

zur Sättigung eingeleitet und 24 Stunden stehen gelassen. Dann wird vorsichtig mit Natronlauge neutralisiert, im Vakuum bei 40—50° zur Trockne gedampft und der Rückstand mit siedendem Alkohol extrahiert. Beim Abdunsten des Alkohols hinterbleibt das Acetamid in zerfließlichen Nadeln, die zum endgültigen Nachweis noch mit gelbem Quecksilberoxyd in das bei 195° schmelzende Quecksilbersalz übergeführt wurden.

**223. Wilhelm Steinkopf und Ludwig Bohrmann:
Versuche zur Synthese des Nitro-acetonitrils (II. Mitteilung).
Über halogenierte Amidoxime.**

[Aus dem chem. Institut der technischen Hochschule Karlsruhe.]

(Eingegangen am 28. März 1907.)

Die vor einiger Zeit von dem einen von uns mitgeteilten Versuch zur Synthese des Nitroacetonitrils¹⁾ haben wir fortgesetzt und zwar zunächst, indem wir das damals beschriebene Nitroacetamid²⁾ mit Phosphorperoxyd behandelten. Aber trotzdem wir das Gemisch von Nitroacetamid und Phosphorsäureanhydrid erst 19 Stunden sich selbst überließen und dann vorsichtig bei einem Drucke von 0.02 mm erhitzten, trat bei etwa 60° Badtemperatur stürmische Zersetzung des Reaktionsgemisches ein.

Auch mittels Phosphorperoxyd über das Amidchlorid und Imidchlorid hinweg zum Nitroacetonitril zu kommen, war nicht möglich. Da Nitroacetamid mit Phosphorperoxyd explosionsartig verpufft, wurde mit absolutem Äther als Verdünnungsmittel mehrere Stunden bei gewöhnlicher Temperatur geschüttelt. Aus der ätherischen Lösung wurde mit Ligroin ein phosphor- und chlorhaltiger Körper

¹⁾ W. Steinkopf, diese Berichte **37**, 4623 [1904].

²⁾ In Band **26** der Monatsh. für Chem., S. 1487, veröffentlicht Florian Ratz eine zweite Arbeit über Nitroacetamid. Während seine erste Veröffentlichung (Monatsh. für Chem. **25**, 743 [1904]) über denselben Gegenstand seine Unkenntnis der neuen Literatur über den Nitroessigester erkennen ließ (vergl. W. Steinkopf, diese Berichte **37**, 4626 [1904], Fußnote), übergeht er in der zweiten mit Stillschweigen ihm wohlbekannte Tatsachen, indem er die Darstellung des Nitroacetamids aus dem Bouveault-Wahlischen Nitroessigester beschreibt, ohne zu erwähnen, daß diese selbe Reaktion schon von mir ausgeführt und ein Jahr vorher veröffentlicht worden ist (diese Berichte **37**, 4623 [1904]). (Ich habe Hrn. Ratz seinerzeit einen Sonderabdruck dieser Arbeit zugestellt). Es dürfte genügen, diese Tatsache festgestellt zu haben, und erscheint überflüssig, noch ein Wort hinzuzufügen.

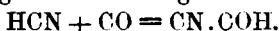
vom Schmp. 120—125° krystallinisch gefällt, der offenbar ein ähnlich komplizierter Körper war, wie sie O. Wallach¹⁾ bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Di- und Trichloracetamid erhalten hat. Auf eine weitere Untersuchung wurde im Hinblick auf die Wallach'schen Resultate verzichtet.

Nach ebenfalls vergeblichen Bemühungen, Nitroacetonitril aus Bromnitromethan und Cyankalium zu gewinnen, versuchten wir durch Nitrierung von Cyanessigester zum Cyannitroessigester zu gelangen. Dieser sollte durch Verseifung in Cyannitroessigsäure und diese durch Kohlendioxydabspaltung in Nitroacetonitril übergeführt werden. Die Nitrierung des Cyanessigesters gelang jedoch weder nach der Methode von Wislicenus²⁾ mit Äthylnitrat und Natrium, noch direkt mit Salpetersäure.

Wir verfolgten nun den Gedanken, aus dem noch unbekanntem Cyanformaldehyd und Hydroxylamin Oximidoacetonitril darzustellen und dieses zu Nitroacetonitril zu oxydieren, entsprechend folgenden Formulierungen:



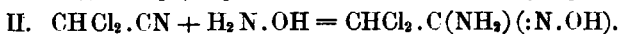
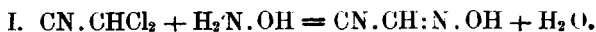
Eine Angabe C. Böttingers³⁾, daß wasserfreie Blausäure ein gutes Lösungsmittel für Kohlenoxyd sei, brachte uns auf den Gedanken, zu untersuchen, ob sich bei dieser Lösung nicht Cyanformaldehyd bilde nach folgender Gleichung:



Wir konnten jedoch weder eine Bildung des Aldehyds, noch überhaupt eine Lösung von Kohlenoxyd in Blausäure bei den verschiedensten Kühltemperaturen beobachten.

Auch Versuche, den Aldehyd aus Dichloracetonitril durch Einwirkung von Bleioxyd oder Calciumoxyd bei Gegenwart und bei Abwesenheit von Wasser zu gewinnen, führten nicht zum Ziel.

So versuchten wir denn die direkte Darstellung von Oximidoacetonitril aus Dichloracetonitril und Hydroxylamin im Sinne der Gleichung I, wobei allerdings zu bedenken war, daß das Hydroxylamin mit der Cyangruppe unter Bildung eines Amidoxims im Sinne der Gleichung II reagieren konnte:



Diese Befürchtung erwies sich als richtig. Bei der Einwirkung von wäßriger, neutraler Hydroxylaminlösung auf Dichloracetonitril

¹⁾ O. Wallach, Ann. d. Chem. **184**, 26 und 30 [1877].

²⁾ Wislicenus u. Endres, diese Berichte **35**, 1755 [1902].

³⁾ C. Böttinger, diese Berichte **10**, 1122 [1877].

entsteht nach wenigen Minuten Dichloräthethyl-amidoxim. Erst bei weiterer Behandlung mit überschüssigem Hydroxylamin in der Wärme reagieren auch die beiden Chloratome unter Bildung von Oximidoäthethyl-amidoxim.

Während die zuerst von Tiemann¹⁾ dargestellten Amidoxime im allgemeinen erst bei langdauernder Einwirkung von Hydroxylamin auf Nitrile selbst in alkoholischer Lösung entstehen (beim Methenylamidoxim muß die Lösung 48 Stunden, beim Äthethylamidoxim 60—80 Stunden bei 30—40° stehen), ist die ungemein plötzliche Entstehung dieses ersten am α -Kohlenstoffatom halogenierten Amidoxims auffällig. Dieser leichten Bildung entspricht im Gegensatz zu den nicht halogenierten Amidoximen eine relativ große Beständigkeit gegen Wasser, indem selbst nach einigem Kochen kein Hydroxylamin abgespalten werden konnte. Erst bei einstündigem Erhitzen im Rohr auf 100° oder beim Erhitzen mit Alkalien trat Hydroxylaminabspaltung ein.

Wir haben eine Reihe anderer α -halogenerter Amidoxime dargestellt und zwar Monochlor-, Trichlor- und Monojodäthethylamidoxim und haben gefunden, daß die leichte Darstellbarkeit und die Beständigkeit mit der Anzahl der Halogene wächst, so zwar, daß das Jodäthethylamidoxim schwieriger entsteht als die entsprechende Chlorverbindung.

Eine relativ leichte Darstellbarkeit zeigen übrigens auch andere negativ substituierte Amidoxime, so das β -Trichlor- α -oxypropenylamidoxim²⁾, $\text{CCl}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{C}(\text{NH}_2)(\text{:N.OH})$, über dessen Beständigkeit gegen Wasser man keine Angaben findet, ebenso das Cyanäthethylamidoxim³⁾, $\text{CN} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{NH}_2)(\text{:N.OH})$, das sich aber beim Kochen mit Wasser, ja schon beim Stehen an feuchter Luft zersetzt, und das Oxalendiamidoxim⁴⁾, $(\text{HO.N})(\text{NH}_2) \cdot \text{C} \cdot \text{C}(\text{NH}_2)(\text{:N.OH})$, das man aus Wasser umkrystallisieren kann, indem sich hierbei wahrscheinlich die beiden Cyangruppen gegenseitig beeinflussen.

Sonst verhalten sich die halogenierten Amidoxime wie die übrigen. Sie bilden mit Chlorwasserstoff Hydrochloride, mit Essigsäureanhydrid in der Kälte oder bei schwachem Erwärmen Acetylverbindungen; bei längerer Behandlung in der Wärme scheinen sie zum Teil Azoxime zu bilden, zum Teil völlig unter Herausnahme des Halogens zerstört zu werden. Die Untersuchungen hierüber sind noch nicht abgeschlossen. Mit Eisenchlorid geben sie charakteristische

¹⁾ Tiemann, diese Berichte **17**, 128 [1884].

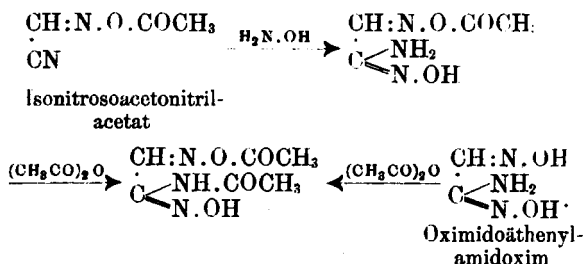
²⁾ Richter, diese Berichte **24**, 3676 [1891].

³⁾ Schmidtman, diese Berichte **29**, 1168 [1896].

⁴⁾ E. Fischer, diese Berichte **22**, 1931 [1889].

Färbungen. und mit Kupfersalzen bilden sie gefärbte Niederschläge. Mit Alkalien geben sie zum Teil grüne Färbungen, wahrscheinlich infolge Umlagerung der Isonitrosoform in die echte Nitrosoform, die aber unbeständig sind und z. B. beim Dichloräthénylamidoxim in amorphe Verbindungen übergehen, die offenbar Gemische mehrerer höher molekularer Körper sind.

Trichlor- und Dichloräthénylamidoxim reagieren in der Wärme mit einer zweiten Molekel Hydroxylamin unter Bildung von Chloroximido- resp. Oximidoäthénylamidoxim. Letzteres konnte in eine Diacetylverbindung übergeführt werden, die zur Konstitutionsbestimmung des von Söderbaum¹⁾ dargestellten Oximidoacetonitrilacetats benutzt wurde, für uns wichtig, weil wir es event. zur Darstellung von Nitroacetonitril benutzen wollen. Das Isonitrosoacetonitrilacetat konnte nämlich durch Einwirkung von Hydroxylamin in eine Monoacetylverbindung des Oximidoäthénylamidoxims und dieses durch Essigsäureanhydrid in dieselbe Diacetylverbindung übergeführt werden, die man beim Behandeln von Oximidoäthénylamidoxim mit Essigsäureanhydrid bekommt, entsprechend folgendem Schema:



1.2-Diamine geben mit verschiedenen Metallen²⁾, z. B. Ni, Pt, Co Verbindungen der Form $[\text{Ni } 3 \text{ En}]_x$, $[\text{Pt } 2 \text{ En}]_x$, $[\text{Co } 3 \text{ En}]_x$ ³⁾. α -Dioxime geben sogenannte Dioxime der Formel $\text{Me}(\text{Dioxim})_2$ ⁴⁾. Oxalendiamidoxim, das zugleich Diamin und Dioxim ist, gibt, wie Tschugaeff und Surenjanz⁵⁾ neuerdings gezeigt haben, 2 Arten

1) Söderbaum, diese Berichte **25**, 912 [1892].

2) Jørgensen, Journ. für prakt. Chem., N. F. **39**, 1, **41**, 429, 440

A. Werner, Ztschr. für anorgan. Chem. **21**, 201. N. Kurnakoff, Journ. d. Russ. Phys.-Chem. Gesellsch. **31**, 688; A. Werners »Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorgan. Chemie«.

3) En = Äthylendiamin.

4) Tschugaeff, Ztschr. für anorgan. Chem. **46**, 144. Diese Berichte **39**, 2692 [1906].

5) Tschugaeff und Surenjanz, diese Berichte **40**, 181 [1907].

von Verbindungen, solche der Form $\text{Ni}(\text{OxH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{OxH}_2 = \text{Oxalendiamidoxim}$) und solche der Form $[\text{Ni} 3 \text{OxH}_2]\text{Cl}_2$, je nach der Einwirkung von einem Mol. Nickelsalz auf 2 oder 4 Mol. Oxalendiamidoxim. Es war daher interessant, die Einwirkung von Metallsalzen auf Oximidoäthylenamidoxim zu untersuchen, das in der Mitte zwischen einem Dioxim und einem Diamidoxim steht. Es ergab sich, daß nur eine Verbindung der Form $\text{Ni}(\text{OME}_2\text{H})_2$ ($\text{OME}_2\text{H}_2 = \text{Oximidoäthylenamidoxim}$) entsteht.

Auch Chloroximidoäthylenamidoxim bildet mit Nickelsalzen Niederschläge, die aber nicht näher untersucht worden sind.

Experimenteller Teil.

Monochloräthylenamidoxim, $\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{C}(\text{NH}_2)(\text{N} \cdot \text{OH})$.

7.5 g Chloracetonitril werden mit einer Lösung von 6.9 g Hydroxylaminchlorhydrat und 5.3 g Natriumcarbonat in 25 g Wasser bei einer Badtemperatur von 30° turbinirt. Nach etwa 15 Minuten ist völlige Lösung des Öles eingetreten. Die Lösung wird so oft ausgeäthert, bis der Äther keinen festen Körper mehr aufnimmt. Beim Verdampfen des Äthers auf dem Wasserbade hinterbleiben 7 g eines fast weißen Körpers von sehr schöner Krystallisationsfähigkeit. Der Körper löst sich leicht in Wasser, Alkohol, Methylalkohol, Äther und Aceton, schwer in kaltem Benzol und ist unlöslich in Ligroin und Schwefelkohlenstoff. Aus heißem Benzol schießt er in schönen, dünnen, langen Nadeln an, die bei $91\text{--}92^\circ$ unter Gasentwicklung schmelzen.

0.2246 g Sbst.: 50.1 ccm N (19° , 763 mm). — 0.1312 g Sbst.: 0.1725 g AgCl.

$\text{C}_2\text{H}_5\text{ON}_2\text{Cl}$. Ber. N 25.80, Cl 32.71.

Gef. » 25.76, » 32.53.

Die wäßrige Lösung wird mit verdünnter Natronlauge beim Erwärmen grün, mit konzentrierter Nickelsulfatlösung bei gewöhnlicher Temperatur oliv, beim Erhitzen braun, mit Eisenchlorid braunrot. Sie reduziert, auch nach dem Kochen, alkalisches Quecksilberchlorid nicht, wohl aber sofort beim Kochen mit dem alkalischen Quecksilberchlorid.

Das Chlorhydrat fällt beim Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff in die ätherische Lösung als weißes, krystallinisches Produkt aus, das bei $116\text{--}118^\circ$ unter Gasentwicklung schmilzt, nachdem es schon einige Grade vorher gesintert ist.

0.2182 g Sbst.: 0.4237 g AgCl.

$\text{C}_2\text{H}_5\text{ON}_2\text{Cl} \cdot \text{HCl}$. Ber. Cl 48.97. Gef. Cl 48.03.

Dichloräthetyl-amidoxim, $\text{CHCl}_2 \cdot \text{C}(\text{NH}_2)(\text{N} \cdot \text{OH})$.

1 Mol. Dichloracetonitril¹⁾ wird mit einer Lösung von $\frac{1}{2}$ Mol. Natriumcarbonat und 1 Mol. Hydroxylaminchlorhydrat in möglichst wenig Wasser unter Kühlung mit Eiswasser geschüttelt. Nach wenigen Minuten erstarrt das Nitril unter Übergang in das Amidoxim, das abfiltriert wird. Der wäßrigen Lösung kann man durch Ausäthern noch eine kleine Menge des Amidoxims entziehen. Ausbeute bis zu 60 % der Theorie.

Der Körper ist leicht löslich in Wasser, Alkohol und Methylalkohol, schwer in kaltem Benzol, sehr schwer in kaltem Ligroin. Aus Benzol schießt er in großen, farblosen Krystallen an, an denen man nach einer gefälligen Mitteilung des Hrn. Dr. Philipp folgende Formen unterscheiden kann: Monoklin; Klinopinakoid; Orthopinakoid; Prisma; abgeleitetes Prisma; Basis; Pyramide; Zwillinge nach dem Prisma. Schmp. 103—104° unter Zersetzung.

0.1151 g Sbst.: 0.0717 g CO_2 , 0.0346 g H_2O . — 0.1756 g Sbst.: 0.1106 g CO_2 , 0.0480 g H_2O . — 0.1858 g Sbst.: 32.2 ccm N (18.5°, 751 mm). — 0.1544 g Sbst.: 0.3088 g AgCl.

$\text{C}_2\text{H}_4\text{ON}_2\text{Cl}_2$. Ber. C 16.78, H 2.80, N 19.58, Cl 49.65.
Gef. » 16.99, 17.18, » 3.34, 3.04, » 19.76, » 49.48.

Die wäßrige Lösung gibt mit Eisenchlorid eine violette Färbung; sie reduziert alkalisches Quecksilberchlorid auch nach längerem Kochen nicht, wohl aber nach einstündigem Erhitzen im Rohre auf 100°. Mit verdünnter Natronlauge oder Ammoniak gibt sie zuerst eine schöne, grüne Färbung, die bald verschwindet, indem sich ein zuerst weißer, aber bald gelblich werdender Körper abscheidet, wahrscheinlich Gemische höher molekularer Verbindungen, aus deren Analysen kein Schluß auf die Zusammensetzung gezogen werden kann. Die Analyse des mit Ammoniak erhaltenen Produktes gab Zahlen, die ungefähr auf die Formel $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_5\text{N}_9\text{Cl}$ stimmen.

Mit Silbernitrat entsteht aus der Lösung des Dichloräthetylamidoxims ein weißes Silbersalz, mit Kupfersulfat ein blaugrünes Kupfersalz.

Das Hydrochlorid entsteht beim Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff in die ätherische Lösung als weißes, krystallinisches Produkt, das bei 135° unter Zersetzung schmilzt; sehr leicht löslich in

¹⁾ Bei der Darstellung von Dichloracetonitril aus Dichloracetamid und Phosphorsäureanhydrid arbeitet man am besten bei einem Drucke von etwa 200 mm, indem man erst gegen Schluß der Destillation das Vakuum bis auf 11 mm erhöht. Arbeitet man unter Atmosphärendruck, so wird ein Teil der Substanz zersetzt; arbeitet man bei höherem Vakuum, so sublimiert sehr viel Amid über und entzieht sich dadurch der Reaktion.

Wasser, Alkohol und Methylalkohol. schwer löslich in Benzol, unlöslich in Äther und Ligroin.

0.1384 g Sbst.: 0.3299 g AgCl.

$C_2H_4ON_2Cl_2 \cdot HCl$. Ber. Cl 59.33. Gef. Cl 58.97.

Die Acetylverbindung, $CHCl_2.C(N.OH).NH.COCH_3$, entsteht durch Lösen des Dichloräthénylamidoxims in wenig Essigsäureanhydrid und Eindunsten im Vakuum über Kali. Aus Wasser umkrystallisiert, schmilzt sie bei 114—115°. Sie ist sehr leicht löslich in Alkohol und Methylalkohol, löslich in Äther, schwer in kaltem Wasser und kaltem Benzol und sehr schwer in Ligroin.

0.1017 g Sbst.: 13.5 ccm N (24°, 760 mm).

$C_4H_6O_2N_2Cl_2$. Ber. N 15.14. Gef. N 14.88.

Oximidoäthényl-amidoxim, $CH(N.OH).C(N.OH).NH_2$.

wird erhalten, wenn man Dichloräthénylamidoxim mit einem Überschuß wäßriger, neutraler Hydroxylaminlösung bei 60° behandelt. Direkt entsteht es auch, wenn man eine Molekel Dichloracetonitril mit einer konzentrierten, wäßrigen Lösung von 5 Molekeln durch die entsprechende Menge Soda neutralisierten Hydroxylaminchlorhydrats — theoretisch sind 4 Mol. erforderlich — bei 60° bis zum Verschwinden des Nitrils turbinirt. Beim Erkalten scheidet sich der gewünschte Körper in Krystallen aus; der in Lösung gebliebene Teil wird durch Ausäthern gewonnen.

Der Körper ist leicht löslich in Äthyl- und Methylalkohol, löslich in Wasser und Äther, schwer löslich in kaltem Aceton und Benzol, aus deren warmer Lösung er beim Erkalten auskrystallisiert, unlöslich in Ligroin. Schmp. 148—152° unter Zersetzung. Auch nach dem Umkrystallisieren enthält der Körper Spuren chlorhaltiger Verunreinigungen. Die Analysen des im Vakuum über Schwefelsäure getrockneten Produktes stimmen infolgedessen nicht ganz auf die Theorie.

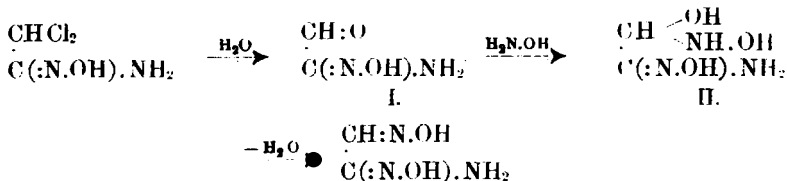
0.1174 g Sbst.: 0.0957 g CO_2 , 0.0541 g H_2O . — 0.1006 g Sbst.: 35.2 ccm N (25°, 756 mm).

$C_2H_5O_2N_3$. Ber. C 23.30, H 4.86, N 40.78.

Gef. » 22.23, » 5.12, » 38.80.

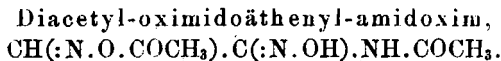
Die durch Umkrystallisieren gewonnenen, glänzenden Krystalle werden beim Aufbewahren im Vakuum über Schwefelsäure matt. Gewichtskonstanz tritt erst ein, nachdem der Körper etwa eine Molekel Wasser verloren hat. Vielleicht entsteht bei der Reaktion in wäßriger Lösung aus dem Dichloräthénylamidoxim zuerst ein Aldehyd von der Formel I, der durch Addition von Hydroxylamin in Körper II über-

geht, aus dem durch Wasserabspaltung Oximidoäthenylamidoxim entsteht:



Ammoniakalische Silbernitratlösung wird in der Kälte langsam, rasch beim Erwärmen unter Bildung eines Silberspiegels reduziert. Sublimatlösung bildet in der Kälte ein Quecksilbersalz, beim Erwärmen tritt Reduktion zu metallischem Quecksilber ein.

Fehlingsche Lösung führt zur Bildung eines Kupfersalzes: Eisenchlorid erzeugt eine rotbraune Färbung.



Oximidoäthenylamidoxim wird in möglichst wenig Essigsäureanhydrid gelöst und die Lösung im Vakuum über Kali verdunstet gelassen. Es resultierte ein krystallinischer Körper, der durch Umkrystallisieren aus Wasser gereinigt wurde. Der Körper löst sich in Äthyl- und Methylalkohol und Äther, schwer in Wasser und Benzol, kaum in Ligroin. Er schmilzt unscharf zwischen 142° und 150°.

0.2212 g Sbst.: 43.6 ccm N (22°, 761 mm).

$\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_4\text{N}_3$. Ber. N 22.46. Gef. N 22.35.

Derselbe Körper kann indirekt aus dem von Söderbaum¹⁾ aus Dioximidopropionsäure und Essigsäureanhydrid erhaltenen Produkte gewonnen werden, dessen Auffassung als Acetyl-isonitroso-acetonitril dadurch bewiesen ist. Wird dieser Körper mit der 5 Mol. entsprechenden Menge durch Soda neutralisierten Hydroxylaminchlorhydrats in konzentrierter, wäßriger Lösung einen Tag stehen gelassen, so resultiert nach dem Ausäthern und Verdunsten des Äthers ein weißer Körper, der, aus Wasser umkrystallisiert, bei 144—145° schmilzt. Die wäßrige Lösung gibt mit Eisenchlorid eine braunrote Färbung. War das Ausgangsprodukt in der Tat Acetylisonitrosoacetonitril, so muß der Körper Monoacetyloximido-äthenylamidoxim von der Formel $\text{CH(:N.O.COCH}_3\text{).C(:N.OH).NH}_2$ sein. Eine Analyse wurde aus Mangel an Substanz nicht gemacht. Er wurde bei 40—50° bis zur Lösung mit Acetanhydrid behandelt, und

¹⁾ Söderbaum, loc. cit.

dann die Lösung im Vakuum über Kali eingedunstet. Es resultierten Krystalle vom Schmp. 143—148°, deren Identität mit dem Diacetyl-oximidoäthenylamidoxim auch durch die Analyse festgestellt wurde.

0.1454 g Sbst.: 28.7 ccm N (21°, 759 mm).

$C_6H_9O_4N_3$. Ber. N 22.46. Gef. N 22.42.

Nickelverbindung aus Oximidoäthenyl-amidoxim.

Beim Zusammenbringen einer konzentrierten, wäßrigen Oximidoäthenylamidoximlösung mit einer konzentrierten Nickelacetatlösung (gleichgültig ob 2 oder 4 Molekeln) fällt sofort ein rotbrauner Niederschlag aus, der sich in verdünnter Schwefelsäure farblos, in verdünntem Natron mit rotbrauner Farbe löst und bei 250° noch nicht geschmolzen, sondern nur gesintert ist.

0.1154 g Sbst.: 31.4 ccm N (19°, 764 mm). — 0.1486 g Sbst.: 0.0335 g Ni.

$C_4H_9O_4N_6Ni$. Ber. N 31.97, Ni 22.38.

Gef. » 31.29, » 22.54.

Trichloräthenyl-amidoxim. $CCl_3.C(:N.OH).NH_2$.

7.0 g Trichloracetnitril werden zu einer Lösung von 3.5 g Hydroxylaminchlorhydrat (etwas mehr als eine Molekel) und 2.6 g Soda in 15 g Wasser unter Turbinieren und Eiskühlung gegeben. Nach einigen Minuten bildet sich ein weißer, krystalliner Körper, der abfiltriert wird; aus dem Filtrat kann man durch Ausäthern noch eine kleine Menge gewinnen.

Der Körper löst sich leicht in Alkohol, Methylalkohol, Äther und Chloroform; er ist wenig löslich in kaltem Wasser, Benzol und Schwefelkohlenstoff, sehr schwer löslich in kaltem Ligroin. Beim Umkrystallisieren aus Benzol oder Ligroin erhält man ihn in prachtvoll glänzenden, weißen Krystallblättern, die bei 128—129° unter Zersetzung schmelzen.

0.1745 g Sbst.: 24.3 ccm N (18°, 742 mm). — 0.1111 g Sbst.: 0.2707 g AgCl.

$C_2H_3ON_2Cl_3$. Ber. N 15.78, Cl 60.00.

Gef. » 15.70, » 60.28.

Die wäßrige Lösung des Körpers ist grüngelb und wird beim Erwärmen grün. Auf Zusatz von verdünntem Natron oder Ammoniak verschwindet die Farbe. Eisenchlorid färbt braun. Auch nach längerem Kochen reduziert die wäßrige Lösung alkalisches Quecksilberchlorid nicht, wohl aber sofort nach einstündigem Erhitzen im Rohr auf 100°.

Das Hydrochlorid entsteht beim Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff in die ätherische Lösung in Form farbloser, mikroskopischer Prismen, die bei 141° sich zu zersetzen beginnen.

Chloroximidoäthensyl-amidoxim; $\text{CCl}(:\text{N.OH}).\text{C}(:\text{N.OH}).\text{NH}_2$.

Zu einer Lösung von 19.0 g Hydroxylaminchlorhydrat und 15.6 g Natriumcarbonat in 65 g Wasser wurden unter Turbinieren 7.2 g Trichloracetonitril bei einer Badtemperatur von 65° gegeben. Unter starker Gasentwicklung und violettbrauner Färbung erfolgte nach wenigen Minuten die Abscheidung eines festen Körpers (Trichloräthensylamidoxim), der sich sehr bald wieder löste unter Bildung einer klaren, bräunlich gefärbten Flüssigkeit. Nach dem Erkalten wurde solange ausgeäthert, bis eine Probe des Äthers keinen Rückstand beim Verdunsten hinterließ. Es resultierten 1.3 g weiße Krystalle, die in Wasser, Alkohol und Äther leicht, in Benzol sehr schwer und in Ligroin nicht löslich waren. Sie wurden durch Lösen in Äther und Fällen mit Ligroin gereinigt. Bei 109° zersetzt sich der Körper plötzlich.

0.1226 g Sbst.: 33.0 ccm N (18.5° , 742 mm).

$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2\text{N}_3\text{Cl}$. Ber. N 30.54. Gef. N 30.28.

Die wäßrige Lösung gibt mit Eisenchlorid eine tiefdunkelrotbraune Färbung; sie reduziert alkalisches Quecksilberchlorid erst beim Kochen damit.

Monojodäthensyl-amidoxim, $\text{CH}_2\text{J}.\text{C}(:\text{N.OH}).\text{NH}_2$.

In analoger Weise wie die chlorierten Amidoxime mit wäßriger Hydroxylaminlösung und Jodacetonitril diesen Körper darzustellen, gelang auch bei stundenlangem Turbinieren bei 30° nicht.

Zu einer methylalkoholischen Lösung freien Hydroxylamins, die durch Zusammengeben einer Lösung von 6.95 g Hydroxylaminchlorhydrat in 60 ccm Methylalkohol und einer solchen von 2.3 g Natrium in 25 ccm Methylalkohol und Abfiltrieren des ausgeschiedenen Kochsalzes hergestellt war, wurden 16.7 g Jodacetonitril gegeben, und das Gemisch zum Verdunsten in einer großen Krystallisierschale stehen gelassen. Schon nach 4 Stunden hatten sich 4.5 g glänzend weiße Krystallblättchen abgeschieden, deren Menge sich bis zum nächsten Morgen um 3 g vermehrt hatte.

Sie lösen sich wenig in kaltem Wasser und Alkohol, leicht in heißem; beim Erkalten scheiden sie sich aus beiden Lösungsmitteln krystallinisch aus. In Äther sind sie wenig löslich. Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol schmelzen sie bei 123 — 124° unter Aufblähen und Schwarzwerden, nachdem schon vorher Bräunung eingetreten ist.

0.1705 g Sbst.: 20.8 ccm N (22° , 756 mm). — 0.2274 g Sbst.: 0.2663 g AgJ.

$\text{C}_2\text{H}_5\text{ON}_2\text{J}$. Ber. N 14.00, J 63.50.

Gef. » 13.75, » 63.29.

Die wäßrige Lösung reduziert auch nach längerem Kochen alkalisches Quecksilberchlorid nicht, wohl aber beim Kochen mit dieser zusammen, also jedenfalls durch die Wirkung des heißen Natrons. Mit verdünntem Natron oder Ammoniak gibt sie eine ziemlich lange anhaltende Grünfärbung, mit Eisenchlorid eine braune Färbung.

Die Acetylverbindung $\text{CH}_3\text{J} \cdot \text{C}(\text{N} \cdot \text{OH}) \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ entsteht, wenn man 1 g des Amidoxims in 2 ccm Acetanhydrid unter ganz gelindem Erwärmen löst und die Lösung über Kali im Vakuum verdunsten läßt. Es resultiert ein in Wasser und Alkohol leicht, in kaltem Benzol schwer löslicher Körper, der nach dem Umkrystallisieren aus Benzol bei $103\text{--}105^\circ$ schmilzt.

0.1140 g Sbst.: 11.9 ccm N (19° , 769 mm).

$\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2\text{N}_2\text{J}$. Ber. N 11.57. Gef. N 12.10.

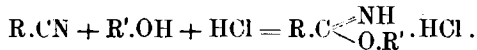
224. Wilhelm Steinkopf:

Über Trichloracetimido-methyläther.

[Aus dem chemischen Institut der technischen Hochschule Karlsruhe.]

(Eingegangen am 28. März 1907.)

Die von Pinner¹⁾ eingehend studierten Imidoäther werden im allgemeinen in der Weise dargestellt, daß man auf das Gemisch eines Nitrils mit etwas mehr als einer Molekel eines Alkohols eine Molekel Salzsäuregas einwirken läßt:



Aus den so entstehenden salzsauren Salzen kann man die freien Äther durch Schütteln mit Pottaschelösung erhalten.

Als ich bei der Untersuchung halogenerter Amidoxime (vgl. die voranstehende Abhandlung) Trijodacetoneitril durch mehrstündiges Erhitzen von Trichloracetoneitril, Jodkalium und Methylalkohol gewinnen wollte, erhielt ich ein jodfreies, chlorhaltiges Produkt, das ich in gleicher Weise durch Erhitzen von Trichloracetoneitril und Methylalkohol ohne Jodkalium bekommen konnte, und das seiner Analyse und seinen Eigenschaften nach Trichloracetimido-methyläther $\text{CCl}_3 \cdot \text{C}(\text{NH}) \cdot \text{OCH}_3$ war. Es liegt also hier der bisher noch nicht beobachtete Fall der Bildung eines freien Imidoäthers aus Nitril und Alkohol ohne Chlorwasserstoff vor, wohl infolge der Häufung der negativen Chloratome. Der Chlorwasserstoff kann sich auch nicht durch eine Nebenreaktion gebildet haben, da sonst das salzsaure Salz des Äthers hätte entstehen müssen und da, wie unten angegeben, der Äther durch

¹⁾ Pinner, Die Imidoäther. Berlin 1892.