

362. H. Ley: Ueber Oxyamidoxime, eine neue Klasse von Hydroxylaminderivaten. I.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 9. August.)

Körper mit der Atomgruppierung $\text{NH} \cdot \text{OH}$, welche man die primäre Hydroxylamingruppe nennen könnte, lassen sich in zwei Klassen eintheilen:

1. Derivate des Hydroxylamins, welche die primäre Hydroxylamingruppe in Verbindung mit einem Kohlenwasserstoffradical enthalten; die bestuntersuchten Vertreter sind die Benzylhydroxylamine Behrend's und das Phenylhydroxylamin Bamberger's.

2. Derivate, bei denen die Gruppe $\text{NH} \cdot \text{OH}$ mit einem Säureradical verbunden ist. Diese Körper sind im Gegensatz zu den vorigen mehr oder weniger leicht in Säure und Hydroxylamin spaltbar. Die Untersuchungen an den beststudirten Körpern dieser zweiten Klasse:

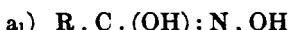


Hydroxamsäuren



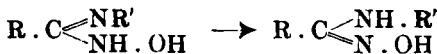
Amidoxime

haben noch eine andere Formel wahrscheinlich gemacht:



welche aus Formel a) und b) dadurch hervorgeht, dass sich die primäre Hydroxylamingruppe in die Isonitrosogruppe umlagert, wodurch alsdann die Körper als wahre Abkömmlinge von Oximen erscheinen; ja, es ist wahrscheinlich, dass der Mehrzahl dieser Körper in Folge ihrer ausgesprochen sauren Eigenschaften die Oximformel zukommt. Es hat nun wegen der Reactionsfähigkeit der primären Hydroxylamingruppe ein Interesse, Säurederivate des Hydroxylamins darzustellen, bei denen jene Atomverschiebung unmöglich gemacht wird.

In einer früheren Arbeit¹⁾ habe ich gezeigt, dass bei der Einwirkung von Imidchloriden auf Hydroxylamin die primär höchst wahrscheinlich entstehenden Oxyamidine sich spontan in die Tiemann-schen Anilidoxime umlagern:



Diese Atomwanderung wird nun compensirt, wenn es gelingt, die Imidgruppe (NR') durch die äquivalente Isonitrosogruppe selbst zu ersetzen, wodurch dann die Tautomerie aufgehoben wird und identische Formen erscheinen:



¹⁾ Diese Berichte 31, 240.

Es ist nun möglich gewesen, diese Verhältnisse zu realisiren durch das Studium der Einwirkung von Hydroxylamin auf Hydroxamsäurechloride, eine Reaction, welche nach folgendem Schema verläuft:



Ich bezeichne diese Klasse von Hydroxylaminderivaten von eindeutig bestimmter Constitution, sowohl Oxime als primäre Hydroxylaminkörper darstellend, vorläufig als Oxyamidoxime.

Von den bekannten, die Atomgruppierung $\text{CCl}(\text{:N.OH})$ enthaltenden Körpern wurden zuerst die nach Werner¹⁾ aus Benzaldoximen durch Einwirkung von Chlor erhältlichen Hydroxamsäurechloride untersucht, und zwar wurde vorläufig die

Einwirkung von Hydroxylamin auf Benzhydroxamsäurechlorid

studirt. Wie früher²⁾ wurde die Beobachtung gemacht, dass ein Ueberschuss von Hydroxylamin die Reaction günstig beeinflusst; es kamen auf 1 Mol. des Chlorids 3 Mol. Hydroxylamin in Anwendung:

a) 4.2 g salzaures Hydroxylamin wurden in der eben nöthigen Menge Alkohol gelöst und mit der berechneten Menge Natriumäthylat versetzt. Zu der vom Kochsalz befreiten, völlig neutralen Hydroxylaminlösung (ein Ueberschuss an Aethylat ist sorgfältig zu vermeiden) wird eine ätherische Lösung von 3 g Benzhydroxamsäurechlorid zugegeben. Durch die Eisenchloridfärbung kann man sich von dem sofortigen Eintritt der Reaction überzeugen. Nach 12-stündigem Stehen wird das Lösungsmittel im Vacuum bei 25° abdestillirt, der Rückstand mit Wasser aufgenommen und mit Aether extrahirt. Nach dem Abdestilliren des Aethers bleibt das Oxim meist ölig zurück, erstarrt aber sofort nach Zusatz weniger Tropfen Benzol. Zur Reinigung wird das Rohproduct in Essigester gelöst und durch allmählichen Zusatz von Ligroin langsam ausgefällt.

b) Bei einem späteren Versuche wurde auf die Isolirung des Benzhydroxamsäurechlorids verzichtet, und das directe Einwirkungsproduct von Chlor auf Benzaldoxim mit Hydroxylamin behandelt:

30 g Benzaldoxim werden in chloroformischer Lösung nach Werner's³⁾ Vorschrift mit Chlor behandelt. Nach beendigter Reaction wird das Lösungsmittel sowie der gelöste Chlorwasserstoff in einem mit Paraffin und Kali beschickten Vacuumexsiccatore entfernt und der Rückstand mit Aether aufgenommen. Man verarbeitet die angegebene Menge zweckmäßig in drei Portionen, indem man jede zu einer aus 17.4 g salzaurem Hydroxylamin bereiteten Lösung der Base hinzu-

¹⁾ Diese Berichte 27, 2197.

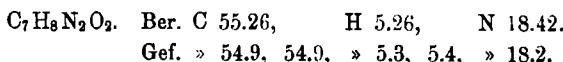
²⁾ Diese Berichte 31, 241.

³⁾ Diese Berichte 27, 2197.

fügt. Zur Darstellung der letzteren wird das Chlorhydrat in der gerade nötigen Menge siedenden Wassers gelöst und heiss mit Natriumäthylat versetzt. Die weitere Verarbeitung geschieht wie bei a).

Letzteres Verfahren empfiehlt sich durch grössere Einfachheit, obgleich die Ausbeute hinter demjenigen nach a) zurücksteht.

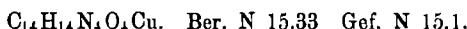
Die Analyse bestätigte die erwartete Zusammensetzung:



Benzonyloxyamidoxim bildet, aus Ligroin und Essigester krystallisiert, prächtig glänzende, tafelförmige Krystalle, die leicht in beträchtlicher Grösse erhalten werden können. Im Capillarröhrchen erhitzt, zersetzt sich der Körper unter enormer Gasentwickelung bei 115° . Das Oxim löst sich leicht in Alkohol, Aether, Benzol und Wasser, besonders beim Erwärmen, nicht in Ligroin.

Wie das von mir beschriebene Oxyamidin¹⁾, zeigt auch dieses Hydroxylaminderivat Eisenreaction und zwar in alkoholischer wie wässriger Lösung mit blauer Farbe. Es bietet sich hier ein neues Beispiel, dass Körper mit der Gruppe NH.OH bei gleichzeitiger Anwesenheit eines Atomcomplexes mit Doppelbindung, hier der Gruppe (:N.OH), charakteristische Eisenreaction geben.

Wie die Bamberger'schen Azohydroxyamide und das von mir dargestellte Oxyamidin besitzt die neue Verbindung schwach saure Eigenschaften, welche durch die Existenz eines charakteristischen, rothbraunen Kupfersalzes angezeigt werden. Auf Zusatz von alkoholischem Kupferacetat scheidet sich das in feinen, mikroskopischen Blättchen krystallisirende Salz sofort aus. Es besitzt die Farbe einer dunklen Bronce und ist in organischen Lösungsmitteln wie in Wasser unlöslich.



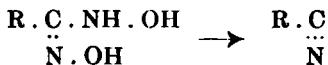
Die wässrige Lösung giebt auf Zusatz von Quecksilberchlorid eine rein gelbe Fällung, wahrscheinlich ein Mercurisalz. Ammoniak und Alkalien erzeugen in der Lösung des Oxims eine blaue Färbung.

Die Anwesenheit der NH.OH-Gruppe verräth sich durch die stark reducirenden Eigenschaften: Fehling'sche Lösung und ammoniakalische Silberlösung werden schon in der Kälte sofort reducirt.

Beim Behandeln des Körpers mit Essigsäureanhydrid bei gewöhnlicher Temperatur zerfällt derselbe unter starker Gasentwickelung und vorwiegender Bildung von Benzonitril. Es erinnert dieses Verhalten an das der Synoxime besonders in der aliphatischen Reihe, und es ist

¹⁾ Diese Berichte 31, 243.

nicht unwahrscheinlich, dass dieses Oxyamidoxim seiner Configuration nach ein Synoxim darstellt, welches im Sinne des Schemas:



in Benzonitril zerfällt. Die gasförmigen Zersetzungspoducte wurden bis jetzt noch nicht näher untersucht.

Das Benzyloxyamidoxim und seine Derivate werden nach verschiedenen Richtungen hin noch näher untersucht; auch wird es meine Aufgabe sein, diese Reaction auf andere die Gruppe $\text{CCl}_3 \cdot (\text{N} \cdot \text{OH})$ enthaltende Körper auszudehnen, sowie aus dem Chlorid der Formhydroxamsäure, Formylchloridoxim, das Anfangsglied dieser Körperklasse darzustellen.

363. Hugh Ryan: Ueber einige Amidoketone.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 10. August.)

Amidoketone, welche die Amidogruppe an einem Alkyl enthalten, sind in grösserer Zahl durch die Untersuchungen S. Gabriel's und seiner Schüler¹⁾ bekannt geworden. Ich habe zwei neue Glieder dieser Körperklasse dargestellt und einige ihrer Umsetzungen studirt.

I. Amido-m-xylylaceton, $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{NH}_2$.

Zur Gewinnung dieser Verbindung wurde unter Anlehnung an das Verfahren von V. Meyer und J. Züblin²⁾ *m*-Xylyacetessigester, welcher wie üblich bereitet war, mit Salpetrigsäure in *i*-Nitroso-*m*-xylylaceton verwandelt und letzterer der Reduction unterworfen.

1. *m*-Xylyacetessigester, $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$. Zu einer Lösung von 17g Natrium in 260 ccm Alkohol fügt man zunächst 100g Acetessigester und dann sofort 120g *m*-Xylylbromid, $\text{BrCH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$. Dabei scheidet sich sofort unter lebhafter Reaction Bromnatrium ab. Nach etwa zweistündigem Kochen auf dem Wasserbade am Rückflusskübler ist das Gemisch neutral; man verjagt nun den Alkohol, fügt Wasser hinzu, um das Bromnatrium zu lösen, hebt die aus dem neuen Ester bestehende Schicht ab und trocknet sie mit

1) S. Gabriel und G. Pinkus, diese Berichte 26, 2199; S. Gabriel und Th. Posner, ebend. 27, 1037, 1141; G. Kalischer, ebend. 28, 1513; H. Künne, ebend. 28, 2036; L. Behr-Bregowski, ebend. 30, 1515; S. Gabriel und R. Stelzner, ebend. 29, 2603.

2) Diese Berichte 11, 323.