

594. Ernst Richter: Ueber  $\beta$ -Trichlor- $\alpha$ -oxypropenylamidoxim.

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

Die Nitrile der  $\alpha$ -Oxysäuren sind zumal in der aliphatischen Reihe schwer zu isoliren. Eine Ausnahme hiervon macht das Trichlormilchsäurenitril, welches nach den Angaben von A. Pinner<sup>1)</sup> durch mehrstündigiges Digeriren von wässriger Blausäure mit Chloralhydrat am Rückflusskühler leicht in schön krystallisirten, bei 58—59° schmelzenden Blättchen erhalten werden kann.

Das Trichlormilchsäurenitril ist eine äusserst reactionsfähige Substanz, und es hat daher einiges Interesse festzustellen, ob bei Einwirkung von Hydroxylamin auf dieselbe zuerst die Cyangruppe angegriffen wird oder ob anderweitig Zersetzung eintreten. Das erstere ist in der That der Fall.

$\beta$ -Trichlor- $\alpha$ -oxypropenylamidoxim,  
 $\text{CCl}_3 \cdot \text{CH} \cdot \text{OH} \cdot \text{C} : \text{NOH} \cdot \text{NH}_2$ .

Bringt man Trichlormilchsäurenitril in wässriger Lösung mit salzaurem Hydroxylamin und der entsprechenden Menge Natriumcarbonat zusammen, so scheidet sich nach einiger Zeit das daraus gebildete Amidoxim in blätterigen Krystallen ab, welche nach dem Umkristallisiren aus heissem Wasser bei 145° unter Zersetzung schmelzen. Der Körper zeigt das für Amidoxime charakteristische Verhalten und geht mit Säuren und Alkalien Verbindungen ein. Das Amidoxim löst sich schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser, kaum in Benzol und Aether und leichter in Alkohol.

Elementaranalyse:

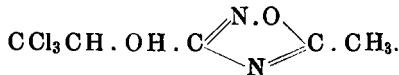
|                 | Theorie |        | Versuch |       |       |
|-----------------|---------|--------|---------|-------|-------|
| C <sub>3</sub>  | 36      | 17.35  | 17.66   | —     | —     |
| H <sub>5</sub>  | 5       | 2.40   | 2.81    | —     | —     |
| N <sub>2</sub>  | 28      | 13.49  | —       | 13.67 | —     |
| Cl <sub>3</sub> | 106.5   | 51.34  | —       | —     | 51.75 |
| O <sub>2</sub>  | 32      | 15.42  | —       | —     | —     |
|                 | 207.5   | 100.00 |         |       |       |

Das salzaure Salz scheidet sich beim Eindampfen einer Lösung des Amidoxims in Salzsäure in blätterigen Krystallen aus.

Chlorbestimmung:

| Berechnet<br>für C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> · N <sub>2</sub> Cl <sub>3</sub> O <sub>2</sub> , HCl | Gefunden   |
|--|------------|
| Cl 58.19   | 58.90 pCt. |

<sup>1)</sup> Diese Berichte V, 208; XVII, 1997. — Hagemann, V, 151.

$\beta$ -Trichlor- $\alpha$ -oxypropenylazoximäthenyl,

Zur Darstellung desselben wurde das Amidoxim mit Essigsäure-anhydrid 2 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt, alsdann die Masse mit Wasser und Natriumcarbonat behandelt und im Dampfstrom destillirt. Die übergehende ölige Flüssigkeit wurde ausgeäthert. Nach Abdunsten des Aethers blieb eine ölige Flüssigkeit von eigenthümlichem Geruch zurück. Diese wurde in concentrirter Schwefelsäure aufgenommen, etwas erwärmt und kurze Zeit stehen gelassen. Beim Verdünnen mit Wasser schied sich das Azoxim krystallinisch ab. Aus heissem Wasser umkrystallisiert bildet es flache bei 160—161° schmelzende Nadeln, welche leicht von Alkohol und Aether, schwer von Benzol aufgenommen werden.

## Elementaranalyse:

|                 | Theorie | Versuch |       |       |
|-----------------|---------|---------|-------|-------|
| C <sub>5</sub>  | 60      | 25.92   | 26.35 | —     |
| H <sub>5</sub>  | 5       | 2.16    | 2.38  | —     |
| N <sub>2</sub>  | 28      | 12.09   | —     | 12.31 |
| Cl <sub>3</sub> | 106.5   | 46.01   | —     | —     |
| O <sub>2</sub>  | 32      | 13.82   | —     | —     |
|                 | 231.5   | 100.00  |       |       |

595. **Fritz Heiber:** Ueber die Einwirkung von Methylchloroform und Phenylchloroform auf alkalische Phenollösungen<sup>1)</sup>.

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

Bei der Einwirkung von Chloroform auf alkalische Phenollösungen verlaufen verschiedene Reactionen nebeneinander; es entstehen:

1. Farbstoffe, welche sich von dem aus Phenol in einer ersten Phase des Processes voraussichtlich gemäss der Gleichung:  $\text{CHCl}_3 + 3\text{C}_6\text{H}_5\text{OH} + 3\text{KaHO} = \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_4\text{OH})_3 + 3\text{KaCl} + 3\text{H}_2\text{O}$ <sup>2)</sup> entstehenden Triphenolmethan ableiten<sup>2)</sup>.

1) Siehe auch F. Heiber, Inaugural-Dissertation, Rostock 1891.

2) Die betreffenden Farbstoffe sind zwar noch nicht genau charakterisiert; die Uebereinstimmung ihrer Eigenschaften mit den Eigenschaften der aus Triphenolmethan sich bildenden Farbstoffe lässt indessen über die Richtigkeit dieser Annahme kaum Zweifel zu.

F. T.