

Das reine Product hat folgende Eigenschaften:

1. Es krystallisiert in mikroskopischen, dünnen, rhombischen Plättchen, die theilweise zu Rosetten gruppirt sind.

2. Es giebt mit Salpetersäure verdampft einen zwiebelrothen Fleck (Murexidreaction), der sich mit Ammoniak purpurroth mit Kalilauge violett färbt.

3. Es reducirt die Fehling'sche und ammoniakalische Silberlösung.

4. Die Elementaranalyse der bei 110° C. zum constanten Gewichte getrockneten Substanz ergab folgende Werthe:

a) 0.0943 g Substanz gaben 27.3 ccm Stickstoff, gemessen bei 15.7° C. und 746 mm Barometerstand, entsprechend 33.17 pCt. Stickstoff.

b) 0.1304 g Substanz gaben 0.0324 g Wasser entsprechend 2.91 pCt. Wasserstoff und 0.1701 g Kohlensäure entsprechend 35.58 pCt. Kohlenstoff.

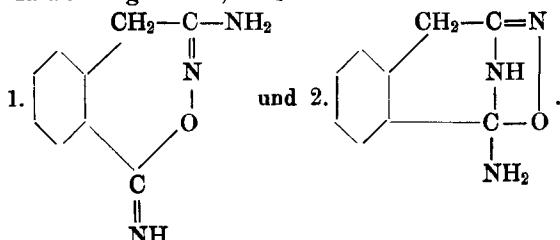
	Berechnet	Gefunden
C	35.71	35.58 pCt.
H	2.39	2.91 »
N	33.33	33.17 »

550. Ferd. Tiemann: Zur Kenntniss der Amidoxime und Azoxime.

(VII. Mittheilung.)

[Aus dem Berl.-Univ.-Labor. No. DCCCLIV, vorgetr. in der Sitzung vom Verfasser.]

Vor einiger Zeit habe ich¹⁾ darauf aufmerksam gemacht, dass das *o*-Cyanbenzylcyanid gegen Hydroxylamin ein sehr eigenartiges Verhalten zeigt. Wie man auch die Bedingungen der Einwirkung gestalten mag, immer reagirt nur 1 Molekül Hydroxylamin mit 1 Molekül *o*-Cyanbenzylcyanid, und die dabei gebildete Verbindung zeigt keineswegs das Verhalten eines Amidoxims, welches eine intakte Cyangruppe enthält, sondern Eigenschaften, welche deutlich anzeigen, dass die Cyan- und Amidoximgruppe mit einander in Wechselwirkung getreten sind. Ich habe darauf hingewiesen, dass die beiden Formeln

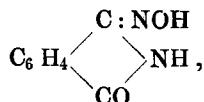


diesem Umstände Rechnung tragen.

¹⁾ Diese Berichte XXII, 2945 und 3124. Siehe auch G. Eichelbaum. Diese Berichte XXII, 2973.

Vor Auffindung dieser Verbindung hatte die Untersuchung der Amidoxime nur ein einziges Amidoxim kennen gelehrt, welches, aus dem entsprechenden Nitril hergestellt, sich als solches nicht isoliren lässt, weil die Amidoximgruppe alsbald auf eine andere im Molekül der betreffenden Verbindung vorhandene Atomgruppe reagirt.

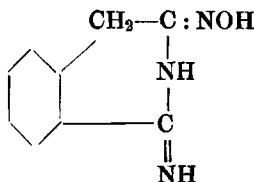
Wenn man nämlich Hydroxylamin auf *o*-Cyanbenzoësäureäthylester $\text{NC} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \overset{1}{\text{CO}_2} \text{C}_2\text{H}_5$ einwirken lässt, so erhält man nicht Benzylamidoxim-*o*-carbonsäureäthylester $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2 \overset{1}{\text{C}} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \overset{2}{\text{C}} : \text{NOH} \cdot \text{NH}_2$ sondern, indem dieser sofort Alkohol abspaltet, Phtalimodoxim¹⁾



welches glatt in Phtalimid übergeht, wenn man daraus die Oximidgruppe durch Erwärmen mit Eisenchlorid und Salzsäure oder durch Einwirkung von salpetriger Säure eliminiert.

Wie man sieht, hat in diesem Falle der Ammoniakrest NH_2 der Amidoximgruppe auf die benachbarte Carboxäthylgruppe eingewirkt.

Nach Versuchen, welche E. Rosenthal²⁾ im hiesigen Institute ausgeführt hat, tritt das Hydroxylamin leichter mit einer in der Kohlenstoffseitenkette vorhandenen als mit einer am Benzolkern haftenden Cyangruppe in Wechselwirkung. Aus dem *o*-Cyanbenzylcyanid sollte demnach zunächst *o*-Cyanphenyläthenylamidoxim, $\text{NC} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C} : \text{NOH} \cdot \text{NH}_2$ entstehen. Wenn der Ammoniakrest dieser Verbindung auf die Cyangruppe derselben reagirt, so wird ein Körper von der Formel:



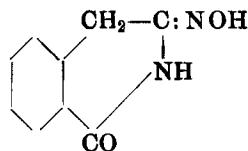
entstehen.

Derselbe enthält eine Imidgruppe, welche, in dieser Weise gebunden, wie die Erfahrung lehrt, nur lose haftet und bei der Einwirkung wasserhaltiger chemischer Agentien unter Freiwerden von

¹⁾ F. Tiemann, diese Berichte XIX, 1478 und G. Müller, diese Berichte XIX, 1498.

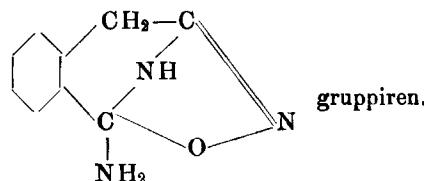
²⁾ Diese Berichte XXII, 2983.

Ammoniak unschwer durch Sauerstoff zu ersetzen ist. Dabei würde die obige Substanz in die Verbindung



übergeführt werden.

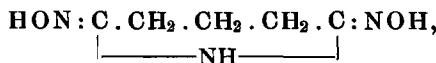
Wird dagegen der Körper nicht in dieser Weise zersetzt, sondern direct in ein stabiles Isomeres umgewandelt, welches keine freie Oximidgruppe enthält, unter der Einwirkung von Säuren und Basen Ammoniak nicht mehr leicht abspaltet und nur basische Eigenschaften zeigt, so werden sich die Atome voraussichtlich im Sinne der Formel:



Diese Vorgänge scheinen sich in der That bei der Einwirkung von Hydroxylamin auf *o*-Cyanbenzylcyanid abzuspielen, und von den beiden oben für das Product dieser Reaction aufgestellten Formeln kann schon heute die zweite als die entschieden wahrscheinlichere angesprochen werden.

Ich beabsichtige, in einer späteren Veröffentlichung auf die erwähnte Verbindung zurückzukommen, und erörtere heute zunächst einige Versuche, welche ebenfalls für die Richtigkeit der soeben erläuterten Auffassung sprechen¹⁾ und deren Einzelergebnisse Hr. Fritz Garry in der folgenden Mittheilung dargelegt hat.

Das Trimethylendicyanid²⁾ wird durch Hydroxylamin bei 60—70° in normaler Weise in Glutarendiamidoxim, $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{HON:C.CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C:NH}_2$, und Glutarenimidodioxim,



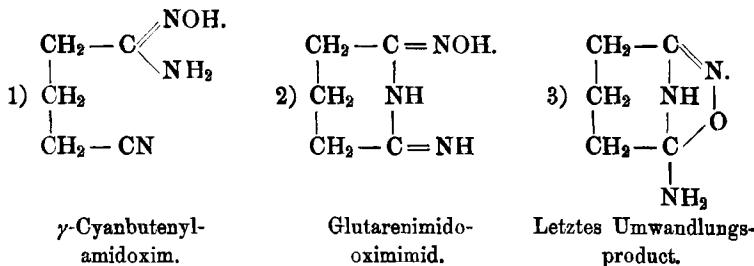
umgewandelt. Lässt man aber auf Trimethylendicyanid (1 Mol.) bei gewöhnlicher Temperatur nur 1 Mol. Hydroxylamin einwirken, so wird nicht, wie zu erwarten, γ -Cyanbutenylamidoxim, sondern eine Ver-

¹⁾ Siehe auch Tiemann, diese Berichte XXII, 3129.

²⁾ Tiemann, diese Berichte XXII, 2942, und J. Biedermann, ibid. XXII, 2967.

bindung gewonnen, welche in Zusammensetzung und Eigenschaften der aus *o*-Cyanbenzylcyanid erhaltenen genau entspricht.

Die folgenden Formeln veranschaulichen die in diesem Falle vor-aussichtlich eintretenden Umlagerungen:

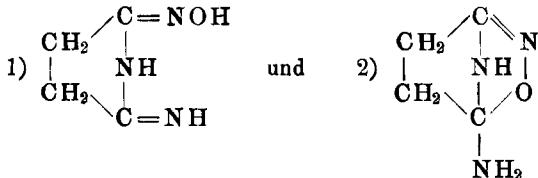


Die durch die dritte Formel gekennzeichnete Verbindung entsteht dagegen nicht, wenn man die Reaction bei etwas höherer Temperatur vor sich gehen lässt; an ihrer Stelle tritt unter gleichzeitiger Ent-

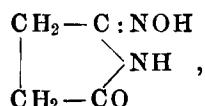


welches sich bilden muss, wenn der nach der zweiten Formel constituirte Körper sich nicht in ein stabiles Isomeres umlagert, sondern sich in der oben vorgesehenen Weise zersetzt.

Wenn mit Aethylendicyanid nur 1 Mol. Hydroxylamin in Reaction tritt, so muss β -Cyanpropenylamidoxim, $\text{NC} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C} : \text{NOH} \cdot \text{NH}_2$, entstehen, und dieses könnte sich im Sinne der Formeln

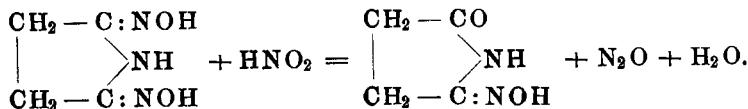


umlagern. Es ist bemerkenswerth, dass aus dem Aethylendicyanid bislang weder β -Cyanpropenylamidoxim noch ein stabiles Isomeres desselben erhalten werden können. An Stelle dieser Verbindungen tritt bei geeigneter Einwirkung von nur 1 Mol. Hydroxylamin auf 1 Mol. Aethylendicyanid Succinimidoxim:

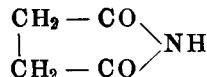


auf, welches in analoger Weise, wie das Glutarimidoxim aus dem hypothetischen Glutarenimidoximimid, aus dem hierüber durch die Formel I bezeichneten, voraussichtlichen Zwischenproduct unter Hinzutritt von Wasser und Abspaltung von Ammoniak entstanden sein dürfte.

Das Succinimidoxim kann leicht auch aus dem Succinenimidodioxim gewonnen werden, wenn man aus 1 Molekül des letzteren durch Zusatz von 1 Molekül Natriumnitrit, Ansäuern mit Salzsäure und gelindes Erwärmen nur eine Oximidgruppe entfernt. Die Zersetzung erfolgt nach der Gleichung:

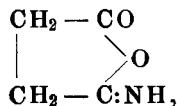


Unterwirft man das Succinimidoxim derselben Reaction oder wendet man von vornherein auf 1 Mol. Succinenimidodioxim 2 Mol. Natriumnitrit an, so wird ebenso glatt Succinimid

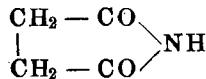


gebildet. Die salpetrige Säure lässt sich bei diesen Umwandlungen durch Eisenchlorid und Salzsäure ersetzen, indessen verläuft der Process in diesem Falle weniger glatt.

Die soeben erwähnten glatten Uebergänge des Succinenimidodioxims in Succinimidoxim und Succinimid sprechen deutlich dafür, dass dem Succinimid nicht die Formel:

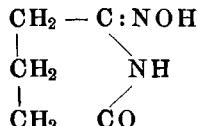


sondern die Formel:

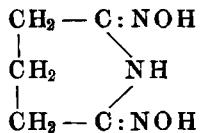


zukommt, worin Stickstoff als ein selbstständiges Glied des vorhandenen Atomringes fungirt.

Das Glutarimidoxim:



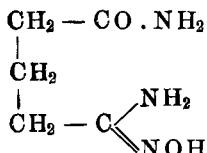
kann in analoger Weise aus Glutarenimidodioxim:



gewonnen werden. Ja die Neigung zur Ringbildung ist in der Glutarreihe so gross, dass Glutarimidoxim auch resultirt, wenn man in dem Glutarendiamidoxim



mit Hülfe von salpetriger Säure eine Oximidgruppe durch Sauerstoff ersetzt und die Lösung des dadurch gebildeten Butenylamidoximcarbonsäureamids



eindampft.

Das Succinimidoxim lässt sich dagegen nicht durch eine directe Substitution von Sauerstoff im Succinimid durch eine Oximidgruppe darstellen. Bei der Einwirkung von Hydroxylamin auf Succinimid entsteht vielmehr nach der Gleichung:



zunächst Succinaminhydroxamsäure, von welcher sich zwei Moleküle unter Ammoniakaustritt zu Disuccinimidodihydroxamsäure, $\text{HO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{OH}$, condensiren.

Die Reaction verläuft mithin im ähnlichen Sinne wie bei der von C. Hoffmann¹⁾ beobachteten Bildung von Acethydroxamsäure aus Hydroxylamin und Acetamid²⁾.

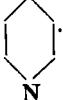
Hjalmar Modeen hat im hiesigen Laboratorium durch Einwirkung von Hydroxylamin auf Cyanessigsäureäthylester, $\text{NC} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2 \text{C}_2\text{H}_5$, Methenylamidoximacethydroxamsäure, $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{HON} : \text{C} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{OH}$, d. h. eine Verbindung dargestellt, welche zugleich Amidoxim und

¹⁾ Diese Berichte XXII, 2854.

²⁾ Ich werde in einer folgenden Mittheilung die Gründe erörtern, welche mich bestimmen, in den freien Hydroxamsäuren und deren daraus direct dargestellten primären Aethern und Estern nach wie vor das Vorhandensein einer Oxamidgruppe $\text{NH} \cdot \text{OH}$, bezw. einer Gruppe $\text{NH} \cdot \text{OR}$, anzunehmen. F. T.

Hydroxamsäure ist. Die Substitution des einwertigen Alkoholrestes in den Säureestern durch den einwertigen Hydroxylaminrest, $\text{NH} \cdot \text{OH}$, erfolgt im Allgemeinen nur schwierig¹⁾ und ist in glatter Weise bislang nur bei einer Anzahl aromatischer Säureester unter dem condensirenden Einflusse gleichzeitig anwesenden Natriumalkoholates bewirkt worden²⁾. Es ist daher besonders bemerkenswerth, dass bei der Einwirkung von Hydroxylamin auf Cyanessigsäureäthylester die Cyan- wie die Carboxäthylgruppe mit gleicher Leichtigkeit bei gewöhnlicher Temperatur und ohne Mitwirkung irgend eines Condensationsmittels angegriffen werden.

Bislang war kein Amidoxim bekannt, welches die Gruppe $\text{C} : \text{NOH} \cdot \text{NH}_2$ in direkter Verbindung mit dem Pyridinkern enthält. Um diese Lücke auszufüllen, bat L. Michaelis aus dem β -Cyan-

pyridin das Nicotenylamidoxim:  dargestellt und

sorgfältig untersucht. Das Nicotenylamidoxim hat sich dabei beständiger als die aliphatischen Amidoxime und ähnlich reaktionstüchtig wie das Benzenylamidoxim erwiesen.

Die HHrn. Hjalmar Modeen und L. Michaelis berichten ebenfalls in besonderen Mittheilungen eingehend über die von ihnen ausgeführten Versuche.

551. Fritz Garny: Ueber Hydroxylaminabkömmlinge der Bernsteinsäure und Glutarsäure.³⁾

[Aus dem Berliner Universitäts-Laboratorium DCCCCLV; vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Tiemann.]

Als Ausgangsmaterial für den ersten Theil der folgenden Arbeit diente das Aethylencyanid, das Nitril der Bernsteinsäure. Es wurde nach den Angaben von Pinner⁴⁾ dargestellt. Gleiche Gewichtstheile Aethylbromid und gepulverten 98 prozentigen Cyankaliums werden in alkoholischer Lösung zwei Stunden lang am Rückflusskühler auf dem Wasserbade erwärmt und das ausgeschiedene Brom-

¹⁾ Siehe Tiemann und Krüger, diese Berichte XVIII, 740.

²⁾ Siehe Jeanrenaud, diese Berichte XXII, 1270.

³⁾ Siehe auch F. Garny Inaugural-Dissertation, Berlin 1891.

⁴⁾ Diese Berichte XVI, 360.