

8. Gustav Münch: Ueber Amidoxylisobuttersäure.

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der technischen Hochschule zu München.]

(Eingegangen am 13. November.)

W. v. Miller und J. Plöchl¹⁾ haben vor ein paar Jahren den Weg gewiesen, wie man von den symmetrischen Oximen zu den Amidoxynitrilen bezw. Amidoxylsäuren gelangen kann. Es waren damals beinahe ausschliesslich Aldoxime der erwähnten Reaction unterzogen worden. Von Ketoximen ist nur das Amidoxynitril des Acetoxims beschrieben worden. Die hydrolytische Spaltung desselben machte damals Schwierigkeiten und es soll darum in dieser Mittheilung auf die verbesserte Darstellung des Nitrils, Säureamids und der Amidoxylisobuttersäure eingegangen werden.

Zur Darstellung des Amidoxylisobuttersäurenitrils verfährt man am besten wie folgt:

Das Acetoxim wird möglichst vollständig vom Aether befreit, dann fractionirt und nur das bei dem richtigen Siedepunkte von 134.5° überdestillirende Oxim verwendet. Zum Anlagern erwies sich am besten absolute, durch Destilliren über Chlorcalcium dargestellte Blausäure.

Zu dem Zwecke wurden je 20 g Oxim mit 7.5 g absoluter Blausäure versetzt und in gut verschlossenem starkwandigen Glase bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Hierbei trat erst nach 4—6 Std. eine vollkommen klare farblose Lösung ein, die sich anfangs gelb, dann braun färbte. Nach 6—8 Tagen bilden sich in der Regel mächtige, 3—4 cm lange Krystalle. Man lässt nun noch so lange stehen, bis die Lösung sich braun färben will; dann wird sie von den Krystallen abgegossen und nunmehr die Blausäure vorsichtig zum Verdunsten gebracht, worauf eine braune Krystallmasse zurückbleibt, aus der sich mit Petroleumäther wieder eine beträchtliche Menge unveränderten Oxims extrahiren lässt. Aus dem in Petroleumäther unlöslichen Rückstand kann durch Ausziehen mit Aether noch etwas Nitril gewonnen werden.

Lässt man die Lösung zu lange stehen, so tritt Verschmierung und Schwarzfärbung ein.

Jedes Verdünnungsmittel wie Aether, Wasser ist der Anlagerung von Blausäure an das Oxim hinderlich.

Die aus der Lösung ausfallenden Krystalle sind monokline Tafeln mit einem Kantenwinkel von ca. 108°. Nach dem Umkrystallisiren aus Aether schmilzt das Nitril bei 98.5°, es reducirt ammoniakalische Silberlösung schon in der Kälte und ist ziemlich leicht löslich in

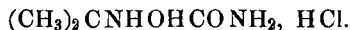
¹⁾ Diese Berichte 26, 1545.

Aether, unlöslich in Petroleumäther, beim Lösen in Alkohol tritt Zersetzung ein, ebenso beim Erwärmen mit Aether. Beim Liegen an der Luft findet langsame Zersetzung unter Blausäureentwicklung statt.

Einwirkung von conc. Salzsäure auf das Nitril¹⁾.

Uebergiesst man das gereinigte Nitril mit dem 5—6fachen Gewichte conc. Salzsäure, so findet nach einiger Zeit eine vollkommene Lösung statt, worauf alsbald grosse diamantglänzende sehr harte Krystalle ausfallen, welche nach den Messungen des Hrn. Prof. K. v. Haushofer dem monoklinen System angehören. Die Substanz ist in Aether, Benzol u. s. w. unlöslich, sehr schwer löslich in Alkohol, lässt sich aus salzsäurehaltigem Wasser umkrystallisiren und schmilzt bei 210° unter vollständiger Zersetzung. Die wässrige Lösung giebt mit salpetersaurem Silber einen Niederschlag von Chlorsilber und reducirt ammoniakalische Silberlösung schon in der Kälte.

Es liegt hier das salzsaure Salz des Amidoxylisobuttersäureamids vor von der Form:

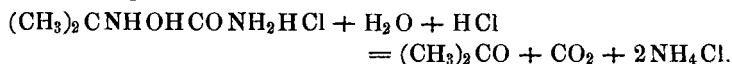


Aus dem salzsauren Amid liess sich das freie Amid bequem auf folgende Weise darstellen:

Das Salz wird in Wasser gelöst, mit kohlensaurem Baryt versetzt, einige Zeit auf dem Wasserbade erwärmt, dann zur Trockne eingedampft. Durch Auskochen mit absolutem Alkohol wird das Amid erhalten. Dasselbe krystallisirt in concentrisch angeordneten Nadeln, ist in Aether sehr schwer, in Wasser sehr leicht löslich und schmilzt unter Zersetzung bei 114°. Durch Auflösen in Wasser und Zusetzen von Salzsäure lässt es sich wieder in das salzsaure Amid überführen, welches in Krystallform, Schmelzpunkt und sonstigen Eigenschaften mit dem eben beschriebenen salzsauren Amid übereinstimmt.

Einwirkung von kochender Salzsäure auf das salzsaure Amidoxylisobuttersäureamid:

Durch Erwärmen des salzsauren Amids mit verdünnter Salzsäure am Rückflusskühler tritt keine Veränderung ein. Nach dem Eindampfen mit Salzsäure auf dem Wasserbade blieb eine syrupartige Masse, welche nach dem Eindampfen zur Trockne Geruch nach Aceton zeigte und nur mehr sehr wenig organische Substanz, dagegen beinahe quantitativ die den zwei Stickstoffatomen im Molekül entsprechende Menge Salmiak enthielt. Es findet also beim Eindampfen mit Salzsäure eine sehr weitgehende Zersetzung statt, wahrscheinlich in Aceton, Kohlensäure und Salmiak entsprechend der Gleichung:



¹⁾ Diese Berichte 26, 1552.

Aus 20 g salzsaurem Amid konnten nach dem Eindampfen mit Salzsäure durch Ausziehen mit absolutem Alkohol nur 0.2 g einer in Tafeln krystallisirenden, in Wasser sehr leicht löslichen bei 168° schmelzenden Substanz erhalten worden, welche sehr sauer reagirt und grosse Reductionsfähigkeit zeigt. Dieselbe ist identisch mit der auf andere Weise dargestellten Amidoxylsäure.

Verseifung des Nitrils mit conc. Schwefelsäure.

Das Nitril wurde mit der achtfachen Menge conc. Schwefelsäure versetzt und in einem gut verschlossenen Glase so lange stehen gelassen, bis alles gelöst war. Die klare, aber schwach braun gefärbte Lösung wurde mit Wasser verdünnt und unter starker Kühlung mit Ammoniak neutralisirt, dann auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft und mit absolutem Alkohol wiederholt ausgekocht.

Nach 8—10 Tagen fielen aus der Lösung nadelförmige Krystalle aus, während die Hauptmenge als eine sehr dicke, syrupartige, äusserst zähe Masse zurückblieb, die erst nach längerem Stehen über Schwefelsäure krystallinisch erstarrte. Das wiederholt aus Alkohol krystallisirte Product schmilzt bei 114° unter Zersetzung, ist in Wasser leicht löslich und krystallisirt daraus in gut ausgebildeten Tafeln; in Alkohol ist es ziemlich leicht löslich, schwer in Aether. Da es dieselben Eigenschaften zeigt, wie das aus dem salzsauren Salze frei gemachte Amid und mit Salzsäure ein Salz giebt, welches identisch ist mit dem schon beschriebenen salzsauren Amidoxylisobuttersäureamid, so liegt hier nicht ein Condensationsproduct, wie man annehmen möchte, sondern das freie Amid $(\text{CH}_3)_2\text{CNHOHCONH}_2$ vor.

Analyse: Ber. für $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2$.

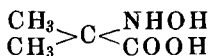
Procente: N 23.78.

Gef. » » 23.71.

Verseifung nach den Angaben von Otto und Bekurts.

Hierzu wurde das Nitril wieder wie vorher in conc. Schwefelsäure gelöst, dann mit Wasser verdünnt, so dass auf 3 Theile Schwefelsäure 2 Theile Wasser treffen und auf dem Wasserbade 2—3 Stunden auf 80—85° erwärmt. Nach dem Neutralisiren der Schwefelsäure mit Ammoniak wird auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft, wobei deutlich Geruch nach Pyridinbasen auftritt. Die trockene Masse wird wiederholt mit Alkohol ausgekocht. Beim Erkalten der alkoholischen Lösung setzt sich alsbald ein weisser krystallinischer Körper ab, der nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Alkohol unter Zersetzung bei 168° schmilzt, ammoniakalische Silberlösung schon in der Kälte reducirt, in Aether fast unlöslich, in Alkohol löslich, in Wasser sehr leicht löslich ist und sehr sauer reagirt.

Analysen und Verhalten beweisen, dass hier die Amidoxylisobuttersäure



vorliegt. Sie stimmt in ihren Eigenschaften überein mit der Säure, die durch Eindampfen des salzsauren Amidoxylisobuttersäureamids mit Salzsäure in geringer Menge erhalten wurde.

Analyse: Ber. für $\text{C}_4\text{H}_9\text{NO}_3$.

Procente: C 40.33, H 7.56, N 11.76.

Gef. » » 40.21, » 7.94, » 11.82.

Die Amidoxylisobuttersäure ist natürlich isomer mit der jüngst von Werner¹⁾ dargestellten Hydroxylaminisobuttersäure.

9. E. Vongerichten: Zur Kenntniss des Morphins.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingeg. am 28. December; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. L. Spiegel.)

Nach Wiederaufnahme früherer Untersuchungen möchte ich über einige Beobachtungen kurz berichten, welche die Constitution des Morphins betreffen, unter Vorbehalt eingehenderer Ausführung.

Von den stickstoffhaltigen Spaltungsproducten der Morphinderivate ist das Interessanteste das von Knorr²⁾ bei der Spaltung des Methylmorphimethins mittels Essigsäureanhydrid isolirte Dimethyloxäthylamin $(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{C}_2\text{H}_4 \cdot \text{OH}$. In Folge dieser Erkenntniss fasste Knorr²⁾ das Morphin als ein Oxazin auf und gab dieser Auffassung in seiner bekannten Oxazinformel für Morphin Ausdruck. Es ist nicht zu leugnen, dass diese Formel den bis jetzt bekannt gewordenen Eigenschaften des Morphins im Wesentlichen entspricht.

Als weitere Stütze für die Annahme, dass der Stickstoff des Morphins direct am Benzolring haftet, wie im Dimethylanilin, im *n*-Methyltetrahydrochinolin³⁾ oder im 1. Methylphenmorpholin, kann die Beobachtung gelten, dass Morphin, Codein etc. Aldehyde gegenüber sich gerade so verhalten, wie die genannten Basen. So giebt Formaldehyd mit Morphin oder Codein Dimorphyl- resp. Dicodeylmethan mit derselben Leichtigkeit, mit der sich z. B. Tetramethyldiamidodiphenylmethan bildet. Zwar bietet diese Thatsache an und für sich keinen Beweis für die angeführte Analogie, da Formaldehyd in verschiedenster Weise mit Codein reagiren könnte, etwa wie mit

¹⁾ Diese Berichte 28, 1370.

²⁾ Diese Berichte 22, 1114.

³⁾ Diese Berichte 22, 2097.