

Prismen. Sie ist unlöslich in Aether, Aethylalkohol, Ligroïn, Benzol, Chloroform, Methylalkohol, Schwefelkohlenstoff, Eisessig und Aceton; wenig löslich in kaltem Wasser, leicht löslich dagegen in heissem Wasser, sowie in Natronlauge, verdünnter Salzsäure resp. Schwefelsäure, Salpetersäure und Ammoniak.

Die wässrige Lösung hat saure Eigenschaften und giebt mit Eisenchlorid eine tiefrothe Farbe (Hydroxamsäuren); mit Fehling'scher Lösung einen schmutzigen Niederschlag (Amidoxime).

Die Säure bräunt sich bei höherer Temperatur und zersetzt sich gegen 150°. Beim Erhitzen derselben auf Platinblech entweicht Ammoniak.

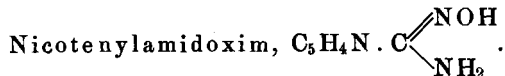
Die Methenylamidoximacethydroxamsäure bildet sich auch, wenn man bei gewöhnlicher Temperatur Hydroxylamin auf Cyanessigsäureäthylester einwirken lässt, nur geht die Umsetzung in diesem Falle langsamer von Statten. Wendet man dabei eine zur Umwandlung des Esters ungenügende Menge von Hydroxylamin an, so bleibt ein Theil des ersteren unverändert, während der Rest in die obige Verbindung übergeht. Die Cyan- und Carboxäthylgruppe des Cyanessigsäureäthylesters werden mithin gleichzeitig und nicht die eine leichter als die andere angegriffen.

Ich habe eine Reihe von Salzen, Benzoyl- und Acetylderivate, so wie andere Umwandlungsproducte der Methenylacethydroxamsäure dargestellt und setze die Untersuchung der betreffenden Körper noch fort. Ich gedenke über die weiteren Ergebnisse dieser Arbeit später im Zusammenhange zu berichten.

553. L. Michaelis: Ueber Nicotenyamidoxim und Derivate desselben.¹⁾

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

Als Ausgangsmaterial für die nachstehende Arbeit diente das von Otto Fischer²⁾ zuerst dargestellte Nitril der Nicotinsäure.



β -Cyanpyridin wurde in concentrirter, wässriger Lösung mit ebenfalls concentrirten, wässrigen Lösungen von salzsaurem Hydroxyl-

¹⁾ Siehe auch L. Michaelis Inaugural-Dissertation, Rostock 1891.

²⁾ Diese Berichte XV, 63.

amin und krystallisirtem Natriumcarbonat in äquivalenten Mengen zusammen gegeben.

Durch achtstündiges Digeriren in Verschlussflaschen bei 70° erfolgte die Bildung des Amidoxims.

Die Flüssigkeit wurde zur Trockne verdampft und der aus Nicotenyamidoxim und Kochsalz bestehende Rückstand mit absolutem Alkohol extrahirt. Das nach dem Verdampfen des Alkohols zurückbleibende Amidoxim wurde aus heissem Chloroform umkrystallisirt.

Nicotenyamidoxim schmilzt, ohne sich zu zersetzen, glatt bei 128°. Es ist leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aceton, Alkalien und Säuren, schwer löslich in Aether, Chloroform und Benzol, unlöslich in Ligroin. Mit Eisenchlorid giebt es eine rothe Färbung, mit Fehling'scher Lösung den für die meisten Amidoxime charakteristischen schmutzig braungrünen Niederschlag.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuche	
	I.	II.	I.	II.
C ₆	72	52.55	52.35	—
H ₇	7	5.11	5.32	—
N ₃	42	30.56	—	30.64
O	16	11.69	—	—
	137	100.00.		

Da der Pyridinkern des Nicotenyamidoxims basischer Natur ist, so lag die Vermuthung nahe, dass das salzsaure Salz desselben zwei Moleküle Salzsäure enthalten würde. Ich stellte das salzsaure Salz, da ich es durch Eindampfen mit Salzsäure nicht rein erhalten konnte, dar, indem ich in die absolut wasserfreie ätherische Lösung des Nicotenyamidoxims trockenes Salzsäuregas leitete. Es schied sich dabei das salzsaure Salz als weisse Krystallmasse aus. Es bildet sehr zerfliessliche Nadeln, die in Wasser und Alkohol löslich sind, und schmilzt bei 171°.

Die Vermuthung, dass es 2 Moleküle Salzsäure bindet, wurde durch die Analyse bestätigt, welche folgende Zahlen ergab:

Ber. für C ₆ H ₇ N ₃ O, 2HCl	Gefunden
Cl	33.81
	33.80 pCt.

Die wässerige, concentrirte Lösung des salzsauren Nicotenyamidoxims giebt mit Platinchlorid ein in gelben Blättchen krystallisirendes Doppelsalz, welches in Wasser und Alkohol löslich ist.

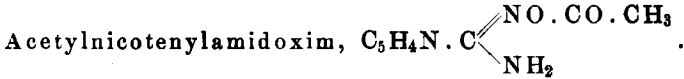
Die Analyse ergab folgendes Resultat:

Berechnet	Gefunden
für C ₅ H ₄ NC:NOH.NH ₂ , 2HCl, PtCl ₄	
Pt	35.53
	35.33 pCt.

Mit Zinntetrachlorid und Quecksilberchlorid giebt die wässerige Lösung des salzsauren Nicotenyamidoxims keine Niederschläge.

Aus der wässerigen Lösung des Ammoniumsalzes wird durch Kupferacetat das Kupfersalz gefällt, welches in Ammoniak und Salzsäure löslich, in Wasser unlöslich ist.

Das Silbersalz ist weiss und schwärzt sich am Licht.



Bringt man äquivalente Mengen fein pulverisirtes Nicotenyamidoxim und Essigsäureanhydrid zusammen, so entsteht unter Selbsterwärmung der Mischung ein in kurzer Zeit fest werdender Brei.

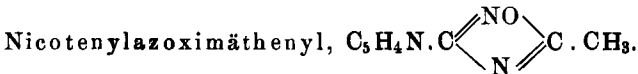
Man zerreibt alsdann die Masse, neutralisirt die bei der Reaction gebildete Essigsäure mit Natriumcarbonat und saugt den Rückstand ab.

Durch Umkrystallisiren aus Chloroform erhält man das Acetylproduct rein. Dasselbe schmilzt bei 143°, ist leicht löslich in Benzol, Alkohol, Aceton, Chloroform und Säuren, etwas schwerer in Wasser, Aether und Ligroïn.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuche	
			I.	II.
C ₈	96	53.63	53.45	—
H ₉	9	5.03	5.16	—
N ₃	42	23.46	—	23.77
O ₂	32	17.88	—	—
	179	100.00.		

Erhitzt man Acetylnicotenylamidoxim über seinen Schmelzpunkt, oder kocht man es mit Wasser, so spaltet sich 1 Molekül Wasser ab, und es bildet sich das in Folgendem weiter behandelte:



Ich erhitzte das Acetylnicotenylamidoxim zwischen zwei Uhrgläsern vorsichtig auf dem Sandbade und erhielt auf diese Weise ein Sublimat, welches sich sofort zur Analyse eignete.

Nicotenzlazoximäthenyl schmilzt bei 109° und ist löslich in Wasser, Aether, Alkohol, Benzol, Aceton, Chloroform und Säuren. Von Alkalien wird es nicht aufgenommen.

Elementaranalyse:

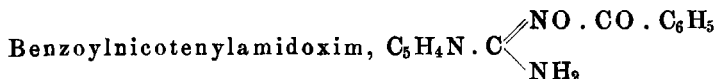
	Theorie		Versuche	
			I.	II.
C ₈	96	59.62	59.55	—
H ₇	7	4.35	4.42	—
N ₃	42	26.08	—	25.98
O	16	9.95	—	—
	161	100.00.		

Das salzsaure Salz des Azoxims bildet kleine, weisse, in Wasser und Alkohol lösliche Nadeln.

Das Platindoppelsalz fällt aus der concentrirten, wässerigen Lösung des salzsauren Salzes mit Platinchlorid in schönen, gelben Nadeln aus, welche in Wasser schwer, in Alkohol unlöslich sind.

Quecksilberchlorid erzeugt in der wässerigen, concentrirten Lösung des salzsauren Salzes einen aus feinen, weissen Nadeln bestehenden Niederschlag, welcher in Wasser und Alkohol unlöslich ist.

Mit Zinntetrachlorid erhielt ich keine Fällung.



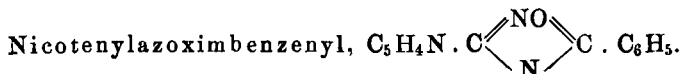
Zur Darstellung des Benzoylnicotenylamidoxims wurde das Nicotenyamidoxim in der berechneten Menge Natronlauge gelöst und der berechnete Gewichtstheil Benzoylchlorid allmählich hinzugesetzt. Die Mischung erwärmte sich, und der Benzoylkörper schied sich sofort am Boden des Gefässes als körnige Masse ab.

Man schüttelt so lange, bis der Geruch nach Benzoylchlorid verschwunden ist. Nach Zusatz von einigen Tropfen Ammoniak filtrirt man den Körper ab, wäscht ihn mit Wasser und krystallisirt ihn aus heissem Alkohol um. Man erhält ihn in weissen Blättchen, die bei 190° schmelzen. Er wird leicht aufgenommen von Benzol, Alkohol und Chloroform, sehr wenig von Aether und Wasser, gar nicht von Ligroin.

Durch Säuren wird die Verbindung gelöst und durch Alkalien wieder gefällt. Elementaranalyse:

	Theorie		Versuche	
			I.	II.
C ₁₃	156	64.73	64.47	—
H ₁₁	11	4.56	4.59	—
N ₃	42	17.43	—	17.65
O ₂	32	13.28	—	—
	241	100.00.		

Erhitzt man Benzoylnicotenylamidoxim über seinen Schmelzpunkt zwischen zwei Uhrgläsern, so erhält man ein Sublimat, welches bei 139° schmilzt; es ist dies das



Kocht man Benzoylnicotenylamidoxim einige Zeit lang mit Wasser, so verändert sich der Körper unter Wasserabspaltung. Er wurde abfiltrirt, getrocknet und aus Alkohol umkrystallisirt. Der Schmelzpunkt liegt bei 139°.

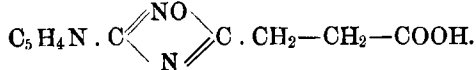
Nicotenylazoximbenzenyl ist löslich in Aether, Benzol, Ligroin, Alkohol, Aceton, Chloroform, sowie in Säuren, dagegen unlöslich in Wasser und Alkalien.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuche	
	I.	II.	I.	II.
C ₁₃	156	69.95	69.85	—
H ₉	9	4.04	4.26	—
N ₃	42	18.83	—	19.07
O	16	7.18	—	—
	223	100.00.		

Das salzsaure Salz ist unbeständig. Mit Platinchlorid und Quecksilberchlorid bildet es schwer lösliche Doppelsalze. Mit Zinntetrachlorid geht es keine schwer lösliche Verbindung ein.

Nicotenylazoximpropenyl- ω -carbonsäure



Durch Erhitzen eines innigen Gemenges von 1 Molekül Nicotenyamidoxim mit 1 Molekül Bernsteinsäureanhydrid auf 100° entsteht unter Aufschäumen eine braune Masse.

Die Reaction ist vollendet, wenn die Masse ruhig fließt. Man lässt erkalten, kocht die Schmelze mit verdünnter Natronlauge aus, filtrirt vom Ungelösten ab und übersättigt das Filtrat mit verdünnter Salzsäure. Es fällt ein voluminöser Niederschlag, der nach dem Trocknen aus heissem Wasser unter Anwendung von Thierkohle umkrystallisirt wird.

Nicotenylazoximpropenyl- ω -carbonsäure schmilzt bei 178°. Sie ist löslich in Wasser, Aceton und Alkohol, von Aether, Chloroform und Benzol wird sie schwer aufgenommen, gar nicht von Ligroin.

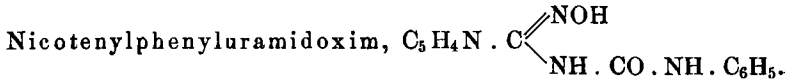
Sie ist löslich in Säuren und Alkalien; auf Lackmus reagirt sie sauer.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuche	
	I.	II.	I.	II.
C ₁₀	120	54.79	54.44	—
H ₉	9	4.11	4.17	—
N ₃	42	19.18	—	19.12
O ₃	48	21.92	—	—
	219	100.00.		

Aus der wässerigen Lösung des Ammoniumsalzes der Nicotenyazoximpropenyl- ω -carbonsäure wird durch Silbernitrat das Silbersalz in sternförmig gruppirten Nadeln gefällt. Am Licht schwärzt es sich. Es ist löslich in Ammoniak.

Das Kupfersalz ist grün und ist in Ammoniak mit blauer Farbe löslich.



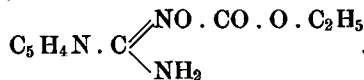
Trägt man fein pulverisirtes Nicotenyamidoxim in die berechnete Menge Carbanil ein, so erfolgt sofort Erwärmung, und es resultirt ein festes Product, welches man durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus heissem Chloroform in feinen Nadeln erhält.

Nicotenylphenyluramidoxim schmilzt bei 167° . Es ist leicht löslich in heissem Wasser, Alkohol, Chloroform, schwerer in Benzol, Aether, Aceton, unlöslich in Ligroïn, Säuren und Alkalien.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuche	
			I.	II.
C_{13}	156	60.93	60.60	—
H_{12}	12	4.68	4.73	—
N_4	56	21.88	—	22.30
O_2	32	12.51	—	—
	256	100.00.		

Nicotenyamidoximkohlenensäureäthyläther,



Lässt man zu der Auflösung von 3 Mol. Nicotenyamidoxim in absolutem Aether 2 Mol. Chlorkohlenensäureäthyläther tropfenweise unter beständigem Umschütteln fließen, so scheiden sich sofort Oeltröpfchen aus, die alsbald zu Krystallen von salzsaurem Nicotenyamidoxim erstarren. Die Verbindung, die in der Lösung enthalten ist, hat an Stelle des Wasserstoffatoms der Oximidogruppe des Nicotenyamidoxims den Rest $CO \cdot O \cdot C_2H_5$ aufgenommen.

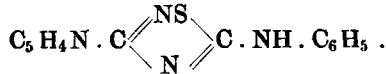
Man filtrirt von dem salzsauren Nicotenyamidoxim ab und dampft das Filtrat ein. Durch wiederholtes Aufnehmen des Rückstandes in Benzol und Fällen mit Ligroïn erhält man den Aether als weisse Masse.

Er schmilzt bei 136° , ist löslich in Wasser, Alkohol, Benzol, Chloroform, Aceton, Säuren, unlöslich in Aether und Ligroïn.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuche	
			I.	II.
C_9	108	51.67	51.65	—
H_{11}	11	5.26	5.50	—
N_3	42	20.09	—	20.19
O_3	48	20.98	—	—
	209	100.00		

Nicotenzylazosulfimcarboanilid,



Ursprünglich war es meine Absicht, ein Nicotenzylphenylthiouramidoxim darzustellen auf dieselbe Weise, wie es Paul Krüger ¹⁾ gelungen ist, das Benzenylthiouramidoxim zu erhalten.

Ich trug fein pulverisiertes Nicotenzylamidoxim in die äquivalente Menge Phenylsenföls ein, und da nach längerem Stehen noch keine Reaction eintrat, so erwärmte ich die Mischung ganz gelinde auf dem Wasserbade. Unter plötzlichem Aufschäumen erhitzte sie sich sehr stark und erstarrte zu einer festen, braunen Masse.

Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus heissem Benzol erhielt ich einen in weissen Nadeln krystallisirenden Körper, der sich an der Luft etwas röthlich färbte.

Aus den Zahlen, welche mir die Analysen ergaben, konnte ich mit Bestimmtheit schliessen, dass der vorliegende Körper die Zusammensetzung $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{N}_4\text{S}$ und nicht $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{OS}$ hatte.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuche		
			I.	II.	III.
C_{13}	156	61.41	61.18	—	—
H_{10}	10	3.93	4.14	—	—
N_4	56	22.08	—	22.06	—
S	32	12.58	—	—	12.72
	254	100.00			

Trotz mehrfach abgeänderter Versuchsbedingungen ist es mir nicht gelungen, ein Nicotenzylthiouramidoxim darzustellen; ich erhielt stets das Condensationsproduct.

Das von F. Tiemann ²⁾ besprochene Benzenylphenylthiouramidoxim wird in eine sehr beständige, schwefelhaltige Verbindung umgewandelt, wenn man es in Chloroformlösung mit überschüssigem Phenylsenföls kocht.

Auf dieselbe Weise lässt sich auch das Nicotenzylazosulfimcarboanilid erhalten. Nach der von Hermann Koch ³⁾ gegebenen allgemeinen Vorschrift erhitzte ich 1 Mol. Nicotenzylamidoxim mit 2 Mol. Phenylsenföls in Chloroformlösung zum Sieden. Schon nach kurzer Zeit trat eine heftige Schwefelwasserstoffentwicklung ein, welche erst nach dreissigstündigem Kochen nachliess. Nach dem Erkalten scheiden sich aus der Chloroformlösung lange Nadeln aus, welche durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt wurden.

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 1060.

²⁾ Diese Berichte XXIV, 375.

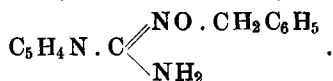
³⁾ Diese Berichte XXIV, 394.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuche		
			I.	II.	III.
C ₁₃	156	61.41	61.15	—	—
H ₁₀	10	3.93	4.30	—	—
N ₄	56	22.08	—	21.93	—
S	32	12.58	—	—	12.65
	254	100.00			

Nicotenylazosulfimcarboanilid schmilzt bei 241^o. Es ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Benzol, Chloroform, weniger in Aether und Aceton. Von Säuren wird es aufgenommen und durch Alkalien gefällt.

Nicotenyamidoximbenzyläther,



In die Lösung äquivalenter Mengen Nicotenyamidoxim und Natriumalkoholat in Alkohol trägt man Benzylchlorid in dem berechneten Verhältniss ein und digerirt bei mässiger Wärme einige Stunden am Rückflusskühler.

Die Flüssigkeit wurde von dem abgeschiedenen Kochsalz abfiltrirt und das Filtrat zur Trockne verdampft. Es hinterblieb eine rothbraune Masse, welche mit absolutem Aether extrahirt wurde; die nach dem Verdunsten des Aethers zurückbleibenden Krystalle wurden aus Lignoïn umkrystallisirt.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuche	
			I.	II.
C ₁₃	156	68.72	68.52	—
H ₁₃	13	5.73	6.09	—
N ₃	42	18.50	—	18.72
O	16	7.05	—	—
	227	100.00		

Der Körper krystallisirt aus Lignoïn in Nadeln, welche bei 80^o schmelzen. Er ist löslich in Aether, Alkohol, Benzol, Chloroform und Lignoïn, unlöslich in Wasser. Von Säuren wird er aufgenommen, dagegen nicht von Alkalien.