

525. Alfred Werner: Ueber Hydroximsäurechloride und ihre Umwandlungsproducte.

(Eingegangen am 18. October.)

Um zu prüfen, ob die von mir in Gemeinschaft mit H. Buss beschriebene Ueberführung des Benzaldoxims in Benzhydroximsäurechlorid durch directe Chlorirung sich auch auf andere aromatische Aldoxime übertragen lässt, habe ich zunächst die Oxime der drei Nitrobenzaldehyde in dieser Richtung untersucht. Die Reaction verläuft in allen drei Fällen vollständig analog.

Wenn man trockenes, salzsäurefreies Chlor in die wasserfreie Chloroformlösung der drei Nitrobenzaldoxime einleitet, so scheidet sich ein weisses Product ab unter gleichzeitiger Grünfärbung der Lösung. Bei weiterem Einleiten von Chlor löst sich der weisse Niederschlag (wahrscheinlich salzsaure Salze der Aldoxime) wieder auf und zuletzt erhält man eine klare, stark salzsäurehaltige, gelbe Lösung.

Man lässt das Chloroform im Vacuum abdunsten, wobei die Hydroximsäurechloride krystallisirt zurückbleiben. Die Ausbeuten sind quantitativ.

Ich habe die Umsetzungsfähigkeit der Hydroximsäurechloride zunächst dazu benutzt, praktische Darstellungsmethoden zur Gewinnung im Benzolkern substituierter Benzenylamidoxime und symmetrisch substituierter Benzildioximhyperoxyde auszuarbeiten.

Die Methode der Gewinnung substituierter Benzenylamidoxime aus den Hydroximsäurechloriden, welche quantitative Ausbeuten ergibt, wird in allen den Fällen mit Vortheil angewandt werden, in denen die den Amidoximen entsprechenden Nitrile schwer zugänglich, die Aldehyde dagegen leicht zu erhalten sind. Die Anwendung auf Fälle, in denen die directe Anlagerung von Hydroxylamin an die Nitrile überhaupt versagt, soll in einer späteren Mittheilung besprochen werden.

Die Umwandlung der Hydroximsäurechloride in Amidoxime erfolgt, wie erwähnt, äusserst leicht und quantitativ. Man erwärmt zu diesem Zweck das Chlorid mit einer absolut alkoholischen Lösung von Ammoniak. Es scheidet sich dabei Chlorammonium ab, das abfiltrirt wird; die alkoholische Lösung des Amidoxims wird verdunstet und der Rückstand aus Wasser, in dem die Amidoxime in der Wärme viel leichter löslich sind als in der Kälte, umkrystallisirt.

Ebenso einfach gestaltet sich die Gewinnung der substituirten Benzildioximhyperoxyde. — Die Hydroximsäurechloride werden mit mässig concentrirter Kalilauge überschichtet und über freier Flamme erhitzt. Nach kurzer Zeit verflüssigen sich dieselben, um nachher wieder zu erstarren. Sobald dies geschehen ist, ist die Umwandlung vollendet und man entfernt die Flamme. Man gewinnt zwischen 60 — 80 pCt. des Hydroximsäurechlorids an Hyperoxyd, die anderen

40—20 pCt. gehen als Hydroxamsäuren in Lösung und können diese Verbindungen aus der alkalischen Lösung (allerdings schwer rein) gewonnen werden.

Experimenteller Theil.

Orthonitrobenzhydroximsäurechlorid, $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \overset{(2)}{\text{C}}\overset{(1)}{\text{Cl}} : \text{NOH}$.

Orthonitrobenzaldoxim wird mit Chlor, nach der im allgemeinen Theil gegebenen Vorschrift behandelt. Das beim Verdunsten des Chloroforms zurückbleibende Chlorid bildet feine, zu Büscheln vereinigte Nadeln, die aus Chloroform umkrystallisirt werden können und den Schmp. 92—94° zeigen. Dieselben sind in Alkohol, Aether und Chloroform sehr leicht löslich, in Ligoïn unlöslich.

Analyse: Ber. Procente: N 13.96.

Gef. » » 13.52.

metanitrobenzhydroximsäurechlorid, $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \overset{(3)}{\text{C}}\overset{(1)}{\text{Cl}} : \text{NOH}$. wurde genau, wie oben erwähnt, dargestellt. Es stellt grosse, derbe, flächenreiche Krystalle dar, vom Schmp. 94—95°. Leicht löslich in Alkohol und Aether.

Analyse: Ber. Procente: N 13.96.

Gef. » » 13.66.

Paranitrobenzhydroximsäurechlorid, $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \overset{(4)}{\text{C}}\overset{(1)}{\text{Cl}} : \text{NOH}$.

In derselben Weise dargestellt, wie die isomeren Verbindungen, stellt dasselbe ein krystallinisches Pulver vom Schmp. 115—117° dar. Dasselbe ist leicht löslich in kaltem Aether, Chloroform und Alkohol, ebenso leicht löslich in warmem Benzol, schwerer in kaltem, unlöslich in Ligoïn. In Wasser ist dasselbe unlöslich, erwärmt man damit, so bemerkt man einen aromatischen Geruch und ein Theil der Substanz geht unter Veränderung in Lösung.

Analyse: Ber. Procente: N 13.96.

Gef. » » 14.10.

Orthonitrobenzenylamidoxim, $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \overset{(2)}{\text{C}}\overset{(1)}{\text{C}}(\text{NH}_2) : \text{NOH}$.

Die allgemeine Darstellungsweise der Amidoxime wurde oben beschrieben. Die gelbliche, vom Chlorammonium abfiltrirte alkoholische Lösung des Reactionsproductes hinterlässt beim Verdampfen des Alkohols einen gelblichen krystallinischen Rückstand, der aus Wasser umkrystallisirt wird.

Hellgelber, in schönen Nadeln krystallisirender Körper, der, sich hierin von den Isomeren unterscheidend, ein Molekül Krystallwasser enthält. Im Kapillarröhrchen erhitzt, erweicht derselbe gegen 80° (das Krystallisationswasser entweicht), erstarrt dann wieder und schmilzt nun bei 141—142°.

Analyse: Ber. für $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}(\text{NH}_2) : \text{NOH} + \text{H}_2\text{O}$.

Procente: N 21.10.

Gef. » » 21.25.

Ziemlich löslich in Aether und Alkohol, unlöslich in kaltem und warmem Ligroin, in der Wärme etwas löslich in Benzol. In kaltem Wasser sehr schwer löslich, in warmem dagegen leicht.

In Alkali mit gelbbrauner Farbe löslich.

Metanitrobenzenylamidoxim, $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \overset{(3)}{\text{C}} \overset{(1)}{\text{C}}(\text{NH}_2) : \text{NOH}$.

Diese Verbindung ist schon auf anderem Wege dargestellt worden, und wurde durch Einwirkung von Ammoniak auf Metanitrobenzhydroximsäurechlorid mit den angegebenen Eigenschaften erhalten.

Paranitrobenzenylamidoxim, $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \overset{(4)}{\text{C}} \overset{(1)}{\text{C}}(\text{NH}_2) : \text{NOH}$.

Nach dem früher erwähnten Verfahren dargestellt, bildet das Paranitrobenzenylamidoxim flache, gelbe Nadeln vom Schmp. 165—167°.

Analyse: Ber. Procente: N 23.20.

Gef. » » 23.07.

Wenig löslich in Aether, gut in Alkohol. In Benzol, Chloroform und Ligroin fast unlöslich, auch in der Wärme. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in warmem. In Kalilauge mit stark rothbrauner Farbe löslich.

Metadinitrobenzildioximhyperoxyd,

(1) $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C} : \text{N} \cdot \text{O}$ (3)

(1) $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \overset{\cdot}{\text{C}} : \text{N} \cdot \overset{\cdot}{\text{O}}$ (3)

Metanitrobenzhydroximsäurechlorid wurde mit Kalilauge (1 Th. conc. Kalilauge vermischt mit 1 Th. Wasser) überschichtet und erwärmt. Die Lauge färbt sich roth, das Chlorid wird teigig, um bald nachher wieder fest zu werden. Nachdem dies erfolgt ist, filtrirt man das feste Product ab, befreit es auf der Thonplatte von anhaftendem Harz und krystallisirt aus Eisessig um. Man erhält schöne, weisse Nadeln vom Schmelzpunkt 183—185°.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{N}_4\text{O}_6$.

Procente: N 16.47.

Gef. » » 17.06.

In Aether, Benzol, Ligroin, Alkohol und Wasser fast unlöslich auch in der Wärme. Unlöslich in kaltem Chloroform und nur wenig in warmem. In warmem Eisessig leicht löslich, viel weniger in kaltem.

Paradinitrobenzildioximhyperoxyd,

(1) $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \overset{\cdot}{\text{C}} : \text{N} \cdot \overset{\cdot}{\text{O}}$ (4)

(1) $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \overset{\cdot}{\text{C}} : \text{N} \cdot \overset{\cdot}{\text{O}}$ (4)

Paranitrobenzhydroximsäurechlorid wird mit conc. Kalilauge überschichtet und erwärmt. Die Lauge nimmt eine rothbraune Farbe an,

das Chlorid wandelt sich in eine zähe Masse um, die man so lange mit Kalilauge erwärmt, bis sich letztere nicht mehr färbt. Die halb-feste Masse wird nun abfiltrirt und mit Aether gewaschen. Dabei bleibt ein pulveriger Körper zurück, der aus warmem Eisessig umkrystallisirt wird. Man erhält ihn in fast farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 197—198°.

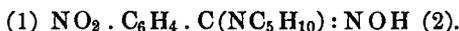
Analyse: Ber. für $C_{14}H_8N_4O_6$.

Procente: N 16.47.

Gef. » » 16.83.

Die Verbindung ist fast unlöslich in Aether, Benzol, Ligroin, Alkohol und Wasser. In Eisessig leicht löslich in der Wärme, schwer in der Kälte. — Versuche, auf analogem Wege Orthodinitrobenzildioximhyperoxyd darzustellen, haben bis jetzt kein günstiges Resultat ergeben. —

o-Nitrobenzenylpiperidoxim,



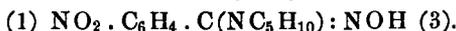
1 Mol. Orthonitrobenzhydroximsäurechlorid wird in absoluter ätherischer Lösung mit 2 Mol. Piperidin ebenfalls in ätherischer Lösung versetzt. Es scheidet sich salzsaures Piperidin ab und die Lösung färbt sich gelb. Das salzsaure Piperidin wird abfiltrirt und die ätherische Lösung verdunstet. Es bleibt ein mit Oel durchtränkter krystallinischer Rückstand zurück, der mit Wasser verrieben und aus stark wässrigem Alkohol 3 Mal umkrystallisirt wird. Es bildet gelbrothe Nadeln vom Schmelzpunkt 132—133°.

Analyse: Ber. Procente: N 16.86.

Gef. » » 17.15.

In kaltem wie in warmem Wasser fast unlöslich; unlöslich in Ligroin auch in der Wärme. Leicht löslich in kaltem Benzol, Alkohol und Aether. Leicht löslich in einem warmen Gemisch von Alkohol und Wasser, schwer löslich in der Kälte.

m-Nitrobenzenylpiperidoxim,



Ätherische Lösungen von *m*-Nitrobenzhydroximsäurechlorid (1 Mol.) und von Piperidin (2 Mol.) zusammengegeben, reagiren sehr energisch. Man filtrirt vom salzsauren Piperidin ab, verdampft den Aether. Das zurückbleibende Oel wird zur Entfernung überschüssigen Piridins mit Wasser gekocht, wobei sich ein fester, gelblich gefärbter Körper abscheidet, der aus Alkohol umkrystallisirt wird.

Schwach schwefelgelb gefärbte kurze Nadeln vom Schmp. 159 bis 160°. Ausbeute fast quantitativ.

Analyse: Ber. Procente: N 16.86.

Gef. » » 16.98.

Fast unlöslich in kaltem sowie in warmem Wasser; unlöslich in kaltem und warmem Ligroin. Schwer löslich in kaltem, leicht in warmem Benzol und Alkohol, ziemlich leicht in Aether.

p-Nitrobenzenylpiperidoxim,

(1) $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}(\text{NC}_5\text{H}_{10}) : \text{NOH}$ (4).

Darstellung wie für die beiden Isomeren. Das nach dem Verdunsten des Aethers zurückbleibende Oel wird mit Wasser gekocht, bis es fest ist. Aus heissem Alkohol umkrystallisirt, erhält man es in kurzen, gelben Nadeln vom Schmp. 166—167°.

Analyse: Ber. Procente: N 16.86.
Gef. » » 17.13.

Schwer löslich in kaltem Wasser und wenig mehr in heissem; unlöslich in Ligroin. Mässig löslich in Benzol in der Kälte, sehr gut in der Wärme. Leicht löslich in heissem Alkohol, weniger in kaltem; in Aether leicht löslich.

Die Untersuchungen über Hydroximsäurechloride werden im hiesigen Laboratorium in verschiedener Richtung weitergeführt.

Hrn. Dr. Napieralsky, der mich bei dieser Untersuchung unterstützt hat, spreche ich hiermit meinen besten Dank aus.

Universität Zürich, October 1894.

526. Giacomo Ciamician und P. Silber: Ueber die Alkaloide der Granatwurzelnrinde.

[IV. Mittheilung.]

(Eingegangen am 18. October.)

Ueber die Derivate des Granatonins.

In unserer letzten Mittheilung über das Granatonin¹⁾ zeigten wir, wie aus diesem Körper durch schrittweise Reduction die folgenden Alkaloide, die sich mit den Abkömmlingen des Tropins völlig vergleichen lassen, entstehen:

Granatonin, $\text{C}_9\text{H}_{15}\text{ON}$.
Granatolin, $\text{C}_9\text{H}_{16}(\text{OH})\text{N}$,
Granatenin, $\text{C}_9\text{H}_{15}\text{N}$.
Granatanin, $\text{C}_9\text{H}_{17}\text{N}$.

Dieses letztere bildet sich bekanntlich aus dem Granatenin oder auch direct aus dem Granatolin durch Einwirkung von Jodwasserstoffsäure und Phosphor bei 240°; gleichzeitig jedoch entsteht hierbei auch

¹⁾ Diese Berichte 26, 2738.