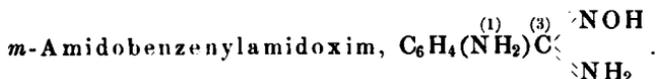


**490. Martin Schöpf: Ueber Derivate des *m*-Nitrobenzenylamidoxims und des *m*-Nitrobenzenylazoximbenzenyls.**

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. DCIX; vorgetragen von Hrn. Tiemann.)

Das *m*-Nitrobenzonitril vereinigt sich, wie ich vor einiger Zeit mitgetheilt habe<sup>1)</sup>, noch leichter als das Benzonitril mit Hydroxylamin zu *m*-Nitrobenzenylamidoxim und dieses geht bei der Einwirkung von Säurechloriden resp. -anhydriden unter Wasserabspaltung in Azoxime über. Im Folgenden gebe ich eine kurze Beschreibung der von mir neuerdings untersuchten Umwandlungsproducte des *m*-Nitrobenzenylamidoxims und des *m*-Nitrobenzenylazoximbenzenyls.



Die Reduction des Nitrobenzenylamidoxims gelingt leicht mittels der Limpricht'schen Reaction durch Zinnchlorür und concentrirte Salzsäure. 10 g Nitrobenzenylamidoxim werden in einem Kolben mit der Auflösung einer zur Reduction genau ausreichenden Menge Zinnchlorür ( $SnCl_2 + 2aq$ , 37 g) in concentrirter Salzsäure (250 ccm) übergossen und der Kolbeninhalt häufig durchgeschüttelt. Die Reduction findet bei gewöhnlicher Temperatur statt, und ist schon nach ein bis zwei Stunden durch Quecksilberchlorid kein Zinnchlorür mehr nachzuweisen. Nach Beendigung der Umwandlung wird das Zinn aus der stark mit Wasser verdünnten Lösung mit Schwefelwasserstoff gefällt und die vom ausgeschiedenen Schwefelzinn abfiltrirte Flüssigkeit so lange eingedampft, bis sich soeben eine Krystaldecke bildet. Beim Erkalten der Lösung scheidet sich das salzsaure Salz des *m*-Amidobenzeylamidoxims in prismatischen Krystallen aus. Dasselbe wird durch Umkrystallisiren aus Wasser, Aufnehmen in absolutem Alkohol und Fällen der alkoholischen Lösung mit Aether völlig gereinigt. Die Analyse hat zu der Formel:  $C_6H_4(NH_2, HCl) \cdot C(\overset{(1)}{:}NOH)(\overset{(3)}{:}NH_2, HCl)$  stimmende Werthe geliefert.

	Theorio		Versuch				
			I.	II.	III.	IV.	V.
C <sub>7</sub>	84	37.50	—	—	—	37.62	—
H <sub>11</sub>	11	4.91	—	—	—	5.45	—
N <sub>3</sub>	42	18.75	—	—	—	—	18.69
O	16	7.14	—	—	—	—	—
Cl <sub>2</sub>	71	31.70	30.94	31.07	30.77	—	—
	224	100.00					

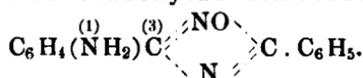
<sup>1)</sup> Diese Berichte XVIII, 1063.

Das salzsaure *m*-Amidobenzylamidoxim verliert schon beim Trocknen im luftverdünnten Raume kleine Mengen von Salzsäure; die analytischen Werthe für Chlor sind aus diesem Grunde etwas zu niedrig ausgefallen.

Um das freie *m*-Amidobenzylamidoxim darzustellen, versetzt man die wässrige Lösung seines Chlorhydrats mit Natriumcarbonat und schüttelt mit Aether aus. Bei dem Verdunsten des Aethers bleibt das *m*-Amidobenzylamidoxim als gelbes, allmählich krystallinisch erstarrendes Oel zurück. Es ist mir nicht gelungen, die Krystalle von dem anhaftenden Oele vollständig zu befreien; ich habe daher von der Analyse des freien Amidoxims Abstand genommen.

Fehling'sche Lösung erzeugt in wässrigen Lösungen des *m*-Amidobenzylamidoxims und seines Chlorhydrats den für die Amidoxime äusserst charakteristischen, schmutzig-grünen Kupferniederschlag.

*m*-Amidobenzylazoximbenzenyl,



Das *m*-Nitrobenzylazoximbenzenyl wurde mit den verschiedensten Reductionsmitteln behandelt, jedoch nur bei Anwendung von alkoholischem Schwefelammonium in glatter Weise in die entsprechende Amidoverbindung umgewandelt. Zu dem Ende digerirt man die Auflösung von *m*-Nitrobenzylazoximbenzenyl in überschüssigem, alkoholischem Schwefelammonium zwei bis drei Stunden im Einschlussrohr bei 100°. Bei dem Erkalten setzt sich das *m*-Amidobenzylazoximbenzenyl zum Theil in concentrisch gruppirten Nadeln an den Wandungen der Röhre ab. Den Inhalt der Röhre bringt man in einen Kolben, versetzt mit concentrirter Salzsäure bis zur sauren Reaction und kocht so lange, bis der ausgeschiedene Schwefel sich zusammengeballt hat und die Flüssigkeit klar erscheint. Dieselbe wird heiss filtrirt und daraus die Base durch Ammoniak als voluminöser Niederschlag abgeschieden. Durch Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol oder vorsichtiges Sublimiren wird die Verbindung in langen Nadeln erhalten, welche bei 143° schmelzen.

Elementaranalyse:

	Theorie		I.	Versuch II.	III.
C <sub>14</sub>	168	70.89	70.49	70.68	—
H <sub>11</sub>	11	4.64	5.29	5.29	—
N <sub>3</sub>	42	17.72	—	—	17.88
O	16	6.75	—	—	—
	237	100.00			

Das *m*-Amidobenzylazoximbenzenyl löst sich nicht in Wasser, leicht in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform, ist unlöslich in Ligroin,

desgleichen in Alkalien, sehr wenig löslich auch in Mineralsäuren, mit denen es schwer lösliche Salze bildet, dagegen leicht löslich in Essigsäure.

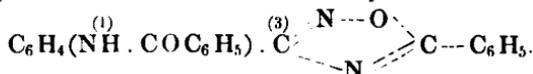
Um das salzsaure Salz im reinen, für die Analyse geeigneten Zustand zu erhalten, wurde trockenes Salzsäuregas in die ätherische Lösung des Amidoazoxims geleitet. Die darin nach der Methode von Carius ausgeführte Chlorbestimmung ergab der Theorie entsprechende Werthe:

Ber. für $C_{14}H_{11}N_3O, HCl$	Gefunden
Cl 12.98	12.90 pCt.

Das salzsaure Salz ist in Wasser selbst beim Erhitzen äusserst schwierig löslich. Auf Zusatz von Platinchlorid zu der Auflösung in überschüssiger Salzsäure scheidet sich ein auch in Alkohol schwierig lösliches Doppelsalz aus; ebenso entstehen auf Zusatz von Goldchlorid, Zinntetrachlorid in Wasser unlösliche Doppelsalze. Die Analyse des Platindoppelsalzes ergab folgenden Werth:

Ber. für $(C_{14}H_{11}N_3O, HCl)_2 Pt Cl_4$	Gefunden
Pt 22.28	22.35 pCt.

Benzoylderivat des Amidobenzylazoximbenzenyls,



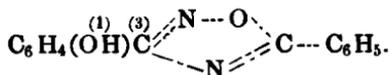
Diese Verbindung lässt sich leicht durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf Amidobenzylazoximbenzenyl darstellen. Man wendet von Benzoylchlorid einen geringen Ueberschuss an und erhitzt in einem trocknen Gefäss, bis die zu einer braunen Flüssigkeit geschmolzene Masse nicht mehr Salzsäuredämpfe in erheblicher Menge entwickelt. Der Inhalt des Röhrchens erstarrt beim Erkalten. Um das überschüssige Benzoylchlorid zu entfernen, wird das Reactionsproduct mit heissem Wasser ausgelaugt, die Flüssigkeit von dem unlöslichen Rückstand abgegossen und der letztere wiederholt mit ammoniakhaltigem Wasser behandelt. Durch mehrmaliges Auflösen der dabei ungelöst bleibenden Substanz in absolutem Alkohol und Fällen der alkoholischen Lösung mit Wasser wird die Verbindung rein erhalten. Sie krystallisirt in Nadeln, welche bei  $213^{\circ}$  schmelzen.

Elementaranalyse:

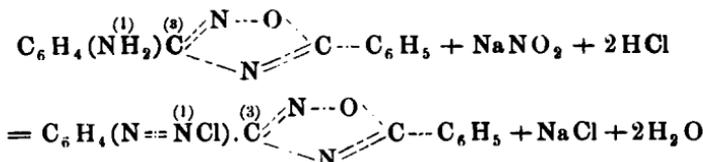
	Theorie		Versuch	
	I.	II.	I.	II.
$C_{21}$	252	73.90	73.57	—
$H_{15}$	15	4.40	4.99	—
$N_3$	42	12.32	—	12.52
$O_2$	32	9.38	—	—
	341	100.00		

Das Benzoylderivat des *m*-Amidobenzylazoximbenzenyls ist unlöslich in Wasser, löslich in siedendem Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform, unlöslich dagegen in Ligroin, sowie in Alkalien und Säuren.

*m*-Oxybenzylazoximbenzenyl,



Behufs Darstellung dieser Verbindung übergießt man das *m*-Amidobenzylazoximbenzenyl mit Salzsäure von 1.10 spec. Gewicht, die man vorher mit dem gleichen Volum Wasser verdünnt hat. Man fügt darauf allmählich Natriumnitritlösung hinzu und schüttelt unter sehr gelindem Erwärmen um, bis das *m*-Amidobenzylazoximbenzenyl in Lösung gegangen ist. Das ist der Fall, sobald man die zur Diazotirung erforderliche Menge Natriumnitrit hinzugesetzt hat, und in einer Probe der Flüssigkeit durch Jodzinkstärkelösung Spuren überschüssiger salpetriger Säure nachzuweisen sind. Filtrirt man alsdann rasch, so scheidet sich aus dem Filtrat das nach der Gleichung:

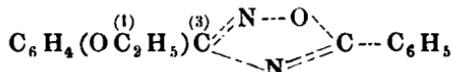


gebildete Diazochlorid in Krystallen aus. Das Diazochlorid ist ziemlich beständig und lässt sich trocknen, ohne Zersetzung zu erleiden. Erhitzt man dasselbe, so verbrennt es lebhaft, explodirt jedoch nicht. Ich habe das obige Diazochlorid nicht analysirt, da ich es nicht völlig frei von dem Chlorhydrat des *m*-Amidobenzylazoximbenzenyls erhalten habe.

Erhitzt man das Filtrat, ohne die Abscheidung des obigen Diazochlorids abzuwarten, allmählich, so tritt Stickstoffentwicklung ein; die Flüssigkeit trübt sich zusehends und bei dem Erkalten scheidet sich das *m*-Oxybenzylazoximbenzenyl in hellgelb gefärbten Flocken aus. Die Verbindung, welche ein Phenolhydroxyl enthält, wird von Alkalilauge leicht aufgenommen. Durch wiederholtes Auflösen in verdünnter Natronlauge, Fällen mit Salzsäure und Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol wird die Verbindung in hellgelben Nadeln gewonnen, welche bei 163° schmelzen, kaum löslich selbst in siedendem Wasser sind und sich unschwer in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform, nicht aber in Ligroin lösen. Bei vorsichtigem Erhitzen ist die Substanz unzersetzt sublimirbar.

## Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch		
			I.	II.	III.
C <sub>14</sub>	168	70.59	70.39	70.27	—
H <sub>10</sub>	10	4.20	5.41	4.19	—
N <sub>2</sub>	28	11.76	—	—	12.06
O <sub>2</sub>	32	13.45	—	—	—
	238	100.00			

Aethyläther des *m*-Oxybenzenylazoximbenzenyls,

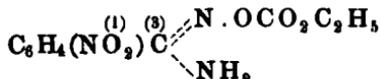
Zur weiteren Charakterisirung der zuletzt beschriebenen Verbindung habe ich den Aethyläther derselben dargestellt. Zu dem Ende nimmt man das *m*-Oxybenzenylazoximbenzenyl in absolutem Alkohol auf, versetzt mit der berechneten Menge Natriumalkoholat, giebt allmählich einen geringen Ueberschuss von Jodäthyl hinzu und erwärmt ein bis zwei Stunden auf dem Wasserbade. Die von ausgeschiedenem Jodnatrium abfiltrirte alkoholische Lösung wird eingedampft, danach mit Wasser und behufs Bindung der kleinen Mengen unveränderten *m*-Oxybenzenylazoximbenzenyls mit wenig Natronlauge versetzt. Schüttelt man die Flüssigkeit alsdann mit Aether aus und verdunstet denselben, so hinterbleibt der Aethyläther des *m*-Oxybenzenylazoximbenzenyls, welcher durch Auflösen in Alkohol und Fällen der alkoholischen Lösung mit Wasser vollends gereinigt wird. Er wird so in Gestalt einer wolligen, bei 71° schmelzenden Krystallmasse erhalten, welche von Alkalilauge nicht aufgenommen wird, im Uebrigen aber die nämlichen Löslichkeitsverhältnisse wie das *m*-Oxybenzenylazoximbenzenyl zeigt.

	Theorie		Versuch	
			I.	II.
C <sub>16</sub>	192	72.18	71.97	—
H <sub>14</sub>	14	5.26	5.87	—
N <sub>2</sub>	28	10.53	—	10.74
O <sub>2</sub>	32	12.03	—	—
	266	100.00		

In einer früheren Publication<sup>1)</sup> habe ich eine durch Einwirkung von Chlorkohlensäureäthyläther auf *m*-Nitrobenzenylamidoxim erhaltene Verbindung beschrieben und vorläufig als Aethylurethanabkömmling des *m*-Nitrobenzenylamidoxims bezeichnet, die chemische Constitution

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVIII, 1066.

dieser Substanz aber noch unentschieden gelassen. Versuche, über welche Hr. Ernst Falck in der vorstehenden Mittheilung berichtet, sowie anderweitige, im hiesigen Laboratorium gemachte Beobachtungen haben ergeben, dass bei der Einwirkung von Chlorkohlensäureäthyläther auf die Amidoxime zunächst der Wasserstoff in der Oximidgruppe dieser Körper durch den Rest des Chlorkohlensäureäthyläthers,  $\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ , ersetzt wird. Danach können auch über die chemische Constitution der von mir auf analogem Wege erhaltenen Verbindung, welche ebenfalls saure Eigenschaften nicht mehr zeigt, also in Alkalilauge unlöslich ist, Zweifel nicht mehr obwalten. Die Zusammensetzung der betreffenden Substanz ist demnach durch die Formel:

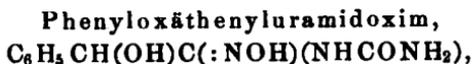


auszudrücken und dieselbe im Sinne der von Hrn. Falck gewählten Nomenclatur als *m*-Nitrobenzylamidoximkohlensäureäthyläther zu bezeichnen.

#### 491. Friedrich Gross: Ueber Abkömmlinge des Phenyloxäthenylamidoxims.

[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. DCX; vorgetragen von Hrn. Tiemann.]

Bei den Umwandlungen, welche früher <sup>1)</sup> mit dem Phenyloxäthenylamidoxim vorgenommen worden sind, ist die Amidogruppe desselben meist unangegriffen geblieben. Es wurde deshalb nunmehr eine Reihe von Versuchen angestellt, durch welche auch diese in Reaction gezogen werden sollte. Wie die im Folgenden beschriebenen Verbindungen zeigen, ist dieses Ziel zum Theil erreicht worden.



wird erhalten, wenn man gleiche Moleküle des salzsauren Amidoxims und Kaliumcyanat in concentrirter wässriger Lösung zusammenbringt. Das Uramidoxim scheidet sich dabei sofort in reichlicher Menge in Form kleiner, concentrisch gruppirter Krystallblättchen ab. Der Rest,

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVIII. 1074.