

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

β-Hydroxamoxalsäureimidchlorid

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

Lösung geht mit den Wasserdämpfen Nitromethan vom Siedepunkt 100° — 101° über.

0,1202 g Substanz gaben 23,7 ccm N bei 16° und 747 mm.

| | | |
|---|---|-----------|
| | Berechnet für $\text{CH}_3\text{O}_2\text{N}$: | Gefunden: |
| N | 22,95 | 22,59 %. |

Nitroessigsäures Anilin entsteht aus der ätherischen Lösung der Säure mit Anilin als silberglänzende Blättchen, die durch Abpressen auf Ton und Auswaschen mit Äther gereinigt werden. Der Körper wurde sofort analysiert, da er sich nach längerem Stehen zersetzte.

0,1528 g Substanz gaben 0,2695 g CO_2 und 0,0691 g H_2O .

| | | |
|---|---|-----------|
| | Berechnet für $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_4\text{N}_2$: | Gefunden: |
| C | 48,49 | 48,11 % |
| H | 5,05 | 5,03 „. |

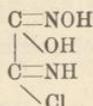
Leicht löslich in Wasser und Alkohol, wenig in Benzol, sehr wenig in Äther.

Nitroessigsäures Phenylhydrazin wird analog in farblosen Kristallblättchen erhalten. Schmelzpunkt = 58° unter Zersetzung.

0,0819 g Substanz gaben 0,1345 g CO_2 und 0,0356 g H_2O .

| | | |
|---|---|-----------|
| | Berechnet für $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}_3$: | Gefunden: |
| C | 45,07 | 44,78 % |
| H | 5,16 | 4,83 „. |

β -Hydroxamoxalsäureimidchlorid,



(Mitbearbeitet von Boris Jürgens.)

I. Aus Nitroacetamid und Thionylchlorid.

4 g fein gepulvertes Nitroacetamidammoniak werden sehr langsam in 12 g Thionylchlorid gegeben (nicht umgekehrt). Dieses Gemisch wird in einem mit Rückflußkühler und Chlorcalciumrohr versehenen Kolben im Wasserbade nach und nach bis auf 50° — 60° erhitzt, bis zum Aufhören der Gasentwicklung. Das Reaktionsgemisch wird nach Abdunsten des überschüssigen Thionylchlorids so oft ausgeäthert, bis der Äther keinen festen Körper mehr aufnimmt, der Äther dann abgedunstet und der

zurückbleibende, gelblich-weiße Rückstand aus Wasser umkristallisiert. Es resultieren schöne, weiße Kristalle, die beim Stehen im Vakuumexsikkator über Schwefelsäure matt werden, indem sie ein Molekül Kristallwasser abgeben. Das im Vakuum getrocknete Produkt schmilzt bei 157° — 158° .

Das gleiche Produkt wird erhalten, wenn man freies Nitroacetamid, zur Regelung der Reaktion in etwas Äther suspendiert, mit etwas mehr als einem Molekül Thionylchlorid bei etwa 50° behandelt, bis keine Gasentwicklung mehr statthat. Man kann dann nach dem Abdunsten des überschüssigen Thionylchlorids den Rückstand direkt aus Wasser umkristallisieren.

II. Aus Methazonsäure und Thionylchlorid.

1 g Methazonsäure wird in etwa 10 ccm wasserfreiem Äther gelöst und hierzu unter Kühlung mit Wasser 1,3 g Thionylchlorid gegeben. Das Reaktionsgemisch bleibt in einem verschlossenen Gefäße so lange bei gewöhnlicher Temperatur bei hellem Lichte (am besten in direktem Sonnenlicht) stehen, bis die nach und nach ausfallenden, an den Wandungen des Gefäßes haftenden, drusenförmigen, bräunlichen Kristalle sich nicht mehr vermehren, was je nach der Jahreszeit einige Tage bis 3 Wochen lang dauert. Man gießt den Äther ab und verdunstet ihn im Schwimmexsikkator, wodurch man noch eine weitere Menge des Körpers erhält, und kristallisiert das Ganze aus heißem Wasser um. Schmelzpunkt 157° — 158° .

III. Aus Nitroacetamid und Chlorwasserstoff.

1 g Nitroacetamid wird in etwa 250 g trockenem Äther suspendiert; dabei löst sich der größte Teil des Nitroacetamids auf. In den Äther wird unter Kühlung mit Eiswasser bis zur Sättigung trockner Chlorwasserstoff geleitet und das Ganze 2—3 Tage lang sich selbst überlassen. Daß Reaktion eingetreten ist, erkennt man schon daran, daß auch das zuerst ungelöste Amid sich nach wenigen Stunden gelöst hat. Nach dem Eindunsten des Äthers braucht der Rückstand nur aus Wasser umkristallisiert zu werden. Schmelzpunkt = 162° .

IV. Aus Nitroacetonitril und Chlorwasserstoff.

Die Darstellung geschieht ganz analog der aus Nitroacetamid durch Einleiten von Chlorwasserstoff in eine ätherische Lösung von Nitroacetonitril.

Während die Ausbeute bei der ersten Darstellungsmethode sehr gering ist, ist sie bei den drei übrigen recht gut.

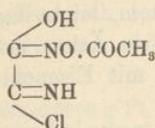
0,1885 g Substanz gaben 0,1332 g CO₂ und 0,0475 g H₂O.
 0,1389 g Substanz gaben 0,0970 g CO₂ und 0,0338 g H₂O.
 0,2270 g Substanz gaben 45,4 ccm N bei 21° und 756 mm.
 0,1161 g Substanz gaben 0,1342 g AgCl.

| | Berechnet für C ₂ H ₃ O ₂ N ₂ Cl: | Gefunden: | |
|----|---|-----------|---------|
| C | 19,60 | 19,27 | 19,06 % |
| H | 2,45 | 2,80 | 2,70 „ |
| N | 22,87 | 22,60 | — „ |
| Cl | 28,94 | 28,59 | — „ |

Der Körper löst sich leicht in Methyl- und Äthylalkohol, weniger leicht in Wasser und Aceton, schwer in Äther und ist fast unlöslich in Benzol und Ligroin. Seine wäßrige Lösung gibt mit Eisenchlorid eine schöne, tiefrote Färbung. In Soda löst er sich unter Kohlendioxydentwicklung.

Wird zu seiner wäßrigen Lösung konzentrierte Kupferacetatlösung und dann vorsichtig Tropfen für Tropfen Ammoniak zugegeben, so fällt das Kupfersalz als flockiger Niederschlag aus.

Acetyl-β-hydroxamoxalsäureimidechlorid,



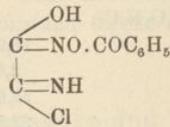
0,5 g Imidechlorid werden in etwa 5 ccm Essigsäureanhydrid gelöst und schnell bis zum beginnenden Sieden erhitzt; es scheidet sich beim Erkalten ein weißer Körper aus, der abfiltriert, mit wenig Essigsäureanhydrid gewaschen, auf Ton getrocknet und mehrfach aus Toluol umkristallisiert wird. Schmelzpunkt = 131°. Ausbeute an reinem Produkt etwa 30% der Theorie.

0,1266 g Substanz gaben 0,1344 g CO₂ und 0,0359 g H₂O.
 0,1205 g Substanz gaben 18 ccm N bei 21° und 758 mm.

| | Berechnet für $C_9H_7O_3N_2Cl$: | Gefunden: |
|---|----------------------------------|-----------|
| C | 29,18 | 28,95 % |
| H | 3,04 | 3,15 „ |
| N | 17,02 | 16,96 „ |

Der Körper ist sehr leicht löslich in Alkohol, leicht in Wasser, Chloroform und Aceton, wenig löslich in kaltem und sehr leicht löslich in heißem Toluol, kaum löslich in Äther und unlöslich in Ligroin. Seine wäßrige Lösung gibt mit Eisenchlorid keine Färbung.

Benzoyl- β -hydroxamoxalsäureimidchlorid,



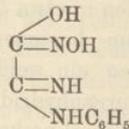
0,5 g Imidchlorid werden mit 5 ccm Benzoylchlorid schnell bis zum beginnenden Sieden erhitzt; beim Erkalten fällt ein rein weißer Körper aus, der nach dem Trocknen auf Ton und Umkristallisieren aus Wasser bei 169° schmilzt. Bei längerem Erwärmen des Reaktionsgemisches wird die Ausbeute wesentlich herabgesetzt.

0,1039 g Substanz gaben 0,1819 g CO_2 und 0,0301 g H_2O .

| | Berechnet für $C_9H_7O_3N_2Cl$: | Gefunden: |
|---|----------------------------------|-----------|
| C | 47,67 | 47,75 % |
| H | 3,09 | 3,22 „ |

Der Körper löst sich sehr leicht in Alkohol, Chloroform und Aceton, wenig in kaltem, leicht dagegen in heißem Wasser und Benzol, sehr schwer in Äther und gar nicht in Ligroin. Die wäßrige Lösung gibt mit Eisenchlorid keine Färbung.

β -Hydroxamoxalphenylamidin,



Eine wäßrige Lösung von 1 g Imidchlorid liefert bei kräftigem Schütteln mit 0,8 g (Theorie = 0,7 g) Anilin nach kurzer Zeit einen weißen, festen Körper, der nach dem Filtrieren aus Wasser umkristallisiert wird. Dabei darf nicht zu lange er-

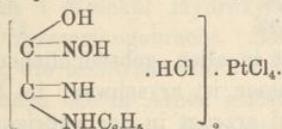
wärmt werden, da sonst Zersetzung unter Entwicklung von Carbylamin eintritt. Schmelzpt. = 185°. Ausbeute an reinem Produkt = 34% der Theorie.

0,0591 g Substanz gaben 0,1164 g CO₂ und 0,0285 g H₂O.
0,0262 g Substanz gaben 5,4 ccm N bei 19° und 758 mm.

| Berechnet für C ₈ H ₆ O ₂ N ₂ : | | Gefunden: |
|---|-------|-----------|
| C | 53,63 | 53,71 % |
| H | 5,03 | 5,34 „ |
| N | 23,46 | 23,63 „ |

Der Körper löst sich schwer in kaltem und leicht in heißem Alkohol und Wasser; in Äther, Chloroform und Benzol ist er auch in der Hitze schwer löslich. Die wäßrige Lösung gibt mit Eisenchlorid eine schöne, blaue, die alkoholische Lösung eine braune Färbung. — Salpetrige Säure reagiert mit dem Amidin unter Bildung eines gelben Körpers, der sich in Alkalien mit intensiv violetter Farbe löst.

Platinchloriddoppelverbindung des β-Hydroxamoxalphenylamidinchlorhydrats.

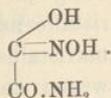


0,2 g Imidchlorid und 0,42 g Platinchlorid werden mit 1,8 ccm Salzsäure vom spez. Gew. 1,100¹⁾ versetzt. Es wird einige Minuten lang erhitzt, bis die Lösung ganz klar geworden ist. Beim Erkalten scheiden sich dann schöne, gelbe Kristalle aus, die nach dem Abfiltrieren mit sehr wenig Wasser gewaschen werden.

0,1144 g Substanz gaben 0,0306 g Pt.

| Berechnet für C ₁₆ H ₂₀ O ₄ N ₄ Cl ₆ Pt: | | Gefunden: |
|---|-------|-----------|
| (Mol.-Gew. = 768) | | |
| Pt | 25,39 | 26,75 % |

β-Oxaminhydroxamsäure,



¹⁾ Nur bei ganz genauer Befolgung der Vorschrift gelingt die Darstellung der Platinverbindung.

Wie schon im theoretischen Teil gesagt wurde, konnte für die β -Oxaminhydroxamsäure eine gute Darstellungsweise bisher nicht gefunden werden, besonders da zugleich mit ihr häufig eine Reihe anderer, schwer trennbarer Substanzen mitentstehen. Die folgenden Angaben ergeben die relativ besten Resultate, sind jedoch noch nicht als feste Vorschrift anzusehen.

0,2 g β -Hydroxamoxalsäureimidchlorid werden in möglichst wenig Wasser gelöst; diese Lösung wird auf dem Wasserbade am Rückflußkühler eine Stunde lang erhitzt; nach dem Erkalten wird im Schwimmexsikkator über Schwefelsäure sehr stark eingedunstet, das ausgeschiedene Produkt abfiltriert und durch zweimaliges Umkristallisieren aus Wasser gereinigt. Man erhält 0,1 g β -Oxaminhydroxamsäure vom Schmelzpunkt = 137°.

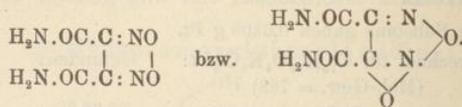
0,0731 g Substanz gaben 0,0637 g CO₂ und 0,0255 g H₂O.
0,0495 g Substanz gaben 12 ccm N bei 21° und 750 mm.

| Berechnet für C ₂ H ₄ O ₃ N ₂ : | | Gefunden: |
|---|-------|-----------|
| C | 23,07 | 23,77 % |
| H | 3,85 | 3,91 „ |
| N | 26,93 | 27,22 „ |

Der Körper ist in allen gebräuchlichen Solvenzien unlöslich; in kaltem Wasser ist er schwer, in heißem sehr leicht löslich. Eisenchlorid erzeugt in der wäßrigen Lösung eine blutrote Farbe. Beim Erhitzen auf dem Spatel oder im Schmelzpunktsröhrchen zersetzt er sich unter Verpuffung.

Das Kupfersalz der Säure entsteht als grüner, flockiger Niederschlag in gleicher Weise wie beim Imidchlorid.

Dinitrosoperoxyd des Succinamids,



0,2 g β -Hydroxamoxalsäureimidchlorid werden in heißem Wasser gelöst und die Lösung an der Luft stehen gelassen. Nach zwei Tagen fallen Kristalle aus vom Schmelzpunkt 209°, der nach mehrmaligem Umkristallisieren bis auf 211° steigt. (Weitere Reinigung war wegen zu geringer Menge ausgeschlossen.) Schmelzpunkt des Dinitrosoperoxyds des Succinamids in der Literatur angegeben zu 216°.

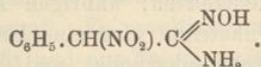
0,0602 g Substanz gaben 16,5 ccm N bei 19° und 760 mm.

0,0345 g Substanz gaben 9,6 ccm N bei 20° und 758 mm.

| | | | |
|--------------------------------|-------|-----------|----------|
| Berechnet für $C_6H_5O_4N_4$: | | 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 Wislicenus¹⁾ 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_2 und 0,0659 g H_2O .

0,2036 g Substanz gaben 39,3 ccm N bei 18° und 740 mm.

| | | | |
|--------------------------------|-------|-----------|--|
| Berechnet für $C_8H_9O_3N_3$: | | Gefunden: | |
| C | 49,23 | 48,62 % | |
| H | 4,62 | 4,76 " | |
| N | 21,54 | 21,67 " | |

¹⁾ Wislicenus, Ber. 35, 1755 (1902).