

Prismen. Sie ist unlöslich in Aether, Aethylalkohol, Ligroin, Benzol, Chloroform, Methylalkohol, Schwefelkohlenstoff, Eisessig und Aceton; wenig löslich in kaltem Wasser, leicht löslich dagegen in heissem Wasser, sowie in Natronlauge, verdünnter Salzsäure resp. Schwefelsäure, Salpetersäure und Ammoniak.

Die wässrige Lösung hat saure Eigenschaften und gibt mit Eisenchlorid eine tiefrote Farbe (Hydroxamsäuren); mit Fehling'scher Lösung einen schmutzigen Niederschlag (Amidoxime).

Die Säure bräunt sich bei höherer Temperatur und zersetzt sich gegen 150°. Beim Erhitzen derselben auf Platinblech entweicht Ammoniak.

Die Methenylamidoximacethydroxamsäure bildet sich auch, wenn man bei gewöhnlicher Temperatur Hydroxylamin auf Cyanessigsäureäthylester einwirken lässt, nur geht die Umsetzung in diesem Falle langsamer von Statten. Wendet man dabei eine zur Umwandlung des Esters ungenügende Menge von Hydroxylamin an, so bleibt ein Theil des ersten unverändert, während der Rest in die obige Verbindung übergeht. Die Cyan- und Carboxäthylgruppe des Cyanessigsäureäthylesters werden mithin gleichzeitig und nicht die eine leichter als die andere angegriffen.

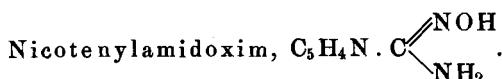
Ich habe eine Reihe von Salzen, Benzoyl- und Acetyl-derivate, so wie andere Umwandlungsprodukte der Methenylacethydroxamsäure dargestellt und setze die Untersuchung der betreffenden Körper noch fort. Ich gedenke über die weiteren Ergebnisse dieser Arbeit später im Zusammenhange zu berichten.

---

### 553. L. Michaelis: Ueber Nicotenylamidoxim und Derivate desselben.<sup>1)</sup>

[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. No. DCCCLVII; vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Tiemann.]

Als Ausgangsmaterial für die nachstehende Arbeit diente das von Otto Fischer<sup>2)</sup> zuerst dargestellte Nitril der Nicotinsäure.



$\beta$ -Cyanpyridin wurde in concentrirter, wässriger Lösung mit ebenfalls concentrirten, wässrigen Lösungen von salzsaurer Hydroxyl-

---

<sup>1)</sup> Siehe auch L. Michaelis Inaugural-Dissertation, Rostock 1891.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XV, 63.

amin und krystallisiertem Natriumcarbonat in äquivalenten Mengen zusammen gegeben.

Durch achtständiges Digeriren in Verschlussflaschen bei 70° erfolgte die Bildung des Amidoxims.

Die Flüssigkeit wurde zur Trockne verdampft und der aus Nicotenylamidoxim und Kochsalz bestehende Rückstand mit absolutem Alkohol extrahiert. Das nach dem Verdampfen des Alkohols zurückbleibende Amidoxin wurde aus heissem Chloroform umkristallisiert.

Nicotenylamidoxim schmilzt, ohne sich zu zersetzen, glatt bei 128°. Es ist leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aceton, Alkalien und Säuren, schwer löslich in Aether, Chloroform und Benzol, unlöslich in Ligroin. Mit Eisenchlorid giebt es eine rothe Färbung, mit Fehling'scher Lösung den für die meisten Amidoxime charakteristischen schmutzig braungrünen Niederschlag.

### Elementaranalyse:

	Theorie	Versuche	
		I.	II.
C <sub>6</sub>	72	52.55	52.35
H <sub>7</sub>	7	5.11	5.32
N <sub>3</sub>	42	30.56	—
O	16	11.69	—
	137	100.00.	—

Da der Pyridinkern des Nicotenylamidoxims basischer Natur ist, so lag die Vermuthung nahe, dass das salzaure Salz desselben zwei Moleküle Salzsäure enthalten würde. Ich stellte das salzaure Salz, da ich es durch Eindampfen mit Salzsäure nicht rein erhalten konnte, dar, indem ich in die absolut wasserfreie ätherische Lösung des Nicotenylamidoxims trockenes Salzsäuregas leitete. Es schied sich dabei das salzaure Salz als weisse Krystallmasse aus. Es bildet sehr zerfließliche Nadeln, die in Wasser und Alkohol löslich sind, und schmilzt bei  $171^{\circ}$ .

Die Vermuthung, dass es 2 Moleküle Salzsäure bindet, wurde durch die Analyse bestätigt, welche folgende Zahlen ergab:

Ber. für  $C_6H_7N_3O$ , 2HCl      Gefunden  
 Cl      33.81      33.80 pCt.

Die wässrige, concentrirte Lösung des salzsäuren Nicotenylamidoxims giebt mit Platinchlorid ein in gelben Blättchen krystallisirendes Doppelsalz, welches in Wasser und Alkohol löslich ist.

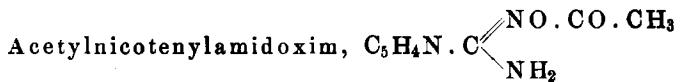
Die Analyse ergab folgendes Resultat:

Berechnet	Gefunden
für $C_5H_4NC: NOH \cdot NH_2, 2HCl, PtCl_4$	
Pt 35.53	35.33 p.Ct.

Mit Zinn-tetrachlorid und Quecksilberchlorid giebt die wässrige Lösung des salzauren Nicotenylamidoxims keine Niederschläge.

Aus der wässerigen Lösung des Ammoniumsalzes wird durch Kupferacetat das Kupfersalz gefällt, welches in Ammoniak und Salzsäure löslich, in Wasser unlöslich ist.

Das Silbersalz ist weiss und schwärzt sich am Licht.



Bringt man äquivalente Mengen fein pulverisiertes Nicotenylamidoxim und Essigsäureanhydrid zusammen, so entsteht unter Selbsterwärmung der Mischung ein in kurzer Zeit fest werdender Brei.

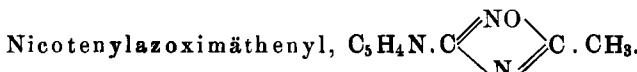
Man zerreibt alsdann die Masse, neutralisiert die bei der Reaction gebildete Essigsäure mit Natriumcarbonat und saugt den Rückstand ab.

Durch Umkristallisiren aus Chloroform erhält man das Acetylproduct rein. Dasselbe schmilzt bei 143°, ist leicht löslich in Benzol, Alkohol, Aceton, Chloroform und Säuren, etwas schwerer in Wasser, Aether und Ligroin.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuche	
	I.	II.	I.	II.
C <sub>8</sub>	96	53.63	53.45	—
H <sub>9</sub>	9	5.03	5.16	—
N <sub>3</sub>	42	23.46	—	23.77
O <sub>2</sub>	32	17.88	—	—
	179	100.00.		

Erhitzt man Acetylnicotenylamidoxim über seinen Schmelzpunkt, oder kocht man es mit Wasser, so spaltet sich 1 Molekül Wasser ab, und es bildet sich das in Folgendem weiter behandelte:



Ich erhitzte das Acetylnicotenylamidoxim zwischen zwei Uhrgläsern vorsichtig auf dem Sandbade und erhielt auf diese Weise ein Sublimat, welches sich sofort zur Analyse eignete.

Nicotenylazoximäthenyl schmilzt bei 109° und ist löslich in Wasser, Aether, Alkohol, Benzol, Aceton, Chloroform und Säuren. Von Alkalien wird es nicht aufgenommen.

Elementaranalyse:

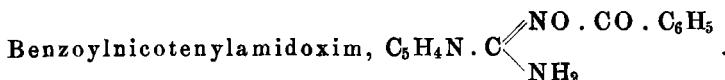
	Theorie		Versuche	
	I.	II.	I.	II.
C <sub>8</sub>	96	59.62	59.55	—
H <sub>7</sub>	7	4.35	4.42	—
N <sub>3</sub>	42	26.08	—	25.98
O	16	9.95	—	—
	161	100.00.		

Das salzaure Salz des Azoxims bildet kleine, weisse, in Wasser und Alkohol lösliche Nadeln.

Das Platindoppelsalz fällt aus der concentrirten, wässerigen Lösung des salzauren Salzes mit Platinchlorid in schönen, gelben Nadeln aus, welche in Wasser schwer, in Alkohol unlöslich sind.

Quecksilberchlorid erzeugt in der wässerigen, concentrirten Lösung des salzauren Salzes einen aus feinen, weissen Nadeln bestehenden Niederschlag, welcher in Wasser und Alkohol unlöslich ist.

Mit Zinntetrachlorid erhielt ich keine Fällung.



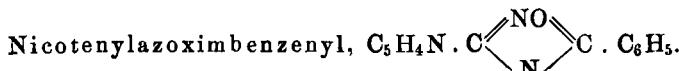
Zur Darstellung des Benzoylnicotenylamidoxims wurde das Nicotenylamidoxim in der berechneten Menge Natronlauge gelöst und der berechnete Gewichtstheil Benzoylchlorid allmählich hinzugesetzt. Die Mischung erwärmte sich, und der Benzoylkörper schied sich sofort am Boden des Gefäßes als körnige Masse ab.

Man schüttelt so lange, bis der Geruch nach Benzoylchlorid verschwunden ist. Nach Zusatz von einigen Tropfen Ammoniak filtrirt man den Körper ab, wäscht ihn mit Wasser und krystallisiert ihn aus heissem Alkohol um. Man erhält ihn in weissen Blättchen, die bei  $190^{\circ}$  schmelzen. Er wird leicht aufgenommen von Benzol, Alkohol und Chloroform, sehr wenig von Aether und Wasser, gar nicht von Ligroin.

Durch Säuren wird die Verbindung gelöst und durch Alkalien wieder gefällt. Elementaranalyse:

	Theorie		Versuche	
	I.	II.		
C <sub>13</sub>	156	64.73	64.47	—
H <sub>11</sub>	11	4.56	4.59	—
N <sub>3</sub>	42	17.43	—	17.65
O <sub>2</sub>	32	13.28	—	—
	241	100.00		

Erhitzt man Benzoylnicotenylamidoxim über seinen Schmelzpunkt zwischen zwei Uhrgläsern, so erhält man ein Sublimat, welches bei  $139^{\circ}$  schmilzt; es ist dies das



Kocht man Benzoylnicotenylamidoxim einige Zeit lang mit Wasser, so verändert sich der Körper unter Wasserabspaltung. Er wurde abfiltrirt, getrocknet und aus Alkohol umkrystallisiert. Der Schmelzpunkt liegt bei  $139^{\circ}$ .

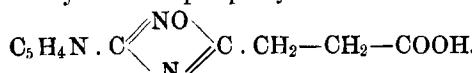
Nicotenylazoximbenzenyl ist löslich in Aether, Benzol, Ligroin, Alkohol, Aceton, Chloroform, sowie in Säuren, dagegen unlöslich in Wasser und Alkalien.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuche	
	I.	II.	I.	II.
C <sub>13</sub>	156	69.95	69.85	—
H <sub>9</sub>	9	4.04	4.26	—
N <sub>3</sub>	42	18.83	—	19.07
O	16	7.18	—	—
	223	100.00		

Das salzaure Salz ist unbeständig. Mit Platinchlorid und Quecksilberchlorid bildet es schwer lösliche Doppelsalze. Mit Zinntetrachlorid geht es keine schwer lösliche Verbindung ein.

### Nicotenylazoximpropenyl- $\omega$ -carbonsäure



Durch Erhitzen eines innigen Gemenges von 1 Molekül Nicotenylamidoxim mit 1 Molekül Bernsteinsäureanhydrid auf 100° entsteht unter Aufschäumen eine braune Masse.

Die Reaction ist vollendet, wenn die Masse ruhig fliest. Man lässt erkalten, kocht die Schmelze mit verdünnter Natronlauge aus, filtrirt vom Ungelösten ab und übersättigt das Filtrat mit verdünnter Salzsäure. Es fällt ein voluminöser Niederschlag, der nach dem Trocknen aus heissem Wasser unter Anwendung von Thierkohle umkristallisiert wird.

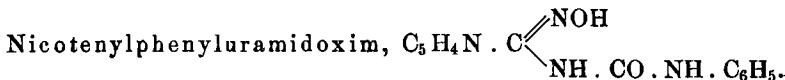
Nicotenylazoximpropenyl- $\omega$ -carbonsäure schmilzt bei 178°. Sie ist löslich in Wasser, Aceton und Alkohol, von Aether, Chloroform und Benzol wird sie schwer aufgenommen, gar nicht von Ligroin.

Sie ist löslich in Säuren und Alkalien; auf Lackmus reagirt sie sauer. Elementaranalyse:

	Theorie		Versuche	
	I.	II.	I.	II.
C <sub>10</sub>	120	54.79	54.44	—
H <sub>9</sub>	9	4.11	4.17	—
N <sub>3</sub>	42	19.18	—	19.12
O <sub>3</sub>	48	21.92	—	—
	219	100.00		

Aus der wässrigen Lösung des Ammoniumsalzes der Nicotenylazoximpropenyl- $\omega$ -carbonsäure wird durch Silbernitrat das Silbersalz in sternförmig gruppirten Nadeln gefällt. Am Licht schwärzt es sich. Es ist löslich in Ammoniak.

Das Kupfersalz ist grün und ist in Ammoniak mit blauer Farbe löslich.



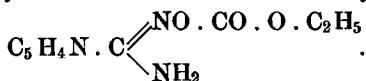
Trägt man fein pulverisirtes Nicotenylamidoxim in die berechnete Menge Carbanil ein, so erfolgt sofort Erwärmung, und es resultirt ein festes Product, welches man durch mehrmaliges Umkristallisiren aus heissem Chloroform in feinen Nadeln erhält.

Nicotenylphenyluramidoxim schmilzt bei  $167^{\circ}$ . Es ist leicht löslich in heissem Wasser, Alkohol, Chloroform, schwerer in Benzol, Aether, Aceton, unlöslich in Ligroin, Säuren und Alkalien.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuche	
	I.	II.		
$C_{13}$	156	60.93	60.60	—
$H_{12}$	12	4.68	4.73	—
$N_4$	56	21.88	—	22.30
$O_2$	32	12.51	—	—
	256	100.00		

Nicotenylamidoximkohlensäureäthyläther,



Lässt man zu der Auflösung von 3 Mol. Nicotenylamidoxim in absolutem Aether 2 Mol. Chlorkohlensäureäthyläther tropfenweise unter beständigem Umschütteln fliessen, so scheiden sich sofort Oeltröpfchen aus, die alsbald zu Krystallen von salzaurem Nicotenylamidoxim erstarrten. Die Verbindung, die in der Lösung enthalten ist, hat an Stelle des Wasserstoffatoms der Oximidogruppe des Nicotenylamidoxims den Rest  $CO \cdot O \cdot C_2H_5$  aufgenommen.

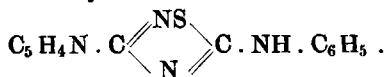
Man filtrirt von dem salzauren Nicotenylamidoxim ab und dampft das Filtrat ein. Durch wiederholtes Aufnehmen des Rückstandes in Benzol und Fällen mit Ligroin erhält man den Aether als weisse Masse.

Er schmilzt bei  $136^{\circ}$ , ist löslich in Wasser, Alkohol, Benzol, Chloroform, Aceton, Säuren, unlöslich in Aether und Ligroin.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuche	
	I.	II.		
$C_9$	108	51.67	51.65	—
$H_{11}$	11	5.26	5.50	—
$N_3$	42	20.09	—	20.19
$O_3$	48	20.98	—	—
	209	100.00		

## Nicotenylazosulfimcarboanilid,



Ursprünglich war es meine Absicht, ein Nicotenylphenylthiouramidoxim darzustellen auf dieselbe Weise, wie es Paul Krüger<sup>1)</sup> gelungen ist, das Benzenylthiouramidoxim zu erhalten.

Ich trug fein pulverisiertes Nicotenylamidoxim in die äquivalente Menge Phenylsenföl ein, und da nach längerem Stehen noch keine Reaction eintrat, so erwärme ich die Mischung ganz gelinde auf dem Wasserbade. Unter plötzlichem Aufschäumen erhitzte sie sich sehr stark und erstarrte zu einer festen, braunen Masse.

Durch mehrmaliges Umkristallisieren aus heissem Benzol erhielt ich einen in weissen Nadeln kristallisirenden Körper, der sich an der Luft etwas röthlich färbte.

Aus den Zahlen, welche mir die Analysen ergaben, konnte ich mit Bestimmtheit schliessen, dass der vorliegende Körper die Zusammensetzung  $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{N}_4\text{S}$  und nicht  $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{OS}$  hatte.

## Elementaranalyse:

	Theorie		Versuche		
	I.	II.	III.		
$\text{C}_{13}$	156	61.41	61.18	—	—
$\text{H}_{10}$	10	3.93	4.14	—	—
$\text{N}_4$	56	22.08	—	22.06	—
S	32	12.58	—	—	12.72
	254	100.00			

Trotz mehrfach abgeänderter Versuchsbedingungen ist es mir nicht gelungen, ein Nicotenylthiouramidoxim darzustellen; ich erhielt stets das Condensationsproduct.

Das von F. Tiemann<sup>2)</sup> besprochene Benzenylphenylthiouramidoxim wird in eine sehr beständige, schwefelhaltige Verbindung umgewandelt, wenn man es in Chloroformlösung mit überschüssigem Phenylsenföl kocht.

Auf dieselbe Weise lässt sich auch das Nicotenylazosulfimcarboanilid erhalten. Nach der von Hermann Koch<sup>3)</sup> gegebenen allgemeinen Vorschrift erhitzte ich 1 Mol. Nicotenylamidoxim mit 2 Mol. Phenylsenföl in Chloroformlösung zum Sieden. Schon nach kurzer Zeit trat eine heftige Schwefelwasserstoffentwicklung ein, welche erst nach dreissigstündigem Kochen nachliess. Nach dem Erkalten scheiden sich aus der Chloroformlösung lange Nadeln aus, welche durch Umkristallisieren aus Alkohol gereinigt wurden.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVIII, 1060.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XXIV, 375.

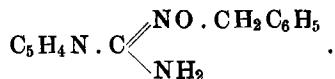
<sup>3)</sup> Diese Berichte XXIV, 394.

## Elementaranalyse:

	Theorie		Versuche		
			I.	II.	III.
C <sub>13</sub>	156	61.41	61.15	—	—
H <sub>10</sub>	10	3.93	4.30	—	—
N <sub>4</sub>	56	22.08	—	21.93	—
S	32	12.58	—	—	12.65
	254	100.00			

Nicotenylazosulfimcarboanilid schmilzt bei 241°. Es ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Benzol, Chloroform, weniger in Aether und Aceton. Von Säuren wird es aufgenommen und durch Alkalien gefällt.

## Nicotenylamidoximbenzyläther,



In die Lösung äquivalenter Mengen Nicotenylamidoxim und Natriumalkoholat in Alkohol trägt man Benzylchlorid in dem berechneten Verhältniss ein und digerirt bei mässiger Wärme einige Stunden am Rückflusskühler.

Die Flüssigkeit wurde von dem abgeschiedenen Kochsalz abfiltrirt und das Filtrat zur Trockne verdampft. Es hinterblieb eine rothbraune Masse, welche mit absolutem Aether extrahirt wurde; die nach dem Verdunsten des Aethers zurückbleibenden Krystalle wurden aus Ligroin umkrystallisirt.

## Elementaranalyse:

	Theorie		Versuche	
			I.	II.
C <sub>13</sub>	156	68.72	68.52	—
H <sub>13</sub>	13	5.73	6.09	—
N <sub>3</sub>	42	18.50	—	18.72
O	16	7.05	—	—
	227	100.00		

Der Körper krystallisirt aus Ligroin in Nadeln, welche bei 80° schmelzen. Er ist löslich in Aether, Alkohol, Benzol, Chloroform und Ligroin, unlöslich in Wasser. Von Säuren wird er aufgenommen, dagegen nicht von Alkalien.