

Wahrheit. Aber, sollte es wirklich nur eine Methode zur Bestimmung dieser letztgenannten Atomgewichte geben? Hier weist der Weg vom Schreibtisch in's Laboratorium, und ihn näher zu bezeichnen, ist sicherlich nicht nöthig.

624. Th. Paradies: Ueber Derivate
des Phenylaminoacetonitrils.

[Mittheilungen aus dem chemischen Laboratorium des Physikalischen Vereins
zu Frankfurt a. M.]

(Eingegangen am 25. November 1903.)

Das Phenylaminoacetonitril ist durch das Verfahren der Höchster Farbwerke, nach welchem es durch Condensation von Anilin, Formaldehyd und Blausäure in wässriger Lösung im Sinne der Gleichung $C_6H_5 \cdot NH(H + OH)CH_2(OH + H)CN = 2H_2O + C_6H_5 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CN$ gewonnen wird, ein leicht zugängliches Product geworden. Es ist von technischer Bedeutung, weil es durch Verseifung das Phenylglycin, bezw. das Phenylglycinkalium liefert, aus dem durch Verschmelzen mit Natriumamid in glatter Reaction Indigo erhalten wird.

Die folgenden Versuche bezweckten, durch Anlagerung gewisser Gruppen an das Kohlenstoffatom der Nitrilgruppe und Wiederabspaltung derselben mit einem orthoständigen Wasserstoffatom des Benzolkernes einen Ringschluss zu Indoxyderivaten zu erzielen. Dazu wurden das Thioamid, $C_6H_5 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C \begin{smallmatrix} SH \\ \leq \\ NH \end{smallmatrix}$, der Imidoäther, $C_6H_5 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C \begin{smallmatrix} OC_2H_5 \\ \leq \\ NH \end{smallmatrix}$, und das Amidoxim, $C_6H_5 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C \begin{smallmatrix} NH_2 \\ \leq \\ N \cdot OH \end{smallmatrix}$, hergestellt, welche aber einen Ringschluss im gewünschten Sinne nicht ergaben.

Trotz des negativen Ergebnisses dieser Versuche mögen die neu dargestellten Derivate des Phenylaminoacetonitrils bei der Wichtigkeit dieses Körpers hier Erwähnung finden.

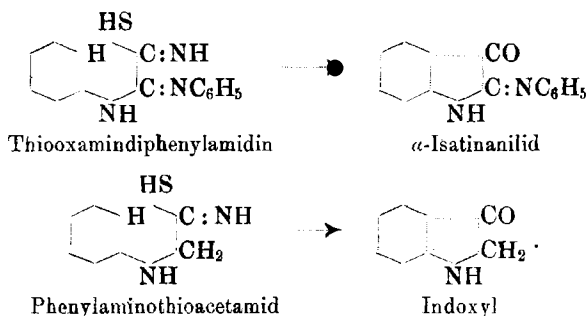
Phenylamino-thioacetamid, $C_6H_5 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C \begin{smallmatrix} SH \\ \leq \\ NH \end{smallmatrix}$.

10 g Nitril wurden mit 30 ccm alkoholischer Schwefelammoniumlösung in einer geschlossenen Flasche 24 Stunden bei etwa 30° stehen gelassen. Es scheiden sich derbe Krystalle aus, welche nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 165° schmelzen.

0.1928 g Sbst.: 28.8 ccm N (19°, 737 mm).

$C_8H_{10}N_2S$. Ber. N 16.89. Gef. N 17.17.

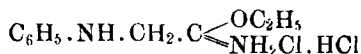
2 g des Thioamids wurden langsam in ca. 8–10 g concentrirter Schwefelsäure, welche auf 90° erwärmt war, eingetragen. So lange noch Schwefelwasserstoffentwicklung auftrat, wurde auf 105–110° erhitzt. Es wurde so ein Ringschluss zum Indoxyl nach Art des Geigy'schen Thiooxamindiphenylamidins¹⁾ zum α -Isatinanilid erwartet:



Nach dem Neutralisiren mit Soda wurde eine braune Schmiere erhalten, die zwar krystallinisch erstarrte, jedoch nicht die Eigenschaften des Indoxyls oder eines Indoxylderivates aufwies.

Phenylamino-acetimidoäthyläther, $C_6H_5 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C \begin{smallmatrix} \swarrow OC_2H_5 \\ \searrow NH \end{smallmatrix}$.

25 g Nitril wurden in 50 ccm absolutem Alkohol gelöst und in die alkoholische Lösung trockner Chlorwasserstoff bis zur Sättigung eingeleitet. Die Lösung erwärmt sich und scheidet nach dem Erkalten einen dicken Krystallbrei aus, der auf Thon getrocknet wurde. Er wurde im Scheidetrichter mit Sodalösung zersetzt und drei Mal mit Aether ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung wurde über entwässertem Natriumsulfat getrocknet und nach dem Verjagen des Aethers im Vacuum destillirt. Die Hauptmenge, welche bei 30 mm Druck zwischen 90 und 120° übergang, wurde nochmals destillirt, wobei ein constant bei 134° (120 mm) siedendes dickflüssiges Oel erhalten wurde. Dieses giebt beim Versetzen mit concentrirter Salzsäure ein gut krystallisiren des Chlorhydrat, welches bei 195° schmilzt und zwei Aequivalente Salzsäure aufgenommen hat, also der Formel



entspricht.

0.1149 g Sbst.: 0.1254 g AgCl. — 0.2557 g Sbst.: 0.2824 g AgCl. —
0.1683 g Sbst.: 0.1849 g AgCl. — 0.1644 g Sbst.: 0.1840 g AgCl.

$C_{10}H_{16}ON_2Cl_2$. Ber. Cl 28.29. Gef. Cl 27.00, 27.31, 27.17, 27.67.

¹⁾ Sandmeyer, Zeitschr. für Farben- und Textil-Chemie II, 7, 129.

Das Chlorhydrat giebt mit Kaliumnitrilösung eine Nitrosoverbindung, die sich aus Alkohol umkrystallisiren lässt. Schmp. 98°. Der freie Imidoäther ist äusserst widerstandsfähig; concentrirte Schwefelsäure giebt nur ein schwer lösliches Sulfat, Zinkchlorid (wasserfrei) giebt beim Erhitzen ein Doppelsalz, Natriumamid lässt die Verbindung unverändert. Bei wiederholten Versuchen, den Imidoäther unter gleichen Bedingungen wiederzugewinnen, wurde er nur in geringer Ausbeute erhalten, während die Hauptmenge des Nitrils unverändert geblieben war.

Besser konnte er erhalten werden, wie sich zufällig bei einem Versuch zur Bildung eines Amidoxims herausstellte, wenn man salzsaures Hydroxylamin auf das Nitril in alkoholischer Lösung einwirken lässt. Hierbei wurde in folgender Weise verfahren: 7 g Hydroxylaminchlorhydrat wurden in so viel Wasser gelöst, dass beim Erhitzen gerade Lösung eintritt. Dazu wurden 13 g Nitril und so viel Alkohol gegeben, dass man eine klare Lösung erhält. Es wurden dann 6 g Soda zugefügt und zwei Stunden auf dem Wasserbade unter Rückfluss erwärmt. Nach Verjagen des Alkohols scheidet sich ein dickes Oel aus, das in Aether aufgenommen und nach dem Trocknen über entwässertem Natriumsulfat und Verdunsten des Aethers im Vacuum destillirt wurde. Es ging bei 115—117° (60 mm) die Hauptmenge über. Dieses Oel liess sich als Imidoäther durch eine Stickstoffbestimmung, durch Darstellung des bei 195° schmelzenden Chlorhydrates, der Nitrosoverbindung (Schmp. 98°) und des schwer löslichen Sulfates identificiren.

Phenylamino-äthenylamidoxim, $C_6H_5.NH.CH_2.C \begin{matrix} \nearrow NH_2 \\ \searrow N.OH \end{matrix}$.

3.5 g salzsaures Hydroxylamin wurden in Wasser gelöst und mit 3 g trockner Soda versetzt. Darüber wurde eine ätherische Lösung von 6.5 g Nitril geschichtet und das Ganze mehrere Tage auf der Schüttelmaschine geschüttelt. Nach weiterem, mehrtägigem Stehen schieden sich zwischen der wässrigen und der ätherischen Schicht weisse Krystalle aus, welche abfiltrirt und auf Thon getrocknet wurden. Der Körper ist löslich in Alkohol und krystallisirt daraus in wohl ausgebildeten Rhomben. Schmp. 147—148°.

0.2550 g Sbst.: 55.35 ccm N (15°, 757 mm).

$C_8H_{11}ON_3$. Ber. N 25.50. Gef. N 25.63.

Das Amidoxim giebt beim Lösen in Salzsäure und Verdunsten derselben ein gut krystallisirtes Chlorhydrat vom Schmp. 174—175°, aus dem durch Ammoniak das Amidoxim wieder frei gemacht werden

kann. Beim Lösen in verdünnter Natronlauge und Einengen der Lösung erhält man ein krystallisirtes Natriumsalz, aus dem durch Salzsäure das Amidoxim wieder in Freiheit gesetzt wird.

Zu vorstehenden Untersuchungen wurde ich von Hrn. Prof. Freund angeregt.

725. Theodor Posner: Beiträge zur Kenntniss der ungesättigten Verbindungen. I. Ueber die Einwirkung von freiem Hydroxylamin auf ungesättigte Säuren.

(Vorläufige Mittheilung.)

[Aus dem chemischen Institut der Universität Greifswald.]

(Eingegangen am 10. December 1903)

Wie die interessanten Arbeiten von Harries¹⁾ und seinen Schülern über die Einwirkung von Hydroxylamin auf ungesättigte Ketone und ganz übereinstimmend damit meine früheren Untersuchungen²⁾ über die Reaction von Mercaptan auf die gleichen Verbindungen gezeigt haben, verliert die Ketogruppe unter dem Einfluss benachbarter Doppelbindungen unter Umständen ihre sonst so grosse Reactionsfähigkeit gegenüber dem Hydroxylamin, sowie gegenüber den Mercaptanen. Dagegen lagert sich sowohl Hydroxylamin als auch Mercaptan stets mit grosser Leichtigkeit an die der Ketogruppe benachbarte Doppelbindung an.

Für die meinen Arbeiten zu Grunde liegenden theoretischen Betrachtungen erschien mir nun folgende Frage von Interesse. Wenn die Nachbarschaft der Doppelbindung die Reactionsfähigkeit der Ketogruppe so deutlich beeinflusst, findet eine umgekehrte Beeinflussung von der benachbarten Ketogruppe auch auf die Reactionsfähigkeit der Doppelbindung statt, d. h. ist die Fähigkeit der Doppelbindung, Hydroxylamin oder Mercaptane zu addiren, von der Nachbarschaft der Ketogruppe abhängig? Zur Aufklärung dieser Frage bin ich damit beschäftigt, Hydroxylamin, sowie Mercaptane auf ungesättigte Kohlenwasserstoffe verschiedener Art einwirken zu lassen. Ueber die Resultate dieser Untersuchung werde ich in Kürze berichten können.

Der vorliegenden Arbeit liegt eine Frage secundärer Natur zu Grunde. Ich habe früher³⁾ gezeigt, dass es für die Beeinflussung der

¹⁾ Diese Berichte 30, 230, 2726 [1897]; 31, 1371 [1898]; 32, 1315 [1899].

²⁾ Diese Berichte 34, 1395 [1901]; 35, 799 [1902].

³⁾ Diese Berichte 32, 2801 [1899]; 33, 2983 [1900]; 34, 1395, 2643 [1901]; 35, 493, 799 [1902].