

493. Gustav Müller: Ueber Benzenylamidoxim-*p*-carbonsäure.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. No. DCXII; eingegangen am 15. August.)

Auf Veranlassung von Hrn. Prof. Tiemann habe ich versucht, aus den drei isomeren Cyanbenzoë Säuren die entsprechenden Benzenylamidoximcarbonsäuren von der allgemeinen Formel: $C_6H_4(C:NOH.NH_2)CO_2H$, darzustellen und theile im Folgenden die ersten bei dieser Untersuchung erhaltenen Resultate mit.

Wenn man eine wässerige Lösung des Natriumsalzes von *m*- oder *p*-Cyanbenzoë Säure mit der äquivalenten Menge salzsauren Hydroxylamins und der zur Bindung der darin vorhandenen Salzsäure genau erforderlichen Menge Sodalösung versetzt und das Gemisch circa 8 Stunden in einer verschlossenen Selterwasserflasche digerirt, so fällt bei dem Ansäuern der wässerigen Lösung mit Salzsäure ein Gemisch von *m*- bzw. *p*-Phtalsäure, *m*- bzw. *p*-Cyanbenzoë Säure und einer dritten stickstoffhaltigen Säure, voraussichtlich Benzenylamidoxim-*m*- bzw. -*p*-carbonsäure, aus. Es ist mir bis jetzt nicht gelungen, das bei jeder dieser Reactionen erhaltene Gemenge dreier verschiedener organischer Säuren scharf von einander zu trennen.

Ich bin daher, um die Benzenylamidoximcarbonsäuren zunächst im reinen Zustande kennen zu lernen, bei der Darstellung derselben von den Aethyläthern der entsprechenden Cyanbenzoë Säuren ausgegangen und habe die betreffenden Versuche zuerst in der Parareihe angestellt.

Ich habe durch Einleiten von Salzsäuregas in die alkoholische Lösung der *p*-Nitrobenzoë Säure den Aethyläther derselben dargestellt, diesen durch Reduction mit Zinn und Salzsäure u. s. w. in den bei 95° schmelzenden Aethyläther der *p*-Amidobenzoë Säure umgewandelt und aus letzterem nach der Methode von T. Sandmeyer¹⁾ den *p*-Cyanbenzoë Säureäthyläther bereitet. Diese Verbindung löst sich nicht in Wasser, leicht in Alkohol und Aether und krystallisirt in Nadeln, welche bei 54° schmelzen. Da ich Angaben über diesen Körper in der Literatur nicht gefunden habe, theile ich die Ergebnisse der Elementaranalyse desselben mit:

	Theorie		Versuch	
			I.	II.
C ₁₀	120	68.57	68.44	—
H ₉	9	5.15	5.60	—
N	14	8.00	—	7.99
O ₂	32	18.28	—	—
	175	100.00		

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 1496.

Benzenylamidoxim-*p*-carbonsäureäthyläther,
 $C_6H_4(CO_2C_2H_5)(C:NOH.NH_2)$.

Digerirt man den soeben beschriebenen *p*-Cyanbenzoësäureäthyläther in alkoholischer Lösung mit der äquivalenten Menge salzsauren Hydroxylamins, dem man die zur Bindung der Salzsäure erforderliche Menge Sodalösung hinzugesetzt hat, etwa 8 Stunden in einer verschlossenen Selterwasserflasche bei 60—100°, so scheidet sich bei dem Verdunsten des Alkohols der Benzenylamidoxim-*p*-carbonsäureäthyläther in Krystallen aus. Die Verbindung wird durch wiederholtes Umkrystallisiren aus siedendem Wasser gereinigt und schmilzt im reinen Zustande bei 135°.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch	
			I.	II.
C ₁₀	120	57.69	57.67	—
H ₁₂	12	5.77	6.16	—
N ₂	28	13.46	—	12.97
O ₃	48	23.08	—	—
	208	100.00		

Benzenylamidoxim-*p*-carbonsäure,
 $C_6H_4(CO_2H)(C:NOH.NH_2)$.

Der obige Aether wird sofort verseift, wenn man die Auflösung desselben in Alkalilauge gelinde erwärmt. Aus der alkalischen Flüssigkeit fällt Salzsäure eine stickstoffhaltige, über 330° schmelzende Säure, welche mit Fehling'scher Lösung den für die Amidoxime charakteristischen grünen Niederschlag giebt und unzweifelhaft die gesuchte Benzenylamidoxim-*p*-carbonsäure ist.

Ich beabsichtige, diese Säure sowie ihre auf analogen Wegen dargestellten Isomeren weiter zu untersuchen und hoffe, dass die genaue Erforschung ihrer Eigenschaften mich auch dazu führen wird, ein Verfahren aufzufinden, um diese Verbindungen aus den Producten der directen Einwirkung von Hydroxylamin auf die drei isomeren Cyanbenzoësäuren zu isoliren.