

ab, welches zuerst sehr schwer zum Erstarren zu bringen ist. Man reinigt es am besten, indem man es in wenig Alkohol löst, dazu etwas Wasser setzt und das Ganze der freiwilligen Verdunstung überlässt. Hierbei scheidet es sich in zolllangen, flachen Säulen ab. Es ist in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln: Wasser, Alkohol, Aceton, Benzol u. s. w. sehr leicht löslich, am wenigsten noch in Wasser. Mit Wasserdämpfen ist es flüchtig. Schmp. 49°.

Analyse: Ber. für $C_7H_{16}N_2O$.

Procente: N 19.44.
Gef. » » 19.65.

Ein sehr schön krystallisirendes Platinsalz des Oxims lässt sich auch erhalten, jedoch ist es nöthig, in möglichst wenig Salzsäure zu lösen und das Eindunsten der Lösung bei möglichst niedriger Temperatur vorzunehmen, da sonst sehr viel Platinsalmiak durch Zersetzung des Oxims gebildet wird.

Das Diäthylamidoacetonyhydrizon, $(C_2H_5)_2NCH_2C(N.NH.C_6H_5)CH_3$ bildet sich wie das der Methylverbindung und kann auch nicht zum Krystallisiren gebracht werden.

Analyse: Ber. für $C_{13}H_{20}N_3$.

Procente: N 19.26.
Gef. » » 18.89.

Die Diäthylamidoxyisobuttersäure in krystallisirtem Zustande zu erhalten gelang ebenfalls nicht. Es resultirte nur ein gelber Syrup, in welchem die Existenz der Säure dadurch nachgewiesen wurde, dass seine wässrige Lösung Kupfercarbonat mit tiefblauer Farbe löst.

Rostock, den 14. August 1895.

444. H. Krümmel: Ueber die Einwirkung von Halogenen und Thiophosgen auf Amidoxime ¹⁾.

(Aus dem I. Berliner Univ.-Laboratorium; eingegangen am 1. März 1892.)

Die nachstehenden Versuche habe ich auf Veranlassung von Hrn. Prof. Tiemann ausgeführt, welcher ²⁾ über die ersten Ergebnisse derselben bereits berichtet hat. Ich beschreibe im Folgenden die einzelnen von mir dargestellten Verbindungen.

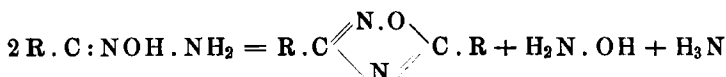
I. Einwirkung von Brom auf Amidoxime.

Wenn man aus 2 Molekülen eines Amidoxims, z. B. durch Erhitzen mit organischen Säuren, 1 Mol. Hydroxylamin und 1 Mol. Ammoniak abspaltet, so entsteht nach der Gleichung

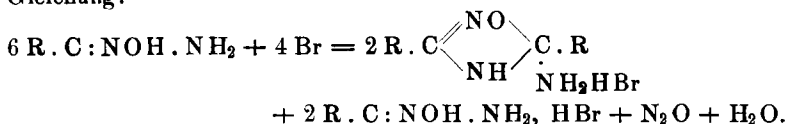
¹⁾ Der endgültige Abdruck der den Berichten schon einmal als Probe beigegebenen Mittheilung ist durch ein Versehen bis jetzt unterblieben.

Die Redaction.

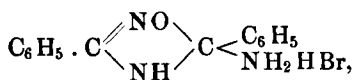
²⁾ Diese Berichte 24, 4176.



ein Azoxim. Als Zwischenproducte bei dieser Umwandlung treten unter bestimmten Bedingungen, unter denen 2 Molekülen eines Amidoxims nur 1 Mol. Hydroxylamin und nicht auch 1 Mol. Ammoniak entzogen wird, Körper auf, welche als Hydrazoximamidoverbindungen bezeichnet worden sind und welche unter Austritt von Ammoniak mit grösster Leichtigkeit in Azoxime übergehen. Stieglitz¹⁾ hat diese Zwischenproducte durch Einwirkung von Diazobenzolchlorid und anderen schwach oxydirenden Agentien auf Amidoxime zuerst gewonnen; aus meinen Versuchen erhellt, dass ihre Brom- und Chlorhydrate auch bei Einwirkung von Chlor und Brom auf Amidoxime entstehen. Im letzteren Falle verläuft die Umsetzung im Sinne der folgenden Gleichung:



Bromwasserstoffsäures Benzenylhydrazoximamidobenzyliden,



scheidet sich nach einiger Zeit aus einer concentrirten Lösung von Benzenylamidoxim in Eisessig ab, wenn man dazu Brom tropft, so lange es unter Entfärbung aufgenommen wird. Das weisse Bromhydrat wird nach dem Waschen mit Alkohol und Aether im luftverdünnten Raum getrocknet, schmilzt bei 132°, lässt sich nicht umkrystallisiren, löst sich bei Zimmertemperatur nur wenig in Wasser und Alkohol und wird beim Erhitzen mit diesen Lösungsmitteln oder überschüssigen Säuren in Bromammonium und Benzenylazoximbenzenyl gespalten.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{14}N_3OBr$.

Procente: C 52.50, H 4.37, N 13.13, Br 25.00.

Gef. » » 52.33, » 4.59, » 13.39, » 25.24.

Wässriges Ammoniak entzieht dem weissen Bromhydrat bei Zimmertemperatur leicht die Bromwasserstoffsäure und wandelt es in das von Stieglitz²⁾ schon beschriebene freie Benzenylhydrazoximamidobenzyliden um.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{13}N_3O$.

Procente: C 70.20, H 5.55, N 17.57.

Gef. » » 69.84, » 5.86, » 17.83.

¹⁾ Diese Berichte 22, 3148.

²⁾ loc. cit.

Erhitzen des beschriebenen Bromhydrats oder der freien Base mit Wasser oder Alkalilauge führt zu tiefgreifenden Zersetzungen.

Dibromid des bromwasserstoffsäuren Benzenylhydrazoximamidobenzylidens, $C_{14}H_{13}N_3O \cdot HBr \cdot Br_2$,

wird als rothes, bei 132° schmelzendes Pulver gefällt, wenn man zu der Auflösung des vorstehend beschriebenen Bromhydrats in Alkohol oder zu einer alkoholischen Lösung des Benzenylamidoxims überschüssiges Brom setzt. Auch diese Verbindung ist nicht unzersetzt umzukristallisiren, sondern nur durch Waschen mit Alkohol und Aether zu reinigen, wird durch Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur in Benzenylhydrazoximamidobenzyliden übergeführt, durch Erhitzen mit Alkohol in Benzenylazoximbenzenyl umgewandelt und durch alkalische Agentien bei höherer Temperatur weitgehend zersetzt.

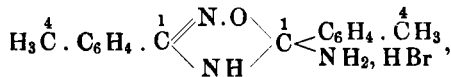
Analyse: Ber. für $C_{14}H_{14}N_3OBr_3$.

Procente: C 35.00, H 2.92, N 8.75, Br 50.00.

Gef. » » 35.31, » 3.21, » 8.79, » 49.48.

Das *p*-Homobenzenylamidoxim und das *m*-Nitrobenzenylamidoxim liefern unter gleichen Bedingungen bei der Einwirkung von Brom genau analog zusammengesetzte Umwandlungsproducte.

Das bromwasserstoffsäure *p*-Homobenzenylhydrazoximamido-*p*-homobenzyliden,



ist ein weisses krystallinisches, bei 178° schmelzendes, in Wasser und Alkohol kaum lösliches Pulver.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{18}N_3OBr$.

Procente: C 55.17, H 5.17, N 12.07, Br 23.31.

Gef. » » 54.95, » 5.47, » 12.41, » 23.31.

Die durch Schütteln mit wässrigem Ammoniak daraus in Freiheit gesetzte Base löst sich in Alkohol, Aether und Chloroform und wird aus dem zuletzt genannten Lösungsmittel durch Ligroin als weisses, bei 125° schmelzendes Krystallpulver gefällt.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{17}N_3O$.

Procente: C 71.91, H 6.37, N 15.73.

Gef. » » 71.76, » 6.63, » 15.82.

Durch Kochen mit Alkohol oder Mineralsäuren wird das *p*-Homobenzenylhydrazoximamido-*p*-homobenzyliden in das von Schubert ¹⁾ auf anderem Wege erhaltene, in langen Nadeln krystallisirende, bei 135° schmelzende *p*-Homobenzenylazoxim-*p*-homobenzenyl

¹⁾ Diese Berichte 22, 2437.

umgewandelt, welches ich als solches auch durch die Analyse charakterisirt habe.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{14}N_2O$.

Procente: C 76.80, H 5.60, N 11.20.

Gef. » » 76.49, » 5.85, » 11.52.

Das Dibromid des bromwasserstoffsäuren
p-Homobenzeylhydrazoximamido-*p*-homobenzylidens,
 $C_{16}H_{17}N_3O$, $HBr \cdot Br_2$,

fällt als orangegelbes, bei 135° schmelzendes, in Alkohol un-
schwer lösliches Krystallpulver aus, wenn man die Auflösung des
p-Homobenzeylamidoxims in Eisessig in mit überschüssigem Brom
versetzten Eisessig einträgt.

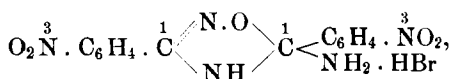
Analyse: Ber. für $C_{16}H_{18}N_3OBr_3$.

Procente: C 37.80, H 3.54, N 8.27, Br 47.24.

Gef. » » 37.45, » 3.82, » 8.34, » 47.49.

Bei den zuletzt erwähnten Versuchen habe ich als Nebenproduct
mehrfach das bromwasserstoffsäure *p*-Homobenzeylamid-
oxim erhalten und constatire bei dieser Gelegenheit, dass der Schmelz-
punkt des genannten Salzes bei 192° liegt.

Das bromwasserstoffsäure *m*-Nitrobenzeylhydrazoxim-
amido-*m*-nitrobenzyliden,



wird als weisses, bei 158° schmelzendes, in Wasser und Alkohol
ziemlich leicht lösliches Pulver erhalten.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{12}N_5O_5Br$.

Procente: C 40.98, H 2.93, N 17.07, Br 19.51.

Gef. • » 40.05, » 3.17, » 16.90, » 19.26.

Die aus dem Bromhydrat durch Behandeln mit Ammoniak bei
Zimmertemperatur in Freiheit gesetzte Base schmilzt bei 151° und
ist ebenso wie die von Stieglitz ¹⁾ dargestellte analog zusammen-
gesetzte paranitrierte Verbindung in den gewöhnlichen Lösungsmitteln
nahezu unlöslich.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{11}N_5O_5$.

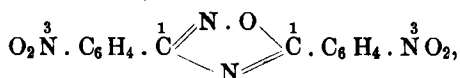
Procente: C 51.07, H 3.34, N 21.28.

Gef. » » 50.91, » 3.69, » 21.25.

Beim Erhitzen des obigen Bromhydrats mit Alkohol wird unter
Abspaltung von Bromammonium das

¹⁾ Diese Berichte 22, 3157.

m-Nitrobenzenylazoxim-*m*-nitrobenzenyl,



als ein bei 138° schmelzendes, in Alkohol und heissem Eisessig leicht lösliches Krystallpulver erhalten.

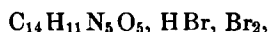
Analyse: Ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{N}_4\text{O}_5$:

Procente: C 53.95, H 2.56, N 17.95.

Gef. » » 53.56, » 2.74, » 18.31.

Das Dibromid

des bromwasserstoffsauen *m*-Nitrobenzenylhydrazoximamido-*m*-nitrobenzylidens,

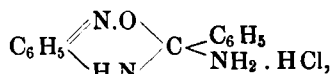


bildet ein gelbes, bei 142° schmelzendes, in Alkohol wenig, in den übrigen üblichen Lösungsmitteln nicht lösliches Pulver, welches durch Alkalien u. s. f. ebenso wie das Bromhydrat zersetzt wird.

II. Einwirkung von Chlor und Jod auf Amidoxime.

Auch mit Hilfe von Chlor kann man die Amidoxime in Hydrazoximamidoderivate überführen.

So scheidet sich z. B. das Chlorhydrat des Benzenylhydrazoximamidobenzylidens,



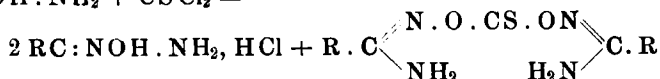
als weisser Niederschlag ab, wenn man trockenes Chlor in eine concentrirte Auflösung des Benzenylamidoxims in Eisessig leitet. Das Chlorhydrat zersetzt sich genau ebenso wie das Bromhydrat.

Bei dem Einleiten von Chlor in eine alkoholische Lösung des Benzenylamidoxims entsteht daraus alsbald Benzenylazoximbenzenyl. Den Dibromiden der Hydrazoximamidoderivate entsprechende Dichloride habe ich nicht erhalten.

Eine analoge Einwirkung von Jod auf die Amidoxime habe ich bislang nicht constatiren können.

III. Einwirkung von Thiophosgen auf Amidoxime.

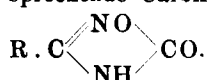
Die Reaction von Carbonylchlorid auf Amidoxime hat E. Falck ¹⁾ studirt. Ich habe festgestellt, dass diese Verbindungen bei der Behandlung mit Thiophosgen in analoger Weise verändert werden. Es bildet sich nach der Gleichung:



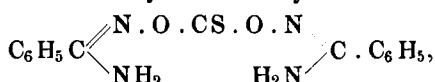
¹⁾ Diese Berichte 18, 2470.

neben Amidoximchlorhydrat ein Thiocarbonylderivat des Amidoxims, welches durch Alkalilauge in 1 Molekül Amidoxim und 1 Molekül eines Azoximthiocarbinols, $\text{RC} \begin{array}{l} \nearrow \text{N.O} \\ \searrow \text{N} \end{array} \text{C.SH}$, zerlegt wird. Bei

dem Arbeiten mit Phosgen entsteht allerdings nicht das entsprechende Carbinol, sondern das damit tautomere Imidoximcarbonyl,



Thiocarbonyldibenzylamidoxim,



wird erhalten, indem man zu Benzylamidoxim, welches man in Benzol suspendirt hat, allmählich Thiophosgen tropft. Die sich zusammenballende weisse Masse wird nach dem Festwerden gepulvert und von Neuem der Einwirkung des im Benzol gelösten Thiophosgens preisgegeben, um eine vollständige Umwandlung des Amidoxims zu bewirken. Das gepulverte Reactionsproduct wird behufs Abtrennung des überschüssigen Thiophosgens zuerst mit Benzol gewaschen und darauf mit Wasser behandelt, um das gebildete salzsaure Benzylamidoxim aufzulösen.

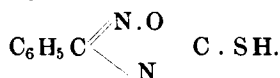
Die so gereinigte Verbindung schmilzt bei 96° , löst sich in Alkohol und Aether, aber nicht in Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Wasser. Ihre Lösungen zersetzen sich schnell, weshalb ich von dem Umkrystallisiren der Substanz absehen musste.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_2\text{S}$.

Procente: C 57.33, H 4.46, N 17.83, S 10.19.

Gef. » » 57.28, » 4.75, » 18.04, » 10.47.

Benzylazoximthiocarbinol,



Das Thiocarbonyldibenzylamidoxim löst sich leicht bei dem Erwärmen mit Alkalilauge. Aus dieser Lösung wird durch Salzsäure das Benzylazoximthiocarbinol gefällt, welches durch Lösen in Alkohol und Hinzufügen von Wasser zu dieser Lösung in weissen, bei 131° schmelzenden, in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform löslichen Krystallen gewonnen wurde.

Analyse: Ber. für $\text{C}_8\text{H}_6\text{N}_2\text{O.S}$.

Procente: C 53.93, H 3.37, N 15.73, S 17.98.

Gef. » » 53.61, » 3.57, » 15.98, » 18.21.

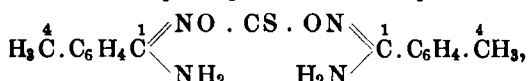
Das Benzenylazoximthiocarbinol liefert bei dem Digeriren seines Kaliumsalzes mit Jodäthyl ein Aethylderivat, aus welchem überschüssiges Kaliumhydrat beim Erhitzen Aethylmercaptan abspaltet. Die Verbindung enthält mithin den Schwefelwasserstoffrest SH.

Molekulargewichtsbestimmung nach Raoult-Beckmann, in Eisessig:

Berechnet	Gefunden
178	152

Das *p*-Homobenzeylamidoxim liefert mit Thiophosgen analog zusammengesetzte Derivate.

Das Thiocarbonyldi-*p*-homobenzeylamidoxim,



ist ein weisses, bei 115° schmelzendes, in Alkohol und Aether lösliches Pulver.

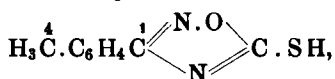
Analyse: Ber. für C₁₇H₁₈N₄O₂S.

Procente: C 59.65, H 5.26, N 16.37, S 9.36.

Gef. » 59.23, » 5.42, » 16.63, » 9.62.

Das daraus durch Auflösen in Alkalilauge und Ausfällen mit Salzsäure dargestellte

p-Homobenzeylazoximthiocarbinol,



krystallisirt in weissen, bei 135° schmelzenden Nadeln, löst sich leicht in Alkohol, Aether, Chloroform, schwer in Benzol und nicht in Wasser und Ligroin.

Analyse: Ber. für C₉H₁₀N₂O₂S.

Procente: C 56.25, H 4.17, N 14.58, S 16.67.

Gef. » » 56.08, » 4.47, » 14.69, » 16.96.