

leicht in Ketone um, was für vorliegenden Fall in einer Vertauschung der Constitutionsformeln IIb und IIc mit Ib und Ic seinen Ausdruck findet.

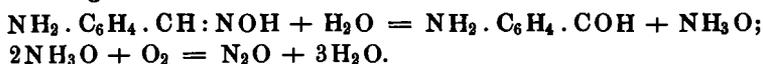
Aus der Beobachtung, dass Phtalylessigsäure abweichend von den Ketonen mit Hydroxylamin¹⁾ nicht reagiert, einen Beweis für die Formel IIa resp. gegen die Formel Ia herleiten zu wollen, erscheint wohl verfrüht, da, wenn derartige Diketone auf Hydroxylamin überhaupt einwirken, die Einwirkung durch die Unlöslichkeit der Phtalylessigsäure jedenfalls sehr erschwert wird.

372. S. Gabriel: Zur Kenntniss des *m*-Amidobenzaldehyds.

[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. No. DXXXI.]

(Eingegangen am 30. Juli.)

Vor etwa Jahresfrist²⁾ habe ich gezeigt, dass man *o*-Amidobenzaldehyd durch Oxydation von Nitrosomethyl-*o*-amidobenzol, welches bald darauf³⁾ als *o*-Amidobenzaldoxim $\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{NOH}$ erkannt wurde, darstellen kann. Die Reaction lässt sich nach Maassgabe der bei Oxydation des *m*-Nitrobenzaldoxims⁴⁾ beobachteten Erscheinungen am einfachsten erklären, wenn man annimmt, dass durch die überschüssige Säure des Oxydationsmittels (es kam eine saure Lösung von Eisenchlorid zur Verwendung) das Amidobenzaldoxim zunächst unter Wasseraufnahme in Amidobenzaldehyd und Hydroxylamin gespalten und dann das letztere durch das Oxydationsmittel bekanntermaassen in Wasser und Stickoxydul⁵⁾ verwandelt wird, wie aus folgenden Gleichungen ersichtlich:



Ich habe nunmehr versucht, die analoge Umsetzung in der Metareihe vorzunehmen, um zu dem im reinen Zustande offenbar noch unbekanntem *m*-Amidobenzaldehyd zu gelangen, über welchen wir einige Angaben in den von Tiemann und Ludwig⁶⁾ und Friedländer⁷⁾ ausgeführten Untersuchungen vorfinden. Ich bemerke im Voraus, dass auch mir die Isolirung des reinen Amidoaldehyds nicht gelang,

1) Vergl. B. Lach, diese Berichte XVI, 1782.

2) Diese Berichte XV, 2004.

3) Diese Berichte XV, 3057; XVI, 517.

4) Diese Berichte XVI, 521 f.

5) Donath, diese Berichte X, 766; Meyeringh, diese Berichte X, 1940.

6) Diese Berichte XV, 2044.

7) Diese Berichte XV, 2109.

beschreibe aber im folgenden einige Verbindungen, welche zu dem gewünschten Körper in nächster Beziehung stehen.

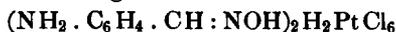
m-Amidobenzaldoxim, $(1) \text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{NOH} \cdot (3)$, wird erhalten, wenn man 1 Theil *m*-Nitrobenzaldoxim in Natronlauge gelöst in eine heisse, mit Ammoniak übersättigte Lösung von 11 Theilen Eisenvitriol eingiesst: dabei verwandelt sich das blauschwarze Eisenoxydul sofort in rothbraunes Eisenoxyd; man filtrirt, säuert das Filtrat mit Salzsäure schwach an, macht es danach ammoniakalisch und zieht es mit Aether aus. Die Aetherextracte hinterlassen beim Verdunsten auf dem Wasserbade ein Oel, welches zu einer radialfasrigen Krystallmasse erstarrt: sie löst sich leicht in Alkohol und Aether, sehr wenig in Ligroïn, schwach in kaltem, leicht in heissem Benzol und kann aus letzterem umkrystallisirt und in feinen, verfilzten, schneeweissen Nadeln erhalten werden, welche bei 88° schmelzen und bei der Analyse die folgenden Werthe ergaben:

	Berechnet für Amidobenzaldoxim, $\text{C}_7\text{H}_7\text{N}_2\text{O}$	Gefunden
C	61.76	61.61 pCt.
H	5.88	6.04 »

Wie vorauszusehen, löst sich der Körper in fixen Alkalien und Säuren. Versetzt man die Lösung des salzsauren Amidobenzaldoxims, welches in concentrirter Salzsäure schwer löslich ist, mit Platinchlorid, so scheidet sich ein in orangegelben Tafeln krystallisirendes Platinsalz ab; die Lösung darf nicht einmal lauwarm sein, sonst scheint Zersetzung einzutreten, indem ein hellgelbes, amorphes Pulver ausfällt: selbst die kalte Lösung des Platinsalzes trübt sich nach einiger Zeit milchig, darum muss man die Krystalle, ehe die Trübung eintritt, abfiltriren. Bei 100° getrocknet werden dieselben undurchsichtig und gaben bei der Analyse:

28.93 pCt. Platin; berechnet 28.53 pCt.;

den berechneten Zahlen liegt die Formel



zu Grunde.

Die Oxydation des *m*-Amidobenzaldoxims wurde in der Weise bewirkt, dass man 1.5 g desselben in Salzsäure gelöst mit 240 g einer sauren Eisenchloridlösung¹⁾ (5 g Eisen im Liter enthaltend) in einem mit absteigendem Kühler verbundenen Kolben bis zum Aufhören der Gasentwicklung kochte; die Dämpfe zeigten schwachen Bittermandelölgeruch, dem Destillat konnte jedoch durch Aether nichts

¹⁾ Bei dem Versuch, das salzsaure Amidobenzaldoxim mit der berechneten Menge Wasserstoffsperoxyd zu oxydiren, färbte sich die Lösung beim Erwärmen dunkelbraun; das gleiche trat bei Anwendung von titrirtem Chlorwasser sofort ein, und bald danach schied sich ein missfarbener Niederschlag ab.

entzogen werden. Der Kolbeninhalt wurde nunmehr mit Natronlauge übersättigt und von neuem destillirt; aber auch jetzt gaben die farblosen Destillate nur Spuren einer Substanz an Aether ab; deshalb wurde der Kolbeninhalt von abgeschiedenem Eisenoxydul abfiltrirt und das beim Erkalten sich trübende Filtrat mit Aether ausgeschüttelt. Der Extract hinterliess nach dem Verdunsten ein hellgelbes Oel, welches nach einiger Zeit zu einem gelben, undurchsichtigen, in verdünnter Salzsäure löslichen Glase erstarrte. Mit Eisessig übergossen, verwandelte sich das Oel in eine gelbe, pulverige Masse, welche in siedendem Eisessig gelöst nach dem Erkalten in mikroskopischen, gelblichweissen, verfilzten Nadelchen (A) anschoss.

Anscheinend dieselbe Verbindung, wie die weiter unten zu gebenden Analysen andeuten, erhält man durch Reduction des *m*-Nitrobenzaldehyds selbst. Giesst man nämlich 2.5 g dieses Aldehyds, in 50 g heissem Alkohol gelöst, in eine heisse, mit Ammoniak übersättigte Lösung von 30 g Eisenvitriol in 120 g Wasser ein und filtrirt das Reaktionsgemisch schnell mit Hülfe einer Saugpumpe, so trübt sich das anfänglich klare Filtrat sehr bald und scheidet ein gelblichweisses Gerinnsel ab: durch wiederholtes Umkrystallisiren desselben aus siedendem Eisessig, Lösen in Salzsäure, wobei ein Theil ungelöst bleibt, Fällen der Lösung mit Natronlauge und Wiedermkrystallisiren aus Eisessig resultiren mikroskopische Nadelchen (B), die mit den oben (A) beschriebenen nicht bloß äusserlich, sondern auch in der Zusammensetzung annähernd übereinstimmen:

	A	B
C	79.44	78.09 pCt.
H	5.38	5.16 >
N	12.94	11.88 >

Der Körper verbrennt äusserst langsam.

Eine einfache Acetylverbindung des Amidobenzaldehyds liegt keinesfalls vor, da die Substanz erst bei sehr hoher Temperatur (wenn überhaupt) schmilzt. Eine gewisse Annäherung zeigen die Zahlen an die für einen Körper von der Formel $C_{23}H_{17}N_3O$ berechneten Werthe: C = 78.63; H = 4.84; N = 11.97 pCt., welcher nach folgender Gleichung entstanden sein könnte:



Aus dem Verhalten der Substanz geht jedenfalls hervor, dass daraus Amidobenzaldehyd mit grosser Leichtigkeit allerdings nicht in freiem Zustande, sondern als Salz regenerirt werden kann. Löst man nämlich die feinen Kryställchen in verdünnter Salzsäure — die Lösung findet unter vorübergehender Gelbfärbung statt — und setzt Platinchlorid hinzu, so scheiden sich gelbe, derbe, zu Drusen vereinte

Krystalle eines Platinsalzes ab, welches folgenden Platingehalt aufwies:

	Bereitet aus		Berechnet
	A	B	f. $(\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{COH})_2 \cdot \text{H}_2\text{PtCl}_6$
Pt	29.41	29.12	29.84 pCt.

Das von der zweiten Darstellung herrührende Platinsalz zeigt allerdings ein etwas hohes Deficit (0.72 pCt.) an Platin; allein es kann kaum zweifelhaft sein, dass in der salzsauren Lösung von B, die zur Herstellung des Platinsalzes diente, wirklich Amidobenzaldehydchlorhydrat vorhanden war; es wurde nämlich ein Theil dieser Lösung mit Hydroxylaminchlorhydrat versetzt und dann mit Ammoniak übersättigt: dadurch entstand eine Trübung, welche bald zu feinen Krystallnadeln erstarrte; dieselben schmelzen bei 87—88°, bilden ein Platinsalz, sind in fixen Alkalien, nicht in Ammoniak löslich, kurz sie zeigen alle Eigenschaften des *m*-Amidobenzaldoxims, welches demnach in diesem Falle der Einwirkung des Hydroxylamins auf Amidobenzaldehyd seinen Ursprung verdankt:



373. S. Gabriel und M. Herzberg: Ueber *p*-Nitrobenzaldoxim und *p*-Amidobenzaldehyd.

[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. No. DXXXII.]

(Eingegangen am 2. August.)

Wie bereits auf Seite 520 dieses Jahrgangs angegeben, gelingt die Darstellung von *p*-Nitrobenzaldoxim leicht, wenn man *p*-Nitrobenzaldehyd mit genügender Menge Alkali übergießt und Hydroxylaminchlorhydrat (1 Molekül) hinzufügt; durch gelindes Erwärmen geht der Aldehyd mit rothgelber Farbe in Lösung, aus welcher bei genügender Concentration das in Wasser leicht lösliche Alkalisalz des *p*-Nitrobenzaldoxims in rothgelben, glänzenden Schuppen krystallisirt.

Auf Zusatz von Salzsäure zu der Lösung dieses Alkalisalzes erhält man einen schwach gelb gefärbten Krystallbrei, welcher, in heissem Wasser gelöst, beim Erkalten desselben lange Nadeln liefert.

Eine Elementaranalyse ergab:

	Ber. f. $\text{C}_7\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_3$	Gefunden
C	50.60	50.81 pCt.
H	3.62	3.78 »

p-Nitrobenzaldoxim löst sich wenig in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Eisessig, sehr leicht in Aether; Benzol und Petroläther lösen in der Kälte nur wenig. Sein Schmelzpunkt liegt bei 128.5°.