

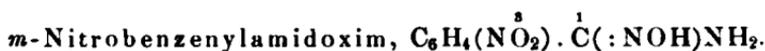
**207. Martin Schöpf: Ueber *m*-Nitrobenzenylamidoxim.**

(Aus dem Berl. Univ. Laborat DLXXXVI; vorgetragen in der Sitzung vom 23. März von Herrn Tiemann.)

Bei der Einwirkung von Hydroxylamin auf Benzonnitril entsteht bekanntlich Benzenylamidoxim. Auf Veranlassung von Herrn Professor Tiemann habe ich das Verhalten von Hydroxylamin gegen Metanitrobenzonitril untersucht und gebe im Folgenden die bei diesen Versuchen gewonnenen Resultate, denen ich einige Bemerkungen über die Darstellung des Ausgangsmateriales vorausschicke.

Das Metanitrobenzonitril bildet sich leicht und mit guter Ausbeute (etwa 80 pCt.) nach einer von Friedländer und Henriques<sup>1)</sup> für die Darstellung des Metanitrobenzaldehydes angegebenen Methode, indem man Benzonnitril allmählich in eine Auflösung von etwas mehr als der berechneten Menge Salpeter in Schwefelsäure einträgt, mit der Vorsicht, dass die Temperatur 25° nicht übersteigt. Beim Eintragen des Reactionsproductes in die zehnfache Menge Wasser scheidet sich das *m*-Nitrobenzonitril in krystallinischem Zustande ab. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus siedendem Wasser wird die Verbindung in weissen, seidenglänzenden Nadeln erhalten, die bei 117° schmelzen. Da dieser Körper das Ausgangsmaterial für die folgende Arbeit bildete, wurde er nochmals analysirt, um seine Identität festzustellen.

	Theorie		Versuch	
C <sub>7</sub>	84	56.76	56.76	—
H <sub>4</sub>	4	2.71	3.04	—
N <sub>2</sub>	28	18.91	—	18.93
O <sub>2</sub>	32	21.62	—	—
	148	100.00.		



Mit der grössten Leichtigkeit addirt das *m*-Nitronitril 1 Mol. Hydroxylamin. Wenn man *m*-Nitrobenzonitril mit etwas überschüssigem, salzsaurem Hydroxylamin und der berechneten Menge Soda 5 Stunden in wässriger Lösung bei 100° digerirt, so scheidet sich das Amidoxim beim Erkalten in prächtigen, orangefarbenen Nadeln aus. Man beschickt am besten eine kleine Selterwasserflasche mit 3 g Nitril, 1.75 g salzsaurem Hydroxylamin, 3 g Natriumcarbonat und füllt dieselbe ungefähr bis zur Hälfte mit Wasser. Dass sich in der That ein Amidoxim gebildet hat, ist leicht aus den Eigenschaften des neuen Körpers zu ersehen. Er ist sowohl in Säuren

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIV, 2802.

wie Alkalien löslich und fällt aus diesen Lösungen bei genauem Neutralisiren wieder aus. Die wässrige Lösung des *m*-Nitrobenzenylamidoxims giebt mit Fehling'scher Lösung einen graugrünen Niederschlag und mit Bleiacetat sowie Chlorbarium weisse Fällungen. Auf Zusatz von salpetersaurem Silber und einem Tropfen Ammoniak entsteht ein schöner Silberspiegel; Eisenchlorid ruft bei längerem Stehen der Lösung einen fleischfarbenen Niederschlag hervor.

Die neue Substanz ist leicht löslich in warmem Wasser sowie Alkohol, ziemlich leicht in Aether, Benzol, Chloroform und unlöslich in Ligroin; ihr Schmelzpunkt liegt bei 174°. Die Elementaranalyse ergab die von der Theorie geforderte Zusammensetzung:

	Theorie		Versuch	
C <sub>7</sub>	84	46.41	46.44	—
H <sub>7</sub>	7	3.87	4.35	—
N <sub>3</sub>	42	23.20	—	23.39
O <sub>3</sub>	48	26.52	—	—
	181	100.00.		

#### Salzsaures *m*-Nitrobenzenylamidoxim.

Leitet man in die ätherische Lösung des *m*-Nitrobenzenylamidoximes trocknes Salzsäuregas, so scheidet sich das salzsaure Salz als weisse, krystallinische Masse aus, deren Analyse zu der Formel C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub> · HCl führt.

	Berechnet	Gefunden
HCl	16.78 pCt.	16.59 pCt.

Auf Zusatz von Platinchlorid zu der wässrigen Lösung des salzsauren Salzes scheidet sich bei genügender Concentration ein Platindoppelsalz in schönen, orangegefärbten Prismen aus, welches bei 100° bis zu constantem Gewicht getrocknet, bei der Analyse auf die Formel (C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub> · HCl)<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub> stimmende Werthe liefert.

	Berechnet	Gefunden
Pt	25.45 pCt.	25.69 pCt.

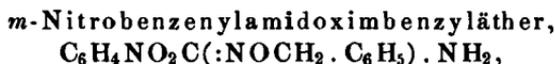
#### *m*-Nitrobenzenylamidoximäthyläther, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> · NO<sub>2</sub> · C(:NOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) · NH<sub>2</sub>.

Bei dem Versetzen der absolut alkoholischen Lösung des Nitrobenzenylamidoxims mit der berechneten Menge Natriumalkoholat bildet sich das Natriumsalz des *m*-Nitrobenzenylamidoxims, welches auf Zusatz von absolutem Aether ausfällt und eine rothe krystallinische Masse darstellt; dieselbe erleidet schon beim Absaugen theilweise Zersetzung. Erhitzt man die alkoholische Lösung des Natriumsalzes mit etwas überschüssigem Jodäthyl einige Zeit auf dem Wasserbade, so

nimmt alsbald die dunkelrothe Färbung der Lösung an Intensität ab und geht schliesslich in eine gelbe über. Man dampft die vom ausgeschiedenen Jodnatrium abfiltrirte Lösung ein, nimmt den Rückstand in Wasser auf und schüttelt die mit etwas Alkalilauge versetzte wässrige Lösung mit Aether aus. Leitet man sodann durch die ätherische Lösung trocknes Salzsäuregas, so wird das salzsaure Salz des Aethyläthers gefällt. Versetzt man die wässrige Lösung dieses Salzes allmählich mit verdünnter Natronlauge, so lange noch eine Trübung entsteht, und lässt die Flüssigkeit einige Tage stehen, so setzt sich der freie Aethyläther in hellgelben prismatischen Krystallen ab, deren Schmelzpunkt aber etwas tiefer liegt als die mittlere Zimmertemperatur. Infolge dessen zerfließen die Krystalle nach dem Absaugen beim Trocknen unter der Luftpumpe zu einer braunen, syrupösen Masse. Der *m*-Nitrobenzenylamidoximäthyläther ist nicht unzersetzt destillirbar und mithin auch auf diese Weise nicht zu reinigen. Ich habe mich daher mit der Analyse seines salzsauren Salzes begnügen müssen.

Ber. für $C_9H_{11}N_3O_3HCl$	Gefunden	
HCl 14.86 pCt.	14.28	14.36 pCt.

Dass das mehrmals in Alkohol gelöste und mit Aether ausgefällte Salz trotzdem so niedrige Zahlen lieferte, findet in seiner leichten Zersetzlichkeit eine Erklärung.



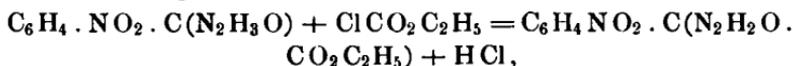
bildet sich unter gleichen Bedingungen bei der Einwirkung von Benzylchlorid auf das in Alkohol gelöste Natriumsalz des *m*-Nitrobenzenylamidoxims. Ich stellte auch hier zunächst das salzsaure Salz dar und aus diesem, wie oben angegeben, den freien Aether durch allmählichen Zusatz von verdünnter Natronlauge. Derselbe ist leicht löslich in Alkohol und wird aus der alkoholischen Lösung durch Wasser in gelben Blättchen gefällt, welche bei 58° schmelzen. Der Körper ist löslich in Aether, Benzol, Chloroform, unlöslich in Ligroin.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch	
$C_{14}$	168	61.99	61.68	—
$H_{13}$	13	4.80	5.10	—
$N_3$	42	15.50	—	15.45
$O_3$	48	17.71	—	—
	271	100.00.		

Aethylurethanabkömmling des *m*-Nitrobenzenylamidoxims,  
 $C_6H_4 \cdot NO_2 \cdot C(N_2H_2O \cdot CO_2 C_2H_5)$ .

Das *m*-Nitrobenzenylamidoxim reagirt leicht im Sinne der folgenden Gleichung mit Chlorkohlensäureäther:

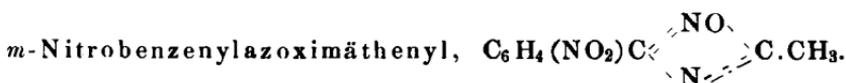


indem unter Abspaltung von Salzsäure ein Aethylurethanabkömmling des *m*-Nitrobenzenylamidoxims entsteht. Die Reaction verläuft in gleicher Weise, ob man die genannten Verbindungen direct oder in alkoholischer Lösung aufeinander einwirken lässt. Ich habe noch nicht festgestellt, ob der Rest des Chlorkohlensäureäthers in die Oximidgruppe  $N \cdot OH$  oder den Ammoniakrest  $NH_2$  des *m*-Nitrobenzenylamidoxims eintritt und bediene mich daher vorläufig einer zusammengezogenen Formel zur Bezeichnung der Zusammensetzung des bezüglichen Aethylurethanderivats. Dasselbe krystallisirt in weissen Nadeln, welche bei  $152-153^\circ$  schmelzen, sich in warmem Wasser Alkohol, Aether, Benzol lösen und unlöslich in Ligroin sind.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch	
$C_{10}$	120	47.43	47.21	—
$H_{11}$	11	4.35	4.65	—
$N_3$	42	16.60	—	16.62
$O_3$	48	31.62	—	—
	221	100.00.		

Wie alle Amidoxime, so ist auch das *m*-Nitrobenzenylamidoxim ausgezeichnet durch das Bestreben, bei Einwirkung von Säurechloriden oder Säureanhydriden ringförmig geschlossene Verbindungen zu geben. Es entstehen dabei immer Zwischenproducte, indem zunächst der Wasserstoff in der Oximidgruppe des *m*-Nitrobenzenylamidoxims durch ein Säureradical ersetzt wird; indess ist es mir bisher nicht gelungen, diese Verbindungen zu fassen, da sie äusserst leicht unter Wasserabspaltung in die entsprechenden Azoxime übergehen.



Nitrobenzenylamidoxim löst sich in Essigsäureanhydrid unter beträchtlicher Wärmeentwicklung auf. Das Reactionsproduct erstarrt alsbald zu einer weissen Masse, welche aus Wasser umkrystallisirt, dann abgesaugt wird und durch Uebertreiben im Wasserdampfstrom weiter gereinigt werden kann. Das so erhaltene *m*-Nitrobenzenyl-

azoximäthenyl bildet weisse Nadeln, die bei 109<sup>0</sup> schmelzen und unzersetzt sublimiren; es ist etwas löslich in Wasser, leicht in Alkohol sowie Aether, und wird durch Säuren und Alkalien nicht angegriffen. Die Analyse ergab auf die obige Formel passende Zahlen:

	Theorie		Versuch	
C <sub>9</sub>	108	52.68	52.38	—
H <sub>7</sub>	7	3.41	3.68	—
N <sub>3</sub>	42	20.49	—	20.74
O <sub>3</sub>	48	23.42	—	—
	205	100.00.		

*m*-Nitrobenzenylazoximbenzenyl, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(NO<sub>2</sub>)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N=O

Man versetzt Nitrobenzenylamidoxim mit einem Ueberschuss von Benzoylchlorid, reibt gut durcheinander und unterstützt die Reaction durch gelindes Erwärmen, bis die Masse vollkommen weiss geworden ist. Man übergiesst sie darauf mit verdünnter Natronlauge, um überschüssiges Benzoylchlorid zu entfernen. Durch mehrmaliges Auflösen des Rückstandes in Alkohol und Fällen dieser Lösung mit Wasser erhält man das *m*-Nitrobenzenylazoximbenzenyl in reinem Zustande. Es krystallisirt in weissen Nadeln, welche bei 160<sup>0</sup> schmelzen, sublimirt, ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether, Benzol, unlöslich in Ligroin; Alkalien und Säuren sind ohne Einwirkung.

#### Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch	
C <sub>14</sub>	168	62.92	62.80	—
H <sub>9</sub>	9	3.37	3.57	—
N <sub>3</sub>	42	15.73	—	16.09
O <sub>3</sub>	48	17.98	—	—
	267	100.00.		