

Wenn es sich bei den Bestimmungen um halogenhaltige Körper handelt, wird in gleicher Weise vorgegangen unter Zugabe von Bleichromat.

Nach der neuen Methode habe ich eine Anzahl von Versuchsanalysen ausgeführt, von denen einige hier angeführt werden sollen.

Als Substanz diente Benzophenon-quecksilberchlorid und Acetophenon-quecksilberchlorid, welche ich durch 4—5-maliges Umkrystallisieren gereinigt und durch ihren Schmelzpunkt zuerst identifiziert hatte.

Benzophenon-quecksilberchlorid,  $C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot HgCl$ .

0.3126 g Sbst.: 0.4261 g  $CO_2$ , 0.0623 g  $H_2O$ , 0.1494 g Hg. — 0.3098 g Sbst.: 0.4200 g  $CO_2$ , 0.0668 g  $H_2O$ , 0.1483 g Hg.

$C_{13}H_9OClHg$ . Ber. C 37.42, H 2.15, Hg 48.08.

Gef. » 37.18, 36.98, » 2.23, 2.39, » 47.79, 47.87.

Acetophenon-quecksilberchlorid,  $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_3 \cdot HgCl$ .

0.3892 g Sbst.: 0.3837 g  $CO_2$ , 0.0768 g  $H_2O$ , 0.2184 g Hg.

$C_8H_7OClHg$ . Ber. C 27.08, H 1.97, Hg 56.41.

Gef. » 26.89, » 2.21, » 56.11.

Es soll versucht werden, diesen Apparat auch für andre Bestimmungen zu benutzen.

Nancy, Chem. Institut der Universität, 29. Juli 1914.

#### 418. H. Ley und M. Ulrich: Über Salzbildung bei Oxy-amidoximen. (Über innere Komplexsalze. XI.)<sup>1)</sup>

[Aus den Chemischen Instituten der Universitäten Leipzig und Münster.]  
(Eingegangen am 14. Oktober 1914.)

Früher<sup>2)</sup> wurde darauf hingewiesen, daß Acyl-hydroxylamine mit der Atomgruppierung I befähigt sind, Metallverbindungen zu



liefern, die nach ihrem ganzen Verhalten innere Komplexsalze sind, und denen die Konstitution II zukommt<sup>3)</sup>.

<sup>1)</sup> 10. Mitteilung s. B. 46, 4040 [1913].

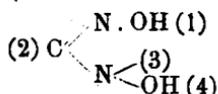
<sup>2)</sup> B. 40, 697 [1907].

<sup>3)</sup> Vor einiger Zeit haben P. A. Kober und K. Sugiura, Am. 48, 404 [1912], für diese Verbindungen andre Konstitutionsbilder vorgeschlagen. Auf Grund der Farbverhältnisse bei Cuprisalzen gewisser Peptide nehmen sie an, daß bei den innerkomplexen Salzen der Oxy-amidine das Metall sowohl mit Haupt- als auch mit Nebenvalenzen an Stickstoff gebunden ist. Wenn ich

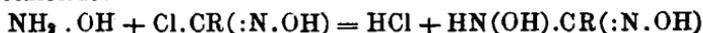
In die Reihe dieser Acyl-hydroxylamine gehören u. a. folgende Repräsentanten:

1. Azohydroxyamide:  $R_1.N:N.N(OH).R.$
2. Oxy-amidine:  $R.C(:NR_1).N(OH).R_2.$
3. Oxy-amidoxime:  $R.C(:N.OH).N(OH).R_3.$
4. Oxy-guanidine:  $R_2N.C(:N.R_1).N(OH).R_3.$

Die vorliegende Untersuchung vermittelt eine genauere Kenntnis der Salzbildung bei den Oxy-amidoximen und substituierten Verbindungen, die nach dieser Richtung verhältnismäßig wenig untersucht sind. Zur Bezeichnung der verschiedenen substituierten Oxy-amidoxime schlagen wir ein ähnliches Orientierungsschema vor, wie es früher für die Oxy-amidine in Vorschlag gebracht wurde und das aus folgender Formel direkt verständlich wird:

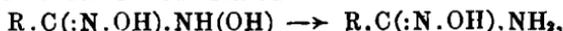


Die Konstitution dieser Verbindungen ist schon aus der Darstellungsmethode, durch Einwirkung von Hydroxylamin auf Hydroximsäurechloride:

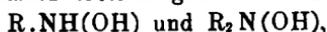


mit einem großen Grade von Wahrscheinlichkeit im Sinne der Formel des obigen Schemas bestimmt, ferner durch die von Wieland<sup>1)</sup> ausgeführten Synthesen der Nitrosolsäuren.

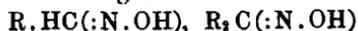
Eine weitere Stütze der Formel konnte noch dadurch erbracht werden, daß es gelang, die Oxy-amidoxime mit Hilfe von schwefliger Säure zu den Amidoximen zu reduzieren:



eine Reaktion, die über die Sulfaminsäuren führt. Aus Benz-oxy-amidoxim entsteht so Benz-amidoxim, aus *m*-Nitrobenz-oxyamidoxim wurde *m*-Nitrobenz-amidoxim erhalten. Da nun lediglich primäre und sekundäre Hydroxylaminverbindungen mit den Atomgruppierungen:



nicht aber Oximinoverbindungen:



durch schweflige Säure bei gewöhnlicher Temperatur leicht zu Aminoverbindungen reduziert werden, so ist durch obige Reduktion sowohl

die Formeln von Kober und Sugiura richtig verstanden habe, so wird die Annahme gemacht, daß Wasserstoffatome eines 5-wertigen Stickstoffs durch Kupfer ersetzt worden sind, was ohne jede Analogie dastehen würde; übrigens ist die Formel für die Oxy-amidine auch unrichtig wiedergegeben (L).

<sup>1)</sup> B. 42, 4175 [1909].

das Vorhandensein einer Oximino- als auch primären Hydroxylamin-  
gruppe im Molekül der Oxy-amidoxime bewiesen.

Von den Schwermetallsalzen sind die durch rotbraune bis  
dunkelbraune Farbe ausgezeichneten Cuprisalze am meisten charak-  
teristisch; da auch die Oxy-amidine ganz analoge Cuprisalze bilden,  
ist es sehr wahrscheinlich, daß das Metall in die primäre Hydroxyl-  
amingruppe eingetreten und das Metallatom mit der Isonitrosogruppe  
durch Nebenvalenzen verbunden ist.

Die bisher untersuchten abnorm farbigen Cuprisalze leiten sich  
von aromatischen Oxy-amidoximen ab, es wäre deshalb denkbar, daß  
bei einem gewissen auxochromen Charakter der Phenylgruppen diese  
zur Hervorbringung der abnormen Farbe notwendig wären. Durch  
die Untersuchung des Acet-oxy-amidoxims, das ebenfalls ein braunes  
Kupfersalz liefert, wurde aber die Irrigkeit obiger Annahme bewiesen;  
die abnorme Farbe wird lediglich durch die Wirkung der Neben-  
valenzen bedingt.

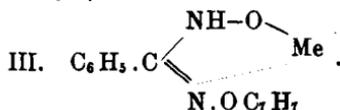
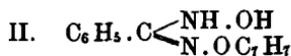
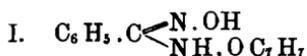
Das Cuprisalz dieses aliphatischen Oxy-amidoxims wurde schon  
von Wieland dargestellt<sup>1)</sup>, der der Verbindung folgende Formel:  
 $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{:NO}) \cdot \text{NH} \cdot \text{O} \text{Cu}, 2 \text{H}_2\text{O}$  beilegt; wie wir fanden, ist aber die  
von ihm mitgeteilte Analyse unrichtig, das Salz besitzt die normale  
Zusammensetzung  $(\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{:N} \cdot \text{OH}) \cdot \text{NH} \cdot \text{O})_2 \text{Cu}$  und damit die gleiche  
Formel wie die übrigen Acyl-hydroxylamin-Salze. Infolge des stark  
gesättigten Charakters dieser Salze ist anscheinend auch die Tendenz  
zur Bildung von Hydraten äußerst gering. Bei dieser Gelegenheit  
haben wir die Zusammensetzung des früher dargestellten ziemlich  
zersetzlichen Benzoxo-amidoxim-kupfers nochmals kontrolliert und die  
normale Zusammensetzung bestätigt gefunden.

Wie vorauszusehen war, bilden auch die in der 3-Stellung sub-  
stituierten Oxy-amidoxime abnorm farbige innere Komplexsalze; es  
wurde das 2-Phenyl-3-benzyl-oxy-amidoxim nach dieser  
Richtung untersucht, das ein Kupfersalz in Gestalt prächtiger rotbrauner  
Nadeln bildet; auch in indifferenten Medien löst sich dieses Komplexsalz  
mit gleicher Farbe auf.

Auch das in der 4-Stellung am Sauerstoff substituierte Oxy-  
amidoxim, das 2-Phenyl-4-benzyl-oxy-amidoxim, liefert ein  
abnorm farbiges Cuprisalz, dem jedoch eine geringere Beständigkeit  
zukommt als dem eben besprochenen Isomeren. Wahrscheinlich ist  
das Metall nicht in die Oximidogruppe eingetreten, sondern bei der  
Salzbildung dürfte das Oxy-amidoxim I im Sinne der tautomeren

<sup>1)</sup> A. 353, 86 [1907].

Nebenform II reagiert haben, so daß dem inneren Komplexsalz dann die Konstitution III zukäme.



In der vorliegenden Mitteilung sollte in erster Linie die Salz-  
bildung der Oxy-amidoxime berücksichtigt werden, über weitere  
Beobachtungen (Farbreaktionen usw.) wird bei anderer Gelegenheit  
berichtet. Eine Untersuchung der Spektren der eigenartigen Salze  
ist in Angriff genommen.

### Experimentelles.

Cuprisalz des Acet-oxy-amidoxims. Die Wasserstoffverbin-  
dung wurde nicht isoliert, sondern das Einwirkungsprodukt von  
Acet-hydroximsäurechlorid und Hydroxylamin unter ver-  
schiedenen Bedingungen direkt mit Kupferacetat behandelt; es wurde  
nur das normal zusammengesetzte Salz erhalten:

0.1026 g Sbst.: 21.1 ccm N (19°, 754 mm). — 0.4936 g Sbst.: 0.1608 g  
Cu<sub>2</sub>S. — 0.5016 g Sbst.: 0.1630 g Cu<sub>2</sub>S.

C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub>Cu. Ber. N 23.20, Cu 26.31.

Gef. • 23.85, • 26.02, 25.96.

Cuprisalz des Benz-oxy-amidoxims. Die Darstellung des  
Oxy-amidoxims geschah nach den Angaben von Ley<sup>1)</sup> bezw. von  
Wieland<sup>2)</sup>. Um ein reines, krystallisierendes Benz-hydroximsäure-  
chlorid zu erhalten, ist es nötig, von möglichst reinem Benzaldoxim  
auszugehen. Die Chlorierung kann statt in chloroformischer auch in  
ätherischer Lösung erfolgen. Für das rotbraune Kupfersalz wurde die  
früher angegebene Zusammensetzung bestätigt:

0.1151 g Sbst.: 15.9 ccm N (20°, 732 mm). — 0.5155 g Sbst.: 0.1101 g  
Cu<sub>2</sub>S.

C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub>Cu. Ber. N 15.35, Cu 17.39.

Gef. » 15.50, • 17.06.

### Reduktion des Benz-oxy-amidoxims.

Je 1 g des Oxims wird in ca. 10 ccm absoluten Alkohols gelöst  
und unter Eiskühlung bis zur Sättigung schweflige Säure eingeleitet.

<sup>1)</sup> B. 31, 2127 [1898].      <sup>2)</sup> l. c.

Das Lösungsmittel wird dann bis auf einen kleinen Rest im Vakuum bei ca. 40—45° abdestilliert, der Rückstand im Scheidetrichter mit verdünnter Sodalösung geschüttelt und wiederholt ausgeäthert; der Äther hinterläßt in guter Ausbeute das Benz-amidoxim.

*m*-Nitro-benz-oxy-amidoxim

wurde wie die nicht substituierte Verbindung aus *m*-Nitro-benz-hydroximsäurechlorid<sup>1)</sup> und Hydroxylamin dargestellt. Nach 12 stündigem Stehen des Reaktionsgemisches wurde das Lösungsmittel (Alkohol und Äther) bei niederer Temperatur im Vakuum abdestilliert, der mit Wasser aufgenommene Rückstand wiederholt mit Äther extrahiert und die Verbindung nach fast vollständigem Abdunsten des Äthers unter Zusatz von leicht siedendem Ligroin ausgefällt. Nach dem Umkrystallisieren aus Essigester und Ligroin erhält man das Oxim in Gestalt schwach gelblicher Krystalle vom Schmp. 118—119°, die sich in Äther, Eisessig, Alkohol und Essigester lösen, unlöslich in Ligroin, Chloroform und Wasser sind.

0.1720 g Sbst.: 0.2688 g CO<sub>2</sub>, 0.0560 g H<sub>2</sub>O. — 0.1690 g Sbst.: 0.0550 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>N<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 42.63, H 3.55.  
Gef. » — , 42.62, » 3.68, 3.64.

Chlorhydrat. Weißer Niederschlag, der sich beim Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff in die Lösung des Oxims in Essigester bildet; Schmp. 158° unter starker Gasentwicklung. Durch Behandeln des Salzes mit der berechneten Menge Natriumcarbonat wird das ursprüngliche Oxy-amidoxim vom Schmp. 118° zurückerhalten.

Metallsalze. Das Kupfersalz des *m*-Nitro-benz-oxy-amidoxims bildet eine sepiabraune, krystallinische Masse. Das Nickelsalz scheidet sich anfänglich in grünen Krystallen ab, wird aber nach kurzer Zeit in eine tiefblaue Gallerte umgewandelt.

Reduktion. Die in analoger Weise wie bei Benzenyl-amidoxim durchgeführte Reduktion mit schwefliger Säure führte zu einer intensiv gelben Verbindung vom Schmp. 172°, deren Eigenschaften mit denen des von Schöpff<sup>2)</sup> dargestellten *m*-Nitrobenzenyl-amidoxims übereinstimmten.

0.1075 g Sbst.: 21.7 ccm N (15°, 744 mm).

C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub>. Ber. N 28.20. Gef. N 23.42.

Die Beobachtung, daß das Aminoderivat, R.C(NH<sub>2</sub>):NOH, farbig, das Hydroxylaminderivat, R.C(NH.OH):NOH, farblos ist, hat mit Rücksicht auf die Beziehungen zwischen Farbe

<sup>1)</sup> Werner, B. 27, 2846 [1894].

<sup>2)</sup> B. 18, 1064 [1885].

und Konstitution ein gewisses Interesse und beweist, daß die an Stickstoff gebundene Hydroxylgruppe in ähnlicher Weise hypsochrome Eigenschaften entwickelt wie andre negativen Gruppen, z. B. Acetyl, Benzoyl usw.<sup>1)</sup>.

### 2-Phenyl-3-benzyl-oxy-amidoxim.

Die Darstellung dieser Verbindung erfolgte über das äußerst charakteristische und schön krystallisierte Kupfersalz.

2 Mol.-Gew. salzsaures  $\beta$ -Benzyl-hydroxylamin wurden in möglichst wenig absolutem Alkohol gelöst, die äquivalente Menge Natriumäthylat-Lösung hinzugegeben und ohne Rücksicht auf das ausfallende Kochsalz mit der absolut-ätherischen Lösung von 1 Mol.-Gew. Benz-hydroximsäurechlorid versetzt. Das Ganze wurde ca.  $\frac{1}{2}$  Stunde am Rückflußkühler bei 30–40° erwärmt; nach 12-stündigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur wurde filtriert und das Filtrat im Vakuum bei 35° zur Trockne verdampft. Der Rückstand wurde mit Wasser aufgenommen, mit Äther ausgeschüttelt und die ätherische Lösung getrocknet. Hierzu wurde in kleinen Anteilen eine Lösung von ca. 2.5 g Kupferacetat in absolutem Alkohol gesetzt. Das ausgeschiedene Kupfersalz wird in fein gepulvertem Zustande in Wasser suspendiert, mit Äther überschichtet und mit Schwefelwasserstoff behandelt. Nach dem Trocknen der ätherischen Lösung und dem Eindunsten hinterbleibt ein zäher Sirup, der allmählich, besonders beim Reiben mit dem Glasstabe, krystallinisch erstarrt. Zur Reinigung wird die Substanz in wenig Alkohol gelöst und tropfenweise mit Wasser ausgefällt.

Das Oxim bildet weiße, schön silberglänzende Nadeln vom Schmp. 112–113°; es ist leicht löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser und gibt tiefblaue Eisenchloridreaktion.

0.1435 g Sbst.: 0.3614 g CO<sub>2</sub>, 0.0749 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 69.42, H 5.79.

Gef. > 69.69, > 5.84.

Das Cuprisalz bildet prächtige, rotbraune Krystalle, die sich leicht in Chloroform, Benzol, Eisessig und Pyridin lösen und bei 133–135° im Schmelzpunktsröhrchen verpuffen.

0.1025 g Sbst.: 8.95 ccm N (22°, 756 mm). — 0.1007 g Sbst.: 8.85 ccm N (23°, 752 mm). — 0.1015 g Sbst.: 8.85 ccm N (23°, 756 mm). — 0.5064 g Sbst.: 0.0785 g Cu<sub>2</sub>S. — 0.5008 g Sbst.: 0.0718 g Cu<sub>2</sub>S.

C<sub>28</sub>H<sub>26</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub>Cu. Ber. Cu 11.66, N 10.26.

Gef. > 12.38, 11.46, > 10.05, 10.03, 10.00.

Mit Nickelacetat in alkoholischer Lösung gibt das Oxim eine gelatinöse, hell braungrüne Abscheidung; ähnlich verhält sich Kobaltacetat.

<sup>1)</sup> s. z. B. Ley, Beziehungen zwischen Konstitution und Farbe, S. 45.

Das Chlorhydrat des 2-Phenyl-3-benzyl-oxy-amidoxims entsteht beim Einleiten von gasförmiger Salzsäure in die alkoholische Lösung des Oxims; weiße Krystalle, Schmp. 170° unter Gasentwicklung.

0.2000 g Sbst.: 7.20 ccm 0.1-n.  $\text{AgNO}_3$ .

$\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{N}_2\text{O}_2\text{Cl}$ . Ber. Cl 12.73. Gef. Cl 12.76.

Durch Behandeln des Chlorhydrats mit der berechneten Menge Natriumcarbonat wird das ursprüngliche Oxy-amidoxim zurückgebildet.

#### 2-Phenyl-4-benzyl-oxy-amidoxim.

Das zu den Versuchen notwendige  $\alpha$ -Benzylhydroxylamin wurde nach der Vorschrift von Behrend und Leuchs<sup>1)</sup> gewonnen und die Umsetzung mit dem Chlorid anfänglich in derselben Weise durchgeführt wie bei der isomeren Verbindung. Nach Beendigung der Reaktion wurde die ätherische Lösung zur Trockne verdampft und die verbleibende krystallinische Masse wiederholt aus Essigester und Ligroin umkrystallisiert.

0.1230 g Sbst.: 0.3121 g  $\text{CO}_2$ , 0.0646 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2$ . Ber. C 69.42, H 5.78.

Gef. » 69.20, » 5.87.

Weißer Nadeln vom Schmp. 109–110°, löslich in Alkohol, Äther, Essigester und Benzol, schwer löslich in Ligroin; Eisenchlorid-Reaktion (in Alkohol): tiefblau.

Cuprisalz. Beim Zusatz von alkoholischer Kupferacetat-Lösung zur ätherischen Lösung des Oxims fällt ein dunkelbraunes, amorphes Salz aus, das bald mißfarbig wird, anscheinend einer Zersetzung anheimfällt; das Salz löst sich wenig in organischen Medien; die Analyse ergab annähernd den richtigen Kupfergehalt.

0.2490 g Sbst.: 0.0350 g  $\text{Cu}_2\text{S}$ .

$\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{N}_4\text{O}_4\text{Cu}$ . Ber. Cu 11.66. Gef. Cu 11.23.

Mit Nickelacetat gibt das Oxy-amidoxim eine grasgrüne, mit Kobaltacetat eine braune Lösung; die Isolierung der Salze gelang nicht.

<sup>1)</sup> A. 257, 205 [1890].