

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°.

Wie andre Aldoxime, zersetzt sich auch das vorliegende beim Erwärmen mit Säuren, indem unter Aufnahme von Wasser Hydroxylamin abgespalten und der ursprünglich angewandte Aldehyd zurückgebildet ¹⁾ wird.

p-Amidobenzaldoxim.

Wird *p*-Nitrobenzaldoxim mit einem Ueberschuss von Schwefelammonium übergossen, so tritt schon bei gewöhnlicher Temperatur nach einiger Zeit Lösung ein, und die beginnende Reduktion macht sich durch freiwillige Erwärmung der Flüssigkeit bemerkbar. Vervollständigt man die Einwirkung durch Erhitzen über freiem Feuer, so scheidet sich reichlich Schwefel ab. Man köcht unter Zusatz von etwas Wasser bis zur Entfernung des überschüssig angewandten Schwefelammoniums und filtrirt heiss. Beim Erkalten des Filtrats scheiden sich gelbe, platte Krystalle ab, welche in Wasser, sowie leicht in Alkohol, Aether und fixen Alkalien löslich sind und bei 124° schmelzen. Beim Eindampfen der Mutterlaugen lassen sich weitere Mengen des *p*-Amidobenzaldoxims erhalten.

Die Zusammensetzung desselben, $\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CHNOH}$, wurde durch die Elementaranalyse bestätigt:

	Berechnet für $\text{C}_7\text{H}_8\text{ON}_2$	Gefunden	
		I.	II.
C	61.76	61.41	61.57 pCt.
H	5.88	5.95	(Die Wasserbestimmung missglückte.)

Während das *o*- und das *m*-Amidobenzaldoxim ²⁾ sich ohne merkliche Zersetzung in Säuren lösen, tritt bei der vorliegenden Paraverbindung eine ganz eigenthümliche Erscheinung auf:

Uebergiesst man *p*-Amidobenzaldoxim mit Säure, so geht es sofort in Lösung; nach einiger Zeit verwandelt sich die klare Flüssigkeit in eine blutrothe Gallerte, oder es scheiden sich dunkelrothe, blau

¹⁾ Dasselbe Aldoxim kann, wie uns Herr Dr. P. Friedländer brieflich mittheilt, auch ohne Anwendung von Hydroxylamin aus Dinitrozimmtsäureäther oder Dinitrostyrol (cf. diese Berichte XVI, 848) gewonnen werden; diese Substanzen »spalten sich beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure auf 100–120° in *p*-Nitrobenzaldehyd und Hydroxylamin, die sich aber beim Eingiessen in Wasser selbst bei Gegenwart von viel Schwefelsäure zu Aldoxim vereinigen. Vollständige Lösung tritt auf Zusatz von etwas überschüssiger Natronlauge ein, Kohlensäure fällt daraus das Aldoxim, das nach einmaligem Umkrystallisiren aus Wasser bei 129° schmilzt«. Wir haben uns durch wiederholtes Umkrystallisiren des beim Eingiessen der schwefelsauren Lösung in Wasser entstehenden Niederschlages einen Theil des zu unseren Versuchen dienenden *p*-Nitrobenzaldoxims bereitet.

²⁾ Gabriel, diese Berichte XIV, 2339 und vorangehende Mittheilung.

reflectirende Nadeln ab, die in kalter Säure fast unlöslich sind. In dem sauren Filtrat wurde Hydroxylamin nachgewiesen.

Diese Erscheinungen treten stets auf, gleichgültig ob man das Amidobenzaldoxim in Salpeter-, Salz-, Schwefel- oder Oxalsäure löst.

p-Amidobenzaldoxim scheint demnach durch Wirkung von Säure schon in der Kälte unter Aufnahme der Elemente des Wassers in Hydroxylamin und *p*-Amidobenzaldehyd zu zerfallen. Diese Zersetzung ist aber keineswegs vollständig, wie aus dem Verhältniss des C : N in den nachfolgenden Analysen des salzsauren Salzes hervorgeht:

	I.	II.	III.	IV.	V.	
C	61.14	54.93	56.23	—	—	pCt.
H	5.06	4.88	5.34	—	—	»
N	14.22	13.02	13.50	—	—	»
Cl	13.48	15.18	15.50	15.81	13.72	»

Diese Analysen zeigen überdies, dass man es mit Gemengen verschiedener Zusammensetzung zu thun hat; obgleich die analysirten, von verschiedenen Darstellungen herrührenden, rothbraunen Krystallpulver unter dem Mikroskope völlig gleichartig erschienen.

Berechnet man die mit Substanz III. erhaltenen Zahlen auf salzsäurefreie Verbindung, so erhält man Werthe, welche zwischen denen des Amidobenzaldoxims und -aldehyds etwa in der Mitte liegen.

	Analyse III. auf salzfreie Sub- stanz berechnet	Amidobenzaldoxim	Amidobenzaldehyd
C	66.89	61.76	69.42 pCt.
H	5.83	5.88	5.79 »
N	16.06	20.59	11.57 »

Um nun den in der rothen Verbindung etwa vorhandenen *p*-Amidobenzaldehyd zu isoliren, verfahren wir folgendermassen:

Die rothen Nadeln des Salzes wurden mit Alkali übergossen und verwandelten sich hierdurch in eine gelbe Masse, die sich in Wasser entweder gar nicht löste, oder, wenn einmal gelöst, sich meist nicht wieder abschied. Löste man dagegen die Nadeln zunächst in heissem Wasser und setzte dann Natronlauge hinzu, so trat keine oder nur eine ganz geringe Fällung ein; dieselbe wurde abfiltrirt und das alkalische Filtrat mit Aether ausgeschüttelt, in welchen das etwa noch vorhandene Amidobenzaldoxim, da es ein Alkalisalz bildet, nicht übergeht. Als Aetherrückstand wurde eine ölige Flüssigkeit erhalten, welche bald zu radialfaserigen Krystallmassen erstarrte. Diese sind anfangs in Wasser löslich und unter demselben beim Erwärmen schmelzbar; nach einiger Zeit aber nehmen sie vom Rande aus eine dunklere Farbe an, werden nach und nach in Wasser unlöslich und schmelzen unter demselben nicht mehr. Aus der wässrigen Lösung

schiessen zackige, flache Blättchen an, welche ebenfalls bald Schmelzbarkeit und Löslichkeit einbüßen.

In Folge dieser Veränderlichkeit liess sich keine vollständige Reinigung erzielen, weshalb die analytischen Daten nicht scharf miteinander übereinstimmen; allein sie deuten darauf hin, dass

p-Amidobenzaldehyd

vorliegt.

	Berechnet für C_7H_7NO	I.	II.	Gefunden III.	IV.
C	69.42	67.88	69.52	68.85	— pCt.
H	5.79	5.69	6.05	5.69	— »
N	11.57	—	—	—	12.39 »

p-Amidobenzaldehyd schmilzt, so lange er wasserlöslich ist, bei 69.5—71.5° C.

Ob demselben die leichte Veränderlichkeit eigenthümlich ist, oder von einer geringen Menge Verunreinigung herrührt, muss unentschieden bleiben. Die Haltbarkeit des *o*-Amidobenzaldehyds scheint nämlich ebenfalls von der Anwesenheit fremder Substanzen beeinflusst; denn während der aus *o*-Amidobenzaldoxim erhaltene Aldehyd seine Schmelzbarkeit einbüsst ¹⁾, ist der reine, aus *o*-Nitrobenzaldehyd gewonnene, haltbar ²⁾.

Beim Kochen mit Säuren löst sich *p*-Amidobenzaldehyd, gleichgültig ob die wasserlösliche oder unlösliche Modifikation angewendet wird; die erkaltende Lösung scheidet rothe, schön krystallisirte Salze aus. Das chlorwasserstoffsäure wurde analysirt:

	Berechnet für $C_7H_7NO \cdot HCl$	Berechnet für $(C_7H_7NO)_2HCl$	Gefunden
Cl	22.54	12.75	17.49 pCt.

p-Amidobenzaldehyd hat also das Bestreben, basische Salze zu bilden, und hiermit steht die Erscheinung in Zusammenhang, dass das salzsaure Salz beim Auswaschen mit Wasser eine ziegelrothe Farbe annimmt, die auf Zusatz einiger Tropfen Salzsäure wieder in die dunkelrothe umschlägt.

Weitere Nachweise, dass die leicht veränderliche Substanz *p*-Amidobenzaldehyd darstellt, liegen in folgenden Umwandlungen:

Der in Wasser lösliche *p*-Amidobenzaldehyd löst sich in Essigsäureanhydrid mit rothgelber Farbe, welche auf Zusatz von etwas entwässertem Natriumacetat und durch gelindes Erwärmen verschwindet. Vermischt man nun die klare Lösung mit kochendem Wasser, so scheiden sich nach dem Einengen weisse, glänzende, lange Nadeln

¹⁾ Gabriel, diese Berichte XV, 2004.

²⁾ P. Friedländer, diese Berichte XV, 2872.

ab, welche bei 154.5—155⁰ schmelzen und, wie nachstehende Analysen zeigen,

p-Acetamidobenzaldehyd (4) $C_2H_3O \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot COH(1)$ sind.

	Berechnet für $C_9H_9NO_2$	Gefunden	
		I.	II.
C	66.26	66.00	— pCt.
H	5.52	5.63	— »
N	8.59	—	8.55 »

Als Aldehyd musste dieser Körper mit Hydroxylamin ein Aldoxim bilden. Dies ist in der That der Fall. Er geht auf Zusatz von Hydroxylaminchlorhydrat und Alkali in Lösung, in welcher Salzsäure einen Niederschlag hervorruft; letzterer verwandelt sich durch Umkrystallisiren aus Wasser in weisse Blättchen, die bei 205—206⁰ schmelzen.

Wie die Analysen ergaben, hat sich 1 Molekül Hydroxylamin mit 1 Molekül Acetamidobenzaldehyd unter Austritt eines Molekül Wasser vereinigt zu

p-Acetamidobenzaldoxim (4) $C_2H_3O \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH:NOH(1)$.

	Berechnet für $C_9H_{10}N_2O_2$	Gefunden	
		I.	II.
C	60.67	60.91	— pCt.
H	5.62	5.75	— »
N	15.73	—	15.65 »

374. O. Rhoussopoulos: Ueber Methylendichinoilchlorhydrat.

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

(Eingegangen am 2. August.)

Es wurde vor einiger Zeit über das Methylendichinoiljodhydrat berichtet¹⁾, welches durch Einwirkung von Methylenjodid auf Chinolin in alkoholischer Lösung entsteht.

Durch Schütteln mit frisch gefälltem Chlorsilber und gelindes Erwärmen im Wasserbade lässt sich das entsprechende Chlor darstellen, und zwar verfährt man in der Weise, dass man nach dem Abfiltriren des Jodsilbers die Lösung bis zur Trockne verdampft, mit wenig Wasser aufnimmt, filtrirt und diese Manipulation wiederholt, so lange sich beim Eindampfen noch unlösliche Silberverbindung abscheidet.

Aus der Lösung erhält man nun nach genügendem Einengen schöne, weisse, glänzende Täfelchen, welche durch Umkrystallisiren

¹⁾ O. Rhoussopoulos, diese Berichte XVI, 879.