

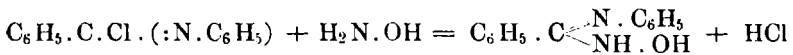
41. H. Ley: Ueber die Einwirkung von Hydroxylaminen auf Imidchloride und über Anilidoxime.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Würzburg.]

(Eingeg. am 5. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Marckwald.)

Bei Versuchen zur Darstellung von Hydroxylaminkörpern von der Constitution $R.NH.OH$ mit leicht abspaltbarem Radical R wurde die Reaction zwischen Imidchloriden und Hydroxylamin genauer untersucht. Das am leichtesten erhältliche Benzanilidimidchlorid reagirt mit Hydroxylamin unter Bildung des von Tiemann entdeckten Benzenylanilidoxims, $C_6H_5.C \begin{smallmatrix} \text{N.H.C}_6H_5 \\ \text{N.OH} \end{smallmatrix}$

Das zufolge der Gleichung:



zunächst zu erwartende tautomere oder structurisomere Oxyamidin wurde unter den bislang eingehaltenen Versuchsbedingungen nicht beobachtet. Es stellt sich also hier sofort die beständige Form unter Verschiebung des Wasserstoffatoms her, ähnlich wie nach v. Pechmann¹⁾ Imidchloride und Amine stets unter Bildung nur einer Form des Amidins reagiren. Jedoch gelang es, durch Einwirkung von Imidchloriden auf β -substituirte Hydroxylaminderivate Abkömmlinge jenes hypothetischen Oxyamidins von der Form $C_6H_5.C(:N.C_6H_5).N \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{R} \end{smallmatrix}$

darzustellen. Obige Reaction lud nun zu einer weiteren Bearbeitung ein, weil sie einen sehr bequemen Weg zur Darstellung der am Stickstoff substituirten Anilidoxime von der allgemeinen Formel:

$R.C \begin{smallmatrix} \text{NH.R}' \\ \text{N.OH} \end{smallmatrix}$ eröffnet, welcher dem von Tiemann und seinen

Schülern gegebenen (durch Einwirkung von Hydroxylamin auf die Thioanilide) sicher vorzuziehen ist, da einerseits die Anilidimidchloride nach Wallach's²⁾ Vorschrift leicht und sicher zu erhalten sind, und andererseits die Einwirkung dieser Körper auf Hydroxylamin glatt und quantitativ erfolgt. Diesem gegenüber liefert die Tiemann'sche Reaction³⁾ häufig nur schlechte Ausbeuten.

I. Imidchloride und Hydroxylamin.

Es wurden nach der erwähnten Methode, theils einige schon beschriebene, theils einige neue Anilidoxime, Benzenyl-*p*-chloranilidoxim und Benzenyl-*o*-nitranilidoxim dargestellt.

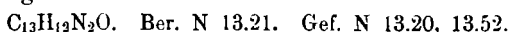
¹⁾ Diese Berichte 30, 1781.

²⁾ Ann. d. Chem. 184, 79.

³⁾ Vergl. Stieglitz, diese Berichte 22, 3160.

1. Benzenylanilidoxim: 11.5 g salzsaures Hydroxylamin wurden in absolutem Alkohol gelöst und mit der berechneten Menge Natriumäthylat (aus 3.8 g Natrium) versetzt. Nach dem raschen Abfiltriren des Kochsalzes wurde die Hydroxylamin-Lösung, welche keinen Ueberschuss an Aethylat enthalten darf, mit einer Lösung von 14 g Benzanilidimidchlorid in absolutem Aether, angenähert 1 Mol. Chlorid auf $2\frac{1}{2}$ Mol. Hydroxylamin¹⁾, versetzt und mehrere Stunden stehen gelassen. Nach dem Abdestilliren des Lösungsmittels wurde das Anilidoxim durch Wasser ausgeschieden und zur Reinigung einmal aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Schmp. 138° (nach Müller²⁾ 136°). Ausbeute nahezu quantitativ.

Der Körper zeigt die von Müller angegebenen Eigenschaften; erwähnt sei noch die intensiv blaue Eisenchloridreaction in alkoholischer Lösung.



Durch Einwirkung von Benzylchlorid wird leicht ein Sauerstoffäther des Anilidoxims erhalten: 4.2 g Benzenylanilidoxim wurden in alkoholischer Lösung mit Natrium-Aethylat (aus 0.46 g Natrium) und 2.5 g Benzylchlorid einige Stunden auf dem Wasserbad gekocht. Das nach dem Abdestilliren des Alkohols durch Fällen mit Wasser erhaltene Rohproduct wurde durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol gereinigt. Der Aether stellt weisse, seidenglänzende, verfilzte Nadeln vom Schmp. $76-77^{\circ}$ dar, er ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Aceton, schwer löslich in Ligroin. Die Eisenchloridreaction zeigt er, wie zu erwarten, nicht.



2. Benzenyl-*o*-toluidoxim. Benz-*o*-toluidimidchlorid wurde als nicht erstarrendes, gelbliches Oel erhalten, welches durch Destillation in vacuo gereinigt werden kann; bei 10 mm siedet es bei ca. 173° . Das aus diesem durch Einwirkung von Hydroxylamin in vortrefflicher Ausbeute erhaltene Oxim zeigte die von Stieglitz³⁾ angegebenen Eigenschaften, nur wurde der Schmelzpunkt etwas niedriger, 142° (statt 147° , Stieglitz), gefunden. Eisenchloridreaction in alkoholischer Lösung: violett.

3. Benzenyl-*p*-chloranilidoxim. *p*-Chlorbenzanilid vom Schmp. 190° wurde auf die gewöhnliche Weise in das Imidchlorid übergeführt. Letzteres bildet prächtige, lange Nadeln vom Schmp. 68° , welche mit verdünntem Alkohol leicht *p*-Chlorbenzanilid regeneriren.

Analyse: Die Bestimmung der durch verdünnten Alkohol absaltbaren Salzsäure ergab: 14.1 pCt. Chlor, ber.: 14.20 pCt. Chlor.

¹⁾ Diese Verhältnisse kamen auch bei der Darstellung der anderen Anilidoxime in Anwendung.

²⁾ Diese Berichte 19, 1669.

³⁾ Diese Berichte 22, 3160.

Das aus dem Imidchlorid und Hydroxylamin dargestellte Anilidoxim stellt farblose Nadeln und Blättchen dar, welche bei 183° schmelzen und anscheinend Krystallalkohol enthalten. Eisenchloridreaction: rein blau. Das Oxim ist leicht löslich in Aceton und heissem Alkohol, schwer löslich in Ligroin.

Analyse (der bei 100° getrockneten Substanz).

$C_{13}H_{11}ON_2Cl$. Ber. N 11.36, Cl 14.40.

Gef. » 11.33, » 14.39.

4. Benzenyl-*o*-nitranilidoxim. Das aus Benzoyl-*o*-nitranilin und Phosphorpentachlorid dargestellte Imidchlorid bildet prächtige gelbe Nadeln vom Schmp. 67—68°, welche durch Alkohol anscheinend weniger rasch in das Anilid zurück verwandelt werden. Das aus diesem dargestellte Anilidoxim krystallisirt in schönen, rein gelben Blättchen, welche bei 187° unter Zersetzung schmelzen, leicht löslich in Aceton, schwer löslich in Ligroin sind und Eisenreaction geben.

Beim Erwärmen mit alkoholischem Kali tritt unter anscheinender Zersetzung intensive Rothfärbung ein.

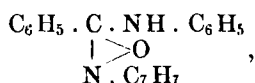
$C_{13}H_{11}N_3O_3$. Ber. N 16.34. Gef. N 16.11.

II. Imidchloride und α -substituirt Hydroxylamine reagiren unter Bildung der am Sauerstoff alkylirten Anilidoxime von der Formel: $C_6H_5 \cdot C \begin{matrix} \swarrow N \cdot OR \\ \searrow NH \cdot R' \end{matrix}$. Die Reaction wurde an dem leicht zugänglichen α -Benzylhydroxylamin und Benzanilidimidchlorid studirt. Eine Lösung von 1.6 g salzsaurem α -Benzylhydroxylamin in absolutem Alkohol wurde mit der berechneten Menge Natriumäthylat (aus 0.23 g Natrium) versetzt, vom ausgeschiedenen Kochsalz abfiltrirt und eine ätherische Lösung von 1 g Benzanilidimidchlorid zugegeben. Der nach einigem Stehen in analoger Weise wie früher isolirte Körper erwies sich mit dem durch directe Benzylirung des Benzenylanilidoxims erhaltenen Aether völlig identisch.

III. Imidchloride und β -substituirt Hydroxylamine.

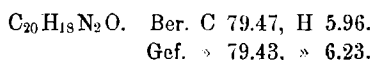
Die Einwirkung von Imidchloriden auf β -substituirt Hydroxylamine hatte ein gewisses Interesse, da man hoffen konnte, mittels dieser zu Derivaten der Oxyamide zu gelangen, was der Versuch in der That bestätigte. Benzanilidimidchlorid reagirt mit dem relativ am leichtesten zugänglichen β -Benzylhydroxylamin (abgesehen vom Phenylhydroxylamin, dessen Einwirkung auf Imidchloride auch studirt wird) schon in der Kälte unter Bildung des zu erwartenden Körpers; doch verläuft der Process nicht so glatt wie bei Hydroxylamin oder α -Benzylhydroxylamin. Neben dem Hauptproduct bilden sich stets geringe Mengen eines zähen, öligen Körpers, was die Reinigung der neuen Verbindung bei den ersten Versuchen ziemlich erschwerte.

Ausser der Formel eines Benzenyl-benzyloxyamid-phenylimidins: $C_6H_5 \cdot C \begin{matrix} \swarrow N \cdot C_6H_5 \\ \searrow N \cdot C_7H_7 \cdot OH \end{matrix}$, kommt für diesen Körper wohl noch eine tautomere Form in Betracht:



zu welcher sich die erstere etwa verhält wie die gewöhnliche Form eines Oxims zu seiner tautomeren Nebenform.

Darstellung: Zu einer aus 6 g salzsaurem β -Benzyloxyamin durch Neutralisieren mit Natriumäthylat in alkoholischer Lösung dargestellten, völlig neutralen Hydroxylamin-Lösung wurde eine ätherische Lösung von 4 g Benzanilidimidchlorid zugefügt. Nach 12-stündigem Stehen wurde das Lösungsmittel grösstentheils abdestillirt und der Rückstand mit Wasser versetzt. Der zuerst ölig ausfallende Aether wird allmählich halbfest. Zur Reinigung wird derselbe zweckmässig zunächst auf Thon gestrichen und wiederholt aus verdünntem Alkohol oder Benzol umkrystallisirt.



Der Körper bildet kleine, weisse, glänzende Nadelchen vom Schmp. 148°, löst sich ziemlich leicht in heissem Alkohol und Benzol, nicht in Ligroin.

Wie die vorhin beschriebenen Anilidoxime giebt dieses Oxamidin die Eisenchloridreaction in sehr charakteristischer Weise und zwar in alkoholischer Lösung mit intensiv blauer, in ätherischer Lösung mit dunkel rothbrauner Farbe¹⁾. Man darf daraus schliessen, dass auch die noch nicht bekannten Iso-amid- resp. Anilid-Oxime, etwa

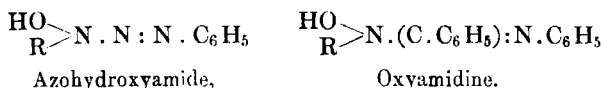


die Eisenchloridreaction zeigen und sich hierin nicht von ihren Isomeren unterscheiden werden.

¹⁾ Wie ich mich später überzeugte, geben auch die vorher beschriebenen Anilidoxime in alkoholischer und ätherischer Lösung verschiedene Färbungen mit Eisenchlorid. Benzenylanilidoxim erzeugt in alkoholischer Lösung eine rein blaue Färbung, aus ätherischer Lösung wird durch ätherisches Eisenchlorid ein rothbrauner Körper, jedenfalls ein Eisensalz, gefällt, welcher sich in Alkohol wieder mit blauer Farbe löst.

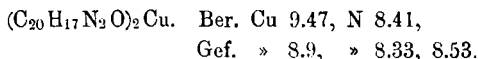
Das *p*-Chlorderivat giebt in alkoholischer Lösung eine blaue, in ätherischer eine rothbraune Färbung. Das Tolylderivat erzeugt mit ätherischem Eisenchlorid eine rothbraune Fällung, während es in alkoholischer Lösung eine blauviolette Eisenfärbung zeigt.

In seinem Verhalten scheint dieses Oxyamidin eine bemerkenswerthe Analogie mit den von Bamberger ¹⁾ kürzlich entdeckten Diazooxyamiden oder Azohydroxyamiden aufzuweisen, welche sich auch in den Formelbildern beider Verbindungen ausprägt:



Durch Ersatz des einen Azostickstoffs in den Azohydroxyamiden durch die äquivalente Gruppe (C · C₆H₅) resultiren Körper von analogem Verhalten, eine Beziehung, auf welche bei der Aehnlichkeit der Oxime und Diazokörper in Bezug auf Isomerieverhältnisse von Hantzsch wiederholt aufmerksam gemacht wurde.

Die Analogie beider Reihen äussert sich einerseits in der beiden Körperklassen charakteristischen Eisenchloridreaction ²⁾, andererseits in einem beiden Verbindungen gemeinsamen, schwach sauren Charakter, vermöge dessen beide ein charakteristisches Kupfersalz bilden. Letzteres entsteht, wie das Bamberger'sche Salz, wenn eine alkoholische Lösung des Oxyamidins mit alkoholischem Kupferacetat bis zum Auftreten der Farbe des letzteren versetzt wird. Das Salz bildet broncefärbige glänzende Blättchen, welche sich unter dem Mikroskop in ein Haufwerk kleiner braunrother Nadelchen auflösen; in Alkohol ist es auch beim Kochen schwer löslich. Es besitzt die dem Bamberger'schen Salze analoge Zusammensetzung.



IV. Einwirkung von Diazoniumsalzen auf Benzenyl-anilidoxim.

Die Einwirkung von Diazoniumsalzen auf Anilidoxime ist schon von Stieglitz ³⁾ in Tiemann's Laboratorium versucht worden, jedoch mit negativem Erfolg, indem das verwendete Anilidoxim stets intact zurückerhalten wurde. Die Reaction gelingt nun sehr leicht, wenn man das Diazoniumsalz auf eine alkalische Lösung des Anilid-

¹⁾ Diese Berichte **29**, 104.

²⁾ Die Eisenchloridreaction scheinen die Hydroxylaminderivate von der Formel: Alph. N $\begin{array}{l} \text{OH} \\ \text{R} \end{array}$ nur dann zu geben, wenn in dem Radical R eine Doppelbindung (.COCH₃, .N₂C₆H₅, CH:NR, etc.) vorkommt; Dialkylhydroxylamine zeigen die Eisenreaction nicht (vergl. Bamberger, diese Berichte **30**, 2280, Fussnote).

³⁾ Diese Berichte **22**, 3159.

oxims einwirken lässt. 0.9 g Anilin wurden in 25 ccm Normalsalzsäure gelöst und mit der berechneten Menge von Natriumnitrit diazotirt. Die stark abgekühlte Diazoniumchlorid-Lösung wurde bei etwa -5° in eine Lösung von 2 g Benzenylanilidoxim in überschüssiger Natronlauge langsam unter stetigem Schütteln eingetragen. Es fällt sofort ein intensiv gelber Niederschlag aus, gegen Ende des Processes zeigt sich auch schwache Gasentwicklung.

Das Rohproduct wurde aus heissem Alkohol umkrystallisirt, wobei jedoch ein grosser Theil der Zersetzung anheimfällt, sodass die schliessliche Ausbeute an reinem Product eine geringe ist. Der Körper bildet mikroskopische Nadelchen von hellgelber Farbe, die, im Capillarrohr erhitzt, bei ca. 135° braun werden und sich gegen $155 - 160^{\circ}$ völlig zersetzen. Die Verbindung ist natriumhaltig und stellt nach der Analyse das Natriumsalz eines Anilidoxims dar, in dessen Molekül noch die Diazogruppe ($N_2 \cdot C_6H_5$) eingetreten ist.

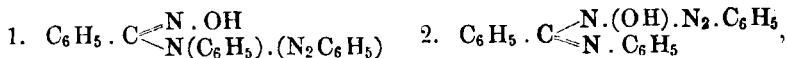
Zur Analyse wurde die Substanz bis zur Gewichtskonstanz über conc. Schwefelsäure getrocknet.



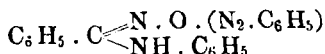
Bessere Analysenzahlen werden bei der immerhin nicht unerheblichen Zersetzlichkeit des Körpers bislang nicht erhalten, doch scheint die Bildungs- und Zersetzungs-Weise des Körpers eine andere Formel auszuschliessen.

In Säuren ist der Körper farblos löslich, wobei anscheinend Spaltung in die Componenten: Anilidoxim und Diazoniumsalz eintritt. Beim Erwärmen der Lösung tritt Stickstoffentbindung ein, indem das Diazoniumsalz in Phenol und Stickstoff zerlegt wird.

Für die obigem Natriumsalz zu Grunde liegende Säure können zwei Formeln in Betracht kommen:



je nachdem 1. das Benzenylanilidoxim im Sinne der Oximformel oder 2. der tautomeren Oxyamidinformel reagirt. Eine dritte, von Stieglitz für das von ihm erwartete, aber nicht erhaltene Einwirkungsproduct von Diazoniumsalzen auf Anilidoxime vorgeschlagene Formel:



dürfte bei der Säurenatur wohl nicht in Betracht kommen; vielmehr scheint die Formel 1. die bei Weitem wahrscheinlichste zu sein, nach welcher das Anilidoxim, was auch am nächsten lag, im Sinne der Oximformel reagirt.

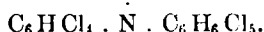
Einen analogen Verlauf nimmt die Reaction bei Anwendung anderer Diazoniumsalze.

Eine spätere Untersuchung wird die Charakteristik dieser Körper zu vervollständigen suchen; auch beabsichtige ich, das Studium der Oxyamide fortzusetzen.

42. W. Hentschel: Ueber das Endproduct der Einwirkung von Chlorstickstoff auf Dimethylanilin.

(Eingeg. am 7. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Marekwald.)

Bei der Einwirkung von überschüssigem Chlorstickstoff auf Dimethylanilin¹⁾, beide in Benzol-Lösung, hatte ich einen indifferenten wohlkrystallisirenden Körper erhalten, dessen Schmp. bei 117° lag und der beim Erhitzen seiner Schmelze auf 125° 5 Mol. Chlorwasserstoff abspaltete. Die analytischen Befunde deuteten auf einen Körper $C_{24}H_{11}Cl_{19}N_2$ (genauer $C_{24}H_{13}Cl_{19}N_2$), derselbe musste 4 Benzol-Reste enthalten, und es lag nahe, ihn von einem Tetraphenylhydrazin abzuleiten. Ich bin bei etwas genauerem Studium dieses immerhin bemerkenswerthen Productes bei dieser Meinung stehen geblieben und zu der folgenden Constitution gelangt:



Nach derselben haben zwei Benzolreste Chlor addirt, während zwei andere je vier Chloratome substituirt enthalten. Der Zerfall der Substanz beim Erhitzen ist durch den Umstand erklärt, dass Benzolhexachlorid bei der Destillation (Sdp. 288°) in Chlorwasserstoff und Trichlorbenzol zerfällt, der wesentlich leichtere Zerfall der vorliegenden Verbindung kann unter diesen Umständen nicht Wunder nehmen. Ich habe mich übrigens vergeblich bemüht, die bei dieser Zersetzung entstehenden Producte zu isoliren. Beim Erhitzen grösserer Mengen tritt eine überaus heftige Reaction ein, wobei theilweise Verharzung des Rückstandes erfolgte. Ziemlich glatte Zersetzungen finden indessen beim Kochen verschiedener Auflösungen des Körpers statt. Ehe ich aber darauf eingehe, habe ich noch Mehreres in Betreff seiner Darstellung zu erwähnen.

Es muss berücksichtigt werden, dass sich die Einwirkung von Chlorstickstoff auf Dimethylanilin, so lebhaft dieselbe Anfangs ist, doch gegen Ende der Reaction sehr verzögert. Deshalb ist es zweckmässig, den Chlorstickstoff im Ueberschuss anzuwenden und das Ge-

¹⁾ Diese Berichte 30, 2643.