

**233 H. Ley: Zur Darstellung der Oxyamide.
(Vierte Mittheilung über Acylhydroxylamine).**

(Aus dem chemischen Institut der Universität Würzburg.)

(Eingegangen am 5. April 1902; mitgeth. i. d. Sitzung von Hrn. C. Neuberg.)

Vor einiger Zeit¹⁾ habe ich eine Darstellungsweise der Oxyamide, $R.C(:NR').NR''.OH$, aus β -substituirten Hydroxylaminen und Imidchloriden angegeben und kürzlich²⁾ jene von mir aufgefundene Körperklasse näher charakterisirt. Diese Methode ist jedoch nur zur Darstellung derjenigen Oxyamide gut brauchbar, welche in der 2-Stellung (s. meine diese Berichte 34, 2621 [1901] vorgeschlagene Nomenclatur) aromatische Radicale enthalten, denn nur die diesen Oxyaminen entsprechenden Imidchloride sind leicht zu beschaffende Körper.

Inzwischen habe ich gefunden, dass statt der Imidchloride auch die Imidoäther, $R.C(:NR').OCH_3$, mit Erfolg angewendet werden können, und dass diese Methode speciell zur Darstellung der Oxyformamide, $H.C(:NR).NR'.OH$, (welche in der 2-Stellung Wasserstoff enthalten) brauchbar ist. Diese Modificirung der ursprünglichen Methode ist übrigens sehr naheliegend, denn man weiss schon lange, dass die Alkoxygruppen der Imidoäther leicht beweglich und gegen andere Gruppen, wie NH_2 , $NH.R$ etc., austauschbar sind.

Ich untersuchte die Einwirkung a) von Phenylhydroxylamin b) von *p*-Tolylhydroxylamin auf den Methyläther des Isoformanilids, $H.C(:NC_6H_5).OCH_3$, welcher in bekannter Weise durch trockne Methylierung von Silberformanilid dargestellt wurde. Es war vorauszusehen, dass die erste dieser Reactionen zu dem von Bamberger und Tschirner³⁾ bei der Oxydation von Methylendianilid, sowie bei der Anhydrisirung des Methylendiphenylhydroxylamins erhaltenen Diphenyloxyformamidin führen würde, und in der That stimmen die Eigenschaften des nach meiner Reaction erhaltenen Körpers — von kleinen Schmelzpunktsdifferenzen abgesehen — völlig mit denen des Bamberger'schen überein. Der Bamberger'sche Körper zeigt, mit Ausnahme der Fluorescenz des Pikrates, sämtliche Reactionen, die ich⁴⁾ für die Oxyamide als charakteristisch angegeben habe, so die Eisenreaction, Schwerlöslichkeit des Chlorhydrats, braunrothes Kupfersalz etc. Bei dieser Gelegenheit will ich auch hervorheben, dass ich schon in meiner ersten Arbeit über diesen Gegenstand⁵⁾ auf den Parallelismus zwischen den von Bamberger

¹⁾ Diese Berichte 31, 243 [1898].

²⁾ Diese Berichte 34, 2620 [1901].

³⁾ Diese Berichte 35, 714 [1902].

⁴⁾ Diese Berichte 34, 2620 [1901].

⁵⁾ Diese Berichte 31, 244 [1898].

entdeckten Azohydroxyamiden und meinen Oxyamidinen hingewiesen habe, deren »unverkennbare Familienähnlichkeit« auch neuerdings von Bamberger betont wird.

a) Diphenyloxyformamidin.

12 g Methylisoformanilid, in ca. 20 ccm Alkohol gelöst wurden mit einer alkoholischen Lösung von 10 g Phenylhydroxylamin versetzt, worauf geringe Erwärmung eintrat und eine herausgenommene Probe sofort die Eisenreaction zeigte. Die vereinigten Lösungen wurden ca. $\frac{1}{2}$ Stunde auf 50—60° erhalten und hierauf ebenfalls in der Wärme mit Wasser bis zur beginnenden Trübung versetzt. Nach dem Erkalten krystallisirt der Körper in langen, sternförmig angeordneten Nadeln aus. Das Rohproduct beträgt ca. 18 g (statt 21 g der Theorie) und schmilzt bei etwa 99°. Zur Reinigung wurde der Körper entweder aus Ligroin und Essigester oder aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt und so in Form von Blättchen oder farblosen, wenig glänzenden Nadeln erhalten, die bei 104—105° zu einer gelblichen Flüssigkeit zusammenschmolzen. (Nach Bamberger ist der Schmp. 94—95°.) Nach der Analyse stellt der Körper das von Bamberger eingehend beschriebene Hydrat des gesuchten Oxyamidins dar.

0.3989 g Sbst.: (aus Alkohol umkryst., im Vacuum über Phosphorpentoxyd nach ca. 2 Tagen): 0.0311 g Gewichtsverlust.

$C_{13}H_{14}N_2O_2$. Ber. H_2O 7.82. Gef. H_2O 7.78.

Das Entwässerungsproduct, das eigentliche Oxyamidin, schmilzt bei 130—131° (Bamberger: 126—127°) unter Braunfärbung und anscheinend weitgehender Zersetzung.

0.1483 g Sbst.: 17 ccm N (18°, 754 mm).

$C_{13}H_{12}N_2O$. Ber. N 13.21. Gef. N 13.14.

Zur weiteren Identificirung wurde das charakteristische Kupfersalz in bekannter Weise dargestellt; das aus Toluol nach Bamberger's Angabe umkrystallisirte Product ergab bei der Analyse:

0.4371 g Sbst.: 0.0685 g CuO .

$(C_{13}H_{11}N_2O)_2Cu$. Ber. Cu 13.09. Gef. Cu 12.53.

Schliesslich sei noch erwähnt, dass sowohl das Anhydrid als auch das Hydrat in alkoholischer Lösung mit Manganacetat intensive dunkelolivgrüne Färbung zeigen, während der Pikryläther die für die früher beschriebenen Oxyamide charakteristische Fluorescenz in chloroformischer Lösung nicht aufweist. Diese Fluorescenzreaction scheint — und neuere, gemeinschaftlich mit Hrn. Holzweissig gesammelte Beobachtungen bestätigen das — nur den in der 2-Stellung Aryle enthaltenden Oxyamidinen eigen zu sein.

In ähnlicher glatter Weise bildet sich aus *p*-Tolyhydroxylamin und dem genannten Imidoäther:

b) 1-Phenyl-3-*p*-Tolyloxyformamidin.

Wie im vorigen Falle kamen gleiche Moleküle des Aethers und der Base in Anwendung. Da nur wenig Material zur Verfügung stand, wurde auf die Isolirung des Oxyamidins verzichtet und dasselbe nur mittelst der blauen Eisenreaction, sowie durch das charakteristische Kupfersalz nachgewiesen. Letzteres ist von etwas hellerer Farbe als das Kupfersalz des vorigen Acylhydroxylamins, im Uebrigen jedoch diesem zum Verwechseln ähnlich.

0.3063 g Subst.: 0.0459 g CuO.

(C₁₄H₁₃N₂O)₂Cu. Ber. Cu 12.38. Gef. Cu 11.90

Das zur Analyse verwendete Präparat war aus Toluol umkrystallisirt und schmolz bei ca. 248°.

Hrn. cand. chem. Streitberger habe ich für seine freundliche Unterstützung bei Herstellung des Ausgangsmaterials bestens zu danken.

234. K. A. Hofmann: Ueber radioactive Stoffe.

I. Ueber radioactives Blei, in Gemeinschaft mit Hrn. V. Wöflfl.

[Mitth. aus dem chem. Laboratorium der Kgl. Akad. d. Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 14. April 1902.)

Nach unseren früheren Mittheilungen¹⁾ enthält das aus den Uranmineralien (namentlich Pechblende und Bröggerit) abgeschiedene Blei eine radioactive Beimengung, die wie das Blei selber durch Schwefelsäure und auch durch Schwefelwasserstoff fällbar ist. Um die wirksame Substanz zu concentriren, kann man das Bleichlorid mit 2 pCt. Salzsäure enthaltender Kochsalzlösung (5—10 pCt. Chlornatrium) extrahiren, wobei die Activität in den leichtest löslichen Theilen sich anhäuft. Aus diesen erhält man durch Fällen mit Hydrazin und Kalilauge in der Hitze ein Gemenge von Wismuth und einer unbekanntnen Substanz mit dem sehr stark activen, bleiähnlichen Bestandtheil, der sich nach den loc. cit. angegebenen Verfahren weiter reinigen lässt.

Viel bequemer und schneller als auf diesem Wege gelangt man zu Radiobleipräparaten von stärkster Wirksamkeit durch Lösen des Bleichlorides²⁾ in 10-procentiger Natriumthiosulfatlösung bei 5—10° und Stehenlassen des Filtrats bei Zimmertemperatur. Hierbei

¹⁾ Diese Berichte **33**, 3126 [1900], **34**, 8, 407, 907, 3033, 3970 [1901].

²⁾ Dieses muss aus dem durch vorherige Fällung mit Schwefelsäure und mit Schwefelwasserstoff von den anderen Bestandtheilen der Mineralien gereinigten Material bereitet werden.