

**Badische Landesbibliothek Karlsruhe**

**Digitale Sammlung der Badischen Landesbibliothek Karlsruhe**

**Beiträge zur Kenntnis des Einflusses negativer Atome  
und Atomgruppen bei Derivaten des Acetonitrils und  
Acetamids**

**Steinkopf, Wilhelm**

**1910**

Phenylnitroäthenylamidoxim

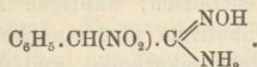
[urn:nbn:de:bsz:31-270696](https://nbn-resolving.org/urn:nbn:de:bsz:31-270696)

0,0602 g Substanz gaben 16,5 ccm N bei 19° und 760 mm.  
 0,0345 g Substanz gaben 9,6 ccm N bei 20° und 758 mm.

Berechnet für C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O <sub>4</sub> N <sub>4</sub> :		Gefunden:	
N	32,56	31,52	31,76 %.

Der Körper löst sich leicht in konzentrierter Schwefelsäure und wird durch Wasser wieder ausgefällt.

Phenylnitroäthenylamidoxim,



(Mitbearbeitet von C. Benedek.)

1 Molekül aci-Phenylnitroacetonitrilnatrium, dargestellt nach der Methode von Wislicenus<sup>1)</sup> aus Benzylcyanid, Äthylnitrat, Natrium und Alkohol, wird in möglichst wenig Wasser gelöst und mit einer konzentrierten, wäßrigen Lösung von etwas mehr als 1 Molekül Hydroxylaminchlorhydrat bei Zimmertemperatur zusammengebracht. Sofort fallen reichlich weiße Kristalle aus, die abfiltriert und auf Ton gepreßt werden. Zur Reinigung werden sie in Äther gelöst, mit Ligroin versetzt und der Äther dann durch Abdunsten im Vakuum entfernt. Es resultieren dabei schöne, weiße Kristalle vom Schmelzpunkt = 125°.

Der Körper ist leicht löslich in Wasser, Methyl- und Äthylalkohol und Aceton, schwerer löslich in Äther und unlöslich in Ligroin, Benzol und Toluol. In geschlossenen Gefäßen zersetzt er sich nach wenigen Tagen unter Bildung gasförmiger Zersetzungsprodukte und Schmierens; die wäßrige Lösung reduziert schon in der Kälte alkalisches Quecksilberchlorid. Eisenchlorid gibt eine violette Färbung.

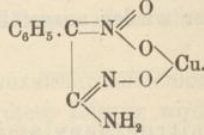
0,1540 g Substanz gaben 0,2745 g CO<sub>2</sub> und 0,0659 g H<sub>2</sub>O.  
 0,2036 g Substanz gaben 39,3 ccm N bei 18° und 740 mm.

Berechnet für C <sub>8</sub> H <sub>9</sub> O <sub>3</sub> N <sub>3</sub> :		Gefunden:	
C	49,23	48,62 %	
H	4,62	4,76 "	
N	21,54	21,67 "	

<sup>1)</sup> Wislicenus, Ber. 35, 1755 (1902).

Das Chlorhydrat entsteht beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die ätherische Lösung des Amidoxims in Form weißer, bei 153° schmelzender Kristalle.

aci-Phenylnitroäthenylamidoximkupfer,

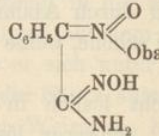


Zu einer konzentrierten, wäßrigen Lösung von 1 g aci-Phenylnitroacetonitrilnatrium wird eine konzentrierte, wäßrige Lösung von 0,3 g Natriumkarbonat und 0,4 g Hydroxylaminchlorhydrat gegeben. Die so entstandene Lösung von aci-Phenylnitroäthenylamidoximnatrium wird mit Kupfersulfatlösung versetzt, worauf sich das Kupfersalz als hellgrüner, in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslicher Niederschlag abscheidet.

0,2262 g Substanz gaben 0,1038 g CNSCu.

Berechnet für C <sub>9</sub> H <sub>7</sub> O <sub>3</sub> N <sub>3</sub> Cu:	Gefunden:	
Cu	24,79	24,00 %.

aci-Phenylnitroäthenylamidoximbaryum,

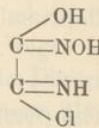


Die wie beim Kupfersalz hergestellte Lösung des Natriumsalzes wird mit Chlorbaryumlösung versetzt. Es fallen sofort weiße Kristalle des Baryumsalzes aus.

0,1182 g Substanz gaben 0,0514 g BaSO<sub>4</sub>.

Berechnet für C <sub>9</sub> H <sub>7</sub> O <sub>3</sub> N <sub>3</sub> Ba:	Gefunden:	
Ba	26,15	25,60 %.

α-Hydroxamoxalsäureimidchlorid,



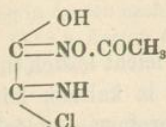
In eine Lösung von 7 g Methazonsäure in etwa 150 ccm Äther wird trockner Chlorwasserstoff eingeleitet, indem zugleich am Rückflußkühler mit aufgesetztem Chlorcalciumrohre auf dem Wasserbade zum Sieden erwärmt wird. Ist die Lösung mit Chlorwasserstoff gesättigt, so hört man mit dem Einleiten auf, erwärmt aber noch eine halbe Stunde lang weiter. Dann wird das Ganze bis zum nächsten Tage sich selbst überlassen. Dabei schlägt die Farbe der Lösung von gelb in hellrot um. Von ein wenig dunkelbrauner Substanz, die sich am Boden des Gefäßes abgesetzt hat, wird abfiltriert und das Filtrat auf dem Dampfbade eingedampft. Es resultiert ein brauner Rückstand, der, auf Ton gepreßt und aus Toluol mehrfach umkristallisiert, zu einer gelblich-weißen, stark zum Niesen reizenden, feinkristallinen Substanz wird, die bei 173°—174° unter Zersetzung schmilzt.

0,1111 g Substanz gaben 0,0797 g CO<sub>2</sub> und 0,0279 g H<sub>2</sub>O.  
 0,1477 g Substanz gaben 29,5 ccm N bei 26° und 762,5 mm.  
 0,1113 g Substanz gaben 0,1298 g AgCl.

	Berechnet für C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub> N <sub>2</sub> Cl:	Gefunden:
C	19,59	19,56 %
H	2,45	2,79 „
N	22,87	22,26 „
Cl	28,98	28,87 „

Der Körper ist in Wasser und Alkohol sehr leicht, in Äther und Aceton leicht, in kaltem Benzol und Toluol kaum und in Petroläther gar nicht löslich; in heißem Benzol und Toluol löst er sich ziemlich leicht. — Die wäßrige und alkoholische Lösung gibt mit Eisenchlorid Braunfärbung. Beim Behandeln mit salpetriger Säure und nachherigem Alkalisieren tritt die rote Farbe der Erythronitrolate nicht auf. Mit Phenyl diazoniumsulfat entsteht kein Hydrazon. Kupferacetatlösung liefert einen grünlich-braunen Niederschlag des Kupfersalzes.

Acetyl- $\alpha$ -hydroxamoxalsäureimidchlorid,



0,5 g Imidchlorid werden mit 1 ccm Acetanhydrid etwa 5 Minuten lang auf 50°—60° erhitzt. Zuerst tritt klare Lösung ein, bald aber beginnen sich in der heißen Lösung Kristalle abzuscheiden. Nach dem Erkalten wird die fast feste Masse auf Ton gepreßt und aus Wasser umkristallisiert. — Der Körper beginnt bei etwa 130° zu sintern, sintert langsam immer weiter zusammen und schmilzt schließlich bei 165°.

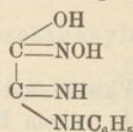
0,1194 g Substanz gaben 0,1289 g CO<sub>2</sub> und 0,0371 g H<sub>2</sub>O.  
0,1017 g Substanz gaben 0,0879 g AgCl.

	Berechnet für C <sub>9</sub> H <sub>5</sub> O <sub>3</sub> N <sub>2</sub> Cl:	Gefunden:
C	29,18	29,44 %
H	3,04	3,45 „
Cl	21,50	21,39 „

Der Körper ist löslich in Äther, wenig löslich in Wasser, Alkohol und Chloroform, sehr wenig in Benzol und gar nicht in Ligroin. Mit Eisenchlorid gibt die wäßrige Lösung nur eine geringe Rotfärbung, die beim Erhitzen zunimmt und offenbar auf hydrolytischer Spaltung beruht.

Das Acetylprodukt reizt ebenfalls zum Niesen.

*α*-Hydroxamoxalphenylamidin,



1 g *α*-Hydroxamoxalsäureimidchlorid wird in 15 ccm Wasser gelöst und dazu 3 g Anilin unter kräftigem Schütteln gegeben. Schon nach ganz kurzer Zeit bildet sich ein weißer Niederschlag, der nach einigem Stehen abgesaugt und auf Ton getrocknet wird. Nach dem Umkristallisieren aus Benzol schmilzt der Körper bei 136°—137°.

0,1033 g Substanz gaben 0,2021 g CO<sub>2</sub> und 0,0501 g H<sub>2</sub>O.  
0,1224 g Substanz gaben 25,3 ccm N bei 19° und 759 mm.

	Berechnet für C <sub>9</sub> H <sub>9</sub> O <sub>2</sub> N <sub>2</sub> :	Gefunden:
C	53,63	53,37 %
H	5,03	5,39 „
N	23,46	23,79 „

Der Körper ist sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Essigester und Aceton, wenig in kaltem, leicht in heißem Wasser, Benzol, Toluol und Chloroform, unlöslich in Schwefelkohlen-

stoff und Ligroin. — Die wäßrige und die alkoholische Lösung geben mit Eisenchlorid eine blaue Färbung, die in alkoholischer Lösung nach einiger Zeit in Oliv umschlägt. — Beim Erwärmen der Substanz mit Wasser oder verdünntem Alkali tritt Geruch nach Phenylcarbylamin auf. Erwärmen mit Säuren liefert Anilin und Hydroxylamin; letzteres wurde durch die Bildung von Benzhydroxamsäure beim Schütteln mit Benzoylchlorid in essigsaurer Lösung nachgewiesen. — Salpetrige Säure liefert einen gelben, Wolle intensiv anfärbenden Körper, der sich in Alkalien mit schöner, violetter Farbe löst.

Ein Versuch, ein acetyliertes Amidin durch Einwirkung von Anilin auf den Acetylkörper zu erhalten, führte nicht zum Ziele. Durch die alkalische Wirkung des Anilins wurde der Acetylrest abgespalten und es resultierte nichtacetyliertes  $\alpha$ -Hydroxamoxalphenylamidin.

$\alpha$ -Methazonsäureanhydrid,  $C_4H_4N_4O_4$ .

3 g völlig trockene Methazonsäure<sup>1)</sup> werden im Laufe von etwa 20 Minuten in 12 g konzentrierte Schwefelsäure, die sich in einem weiten Reagenzglas befindet, unter Schütteln gegeben, worin sie sich auflösen. Durch Wasserkühlung sorgt man dafür, daß die Temperatur der Lösung stets zwischen 30° und 40° beträgt. Ist alles eingetragen, so läßt man zur Beendigung der Reaktion noch eine Viertelstunde lang in Wasser von Zimmertemperatur stehen und gießt dann in etwa 30 ccm Eiswasser. Sofort fällt ein gelblich-weißer Niederschlag aus, der nach dem Abfiltrieren und Umkristallisieren aus Wasser, wobei ein längeres Erhitzen durchaus zu vermeiden ist, in Form schöner, derber Kristalle vom Schmelzpunkt 168° vorliegt.

0,1048 g Substanz gaben 0,1073 g  $CO_2$  und 0,0247 g  $H_2O$ .

0,1481 g Substanz gaben 42,3 ccm N bei 22° und 766 mm.

Berechnet für $C_4H_4O_4N_4$ :		Gefunden:
C	27,91	27,93 %
H	2,33	2,62 „
N	32,56	32,61 „

Mol.-Gew.-Bestimmung in Aceton nach der Siedemethode: ( $k = 18,32$ ).

0,2736 g Substanz in 16,68 g Aceton gaben = 0,167°.

Berechnet für $C_4H_4O_4N_4$ :		Gefunden:
M	172	180.

<sup>1)</sup> Mehr Methazonsäure auf einmal zu verarbeiten, ist nicht ratsam.