

Triacetat, $C_{26}H_{16}O_9$. Das rohe Anthrachinonderivat wird mit der zwanzigfachen Menge Essigsäureanhydrid 6 Stunden gelinde gekocht. Man giesst in viel Wasser, löst den dunkelbraunen Niederschlag in möglichst wenig Essigester und fällt ihn mit Aether wieder aus. Durch mehrmalige Umfällung erhält man das Acetat so als dunkel braunviolettes Pulver.

0.1534 g Sbst.: 0.3711 CO_2 , 0.0492 H_2O .

$C_{26}H_{16}O_9$. Ber. C 66.10, H 3.39.

Gef. » 65.96, » 3.56.

Das Acetat ist leicht löslich in Eisessig, Aceton, Essigester, Chloroform mit intensiv rothvioletter Farbe, sehr wenig löslich in Aether.

404. H. Ley: Ueber Oxyamidine.

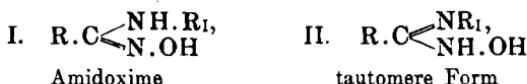
(Dritte Mittheilung über Acylhydroxylamine.)¹⁾

[Aus dem chemischen Institut der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 5. Juli 1901.)

Einleitung.

Die hier näher charakterisierten Hydroxylaminderivate gehören zur Klasse der Acylhydroxylamine: $R.NH.OH$, wo R ein Säure-radical darstellt. Die Körper leiten sich von der tautomeren Form der Amidoxime (II)



dadurch ab, dass das Wasserstoffatom der primären Hydroxylamin-gruppe $NH.OH$ durch ein Radical, Alphyl, ersetzt ist. Ihre Constitution ist demnach durch das Schema



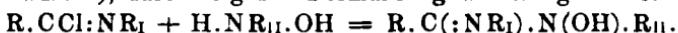
ausdrückbar.

Für diese Körperklasse schlage ich den Namen Oxyamidine vor.

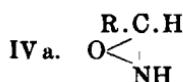
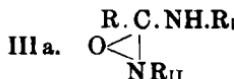
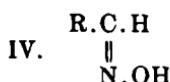
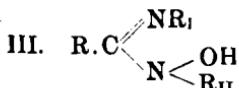
Die in dieser Arbeit beschriebenen Oxyamidine enthalten an Stelle des Radicals R_{II} sämtlich die Benzylgruppe, während R und R_1 aromatische Radicale darstellen. Die Oxyamidine sind durch Einwirkung von β -Benzylhydroxylamin auf die betreffenden Imidchloride

¹⁾ Erste Mittheilung: diese Berichte 31, 240 [1900]; zweite Mittheilung: diese Berichte 31, 2190 [1900].

erhältlich, eine Reaction, die wie schon in der ersten Mittheilung erwähnt wurde¹⁾, durch folgende Formulirung wiederzugeben ist:

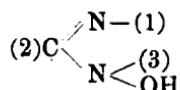


Auf den ersten Blick hin möchte es erscheinen, als ob die obige, für die neue Körperklasse angenommene Formel die einzige mögliche sei; wie jedoch gezeigt werden soll, muss noch eine tautomere Nebenform mit einer Imidgruppe in Betracht gezogen werden. Von den verschiedenen construirbaren Formeln ist vielleicht die unter IIIa die plausibelste, welche eine der Iso-Form der Oxime IVa in gewisser Weise vergleichbare Atomgruppierung enthält.



Zu der Berücksichtigung dieser oder einer ähnlichen tautomeren Nebenform zwingt das Verhalten des unten eingehend beschriebenen Quecksilbersalzes, welches nach allen Reactionen sich wie ein Körper mit Quecksilberstickstoffbindung, gewissen Quecksilbersäureimiden vergleichbar, verhält. Die weitere Lösung dieser Tautomeriefragen bei den Oxyamidinen soll durch eingehende Alkylierungsversuche angebahnt werden.

Zu einer, wie mir scheint, eindeutigen Bezeichnungsweise der Oxyamidine gelangt man, indem man das für die Körper charakteristische Schema zu Grunde legt:



und die drei Stellen, welche von Substituenten besetzt werden können, mit Zahlen bezeichnet. Danach würde das unter III genannte Oxyamidin als 1-R_I-2-R-3-R_{II}-Oxyamidin anzusprechen sein. Wird auch das Wasserstoffatom der Hydroxylgruppe durch ein Radical R_{III} besetzt, so wäre dieser Körper als R_{III}-Ester des 1-R_I-2-R-3-R_{II}-Oxyamidins zu benennen.

Charakteristik der Oxyamidine.

1. Nachdem schon das Hydroxylamin selbst wenn auch schwach saure Eigenschaften besitzt²⁾, war vorauszusehen, dass diese Klasse-

¹⁾ Diese Berichte 31, 243 [1898].

²⁾ s. Winkelblech, Zeitschr. für phys. Chem. 36, 575.

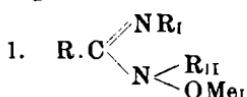
von Acylhydroxylaminen bei gleichzeitiger Anwesenheit der Imido-gruppe NR^{II} zu den amphoteren Elektrolyten¹⁾ gehören. Der Versuch ergab, dass die sauren Eigenschaften der Oxyamidine äusserst gering sind. Der später genauer beschriebene Phenylkörper (unter A) löst sich in Natronlauge nur in Spuren, sodass nur eine minimale Salzbildung eingetreten sein kann; es wurde deshalb auch auf eine genaue Bestimmung der Grössenordnung der Salzbildung verzichtet. Auch die basischen Eigenschaften sind nur sehr gering. Der Phenylkörper ist eine etwa 4-mal schwächere Base als Anilin, wie sich aus der Messung der Hydrolyse des Chlorhydrats der Base ergab.

Die Chlorhydrate der Basen sind durch verhältnismässig grosse Schwerlöslichkeit ausgezeichnet.

Bei dem sehr wenig ausgesprochenen Säurecharakter der Oxyamidine überrascht auf den ersten Blick die grosse Beständigkeit gewisser

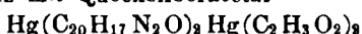
2. Metallverbindungen.

Die Eigenschaften der Metallsalze der Oxyamidine machen es sehr wahrscheinlich, dass zwei Reihen von Metallverbindungen in Betracht gezogen werden müssen:



wonach das Metall Me^{I} 1. am Sauerstoff, 2. am Stickstoff der Imidgruppe (vergl. Formel IIIa) gebunden sein kann. Auf den ersten Typus sind wohl sicher die durch Wasser so gut wie völlig hydrolysierten, aber in festem Zustande erhältlichen Alkalosalze, z. B. Natrumsalze, zu beziehen, während die Eigenschaften der Mercurisalze dafür sprechen, dass eine Metallstickstoffbindung vorliegt, wofür Formel 2 vielleicht der beste Ausdruck ist. Die unten näher beschriebene Quecksilberverbindung des Phenylkörpers (unter A) wird in alkoholisch-wässriger Lösung selbst in der Hitze durch Natron intact gelassen. Die Quecksilber-Ionenconcentration ist demnach enorm gering, ganz wie bei den Quecksilberverbindungen mit Metallstickstoffbindung z. B. den Quecksilbersäureimiden. Ein Quecksilbersauerstoffsalz einer sehr schwachen Säure, der Formel 1 entsprechend, müsste wegen der geringen Atomaffinität zwischen Quecksilber und Sauerstoff leicht zerlegt werden (s. H. Ley und H. Kissel, diese Berichte 32, 1357 [1899]).

Ausser dem erwähnten Quecksilbersalze $\text{Hg}(\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{N}_2\text{O})_2$ wurde noch ein Doppelsalz mit Quecksilberacetat



erhalten; aus diesem Salze ist die Hälfte des Metalles durch Natron fällbar.

¹⁾ s. Bredig, Zeitschr. f. Elektrochemie 6, 33.

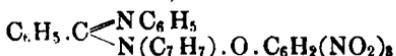
Sehr charakteristisch sind für die Oxyamidine ferner die Salze des Kupfers, Kobalts und Nickels, welche leicht erhalten werden, wenn die alkoholische Lösung der Oxyamidine mit einer alkoholischen oder concentrirt wässrigen Lösung der betreffenden Metallacetate versetzt wird. Die Verbindungen besitzen wie das Quecksilberderivat die Form wirklicher Salze: $M^{II}Ac_2$, wo Ac das Anion der Oxyamidine bedeutet, und fallen durch ihre Farbe auf, welche ganz abweichend von der den normalen Salzen, z. B. den Acetaten, eigenen Färbung ist; so sind die Kupfersalze durchweg von brauner bis rothbrauner Farbe. Letztere Verbindungen sind ebenfalls durch grosse Beständigkeit ausgezeichnet; in heißer alkoholischer Lösung werden sie selbst durch alkoholisches Kali nicht zerlegt. Ueber die Constitution der Kupfer- (und auch der Nickel- und Kobalt-) Salze lässt sich nichts Sichereres aussagen, da das Kupfer sowohl eine beträchtliche Atomaffinität zum Sauerstoff als auch zum Stickstoff besitzt. Was einerseits durch die Existenz von alkalibeständigen Kupferoxysäuren, z. B. Kupferweinsäuren, andererseits von Salzen mit wohl unzweifelhafter Metallstickstoffbindung, wie Glycocollesterkupfer, Biguanidkupfer u. a. wahrscheinlich gemacht wird.

Zur Erkennung der Oxyamidine lassen sich ferner noch zwei auf Bildung von Metallverbindungen beruhende Reactionen heranziehen, nämlich

- die Eisenchloridreaction, welche in alkoholischer Lösung mit blauer, in ätherischer mit meist bordeauxroter Farbe auftritt.
- Wird die alkoholische Lösung der Oxyamidine mit Manganacetat versetzt, so tritt ebenfalls eine intensive, meist braune bis braunschwarze Färbung auf.

3. Die Fluorescenzreaction. Werden die Oxyamidine in Chloroformlösung mit einer ebensolchen Lösung von Pikrylchlorid schwach erwärmt, so entsteht eine gelbe Lösung, welche prächtige, grüne Fluorescenz zeigt. Diese Reaction ist allen bisher untersuchten Oxyamidinen eigen, beim Phenylkörper tritt sie besonders stark auf. Es genügen schon Spuren des Oxyamidins, da ja bekanntlich mit steigender Verdünnung die Erscheinung der Fluorescenz an Deutlichkeit zunimmt.

Die Reaction beruht auf der Bildung eines Pikrylathers, der beim Phenylkörper isolirt wurde, und dem die Formel:



zukommt. Dieser Aether bildet mit Chloroform ein Anlagerungsproduct, welches ebenfalls isolirbar ist und später eingehend beschrieben werden soll.

Höchst wahrscheinlich ist nur dieses Anlagerungsproduct durch die intensive Fluorescenz ausgezeichnet und der Vorgang der Addition

des Lösungsmittels, Chloroform, zum Molekül des Oxyamidins mit jenem optischen Verhalten in einem genetischen Zusammenhange. Ueber die Fluorescenzreaction soll in Kürze Weiteres berichtet werden.

4. In Folge der Anwesenheit der secundären Hydroxylamingruppe $\text{NR} \cdot \text{OH}$ kommt den Oxyamidinen reducirende Wirkung zu. Eine ammoniakalische Silbernitratlösung wird in der Wärme augenblicklich reducirt.

Die vorhin erwähnte Thatsache, dass höchst wahrscheinlich die Salze der Oxyamidine auf zwei verschiedene Typen zu beziehen sind, liess es nicht ausgeschlossen erscheinen, dass auch zwei Reihen von Estern, Sauerstoff- und Stickstoff-Ester der Oxyamidine, darstellbar sind. Wie der hierzu ausgeführte Versuch lehrte, konnte beim Phenylkörper bis jetzt mit Bestimmtheit nur ein Benzylester — wahrscheinlich ein Sauerstoffester — isolirt werden; doch sind Anzeichen vorhanden, dass auch noch ein zweiter Ester existirt.

Specieller Theil.

A. 1.2-Phenyl-3-Benzyloxyamidin.

Die Darstellung des Körpers wurde schon in der früheren Mittheilung gegeben¹⁾). Bei häufiger Präparirung des Oxyamidins haben sich dabei einige Modificationen als zweckmässig herausgestellt:

Benzanilidimidchlorid wurde nach Wallach's Vorschrift²⁾ durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Benzanal erhalten. Es erwies sich ratsam, nach dem Abdestilliren des gebildeten Phosphoroxychlorids das zurückbleibende, unreine Imidchlorid ebenfalls im Vacuum zu destilliren und nicht, wie Wallach vorschreibt, es aus Petroläther umzukrystallisiren. Das Imidchlorid siedet unter 10 mm Druck bei 182—184° und geht als gelbliches, bald erstarrendes Oel in die Vorlage über. Wie zu erwarten, ist dieses erstarrete Product weit weniger gegen Luftfeuchtigkeit empfindlich als das aus Petroläther krystallisierte und dadurch in feiner vertheiltem Zustande erhaltenen.

Zur Darstellung des Oxyamidins lässt man zweckmässig einen Ueberschuss von Hydroxylamin in Reaction treten; es kamen etwa 2 Mol. desselben auf 1 Mol. Chlorid in Anwendung: Je 9.6 g salzaures β -Benzylhydroxylamin³⁾ wurden mit einer alkoholischen Natriumäthylatlösung (aus 1.4 g Natrium bereitet) versetzt. Ohne dass vom ausgeschiedenen Kochsalz abfiltrirt war, wurde eine ätherische Lösung von 6.6 g Benzanilidimidchlorid zugegeben und zwar in kleinen Por-

¹⁾ H. Ley, diese Berichte 31, 243 [1898].

²⁾ Ann. d. Chem. 184, 79.

³⁾ nach Behrend, Ann. d. Chem. 263, 191, dargestellt.

tionen unter anfänglichem Kühlen unter dem Wasserstrahl. Nach etwa 10-stündigem Stehen wird das Lösungsmittel im Vacuum bei 25—30° grösstenteils abgedampft, der Rückstand mit ca. 50 ccm Wasser versetzt und ausgeäthert. Ein Theil des Oxyamidins geht in den Aether, ein anderer verbleibt als Chlorhydrat in der wässrigen Lösung und scheidet sich daraus allmäthlich in grossen Krystallen ab, die fast chemisch rein sind. Die ätherische Lösung hinterlässt nach dem Abdunsten des Lösungsmittels das freie Oxyamidin theils in Form von Krystallen, theils eines erst allmäthlich krystallisirenden Oeles. Zur Reinigung wird das Rohproduct in heissem Essigester gelöst und mit Ligroin bis zur beginnenden Trübung versetzt; nach kurzer Zeit krystallisiert das Oxyamidin in Form prächtiger, häufig centimeterlanger, stark lichtbrechender Nadeln.

Will man auch das gleichzeitig erhaltene Chlorhydrat in die freie Base überführen, so braucht man es nur mit wässrigem Natron zu zersetzen und das Product aus den genannten Solventien zu krystallisieren.

Einige Male wurde auch der Umweg über das Kupfersalz zur Reinigung benutzt. Das direct erhaltene Rohproduct wurde in alkoholischer Lösung mit einer concentrirten, wässrigen Lösung von Kupferacetat versetzt, die ausgeschiedenen Krystalle gesammelt und in gewöhnlichem Alkohol suspendirt. Durch mehrstündigtes Behandeln mit Schwefelwasserstoff lässt sich das Kupfersalz vollständig zersetzen und die Base in den Alkohol bringen. Durch Versetzen der alkoholischen Lösung mit viel Wasser fällt das Oxyamidin fast rein aus.

Die Eigenschaften dieses Oxyamidins sind schon in der früheren Arbeit angegeben¹⁾; der Schmelzpunkt eines wiederholt umkrystallisierten Präparates wurde bei 150° gefunden (früher 148°).

Eisenreaction in alkoholischer Lösung: blau, in ätherischer Lösung: roth. Manganreaction: grünschwarz.

Die Säureeigenschaften sind äusserst gering, $1/10\text{-}n$ -Natron vermag nur geringe, durch die Eisenreaction erkennbare Mengen des Oxyamidins zu lösen. Metallisches Natrium reagirt auf die absolut benzolische Lösung unter deutlicher Wasserstoffentwicklung.

Wie erwähnt, besitzt der neue Körper deutliche basische Eigenschaften, welche die sauren beträchtlich übertreffen. Wir erhalten hierüber durch Untersuchung des

Chlorhydrates des Oxyamidins

Aufschluss.

Dieser schon bei der Darstellung auftretende Körper wird erhalten durch einfaches Lösen der Base in warmer, ca. 10-prozentiger

¹⁾ Diese Berichte 31, 243 [1898].

Salzsäure. Beim Erkalten krystallisiert nach kurzer Zeit das Salz in Form prächtiger, stark lichtbrechender Nadeln aus, die in Wasser schwer löslich sind. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol wird das Salz von den letzten Spuren anhaftender Salzsäure befreit.

0.2859 g Sbst.: 0.1200 AgCl.

$C_{20}H_{19}N_2OCl$. Ber. Cl 10.49. Gef. Cl 10.38.

Das Salz schmilzt bei 194° unter Gasentwickelung. Die Schmelze färbt sich nach kurzer Zeit blaugrün. Die wässrige Lösung reagirt gegen Lakmus deutlich sauer, wodurch Hydrolyse und damit die schwach basische Natur des Oxyamidins angezeigt wird. Durch Bestimmung der Leitfähigkeit lässt sich die Hydrolyse nach bekannten Regeln berechnen.

Bezeichnet:

x den Grad der Hydrolyse,

μ_v die wirklich beobachtete Leitfähigkeit bei der Verdünnung v Litern,

μ'_v die unter der Annahme berechnete Leitfähigkeit, dass das Salz nicht hydrolytisch gespalten ist, ferner

$\mu_{HCl} = 383$ die Leitfähigkeit der abgespaltenen Salzsäure.

so ist bekanntlich: $x = \frac{\mu_v - \mu'_v}{383 - \mu'_v}$

und nach Arrhenius¹⁾ $\frac{v(1-x)}{x^2} = \frac{K_3}{K_4} = \frac{\text{Dissociationskonstante d. Base}}{\text{Dissociationskonstante d. Wassers}}$.

μ'_v wurde geschätzt, indem die Wanderungsgeschwindigkeit des Kations $C_{20}H_{19}N_2O = 23$ gesetzt wurde, d. h. gleich der des Kations der Chininsalze: $C_{20}H_{27}N_2O_3$, dessen Wanderungsgeschwindigkeit von Bredig²⁾ gemessen wurde. Die Leitfähigkeitswerthe sind in reciproken Siemens-Einheiten angegeben und beziehen sich auf 25° . Die spezifische Leitfähigkeit des Wassers, welche bei den μ_v -Werthen nicht berücksichtigt wurde, war 0.8×10^{-6}

v	μ_v	μ'_v	x	$\frac{K_3}{K_4}$
126	116.6	85	0.106	10.2×10^3
256	130.7	87	0.148	10.1×10^3
512	148.0	89	0.201	10.2×10^3
Mittel				10.2×10^3

Demnach ist die vorliegende Base ca. 4-mal schwächer als Anilin, für welches Bredig³⁾ $\frac{K_3}{K_4} = 41 \times 10^3$ ermittelte.

¹⁾ Zeitschr. für phys. Chem. 5, 17.

²⁾ Zeitschr. für phys. Chem. 13, 231.

³⁾ Zeitschr. für phys. Chem. 13, 322.

Das Platindoppelsalz fällt in Form eines gelbbraunen, bald erstarrenden Oeles aus, wenn eine Lösung des salzauren oder freien Oxyamidins mit Chlorwasserstoffplatinchloridlösung versetzt wird. Durch Umkristallisiren aus verdünntem Alkohol erhält man das Doppelsalz in kleinen, braunen, anscheinend oktaädrischen Kristallen.

Das Kupfersalz wurde schon in der früheren Mittheilung¹⁾ beschrieben. Das Salz zersetzt sich selbst beim Kochen mit alkoholischem Kali nicht merklich. Durch Salzsäure wird es zersetzt. Beim Behandeln mit Schwefelwasserstoff in alkoholischer Suspension erfolgt Spaltung unter glatter Rückbildung des Oxyamidins.

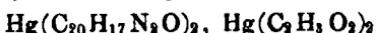
Das Kobaltsalz, aus dem Benzenyloxyamidin und Kobaltacetat in alkoholischer Lösung erhalten, bildet mikroskopische Nadelchen und Blättchen von olivgrüner Farbe, welche in Wasser und den meisten organischen Lösungsmitteln unlöslich sind.

0.7000 g Sbst.: 0.1655 g CoSO₄.

(C₂₀H₁₇N₂O)₂Co. Ber. Co 8.93. Gef. Co 9.00.

Das analog dargestellte Nickelsalz bildet gelbe Nadelchen und verhält sich Lösungsmitteln gegenüber ähnlich wie das vorige Salz.

Quecksilbersalze. 1.5 g Oxyamidin wurden in Alkohol gelöst und mit einer Lösung von 1.6 g Quecksilberacetat in wenig Wasser versetzt. Sofort scheidet sich ein gelber, krySTALLINISCHER Körper aus, der durch vorsichtiges Umkristallisiren aus verdünntem Alkohol gereinigt werden kann. Das Salz bildet kleine, hellgelbe Nadelchen vom Schmp. 142°. Nach der Analyse ist der Körper ein Doppelsalz aus Quecksilber-Oxyamidin + Quecksilberacetat, der Formel:



entsprechend.

0.2005 g Sbst.: 0.0835 g HgS. — 0.3981 g Sbst.: 0.1659 g HgS. — 0.3179 g Sbst.: 14.0 ccm N (19°, 748 mm).

(C₂₀H₁₇N₂O)₂Hg + (C₂H₃O₂)₂Hg. Ber. Hg 35.71, N 5.00.
Gef. • 35.90, 35.94, • 4.98.

Das Salz ist in Wasser schwer löslich, löst sich jedoch leicht in verdünntem Alkohol; wird letztere Lösung mit überschüssigem Natron versetzt, so fällt Quecksilberoxyd aus, im Filtrat vom Letzteren ist jedoch durch Schwefelwasserstoff ebenfalls noch Quecksilber fällbar. Es wird nur die dem Acetat entsprechende Menge Quecksilber durch Natron ausgefällt, während das eigentliche Quecksilberoxyamidin in Folge der geringen Quecksilber-Ionenconcentration durch dieses Reagens nicht zersetzt wird.

Letzteres Salz wird auf folgende Weise gewonnen: 1.5 g Oxyamidin wurden in alkoholischer Lösung mit einer wässrigen Lösung

¹⁾ Diese Berichte 31, 244 [1898].

von 0.7 g Sublimat versetzt und zu dem heissen Gemisch langsam 7.5 ccm $\frac{1}{1-n}$ -Natronlauge (ber. 5.0 ccm) fliessen gelassen. Aus der stark alkalisch reagirenden Flüssigkeit scheiden sich beim Erkalten in fast quantitativer Ausbeute die glänzenden Nadeln des Salzes aus.

0.2914 g Sbst.: 0.0816 g HgS.

$(C_{20}H_{17}N_2O)_2Hg$. Ber. Hg 24.94. Gef. Hg 24.20.

Das Quecksilbersalz bildet Nadeln von einem etwas dunklerem Gelb als es dem vorigen Salze eigen ist. In seinem Löslichkeitsverhältnisse gleicht es dem Vorigen. Mit der mehrfach erwähnten grossen Beständigkeit des Salzes ist am besten die Annahme einer Metall-Stickstoffbindung vereinbar.

Die eingangs erwähnte Benzylirung des Oxyamidins wurde in folgender Weise ausgeführt: 3 g Oxyamidin wurden in alkoholischer Lösung mit der berechneten (aus 0.20 g Natrium bereiteten) Menge Natriumäthylat, ferner mit 0.9 g Benzylchlorid versetzt und die Mischung ca. 1 Stunde am Rückflusskühler auf dem Wasserbade gekocht. Nach dem Verjagen des Alkohols und Verdünnen des Rückstandes mit Wasser wurde das Rohproduct aus verdünntem Alkohol umkristallisiert. Nach der Analyse erwies sich der Körper als der gesuchte Benzyläther.

0.0794 g Sbst.: 5.0 ccm N (20°, 748 mm). — 0.1232 g Sbst.: 8.2 ccm N (22°, 745 mm).

$C_{27}H_{24}N_2O$. Ber. N 7.14. Gef. N 7.09, 7.39.

Der Körper stellt weisse Nadelchen vom Schmp. 99° dar und gibt nicht mehr die Eisenchloridreaction. Der niedrige Schmelzpunkt deutet wohl darauf hin, dass ein Sauerstoffäther vorliegt, was auch von vornherein zu erwarten war.

Es sei erwähnt, dass bei Wiederholung des Versuches neben diesem Aether noch ein zweiter, höher, bei 163° schmelzender, in Blättchen krystallisirender Körper erhalten wurde, dessen Analyse ebenfalls auf ein Benzylirungsproduct annähernd stimmende Zahlen ergab. Ob hier etwa ein isomerer Stickstoffäther vorliegt, soll durch einen in grösserem Maassstabe ausgeführten Versuch entschieden werden.

Der Pikryläther des Oxyamidins entsteht glatt durch Erhitzen desselben mit Pikrylchlorid in alkoholischer Lösung. 3 g Oxyamidin wurden in 30 ccm Alkohol gelöst und mit einer Lösung von 2.5 g Pikrylchlorid in 40 ccm Alkohol ca. $\frac{1}{2}$ Stunde auf dem Wasserbade erwärmt, wobei intensive Rothfärbung eintritt. Nach dem Erkalten scheidet sich die gesuchte Verbindung in prächtigen, anscheinend oktaëdrischen Krystallen von orangeroter Farbe und grünlichem Oberflächenschimmer aus.

0.0995 g Sbst.: 11.75 ccm N (19.5°, 755 mm). — 0.1880 g Sbst.: 21.9 ccm N (19°, 754 mm).

$C_{26}H_{19}N_5O_7$. Ber. N 13.64. Gef. N 13.90, 13.88.

Die Krystalle schmelzen bei 130 — 131° unter schwacher Verpuffung und totaler Zersetzung. Der Körper löst sich leicht in Chloroform, wenig in Alkohol. Erstere Lösung zeigt bei grosser Verdünnung prächtige, grüne Fluorescenz, während die alkoholische Lösung diese Eigenschaft nur in sehr geringem Grade theilt. Die eingangs erwähnte Fluorescenzreaction der Oxyamidine ist daher stets in chloroformischer Lösung vorzunehmen. Die Abhängigkeit der Fluorescenzerscheinung von der Natur des Lösungsmittels soll bei den Oxyamidinen eingehender studirt werden.

B. Ueber einige andere Oxyamidine.

Zur Charakterisirung dieser Körperklasse habe ich durch Variation des Radicals R_1 noch einige weitere Repräsentanten der Oxyamidine dargestellt. Dieselben seien in Kürze beschrieben.

a) 1-*o*-Tolyl-2-Phenyl-3-Benzylxyamidin

wurde in ganz analoger Weise wie das erst beschriebene Oxyamidin aus Benz-*o*-toluidimidchlorid erhalten. Da der Körper weniger gut krystallisiert, wurde auf seine Isolirung verzichtet und derselbe nur durch das Kupfersalz charakterisiert. Dasselbe bildet broncefarbige Blättchen, welche in Alkohol schwer löslich sind.

0.2789 g Sbst.: 0.0828 g CuO.

$(C_{21}H_{19}N_2O)_2Cu$. Ber. Cu 9.17. Gef. Cu 9.39.

Durch Zersetzen des Kupfersalzes in alkoholischer Lösung durch Schwefelwasserstoff erhält man das freie Oxyamidin, welches blaue Eisenchloridreaction giebt.

b) 1-*m*-Nitrophenyl-2-Phenyl-3-Benzylxyamidin.

Benzoyl-*m*-nitranilin wurde nach der bekannten Vorschrift¹⁾ aus *m*-Nitranilin und Benzoylchlorid in ätherischer Lösung unter Benutzung von Pottasche als Bindungsmittel für die entstehende Salzsäure dargestellt. Schmp. 157° (nach Bell, diese Berichte 7, 498 [1874]: 155.5°).

Das Imidchlorid wird aus dem vorigen Körper leicht und in guter Ausbeute nach Wallach's Vorschrift erhalten. Dasselbe bildet weisse Täfelchen vom Schmp. 80 — 82°, welche in den meisten organischen Lösungsmitteln leicht löslich sind. Zwecks Analyse wurde das Chlorid mit verdünntem Alkohol zersetzt und die entstandene Salzsäure mit $1/10$ -*n*-Silbernitrat titriert.

0.3174 g Sbst.: 12.25 ccm $1/10$ -*n*-Silbernitrat.

$C_{13}H_9O_2N_2Cl$. Ber. Cl 13.63. Gef. Cl 13.70.

¹⁾ s. V. Meyer und P. Jacobson, Lehrb. II, 554.

Eine aus 6.4 g salzaurem ρ -Benzylhydroxylamin und 0.9 g **Natrium** wie unter A dargestellte Lösung der Base wurde mit einer Lösung von 5.2 g des Chlorids in absolutem Aether versetzt, worauf sich das Gemisch deutlich roth färbte. Nach 10-stündigem Stehen wurde der grösste Theil der Lösungsmittel bei 25 – 30° im Vacuum abdestillirt und der Rückstand in der Kälte mit Wasser versetzt, wodurch sich das Oxyamidin meist sofort oder nach kurzem Verweilen in der Kälte im festen Zustande abschied. Durch Umkristallisiren aus Alkohol oder Essigester lässt es sich leicht reinigen.

0.1636 g Sbst.: 0.4150 g CO₂, 0.0642 g H₂O. — 0.1245 g Sbst.: 13.5 ccm N (21°, 751 mm). — 0.1677 g Sbst.: 18.2 ccm N (22°, 753 mm).

$C_{20}H_{17}N_3O_3$. Ber. C 69.17, H 4.90, N 12.10.
Gef. » 69.18, » 4.40, » 12.20, 11.93.

Das Oxyamidin bildet Nadeln von prächtiger goldblonder Farbe und schmilzt bei 171°. In Alkohol, Benzol und Essigester löst es sich in der Kälte wenig, in der Hitze in beträchtlicher Menge auf, in Aether ist es wenig, in Wasser nicht löslich. Fluoreszenzreaction: deutlich grün. Eisenreaction: in alkoholischer Lösung: blauviolet, in benzolischer Lösung: roth. Manganreaction: dunkelbraun.

Das Kupfersalz bildet braunrothe Blättchen.

Das wie oben angegeben erhaltene Kobaltsalz besteht aus braunen, mikroskopischen Nadeln, die in Alkohol schwer löslich sind. 0.3022 g Sbst.: 0.0628 g CoSO₄.
 $(C_{20}H_{16}N_3O_3)_2Co$. Ber. Co 7.86. Gef. Co 7.91.

Das Nickelsalz ist ein hell orangegelber, krystallinischer Niederschlag und ebenfalls in den organischen Lösungsmitteln sehr wenig löslich.

0.5093 g Sbst.: 0.0496 g NiO.

$(C_{20}H_{16}N_3O_3)_2Ni$. Ber. Ni 7.86. Gef. Ni 7.69.

Durch Erwärmen des Oxyamidins mit wässriger Salzsäure wird ein schwer lösliches, farbloses Chlorhydrat gebildet.

c) 1- ρ -Naphtyl-2-Phenyl-3-Benzylxyamidin.

Benzoyl- β -Naphtylamin, in derselben Weise wie Benzoylnitranilin dargestellt, bildete weisse Nadeln vom Schmp, 161° (nach Klopsch, diese Berichte 18, 1585 [1885]:157°).

Das Imidchlorid ist schon von Just¹⁾ beschrieben worden, dessen Angaben ich bestätigen konnte.

Das Oxyamidin wurde in derselben Weise wie das Vorige dargestellt. Es bildet, aus Essigester umkristallisiert, schwach gelbliche Nadeln vom Schmp. 175° und gleicht in seinen Löslichkeitsverhältnissen dem vorigen Oxyamidin. Eisenreaction in alkoholischer Lösung:

¹⁾ Diese Berichte 19, 983 [1886].

blau. Manganreaction: braunschwarz. Die Fluorescenzreaction ist nicht so deutlich wie bei dem Phenylkörper.

0.1511 g Sbst.: 10.5 ccm N (22°, 755 mm). — 0.1623 g Sbst.: 11.8 ccm N (22°, 754 mm).

$C_{24}H_{20}N_2O$. Ber. N 7.95. Gef. N 7.82, 8.17.

Kupfersalz: rothbraune, broncefarbige Blättchen, die in kochendem Alkohol unlöslich sind.

0.3527 g Sbst.: 0.0361 g CuO.

$(C_{24}H_{19}N_2O)_2Cu$. Ber. Cu 8.31. Gef. Cu 8.18.

Das Kobaltsalz bildet grüne mikroskopische Krystalle.

Die Versuche werden nach verschiedenen Richtungen fortgesetzt.

405. R. F. Weinland und W. Stille: Ueber Substitution von Sauerstoff durch Fluor in den Jodoverbindungen.

[Vorläufige Mittheilung aus dem Laboratorium für angewandte Chemie der Universität München.]

(Eingegangen am 5. August 1901.)

In Gemeinschaft mit O. Lauenstein hatte der Eine von uns¹⁾ früher beobachtet, dass in den Jodaten durch Einwirkung von Flussäure 1 Atom Sauerstoff durch 2 Atome Fluor ersetzt wird; so entsteht z. B. aus Kaliumjodat das gut krystallisirende Kaliumdifluorjodat, JO_2Fl_2K .

Im Anschluss hieran haben wir die von Willgerodt²⁾ entdeckten Jodoverbindungen, welche man als Derivate der Jodsäure ansehen kann, auf die Vertretbarkeit von Sauerstoff durch Fluor untersucht und gefunden, dass auch in diesen 1 Atom Sauerstoff gegen 2 Atome Fluor ausgetauscht wird, z. B. lässt sich aus dem Jodobenzol das Benzoljodofluorid, $C_6H_5JOFl_2$, erhalten.

Man löst zur Darstellung dieser Körper die betreffende Jodoverbindung in etwa 40-procentiger Flussäure in der Hitze bis zur Sättigung auf und lässt erkalten. Dabei scheidet sich das Fluor-derivat in reichlicher Menge aus. Man saugt es auf einem Platin-Gooch-Tiegel³⁾ ab, presst es, ohne die Krystalle zu zerdrücken, zwischen Filtrirpapier und bringt es sogleich auf Platin über Schwefelsäure.

Die Jodosfluoride sind in trockner Luft ziemlich beständig, in feuchter Luft dagegen werden die glänzenden Krystallchen allmählich

¹⁾ Weinland und Lauenstein, Ueber Fluorjodate; diese Berichte 30, 866 [1897]; Zeitschr. für anorg. Chem. 20, 30 [1899].

²⁾ Diese Berichte 26, 357 [1893].

³⁾ Nach Neubauer von W. C. Heraus in Hanau.