

590. Ferd. Tiemann: Zur Kenntniss der Amidoxime und Azoxime.

[VIII. Mittheilung.]

(Ueber Amidoxime aus Nitrilen von Oxyssäuren.)

[Aus dem Berliner Universitäts-Laboratorium No. DCCCLXII.]

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Die der Salicylsäure, *m*-Oxybenzoësäure und *p*-Oxybenzoësäure entsprechenden Amidoxime haben A. Spilker¹⁾ sowie J. A. Miller²⁾, A. Clemm jr.³⁾ und W. Krone⁴⁾ beschrieben und auch die wichtigsten Derivate derselben genau charakterisirt.

Vor einer Reihe von Jahren ist im hiesigen Laboratorium mit Hilfe der Chloroformreaction eine grössere Anzahl von Phenolaldehyden dargestellt worden. Zu dieser Zeit war es noch unbekannt, dass die Aldehyde mit Phenylhydrazin und Hydroxylamin äusserst charakteristische Condensationsproducte liefern.

Ein Theil der betreffenden Aldehyde ist inzwischen von verschiedenen Chemikern in die entsprechenden Phenylhydrazone und Aldoxime umgewandelt worden. Von einem anderen Theile dieser Aldehyde sind die Phenylhydrazin- und besonders die Hydroxylamin-Abkömmlinge im Verlauf von Untersuchungen dargestellt worden, deren Ergebnisse die Herren E. Marcus, O. Goldbeck und E. Paschen in den folgenden drei Abhandlungen dargelegt haben.

Die Aldoxime der Phenolaldehyde gehen unter der Einwirkung von Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid leicht in die den betreffenden Aldehyden entsprechenden acetoxylirten Nitrile über, welche sich durch Auflösen in verdünnten Alkalien leicht entacetylire lassen.

Die so dargestellten Nitrile aromatischer Oxyssäuren haben wiederholt als Ausgangsmaterial für die Darstellung der zugehörigen Amidoxime, welche ich der Kürze halber als Phenolamidoxime bezeichne, gedient.

Zu den Phenolamidoximen kann man auch — und zuweilen noch leichter — von den aromatischen Oxyssäuren aus gelangen, indem man diese in Aethylester, die Aethylester in Amide, die Amide durch vorsichtiges Schmelzen mit Schwefelphosphor in Thioamide und die Thioamide entweder durch Destillation im luftverdünnten Raum zunächst in Nitrile oder durch directes Digeriren mit Hydroxylamin in

1) Diese Berichte XXII, 2767.

2) Diese Berichte XXII, 2799.

3) Diese Berichte XXIV, 826.

4) Diese Berichte XXIV, 834.

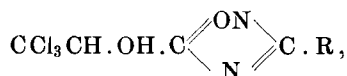
Amidoxime umwandelt. Bei den beiden zuletzt erwähnten Reactionen findet Abspaltung von Schwefelwasserstoff statt.

Die Phenolamidoxime verhalten sich im Allgemeinen analog den übrigen bis jetzt bekannten Amidoximen; sie geben indessen, wenn man sie in wässriger Lösung mit Fehling'scher Lösung versetzt, in der Regel nicht einen schmutzig-braunen Kupferniederschlag, sondern bewirken, dass die Farbe der hinzugefügten alkalischen Kupferlösung von blau in grün umschlägt.

Ferner ist bemerkenswerth, dass durch einwerthige, organische Säureradiale der Wasserstoff der Oximidgruppe leichter als der Wasserstoff von Phenolhydroxylen in den Phenolamidoximen zu ersetzen ist. Dieser Verlauf der Reaction lässt sich unschwer durch Umwandlung der bezüglichen Phenolamidoximderivate in Phenolazoxime nachweisen.

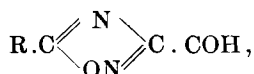
Von den Nitrilen der α -Oxysäuren ist bislang nur das Nitril der Mandelsäure in das zugehörige Amidoxim und zwar in Phenylloxäthethylamidoxim¹⁾, $C_6H_5CH.OHC:NOH.NH_2$, umgewandelt.

Mit den leicht zersetzlichen Nitrilen der aliphatischen α -Oxysäuren sind glatte Umsetzungen gewöhnlich nicht zu erzielen; aus diesem Grunde sind dieselben bisher der Einwirkung von Hydroxylamin nicht unterworfen worden. Leicht und in schönen Krystallen ist indessen das in diese Körperklasse gehörige Nitril der Trichlormilchsäure, $CCl_3CH.OH.CN$, zu erhalten. Herr Ernst Richter hat constatirt, dass dieses Nitril bei Einwirkung von Hydroxylamin mit nahezu quantitativer Ausbeute in das zugehörige Nitril, das β -Trichlor- α -oxypropenylamidoxim, $CCl_3CH.OH.C:NOH.NH_2$, übergeht, welches seinerseits glatt in Azoxime von der allgemeinen Formel:

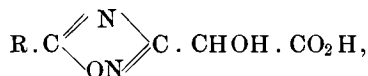


umgewandelt werden kann.

Aus diesen Azoximen sollten durch Abspaltung von Chloroform Azoxime von der Formel:



welche eine Aldehydgruppe am Azoximkern enthalten, oder durch Austausch der Chloratome gegen Hydroxylgruppen α -Oxysäuren von der Formel:



¹⁾ Fr. Gross, diese Berichte XVIII, 1074 und 2477.

darzustellen sein, welche letzteren bei der Einwirkung von Schwefelsäure in:



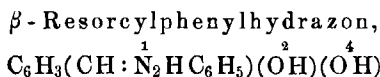
und Ameisensäure zerfallen müssten.

Die soeben erwähnten Versuche sollen nach dieser Richtung fortgesetzt werden.

591. Ernst Marcus: Ueber stickstoffhaltige Abkömmlinge einiger Dioxybenzaldehyde¹⁾.

[Aus dem Berl. Univers.-Laborat. DCCCLXIII; vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Tiemann.]

Die folgenden Versuche sind mit dem β -Resorcylaldehyd, Resorcendialdehyd, *o*-Methoxy-*p*-oxybenzaldehyd, Vanillin und Piperonal angestellt worden. Ich habe, soweit sie unbekannt waren, die Phenylhydrazone und Aldoxime dieser Aldehyde untersucht, die Aldoxime des β -Resorcylaldehyds, Vanillins und Piperonals in Nitrile umgewandelt und daraus die zugehörigen Amidoxime dargestellt.



scheidet sich aus der heissen wässrigen Lösung des β -Resorcylaldehyds nach Zusatz von Phenylhydrazinchlorhydrat und Natriumacetat beim Erkalten in gelben, bei 158—159° schmelzenden, in Alkohol und Aether leicht löslichen Nadeln aus, deren wässrige Lösung durch Eisenchlorid braun gefärbt wird.²⁾

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch	
C ₁₃	156	68.42	68.18	—
H ₁₂	12	5.26	5.54	—
N ₂	28	12.28	—	—
O ₂	32	14.04	—	12.49
	228	100.00		

¹⁾ Siehe auch E. Marcus, Inaugural-Dissertation, Berlin 1890.

²⁾ Dieselbe Verbindung ist inzwischen auch von Rudolph, Ann. Chem. Pharm. 248, 105, dargestellt worden.