

**563. Wilhelm Steinkopf und H. Grünupp:
Über bromierte Amidoxime.**

(III. Mitteilung über negativ substituierte Amidoxime)¹⁾

[Aus dem Chemischen Institut der Technischen Hochschule Karlsruhe.]

(Eingegangen am 12. Oktober 1908.)

Nachdem chlor-, jod-, nitro- und phenylsubstituierte Amidoxime auf ihre leichte Entstehung und ihre Beständigkeit untersucht waren, war es für uns von Interesse, auch α -bromsubstituierte Amidoxime kennen zu lernen. Wir haben zu diesem Zwecke Mono-, Di- und Tribrom-äthenylamidoxim hergestellt. Hinsichtlich ihrer leichten Bildungsweise schließen sie sich den früher besprochenen halogenierten Amidoximen an, indem sie in methylalkoholischer Lösung fast momentan selbst bei starker Kühlung entstehen. Mono- und Dibromäthenylamidoxim zeigen auch eine relativ große Beständigkeit gegen Wasser, während Tribromäthenylamidoxim dagegen unbeständig ist. Mono- und Tribromäthenylamidoxim ließen sich nur schwierig reinigen, da sie nicht zur Krystallisation gebracht werden konnten, das letztere auch insbesondere deshalb, weil neben ihm stets, auch bei sehr tiefen Temperaturen, ein äußerst hygroskopischer Körper entstand (vielleicht Bromoximidoäthenylamidoxim), der sich nur sehr schwer abtrennen ließ. Eine Trennung gelang nur durch Ausfällen der Verunreinigung mit Äther aus der konzentrierten alkoholischen Lösung, dabei fiel aber ein größerer Teil der gewünschten Substanz mit aus und ging so verloren. Das Dibromäthenylamidoxim hingegen ließ sich in wohl ausgebildeten Krystallen erhalten. Mit Eisenchlorid geben auch die bromierten Amidoxime charakteristische Färbungen; mit Chlorwasserstoff bilden sie salzsaure Salze.

Experimenteller Teil.

Monobrom-äthenylamidoxim, $\text{CH}_2\text{Br} \cdot \text{C} \begin{matrix} \text{NH}_2 \\ \text{N} \cdot \text{OH} \end{matrix}$.

1 Mol.-Gew. Hydroxylaminchlorhydrat und 1 Atomgew. Natrium werden, in möglichst wenig absolutem Methylalkohol gelöst, zusammengegeben; vom ausgeschiedenen Kochsalz wird abfiltriert und zur methylalkoholischen Lösung des freien Hydroxylamins 1 Mol.-Gew. Bromacetonitril²⁾ langsam bei 0° bis -8° zugefügt. Die Lösung wird im Schwimm-Exsiccator³⁾ nicht ganz bis zur Trockne eingedunstet und der

¹⁾ Vergl. Steinkopf und Benedek, voranstehende Abhandlung.

²⁾ Steinkopf, diese Berichte 38, 2694 [1905].

³⁾ Diese Berichte 41, 1048, Fußnote [1908].

Rückstand auf Ton gepreßt. Es hinterbleiben weißlich-gelbe Krystalle, die zur weiteren Reinigung nochmals in wenig absolutem Methylalkohol gelöst werden. Dabei bleibt eine kleine Menge anorganischer Verunreinigung ungelöst zurück; das Filtrat davon wird im Schwimm-Exsiccator wiederum, aber nicht bis zur Trockne, da sonst Schmierien entstehen, eingedunstet. Die so gebildeten gelblich-weißen Blättchen zeigen nach dem Trocknen den Schmp. 95—96°. Sie sind löslich in Wasser und Methylalkohol, schwer in Äthylalkohol, in den übrigen gebräuchlichen Solvenzien sind sie unlöslich.

Die Lösung des Körpers gibt mit Eisenchlorid eine braunrote Färbung; mit alkalischer Kupfersulfatlösung gibt sie einen schmutzigrünen, flockigen Niederschlag. Nach einigem Kochen mit Wasser reduziert alkalisches Quecksilberchlorid den Körper nicht, wohl aber beim Kochen mit demselben.

0.0966 g Sbst.: 15.6 ccm N (20°, 754.5 mm). — 0.0776 g Sbst.: 0.0952 g AgBr.

$C_2H_5ON_2Br$. Ber. C 18.30, Br 52.29.

Gef. » 18.34, » 52.19.

Dibrom-äthenylamidoxim, $CHBr_2.C(:N.OH).NH_2$.

Eine Lösung von 1 Mol.-Gew. freiem Hydroxylamin in absolutem Methylalkohol, hergestellt wie beim Monobromäthenylamidoxim, wird tropfenweise zu einer methylalkoholischen Lösung von 1 Mol.-Gew. Dibromacetonitril¹⁾ bei nicht über 0° gegeben. Nach dem Verdunsten des Alkohols im Schwimm-Exsiccator wird der gelblich-weiße Rückstand auf Ton gepreßt und aus heißem Toluol umkrystallisiert. Es resultieren weiße Nadelchen vom Schmp. 120°.

Der Körper ist löslich in Äther, Methyl- und Äthylalkohol, Essigester, Aceton und Tetrachlorkohlenstoff, schwer löslich in kaltem Wasser, Benzol und Toluol und unlöslich in Ligroin.

Die wäßrige Lösung des Körpers gibt mit Eisenchlorid eine braunrote Färbung, mit alkalischer Kupfersulfatlösung einen schmutzigrünen, flockigen Niederschlag. Sie wird durch alkalisches Quecksilberchlorid in der Kälte nicht reduziert, wohl aber nach einigem Kochen der wäßrigen Lösung.

0.0992 g Sbst.: 0.0378 g CO_2 , 0.0152 g H_2O . — 0.2452 g Sbst.: 27.0 ccm N (26°, 756 mm). — 0.0716 g Sbst.: 0.1158 g AgBr.

$C_2H_4ON_2Br_2$. Ber. C 10.35, H 1.72, N 12.07, Br 68.96.

Gef. » 10.40, » 1.70, » 12.15, » 68.82.

Das Chlorhydrat entsteht beim Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff in die absolut-ätherische Lösung des Amidoxims als weißes, bei 163—165°

¹⁾ Steinkopf, diese Berichte **38**, 2695 [1905].

unter Zersetzung schmelzendes Pulver, das in Äther, Benzol und Toluol unlöslich ist.

Tribrom-äthenylamidoxim, $\text{CBr}_3 \cdot \text{C}(\text{N} \cdot \text{OH}) \cdot \text{NH}_2$.

Zu 1 Mol.-Gew. einer absolut-methylalkoholischen Lösung von Tribromacetonitril wird eine methylalkoholische Lösung von 1 Mol.-Gew. freiem Hydroxylamin sehr langsam unter starker Eiskochsalz-Kältemischung-Kühlung hinzugegeben. Es tritt sofort Reaktion ein, die bei schlechter Kühlung leicht so heftig werden kann, daß die Ausbeute am gewünschten Produkt infolge von Nebenreaktionen ganz in Frage gestellt wird. Nach völligem Eintragen des Hydroxylamins läßt man einige Stunden bei guter Kühlung stehen und dunstet dann den Methylalkohol im Schwimm-Exsiccator ab. Die zurückbleibende, schmierige Substanz wird auf Ton gepreßt und so in ein weißes Pulver verwandelt. Dies Pulver durch Krystallisieren von anhaftender, hygroskopischer Verunreinigung zu befreien, gelang nicht. Zur Trennung wurde es in möglichst wenig absolutem Äthylalkohol gelöst, vom Ungelösten wurde filtriert und das Filtrat mit der gleichen Menge absolutem Äther versetzt. Mit einem Teil des Körpers fielen die Verunreinigungen aus, die durch Filtrieren entfernt wurden. Durch Eindunsten des Filtrates im Vakuum erhielt man reines Tribrom-äthenylamidoxim vom Schmp. 126° .

Der Körper zersetzt sich nach wenigen Tagen. Seine wäßrige Lösung gibt mit Eisenchlorid eine braunrote Färbung. Er ist in Wasser, Methyl- und Äthylalkohol leicht löslich, in den übrigen organischen Solvenzien kaum oder nicht löslich.

0.1028 g Sbst.: 8.6 ccm N (27° , 759 mm). — 0.1058 g Sbst.: 0.1914 g AgBr.

$\text{C}_2\text{H}_3\text{ON}_2\text{Br}_3$. Ber. N 9.00, Br 77.16.
Gef. » 9.22, » 76.95.

564. Wilhelm Steinkopf: Über die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf halogenierte Säureamide.

[Aus dem Chemischen Institut der Technischen Hochschule Karlsruhe.]

(Eingegangen am 12. Oktober 1908.)

Daß negative Atome oder Atomgruppen auf die Reaktionen und die Beständigkeit einer Verbindung einen wesentlichen, bestimmenden Einfluß auszuüben vermögen, ist schon lange Zeit an einer ganzen Reihe von Beispielen bekannt. Meist pflegt die Wirkung der negativen Atome oder Gruppen eine stabilisierende zu sein, zuweilen aber,