

Da aus 100 g Inden 75 g unverändert zurückgewonnen und 15 g Chrysen erhalten wurden, ist die Reaction, unter Berücksichtigung der unvermeidlichen Verluste in dem verhältnissmässig grossen Apparat, als eine ziemlich glatte zu bezeichnen. Jedenfalls giebt sie noch bessere Ausbeuten als die Synthese des Chrysens aus Cumaron und Naphtalin, von der in einer früheren Abhandlung¹⁾ die Rede war.

Erkner, Theerproductenfabrik, Juni 1893.

295. W. v. Miller und J. Plöchl: Ueber Amidoxylsäuren.

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

(Eingegangen am 16. Juni.)

Die Synthese von Amidosäuren bietet bekanntlich keine besonderen Schwierigkeiten, da man oft gleichzeitig mehrere zum Ziele führende Wege einschlagen kann. In erster Linie hat sich die Strecker'sche Alaninreaction zur Darstellung von α -Amidosäuren einer ausgedehnten Anwendung fähig gezeigt, sofern alle Aldehydammoniakderivate der aliphatischen wie aromatischen Reihe durch Einwirkung von Blausäure sich in die entsprechenden Amido- bzw. Imidonitrile verwandeln lassen, deren Cyangruppen durch Hydrolyse nach bekannten Methoden in Carboxyl übergeführt werden. Eine glückliche Modification der Strecker'schen Reaction durch Tieemann²⁾ hat diese Methode nicht blos, was Ausbeute anlangt, sondern auch hinsichtlich der ungeahnten Verallgemeinerung zu einer der fruchtbarsten auf synthetischem Gebiete gestaltet, denn mit Hülfe derselben lassen sich sowohl die gewöhnlichen Glycine aus den Cyanhydrinen von Aldehyden und Ketonen als auch alkylsubstituirte Amidosäuren gewinnen.

In letzterer Beziehung verdient aber auch wohl das jüngst von uns angegebene Verfahren Beachtung³⁾, sofern hierbei unter Umgehung

¹⁾ Diese Berichte 23, 84.

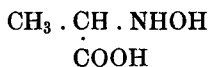
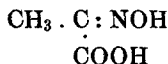
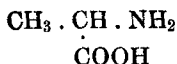
²⁾ Diese Berichte 13, 381.

³⁾ Diese Berichte 25, 2023.

von Zwischenstadien in einer Operation aus primären Aminen und Blausäure mit Ketonen und Aldehyden eine wesentliche Vereinfachung und eine vorzügliche Ausbeute an substituierten Amidonitrilen erzielt wird.

Endlich bilden auch die Isonitrososäuren von V. Meyer ein ergiebiges Ausgangsmaterial zur Gewinnung von Amidosäuren.

Ein flüchtiger Blick auf die Formel einer Amidosäure und einer Isonitrososäure lehrt aber, dass zwischen beiden noch ein wasserstoffreicheres Glied liegen muss — wir meinen eine um zwei Wasserstoffatome reichere Hydroxylaminsäure.



Es sind nun allerdings die Isonitrososäuren schon wiederholt mit den verschiedensten Reduktionsmitteln behandelt worden, aber ohne dass es jemals gelungen wäre, eines dieser Zwischenglieder habhaft zu werden, immer hat man die entsprechenden Amidosäuren erhalten¹⁾. Ein alkylirtes Hydroxylamin haben zwar neuerdings E. Hoffmann und V. Meyer²⁾ durch zweckmässig geleitete Reduction von Nitromethan erhalten; aber es ist nicht ausgeschlossen, dass bei der Reduction der Isonitrosoverbindungen Hydroxyl eliminirt wird, ehe die Doppelbindung durch Addition gelöst wird. Nachdem es auch uns trotz ausgedehnter Reduktionsversuche nicht geglückt ist, von den Isonitrososäuren aus zu Hydroxylaminsäuren zu gelangen, kam uns unsere eingangs erwähnte Methode »durch Anlagerung von Blausäure an Anhydroverbindungen oder durch Einwirkung von Aldehyden und Ketonen auf die in Blausäure gelösten Amine direct Nitrile darzustellen« vorzüglich zu Statten und führte endlich zum gewünschten Ziele.

Wir haben im vorigen Jahre gefunden³⁾, dass, ähnlich wie die Anilverbindungen, auch die Oxime und Hydrazone (der Fettreihe, welche nach unseren dortigen Auseinandersetzungen⁴⁾ symmetrisch configurirt sind) Blausäure anzulagern vermögen; aus den Oximen entstehen so (mitunter sehr schön krystallisirende) Hydroxylaminnitrile, welche man vielleicht noch besser als Amidoxylnitrile bezeichnen kann, die durch Verseifung dann in die Amidoxylsäuren übergehen. Bezüglich des anzuwendenden Verseifungsmittels muss be-

¹⁾ Baeyer, Ann. d. Chem. 131, 295. Müller, diese Berichte 16, 1619.

²⁾ Diese Berichte 24, 3528; vergl. auch Kirpal, ebenda 25, 1714.

³⁾ Diese Berichte 25, 2023.

⁴⁾ Diese Berichte 25, 2026.

merkt werden, dass man sich lediglich der conc. Salzsäure bedienen kann, denn conc. Schwefelsäure, welche zur Zersetzung vieler Amidonitrile angewendet werden muss, ist in diesem Falle nicht zulässig, da sie auf Amidoxynitrile sowohl hydrolytisch als auch oxydierend wirkt, so dass mit diesem Agens nicht die Amidoxylverbindungen, sondern immer die entsprechenden Isonitrosoderivate erhalten werden. Aber auch bei Anwendung von conc. Salzsäure konnten wir nur ein einziges Mal die Reaction bei der Bildung des Säureamids festhalten, in allen übrigen Fällen führte die Verseifung direct zur Säure. In conc. Salzsäure lösen sich die Amidoxynitrile sehr leicht und meist unter Erwärmung auf. Dampft man die salzsaure Lösung nach mehrstündigem Stehen auf dem Wasserbade ab, so hinterbleibt ein dicker Syrup, in welchem Salmiak in Menge eingebettet ist; durch vorsichtiges Neutralisiren des Filtrats mit Ammoniak wird die Amidoxylsäure sofort krystallinisch abgeschieden.

In Bezug auf die Löslichkeitsverhältnisse der Amidoxylsäuren in Wasser, Alkohol und Aether gleichen sie vollkommen den Amidosäuren; wie diese sind sie nämlich in Alkohol und Aether sehr schwer löslich. Die niederen Glieder der Reihe sind selbst in kaltem Wasser sehr leicht löslich, während die höheren aus heissem Wasser bequem umkrystallisirt werden können. Die wässrige Lösung der Amidoxylsäuren reagirt zum Unterschied von der der α -Amidosäuren deutlich sauer. — In Mineralsäuren lösen sie sich gleichfalls sehr leicht auf ohne dass es bislang gelungen wäre, ein krystallisirtes Salz zu erhalten. Die mineralsauren Lösungen der meisten Amidoxylsäuren erleiden auch bei mehrstündigem Erhitzen auf dem Wasserbad keine merkliche Veränderung. Anders verhalten sich die Lösungen dieser Säuren in verdünnten Alkalien; schon bei gelindem Erwärmen findet Ammoniakabspaltung statt, so dass es nicht möglich ist, Alkalisalze durch Eindampfen herzustellen. Ebenso wenig gelingt es, Salze mit schweren Metallen zu erhalten. Silber-, Kupfer- und Quecksilbersalze, sowie Platinchlorid werden sofort — theilweise schon in der Kälte — reducirt. Beim trocknen Erhitzen zersetzen sich sämtliche Amidoxylsäuren unter lebhafter Gasentwicklung, und es entstehen hierbei Kohlensäure, Ammoniak und Pyridinbasen, manchmal tritt auch deutlicher Aldehydgeruch auf. Eine ähnliche Zersetzung erleiden sie, wie es scheint, durch Erhitzen mit Salzsäure unter Druck.

Wie schon aus der Formel ersichtlich, enthalten diese Säuren noch den ungemein reactionsfähigen Hydroxylaminrest (.NHOH), was vor allem ihre grosse Empfindlichkeit selbst gegen die schwächsten Oxydationsmittel zur Folge hat; diese Gruppe ist es auch, welche sie befähigt, mit Aldehyden Condensationsproducte zu bilden, über die wir in einiger Zeit berichten werden.

Experimentelles. α -Amidoxyl-(n)-buttersäure.

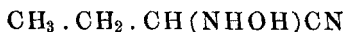
Anlagerung von Blausäure an Propylaldoxim.

Propylaldoxim, nach Petraczek¹⁾ dargestellt, wurde in Portionen von 10—12 g mit je der Hälfte des Volumens an Blausäure versetzt, gut durchgeschüttelt und zwei Tage bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Ist nach dieser Zeit der Inhalt der einzelnen Fläschchen nicht fest, so giesst man ihn in eine Schale und lässt die überschüssige Blausäure verdunsten, worauf eine anfänglich wachsartig aussehende Masse, die beim Trocknen filzig wird, zurückbleibt. Zur Reinigung löst man sie am besten in Aether und setzt bis zu eintretender Trübung Petroläther zu; es erfolgt so eine Ausscheidung von langen, gewebeartig in einander gehenden Fäden, die nach dem Trocknen papierartig aussehen und bei 86—87° schmelzen. Die Analyse wies auf die Formel $C_5H_8N_2O$ hin.

Analyse: Ber. Procente: N 28,0, C 48,0, H 8,0.

Gef. » » 28,11, » 47,85, » 8,16.

Es liegt demnach das Nitril von der Formel



vor. In Wasser, Aether und Alkohol ist dasselbe schon in der Kälte leicht löslich und zeigt starke Reductionsfähigkeit. Es bewirkt in neutraler wie ammoniakalischer Silberlösung schon in der Kälte Spiegelbildung und reducirt auch Fehling'sche Lösung mit Leichtigkeit.

Einwirkung von concentrirter Salzsäure auf das Nitril.

Das Nitril wird in die dreifache Gewichtsmenge kalter, rauchender Salzsäure eingetragen, wobei rasch Lösung erfolgt und nach einigen Minuten auch merkliche Erwärmung eintritt. Die salzsaure Lösung bleibt dreissig Stunden sich selbst überlassen und wird dann auf dem Wasserbade so lange eingedampft, bis eine ansehnliche Salmiakausscheidung erfolgt ist; man lässt sodann erkalten, saugt die syrupöse Lösung von dem Chlorammonium ab, und versetzt sie langsam und unter Kühlung mit Ammoniak, wobei sich ein krystallinischer Niederschlag ausscheidet. Ueberschuss von Ammoniak löst ihn wieder. Diese Ausscheidung kann man durch vorsichtiges Waschen mit kaltem Wasser von dem grössten Theil des Chlorammoniums befreien und dann aus heissem Wasser umkrystallisiren. Hierbei fallen schöne rhomboëdrische Krystalle aus, die bei 166—167° unter stürmischer Gasentwicklung sich zersetzen. Die Waschwasser dieser Verbindung werden mit Salzsäure abermals abgedampft, vom abgeschiedenen

¹⁾ Diese Berichte 15, 2784.

Salmiak filtrirt und durch unvollständiges Neutralisiren mit Ammoniak wird eine neue Menge der Verbindung erhalten, die ihrer Analyse und ihrem Verhalten nach nichts anderes, als die gesuchte Amidoxylbuttersäure sein kann. Von 100 g Nitril erhält man so 70 g reiner Säure.

Die Säure hat die Zusammensetzung $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{NHOH})\text{COOH}$.

Analyse: Ber. für $\text{C}_4\text{H}_9\text{NO}_2$.

Procente: N 11.77, C 40.35, H 7.57.

Gef. » » 11.90, » 40.33, 40.36, » 7.86, 7.71.

Die Säure ist sehr schwer löslich in kaltem Wasser, in Aether und Benzol, und fast unlöslich in kaltem wie in heissem Alkohol. Leichter löst sie sich in heissem Wasser und die wässrige Lösung reagirt sauer. In verdünnten Mineralsäuren löst sie sich sehr leicht, etwas schwieriger in Essigsäure.

Entsprechend dem noch vorhandenen Hydroxylaminrest hat die Säure ein ausserordentliches Reduktionsvermögen und es ist daher nicht möglich, Salze der Schwermetalle herzustellen. Aus neutraler und ammoniakalischer Silberlösung wird in kürzester Zeit und zwar in der Kälte ein prachtvoller Silberspiegel hervorgerufen, und Fehling'sche Lösung wird augenblicklich reducirt. Aus einer Goldchloridlösung erhält man nach Zusatz der Säure einen schönen Goldspiegel. Erwärmt man die Säure mit Platinchlorid oder Quecksilberchlorid, so tritt deutlich der Geruch nach Propylaldehyd auf, während gleichzeitig die Metallösungen reducirt werden. Aber auch Salze der Alkalien kann man durch Abdampfen nicht herstellen; die Säure löst sich zwar in ätzenden und kohlensauren Alkalien leicht auf, versucht man aber die Lösungen zu concentriren, so zersetzen sie sich unter Ammoniakentwicklung. Concentrirte Lösungen mit Mineralsäuren stellen syrupöse Massen dar.

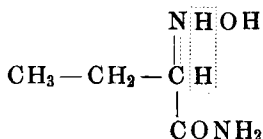
Die freie Säure, die verhältnissmässig beständig ist, zersetzt sich wie erwähnt bei $166-167^\circ$ äusserst lebhaft. Es bildet sich hierbei Wasser und kohlensaures Ammoniak und in geringen Quantitäten destillirt ein Oel, das nach Pyridinbasen riecht. Es konnte daraus ein Platinsalz gewonnen werden, das bei 188° schmolz und auch sonst dem Platinat des Parvolins von Waage¹⁾ sehr ähnlich ist. Die gleiche Pyridinbase konnten wir auch gewinnen durch Erhitzen von Hydroxylaminchlorhydrat mit Propylaldehyd auf 120° . Beim Zusammenbringen der beiden Agentien tritt starke Erwärmung ein, die man im geschlossenen Rohr auf 120° steigert, wobei ein nach Pyridin riechendes Oel resultirt, das ebenfalls ein bei 188° schmelzendes Platinat liefert.

¹⁾ Wiener Monatshefte 4, 719.

Ein eigenthümliches Verhalten zeigt die Säure gegen Aldehyde. Im Gegensatz zu ihrer sonstigen Schwerlöslichkeit löst sie sich leicht in Acetaldehyd oder Propylaldehyd, und beim Erwärmen auf 110° auch ziemlich leicht in Benzaldehyd. Nach Entfernung des Lösungsmittels hinterbleiben neue Körper, die leicht zersetzlich sind und ihrer genauen Untersuchung noch harren.

Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf das Nitril und die Isonitrosobuttersäure.

Wenn man das eingangs beschriebene Nitril nicht in concentrirte Salzsäure, sondern in concentrirte Schwefelsäure einträgt, so wird es auch hierbei rasch gelöst, man bemerkt aber gleichzeitig das Auftreten von schwefliger Säure, so dass sich hier offenbar eine Oxydation vollzieht. Das Nitril wurde in die fünffache Gewichtsmenge concentrirter Schwefelsäure gebracht und 3—4 Tage stehen gelassen, dann in Wasser gegossen, die Schwefelsäure mit kohlensaurem Baryt gefällt, vom Niederschlag filtrirt und das Filtrat eingedampft. Bei zunehmender Concentration schieden sich Krystalle aus, die aus Aether und Petroläther umkrystallisirt einen Schmelzpunkt von 133—135° zeigten. Diese Krystalle zeigen den Charakter eines Säureamids mit einem geringeren Wasserstoffgehalt, als er dem Säureamid der Amidoxylbuttersäure zukommen würde. Da das Amid auch keine Reductionsfähigkeit (in der Kälte) mehr besitzt, so war anzunehmen, dass der Imidwasserstoff des Hydroxylaminrestes mit dem Wasserstoff des benachbarten Kohlenstoffatoms im Nitril wegoxydirt worden ist, so dass nun das Amid der α -Isonitrosobuttersäure vorlag.



Damit stimmte auch die Analyse:

Ber. für $\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2$.

Procen-te: C 41.38, H 6.89, N 24.12.

Gef. » » 41.76, » 7.09, » 24.45.

Das Amid der Amidoxylbuttersäure, das bisher nicht erhalten werden konnte, würde 8.47 pCt. Wasserstoff verlangen.

Das Isonitrosoamid liess sich durch Kochen mit 10procentiger Natronlauge leicht zur zugehörigen Isonitrosobuttersäure verseifen. Das Silbersalz der Säure erwies sich mit dem von Wleügel¹⁾ dargestellten identisch. Die Silberbestimmung ergab:

¹⁾ Diese Berichte 15, 1057.

Analyse: Ber. für $C_4H_9O_3Na$.

Procente: Ag 48.21.

Gef. » » 48.30.

Die Beständigkeit dieses Silbersalzes steht im starken Contrast zu dem zersetzlichen Silbersalz der um zwei Wasserstoffe reicheren Amidoxylsäure.

Vergeblich suchten wir vom Nitril des Acetaldoxims ausgehend zur Amidoxylpropionsäure zu gelangen. Die Reaction findet zweifellos im gewünschten Sinne statt, aber es ist uns bisher nicht gelungen, die Säure, die offenbar sehr leicht löslich in Wasser ist, zu fassen.

Dagegen konnten wir auch hier vom Nitril ausgehend zu den beständigen Isonitrosoverbindungen gelangen. Das Nitril des Acetaldoxims wurde in conc. Schwefelsäure eingetragen, über Nacht stehen gelassen, die Schwefelsäure mit kohlenisaurem Baryt wegenommen und das Filtrat mit Aether ausgeschüttelt, der eine bei 174° schmelzende Substanz aufnimmt. Die mit Aether behandelte wässrige Lösung wurde bei 60° auf ein Viertel ihres Volumens eingedampft und über Schwefelsäure gestellt. Es krystallisirte nach einiger Zeit in grossen, anscheinend monoklinen Tafeln ein Körper aus, der nach dem Umkrystallisiren aus Wasser bei 178.5° unter Zersetzung schmilzt; er ist löslich in Alkohol, Aceton und Essigäther, unlöslich in Aether und Benzol. In der Kälte reduzirt er Metallsalze nicht.

Die Analyse des Körpers und die aus diesem entstehende Säure zeigte, dass das Amid der Isonitrosopropionsäure vorlag.

Analyse: Ber. für $C_3H_6N_2O_2$.

Procente: C 35.29, H 5.88, N 27.45.

Gef. » » 35.29, » 6.33, » 27.42.

Ber. für $C_3H_6N_2O_2$.

Procente: C 34.61, H 7.69, N 26.92.

Lässt man dieses Amid mit Natronlauge einige Stunden stehen und erwärmt dann etwas, so spaltet es Ammoniak ab und aus der Lösung fällt nach dem Neutralisiren mit Salpetersäure Silbernitrat ein pulveriges Silbersalz von der Art, wie es Gutknecht¹⁾ für die von V. Meyer und Zublin zuerst dargestellte α -Nitrosopropionsäure beschreibt. Durch Zersetzen mit Schwefelsäure giebt das Silbersalz die freie Isonitrosopropionsäure V. Meyer's, welche sich bei 178° ohne zu schmelzen stürmisch zersetzt. Eine Stickstoffbestimmung der Säure ergab:

Analyse: Ber. für $C_3H_5NO_3$.

Procente: N 13.60.

Gef. » » 13.73.

Wir erfrenten uns bei diesen Untersuchungen der freundlichen Unterstützung der Herren Sender und Rampini.

¹⁾ Diese Berichte 13, 1117.

Gustav Münch. Säureamid der Amidoxylisobuttersäure.
Anlagerung von Blausäure an Acetoxim.

Acetoxim nach den Angaben von V. Meyer dargestellt (Schmp. 59°), wurde mit überschüssiger, conc. Blausäure versetzt und mehrere Tage stehen gelassen; es bildeten sich mächtige bis zu 3 cm lange Krystalle des monoklinen Systems, vorwiegend grosse, gut ausgebildete Tafeln. Aus der überstehenden Lösung schied sich nach dem Verdunsten der Blausäure eine braune feste Masse ab, aus der neben unverändertem Acetoxim noch etwas Nitril gewonnen werden konnte.

Das Nitril ist unlöslich in Petroleumäther, während das Acetoxim damit ausgezogen werden kann. Das Nitril wird durch Umkrystallisiren aus Aether gereinigt und zeigt dann den Schmp. 98.5°. Die Analyse ergab:

Analyse: Ber. für $C_4H_8N_2O$.

Procente: C 48.00, H 8.00, N 28.00.

Gef. » » 48.09, » 8.27, » 28.40.

Einwirkung von conc. Salzsäure auf das Nitril.

Beim Stehenlassen des Nitrils mit conc. Salzsäure im verschlossenen Gefäss findet nach drei Wochen die Abscheidung von grossen Krystallen statt, in denen das salzsaure Salz des Amidoxylisobuttersäureamids vorliegt. Die wässrige Lösung des Körpers giebt mit salpetersaurem Silber einen Niederschlag von Chlorsilber und reducirt ammoniakalische Silberlösung schon in der Kälte.

Die Substanz zeigt lufttrocken einen Schmp. von 210° unter stürmischer Zersetzung. Die Analyse ergab:

Analyse: Ber. für $C_4H_{11}N_2O_2Cl$.

Procente: Cl 22.83, N 18.12, C 31.07, H 7.11.

Gef. » » 22.61, » 18.03, » 31.07, 31.21, » 7.69, 7.52.

Die Formel ist $(CH_3)_3C(NHOH)CONH_2, HCl$.

Die freie Basis zu fassen ist vorläufig noch nicht gelungen, ebensowenig die Verseifung derselben zur zugehörigen Amidoxylsäure.

Nur in vorliegendem Falle ist es geglückt, ein Amidoxylsäureamid wenigstens als Salz zu fassen, während bei allen übrigen Versuchen die Verseifung des Nitrils direct zur Säure führte.

Franz Osthelder. Amidoxyl-*n*-valeriansäure.

30 g salzsaures Hydroxylamin wurden in Wasser gelöst, mit Soda neutralisirt und hierzu die berechnete Menge Normalbutyraldehyd in kleinen Portionen zugegeben, das Gemenge wurde unter öfterem Umschütteln 2 Tage stehen gelassen und hierauf das gebildete Normalbutyraldoxim mit Aether ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung hinterliess auf dem Wasserbade das Oxim als eine wasserhelle Flüssigkeit von eigenthümlichem Geruch. Es ist leichter als Wasser und

in diesem ziemlich schwer löslich. Das Oxim destillirt unzersetzt und zeigt den Siedepunkt 152° bei 715 mm Barometerstand.

Analyse: Ber. für C_4H_9NO .

Procente: C 55.17, H 10.34, N 16.09.

Gef. » » 54.96, » 10.61, » 16.42.

Anlagerung von Blausäure an Normalbutyroxim.

30 g Oxim wurden mit einem Ueberschuss von annähernd wasserfreier Blausäure versetzt. Eine Temperatursteigerung war beim Zusammenbringen nicht zu bemerken. Die Lösung blieb dann unter öfterem Umschütteln 2 Tage stehen. Hierauf goss ich sie in eine Krystallisirschale, in der sich nach dem Abrauchen der Blausäure ein fester Körper in schwammigen Massen ausschied, der noch ziemlich lange Blausäure zurückhielt. Als wesentlich zur Erzielung guter Ausbeuten erwies es sich vortheilhaft, nicht mehr als 15 g Oxim zur Blausäureanlagerung zu verwenden. Die Ausbeute war so eine nahezu quantitative. Zur Reinigung wurde das Nitril in Aether gelöst und mit Petroläther bis zur beginnenden Trübung versetzt. Es scheidet sich zunächst verunreinigtes Nitril, dann reines Nitril in langen weissen Fäden aus, die sich zu einer lockeren schwammigen Masse vereinigen. Durch wiederholtes Lösen in Aether und Ausfällen mit Petroläther wurde der Körper analysenrein erhalten.

Analyse: Ber. für $C_5H_{10}N_2O$.

Procente: C 52.63, H 8.77, N 24.56.

Gef. » » 52.51, » 8.90, » 24.71.

Es liegt demnach das Nitril der Amidoxylnormalvaleriansäure vor. Das reine Nitril ist ein weisser seidenglänzender Körper, der bei 102° schmilzt. In kaltem Wasser löst es sich ziemlich schwer, leichter in heissem Wasser, Alkohol, Aether und Benzol. In Petroläther ist es unlöslich. Es besitzt eine ungemeine Reductionsfähigkeit. Salpetersaure Silberlösung und Fehling'sche Lösung werden leicht in der Kälte reducirt.

Einwirkung von concentrirter Salzsäure auf das Nitril.

20 g Nitril in 80 g concentrirte Salzsäure eingetragen, lösen sich unter Wärmeentwicklung alsbald zu einer klaren Flüssigkeit, aus der nach 3 tägigem Stehen eine Probe entnommen, mit Wasser verdünnt und mit Natronlauge neutralisirt wurde, wobei die Lösung vollständig klar blieb und auch an Aether keinen Körper in nennenswerther Menge abgab. Die salzsaure Lösung wurde nun in einer Schale auf dem Wasserbade soweit eingeeengt, bis sich Krystalle von Salmiak auszuschcheiden begannen. Das Filtrat vom ausgeschiedenen Salmiak wurde mit soviel Ammoniak versetzt, dass die Flüssigkeit noch schwach sauer reagirte. Als bald schied sich ein weisser pulveriger Niederschlag aus, der durch Waschen mit Wasser und Umkrystallisiren

aus heissem Wasser rein erhalten wurde. Die Analyse bestätigte das Vorliegen der vermutheten α -Amidoxynormalvaleriansäure von der Formel: $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{NH OH}) \text{COOH}$.

Analyse: Ber. für $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{NO}_3$.

Procente: C 45.11, H 8.27, N 10.52.

Gef. • » 44.87, » 8.59, » 10.43.

Die Säure krystallisirt in gut ausgebildeten rhombischen Blättchen. Sie beginnt bei 150° zu sintern und schmilzt bei 156° unter Zersetzung. In heissem Wasser löst sie sich leicht, schwieriger in kaltem Wasser und in Alkohol; die wässrige Lösung reagirt sauer; nahezu unlöslich ist sie in Aether, Benzol und Petroläther. Ferner löst sie sich in Mineralsäuren, Aetzalkalien und kohlen-sauren Alkalien. Die Säure ist wie ihr Nitril sehr reductionsfähig; Fehling'sche Lösung und salpetersaure Silberlösung werden in der Kälte reducirt. Beim Erhitzen der Säure für sich in einer Retorte beginnt bei 156° die Zersetzung; es destillirt Wasser und kohlen-saures Ammonium neben sehr geringen Mengen einer Pyridinbase. Auf die nähere Untersuchung der entstehenden Pyridinbase musste wegen der sehr geringen Ausbeute verzichtet werden. Salze der Säure in fester Form zu erhalten, war bis jetzt nicht möglich. Beim Versuche, Salze der Schwermetalle zu erhalten, wurden diese reducirt; dampft man die Lösungen der Alkalisalze auf dem Wasserbade ein, so tritt Zersetzung ein; es entweicht zunächst Ammoniak, dann tritt Pyridingeruch auf. Mit Aldehyden und Ketonen scheint sich die Säure leicht zu condensiren. In Acetaldehyd, Propionaldehyd und Aceton löst sie sich auf. Erwärmt man äquimoleculare Mengen Säure und Benzaldehyd auf 100° , so löst sich die Säure auf und beim Abkühlen erstarrt die ganze Flüssigkeit. Der so erhaltene Körper ist in Aether unlöslich und zeigt, aus warmem Benzol umkrystallisirt, den Schmp. 136° .

Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf das Nitril der Amidoxyl-*n*-valeriansäure.

α -Nitroso-normalvaleriansäure.

Bringt man das Nitril in concentrirte Schwefelsäure, so rotirt es auf der Oberfläche und löst sich unter Entwicklung von Gasblasen von schwefliger Säure auf. Die dabei auftretende bedeutende Erwärmung erfordert gute Kühlung. Nach dreitägigem Stehen wurde die Schwefelsäure mit Wasser verdünnt, mit geschlemmtem kohlen-saurem Baryum neutralisirt und das Filtrat hiervon eingedampft. Es krystallisirte dabei ein gelblich gefärbter Körper aus, der durch Umkrystallisiren aus Aether und Petroläther gereinigt wurde. Mit Kalilauge mässig erwärmt, fand Ammoniakabspaltung statt. Es lag also ein Säureamid vor und zwar war es das Amid der Isonitroso-*n*-valeriansäure. Hierfür sprach die Analyse und das ganze Verhalten.

Analyse: Ber. für $C_5H_{10}O_2N_2$.

Procente: C 46.15, H 7.69, N 21.54.

Gef. » » 45.97, » 8.15, » 21.81.

Das Amid schmilzt bei 131° . In reinem Zustand reducirt es salpetersaures Silber und Fehling'sche Lösung in der Kälte nicht. Es krystallisirt in feinen Nadelchen, die sich in Wasser, Alkohol und Aether leicht lösen, in Petroläther dagegen unlöslich sind. Kocht man das Amid mit 10procentiger Natronlauge in einer Porzellanschale, so findet lebhaft Ammoniakabspaltung statt und säuert man nun die von etwas Harz abfiltrirte Lösung mit Schwefelsäure an, schüttelt mit Aether aus und lässt diesen in flachen Schalen abdunsten, so scheidet sich die α -Nitrosonormalvaleriansäure in langen vierseitigen Prismen aus von gleichem Schmelzpunkt, wie ihn A. Fürst¹⁾, der die Säure auf anderem Wege dargestellt hat, angiebt. Versetzt man die neutralisirte Lösung der Säure mit salpetersaurem Silber, so scheidet sich das Silbersalz der Säure ab, das ziemlich beständig ist.

Al. Slepjan: »Ueber Amidoxylisobutylelessigsäure«.

Das zu den folgenden Versuchen verwendete Isovaleraldoxim wurde nach Petraczek²⁾ hergestellt und bildet ein farbloses auf Wasser schwimmendes Oel, welches constant bei $160-162^{\circ}$ C. siedet.

Anlagerung von Blausäure an Isovaleraldoxim.

Das frisch bereitete Oxim wurde in Portionen zu je 10—15 g (was sich als wesentlich zur Erzielung einer guten Ausbeute an Amidoxynitril erwies) mit einem Ueberschuss höchst concentrirter Blausäure übergossen und zwei Tage unter häufigem Schütteln in einem gut verschlossenen Stöpselglas stehen gelassen. Eine tiefgelbe Färbung zeigt an, dass die Blausäureaddition stattgefunden hat. Längeres Stehenlassen ist nicht rathsam, da meist Dunkelfärbung und völlige Verschmierung eintritt. Nach dem Abdunsten der Blausäure bleibt ein dickes Oel zurück, das beim Abkühlen rasch fest wird und von noch anhaftendem nicht näher untersuchtem Oel leicht getrennt werden kann. In möglichst wenig Aether gelöst scheidet sich auf Zusatz von Petroläther bis zur beginnenden Trübung das gesuchte Nitril nach einiger Zeit in weissen, zarten, verflochtenen Fäden ab, die bei $103-104^{\circ}$ schmelzen.

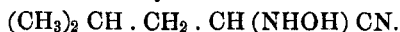
Die Analyse der Substanz ergab folgende Zahlenwerthe:

Analyse: Ber. für $C_6H_{12}N_2O$.

Procente: C 56.25, H 9.38, N 21.87.

Gef. » » 56.01, » 9.65, » 22.0.

Es lag also das Amidoxynitril von der Zusammensetzung vor:



¹⁾ Diese Berichte 16, 2180.

²⁾ Diese Berichte 16, 829.

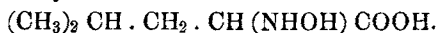
Die so erhaltene Verbindung ist in Wasser, Alkohol, Aether, Benzol, Toluol, Aceton und Eisessig leicht löslich, in Petroläther fast unlöslich. Das Vorhandensein einer Hydroxylamingruppe im Nitril zeigt sich durch das grosse Reductionsvermögen gegenüber Fehling-Lösung und ammoniakalischer Silberlösung in der Kälte.

Einwirkung von concentrirter Salzsäure auf das Nitril.

Das Nitril wurde allmählich in die 10fache Gewichtsmenge rauchender Salzsäure eingetragen, wobei es sich unter lebhafter Reaction und Wärmeentwicklung auflöst. Nach mehrstündigem Stehen bei Zimmertemperatur dampft man auf dem Wasserbad ein, bis sich eine beträchtliche Menge Salmiak ausgeschieden hat. Hiervon wird die Lösung abgesaugt und vorsichtig mit Ammoniak bis zur noch schwach sauren Reaction versetzt.

Die α -Amidoxylisocaprinsäure fällt in Flocken aus, die aus heissem Wasser in glasglänzenden Säulen auskrystallisiren. In Aether, Petroläther, Benzol ist die Säure unlöslich, in kaltem Wasser, Alkohol, Aceton sehr schwer löslich. Sie schmilzt bei 151° C. unter starker Gasentwicklung. Fehling-Lösung, Silbersalze, Gold und Platinchloridlösungen reducirt sie schon in der Kälte.

Nach dem analytischen Befund hat sie die Zusammensetzung:



Analyse: Ber. für $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N}$.

Procente: C 48.98, H 8.84, N 9.52.

Gef. » » 48.75, » 9.04, » 9.68, 9.73.

Erhitzt man die Amidoxylisocaprinsäure mit Essigsäureanhydrid am Rückflusskühler, so findet unter Kohleensäureentwicklung eine tiefer gehende Zersetzung statt, das Gleiche tritt auch beim Erhitzen der Säure mit Salzsäure im geschlossenen Rohr ein, dabei macht sich auch deutlich der Geruch nach Isovaleraldehyd bemerkbar. Bei der trocknen Destillation liefert sie, ähnlich wie ihre niedrigeren Homologen, neben Wasser und kohlensaurem Ammoniak geringe Mengen eines stark nach Pyridinbasen riechenden Oels.

Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf das Nitril.

α -Isonitrosoisobutylelessigsäure.

Versucht man das Nitril nach der Methode von Tiemann ¹⁾ mit concentrirter Schwefelsäure zu verseifen, so kommt man zu einem anderen wasserstoffärmeren Product. Man trägt 1 Th. Nitril in die 10fache Menge concentrirter Schwefelsäure unter guter Kühlung ein. Die Verseifung ist beendet, wenn eine Probe mit Wasser versetzt keine Trübung mehr giebt. Man verdünnt nun mit viel Wasser und neutralisirt mit kohlensaurem Baryum. Das eingeengte Filtrat scheidet

¹⁾ Diese Berichte 15, 2030.

schön ausgebildete tafelförmige Krystalle ab, die aus Aether umkrystallisirt werden können. Der Körper schmilzt bei $146 - 147^{\circ}$ und erwies sich durch Verhalten und Analyse als das Amid der α -Isonitrosoisobutylelessigsäure.

Die gefundenen Werthe sind die folgenden:

Analyse: Ber. für $C_6H_{12}O_2N_2$.

Procente: C 50.00, H 8.33, N 19.44.

Gef. » » 48.03, » 8.54, » 19.7, 19.63.

Das Amid ist löslich in heissem Wasser, Alkohol, Aether, Essig, schwer löslich in Benzol, Toluol, unlöslich in Petroläther. Fehling-Lösung und Silberlösung werden von dieser Verbindung in der Kälte nicht reducirt.

Zur Ueberführung des Amids in die entsprechende Säure habe ich dasselbe mit einer 10procentigen Natronlösung bis zum Verschwinden des Ammoniakgeruchs erhitzt. Der hierauf mit Salzsäure angesäuerten Lösung entzog Aether einen in weissen langen Nadeln krystallisirenden Körper, der weder Fehling- noch Silberlösung in der Kälte reducirt, stark saure Eigenschaften besass und bei $159 - 160^{\circ}$ schmolz. Die Analyse des Silbersalzes ergab einen Silbergehalt, der auf den für das isonitrosoisobutylelessigsäure Salz erforderlichen stimmte.

Analyse: Ber. für $C_6H_{10}O_3NAg$.

Procente: Ag 42.46.

Gef. » » 42.38.

Aug. Schneefuss: »Ueber α -Amidoxylcaprylsäure.«

Einwirkung von Blausäure auf Oenanthaldoxim.

Das zu meinen Versuchen verwandte Oenanthaldoxim wurde in der von Goldschmidt angegebenen Weise¹⁾ dargestellt. Lässt man dieses Oxim in kleinen Portionen mit viel überschüssiger Blausäure unter häufigem Umschütteln stehen, so löst sich nach einigen Tagen dasselbe vollständig auf. Sobald starke Braunfärbung der Lösung eintritt, bringt man die überschüssige Blausäure zum Verdunsten. Es bleibt eine gelblich bis braungefärbte, schwammige Masse zurück, die sich nach einiger Zeit mit einer sammetartigen Haut überzieht. Dieser Körper ist in Alkohol, Aether, Benzol, Essigsäure leicht löslich, in Petroläther unlöslich. Zur Reinigung wurde derselbe in Aether gelöst und durch Petroläther fractionsweise ausgefällt, wobei zuerst noch unverändertes Oxim, dann aber das Nitril gefällt wurde. Nach mehrmaligem Wiederholen dieser theilweisen Fällung erhielt ich, wenn auch in ziemlich geringer Menge, eine weisse, papierähnliche Masse vom Schmelzpunkt $92 - 93^{\circ}$ C. Die Analyse ergab:

Analyse: Ber. für $C_8H_{16}N_2O$.

Procente: C 61.54, H 10.26, N 17.94.

Gef. » » 61.32, » 10.51, » 17.87.

¹⁾ Diese Berichte 25, 2593.

Einwirkung von concentrirter Salzsäure auf das Nitril.

Trägt man das Nitril in die 4—5fache Menge concentrirter Salzsäure ein, so löst sich dasselbe allmählich auf. Nach 48 stündigem Stehen wurde die Lösung auf dem Wasserbade eingengt. Allmählich schied sich Salmiak aus, von dem abfiltrirt wurde. Das Filtrat wurde mit Ammoniak bis zur schwach sauren Reaction neutralisirt, worauf eine dicke, flockige Masse ausfiel, die — in Wasser sehr wenig löslich — von anhaftendem Salmiak leicht zu befreien war und aus heissem Alkohol umkrystallisirt in weissen Rhomboëdern ausfiel, die den Schmelzpunkt 168°C zeigten. Die Analyse ergab:

Analyse: Ber. für $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{O}_3\text{N}$.

Procente: C 54.86, H 9.71, N 8.0.

Gef. » » 54.37, » 10.01, » 8.21.

Wie erwartet, lag die α -Amidoxylcaprylsäure von der Formel $\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_5 \cdot \text{CH}(\text{NHOH})\text{COOH}$ vor.

Dieser Körper zeigt durchaus Säurecharakter; er röthet blaues Lackmuspapier und macht aus Sodalösung beim Erwärmen Kohlensäure frei. Er ist löslich in verdünnten Säuren und Alkalien, schwer löslich in Benzol, unlöslich in Aether. In der Wärme löst er sich in Aldehyden und Ketonen. Fehling'sche Lösung und Silbersalze werden bereits in der Kälte reducirt.

Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf das Nitril der Amidoxylcaprylsäure.

α -Isonitrosocaprylsäure.

Trägt man das Nitril in die 4—5fache Menge concentrirter Schwefelsäure allmählich ein, so löst sich dasselbe unter starker Erwärmung auf, wobei der Geruch nach schwefeliger Säure deutlich hervortritt. Giesst man nach 1—2 Tagen die Lösung in Wasser und neutralisirt unter Erwärmen mit Baryumcarbonat, so scheidet sich aus der filtrirten und eingedampften Lösung beim Erkalten ein weisser Körper aus, der, aus heissem Wasser umkrystallisirt, in glänzenden Nadeln erhalten wird und den Schmelzpunkt 138 — 139°C . zeigt. In Alkohol, Aether, Benzol ist derselbe leicht löslich, unlöslich dagegen in Petroläther. Beim Erhitzen mit Natronlauge tritt Ammoniakentwicklung auf, es liegt demnach ein Säureamid vor und zwar das Amid der Isonitrosocaprylsäure, was auch durch die Analyse bestätigt wird.

Analyse: Ber. für $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2$.

Procente: C 55.81, H 9.30, N 16.28.

Gef. » » 55.42, » 9.73, » 16.54.

Fehling'sche Lösung und Silbersalze werden durch diesen Körper in der Kälte nicht reducirt.

Die Verseifung des Amids zur Säure steht noch aus.