure, verdünnte auf ca. 250 ccm und setzte unter beständigem Umschütteln eine Auflösung von 4 g (1 Mol.) Natriumnitrit hinzu. Die Flüssigkeit färbte sich sofort gelb, und es schied sich an der Oberfläche ein fester Körper aus. Nach Beendigung der Reaction wurde die überschüssige salpetrige Säure durch Durchsaugen von Luft beseitigt, die ausgeschiedene feste Verbindung abgesogen und durch Umkrystallisiren gereinigt. Ihr Schmelzpunkt 196° stimmt mit dem des *p*-Cyanphenylacetamids (Mellinghoff 196.5°) überein.

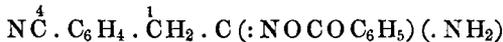
Elementaranalyse:

	Berechnet		Gefunden	
			I.	II.
C <sub>9</sub>	108	67.50	67.65	—
H <sub>8</sub>	8	5.00	5.25	—
N <sub>2</sub>	28	17.50	—	17.69
O	16	10.00	—	—
	160	100.00.		

Es ist also damit der Nachweis geführt, dass das Amidoxim *p*-Cyanphenyläthenylamidoxim ist.

Bislang habe ich nur die folgenden Derivate desselben näher untersuchen können:

Benzoyl-*p*-Cyanphenyläthenylamidoxim,



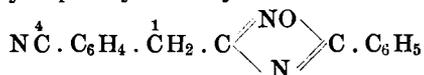
wurde ebenso wie die entsprechende Verbindung des Diamidoxims nach der Baumann'schen Methode dargestellt und aus Alkohol oder Eisessig umkrystallisirt. Es bildet kleine, weisse Nadeln vom Schmelzpunkt 171.5—172°.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch	
			I.	II.
C <sub>16</sub>	192	68.82	68.60	—
H <sub>13</sub>	13	4.66	5.08	—
N <sub>3</sub>	42	15.05	—	15.07
O <sub>2</sub>	32	11.47	—	—
	279	100.00.		

Die Verbindung löst sich in Methyl-, Aethylalkohol, Eisessig, etwas schwer in Benzol und Chloroform. Auch von Säuren wird sie gelöst. Von Wasser und Aether wird sie nicht aufgenommen.

*p*-Cyanphenyläthethylazoximbenzenyl,



entsteht aus der vorstehend beschriebenen Verbindung bei sechsstündigem Erhitzen mit Wasser; man erhält dabei, wie schon erwähnt, allerdings nur geringe Ausbeuten, da unter den angegebenen Bedingungen das Benzoyl-*p*-cyanphenyläthethylamidoxim grösstentheils anderweitig zersetzt wird. Es wurden bei verschiedenen Versuchen aus 20 g des Ausgangsmaterials nur etwa 3 g an Azoxim erhalten.

Elementaranalyse:

	Berechnet		Gefunden	
			I.	II.
C <sub>16</sub>	192	73.56	73.41	—
H <sub>11</sub>	11	4.21	4.40	—
N <sub>3</sub>	42	16.09	—	16.28
O	16	6.14	—	—
	261	100.00		

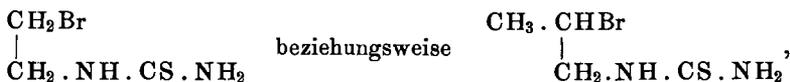
Der Körper wird von Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform, nicht aber von Ligroin gelöst. Beim Erhitzen mit Wasser schmilzt er, wird aber kaum davon aufgenommen. Sein Schmelzpunkt liegt bei 105°.

### 533. S. Gabriel: Umlagerung der Allylharnstoffe in isomere Basen.

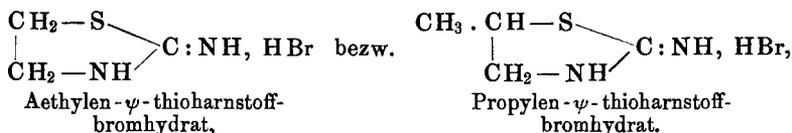
[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium No. DCCLXIX.]

(Vorgetragen in der Sitzung vom 22. Juli.)

Wenn man Rhodankalium mit dem bromwasserstoffsäuren Salz des Bromäthylamins<sup>1)</sup> bezw. des  $\beta$ -Brompropylamins<sup>2)</sup> zusammenbringt, so gewinnt man nicht die bromirten Thioharnstoffe:



sondern die mit ihnen isomeren Salze:



<sup>1)</sup> Gabriel, diese Berichte XXII, 1140.

<sup>2)</sup> Vergl. die demnächst erscheinende Abhandlung von Ph. Hirsch.