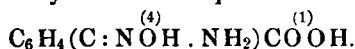


310. **Gustav Müller: Ueber Carbonsäuren des Benzenylamidoxims und Azoximabkömmlinge derselben.**

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. No. DCXXXII; vorgetragen in der Sitzung vom 8. März von Hrn. Tiemann.)

Vor einiger Zeit¹⁾ habe ich mitgetheilt, dass der Benzenylamidoxim-*p*-carbonsäureäthyläther sich ohne Schwierigkeit aus dem *p*-Cyanbenzoësäureäthyläther erhalten lässt und bei dem Verseifen mit Alkalilauge allem Anschein nach in die Benzenylamidoxim-*p*-carbonsäure übergehe. In Fortsetzung der damals begonnenen Untersuchung habe ich zunächst die zuletzt erwähnte Verbindung einer eingehenderen Prüfung unterworfen.

Benzenylamidoxim-*p*-carbonsäure,



Erwärmt man den Benzenylamidoxim-*p*-carbonsäureäthyläther mit starker Kalilauge ein wenig, so löst er sich vollkommen auf und nach dem Ansäuern mit Essigsäure fällt ein Körper aus, welcher, aus wässrigem Alkohol mehrmals umkrystallirt, sich bei circa 220° aufbläht und über 330° schmilzt. Eine damit angestellte Analyse ergab folgende Zahlen:

	Theorie		Versuch	
	I.	II.	I.	II.
C ₈	96	53.33	53.02	—
H ₈	8	4.45	4.79	—
N ₂	28	15.55	—	15.30
O ₃	48	20.67	—	—
	180	100.00		

Nachdem ich mich mit den Eigenschaften der Benzenylamidoxim-*p*-carbonsäure genau bekannt gemacht hatte, wiederholte ich den früher²⁾ bereits angestellten Versuch, diese Verbindung direct aus der *p*-Cyanbenzoësäure zu bereiten. Man gelangt zum Ziel, wenn man 1 Mol. *p*-Cyanbenzoësäure mit 1 Mol. salzsauren Hydroxylamins und 1 Mol. Natriumcarbonats 18 Stunden lang in verdünnt alkoholischer Lösung digerirt, die Lösung auf dem Wasserbade von dem grössten Theil des Alkohols befreit und mit Essigsäure ansäuert, wobei sie zu einem Krystallbrei erstarrt. Die Krystalle werden abgepresst und mehrmals aus wässrigem Alkohol umkrystallisirt.

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 2485.

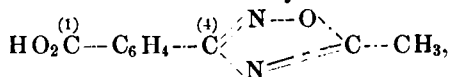
²⁾ loc. cit.

Elementaranalyse:

Ber. für C ₈ H ₈ N ₂ O ₃	Gefunden	
	I.	II.
C 53.33	52.92	—
H 4.45	4.72	—
N 15.55	—	15.60

Die auf verschiedenen Wegen dargestellten Präparate zeigen genau dieselben Eigenschaften. Die Benzenylamidoxim-*p*-carbonsäure ist schwer löslich in Wasser, leichter löslich in verdünntem Alkohol und fast unlöslich in absolutem Alkohol, Aether, sowie Benzol. In verdünnten, wässrigen Lösungen des Ammoniaksalzes der Säure rufen Baryumchlorid, Calciumchlorid, Zinksulfat und Bleiacetat Fällungen nicht hervor, Kupfersulfat erzeugt darin einen grünlich blauen und Silbernitrat einen weissen Niederschlag, welcher selbst von siedendem Wasser nicht aufgenommen wird.

Die Benzenylamidoxim-*p*-carbonsäure lässt sich leicht in Verbindungen überführen, welche die Azoximgruppe enthalten.

p-Carbonsäure des Benzenylazoximäthenyls,

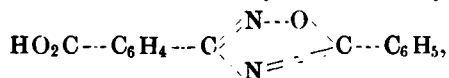
entsteht, wenn man Benzenylamidoxim-*p*-carbonsäure mit einem Ueberschuss von Essigsäureanhydrid ungefähr eine Stunde zum Sieden erhitzt, nach dem Erkalten das Reactionsproduct mit viel Wasser verdünnt, die sich dabei ausscheidende feste Substanz abfiltrirt, trocknet und aus Benzol umkrystallisirt. Die *p*-Carbonsäure des Benzenylazoximäthenyls schmilzt bei 218°, löst sich in heissem Wasser und Alkohol, schwerer in Aether und Chloroform.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch	
	I.	II.	I.	II.
C ₁₀	120	58.82	58.99	—
H ₈	8	3.93	4.35	—
N ₂	28	13.72	—	14.12
O ₃	48	23.53	—	—
	204	100.00		

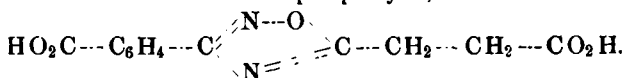
In der verdünnten, wässrigen Auflösung des Ammoniaksalzes der obigen *p*-Carbonsäure erzeugen Baryumchlorid, Calciumchlorid und Zinksulfat keine Niederschläge. Kupfersulfat ruft darin eine grünliche Fällung hervor; auf Zusatz von Silbernitrat und Bleiacetat entstehen weisse Niederschläge.

Die p^1 -Carbonsäure¹⁾ des Benzenylazoximbenzenyls,



habe ich bisher nicht im reinen Zustande gewonnen. Wenn man Benzenylamidoxim- p -carbonsäure mit überschüssigem Benzoylchlorid auf dem Wasserbade erwärmt, bis das Gemisch klar fliesst, sodann erkalten lässt, die erstarrte Masse mit Natronlauge behandelt und die Lösung mit Salzsäure ansäuert, so erhält man einen Niederschlag, der neben Benzoësäure unzweifelhaft grössere Mengen der gesuchten p -Carbonsäure enthält. Eine völlig befriedigende Trennung beider Säuren von einander ist mir bis jetzt nicht gelungen.

p -Benzenyl- ω -propenyldicarbonensäure des Benzenylazoximpropenyls,



Diese Verbindung bildet sich bei dem Schmelzen von Benzenylamidoxim- p -carbonsäure mit überschüssigem Bernsteinsäureanhydrid. Man erhält sie als weisses Krystallpulver, wenn man die erkaltete Schmelze in Natronlauge löst und die filtrirte alkalische Flüssigkeit mit Salzsäure versetzt. Sie löst sich in Alkohol, ist schwer löslich in Wasser, fast unlöslich in Aether und unlöslich in Benzol und Chloroform. Bei höherer Temperatur verkohlt sie, ohne zu schmelzen. In der verdünnten, wässrigen Lösung ihres Ammoniaksalzes ruft Kupfersulfat eine unlösliche blaue Fällung hervor; Bleiacetat erzeugt darin einen unlöslichen weissen Niederschlag und auf Zusatz von Zinksulfat und Silbernitrat entstehen weisse, in heissem Wasser leicht lösliche Niederschläge.

Die beschriebenen, in der Parareihe angestellten Versuche habe ich in der Metareihe wiederholt.

Ausgehend von der m -Nitrobenzoësäure, reducirte ich dieselbe mit Zinn und Salzsäure, entfernte durch Schwefelwasserstoff das Zinn aus der Lösung und dampfte die davon abfiltrirte Flüssigkeit ein; es schied sich dabei das salzsaure Salz der m -Amidobenzoësäure aus.

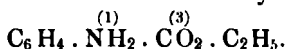
¹⁾ Anmerkung. In dem Dibenzylazoxim ist die eine Benzenylgruppe ($\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}$) mit zwei Stickstoffatomen, die andere mit einem Stickstoffatom und einem Sauerstoffatom verbunden. Ich schlage vor, Substitutionsproducte des Dibenzylazoxims, welche die Substituenten in der zuerst erwähnten Benzenylgruppe enthalten, als I Substitutionsproducte von den II Substitutionsproducten zu unterscheiden, bei welchen die Substitution in der zuletzt erwähnten Benzenylgruppe erfolgt ist.

Diese Verbindung lässt sich leicht ätherificiren. Man löst sie zu dem Ende in heissem Alkohol und sättigt die Lösung mit Salzsäuregas. Aether fällt daraus das chlorwasserstoffsäure Salz des *m*-Amidobenzoësäureäthyläthers, welches sich durch wiederholtes Auflösen in Alkohol und Ausfällen mit Aether reinigen lässt und im reinen Zustande bei 185° schmilzt.

Chlorbestimmung:

Berechnet		Gefunden
für $C_6H_4 \cdot NH_2 \cdot HCl \cdot CO_2 C_2H_5$	(1) (3)	
Cl	17.61	17.57 pCt.

m-Amidobenzoësäureäthyläther,



Der *m*-Amidobenzoësäureäthyläther wird aus der wässrigen Lösung des soeben beschriebenen Salzes durch Sodalösung in Form von Oeltröpfchen ausgeschieden. Da der freie Aethyläther in Wasser ziemlich löslich ist, muss die Flüssigkeit mit Aether ausgeschüttelt werden. Der *m*-Amidobenzoësäureäthyläther siedet bei 294°.

Elementaranalyse:

		Theorie	Versuch	
			I.	II.
C ₉	108	65.45	65.24	—
H ₁₁	11	6.65	6.88	—
N	14	8.50	—	8.62
O ₂	32	19.40	—	—
		<hr/>		
		165 100.00		

m-Cyanbenzoësäureäthyläther.



Der *m*-Amidobenzoësäureäthyläther lässt sich mittelst der Sandmeyer'schen Reaction ohne Schwierigkeit in den *m*-Cyanbenzoësäureäthyläther umwandeln. Dieser löst sich in viel heissem Wasser, Alkohol, Aether, sowie Benzol und krystallisirt in feinen, verfilzten Nadeln, welche bei 48° schmelzen.

Elementaranalyse:

		Theorie	Versuch	
			I.	II.
C ₁₀	120	68.56	68.33	—
H ₉	9	5.15	5.43	—
N	14	8.00	—	8.24
O ₂	32	18.29	—	—
		<hr/>		
		175 100.00		

Benzenylamidoxim-*m*-carbonsäureäthyläther,

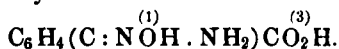


Der *m*-Cyanbenzoësäureäthyläther geht unter der Einwirkung von Hydroxylamin in den Benzenylamidoxim-*m*-carbonsäureäthyläther über. Man digerirt zu dem Ende *m*-Cyanbenzoësäureäthyläther (1 Mol.) mit salzsaurem Hydroxylamin (1 Mol.) und Natriumcarbonat ($\frac{1}{2}$ Mol.) in verdünnt alkoholischer Lösung einige Stunden bei 80 bis 100°. Der Benzenylamidoxim-*m*-carbonsäureäthyläther scheidet sich beim Eindampfen der alkoholischen Lösung in Nadeln ab, welche, wiederholt aus Wasser umkrystallisirt, bei 118° schmelzen. Die Verbindung löst sich schwer in Wasser, leicht in Alkohol, Aether, Benzol, Ligroin und Chloroform.

Elementaranalyse:

		Theorie		Versuch	
				I.	II.
C ₁₀	120	57.69		57.89	—
H ₁₂	12	5.77		5.90	—
N ₂	28	13.46		—	13.43
O ₃	48	23.08		—	—
		<hr/>			
		208	100.00		

Benzenylamidoxim-*m*-carbonsäure,



Der soeben beschriebene Aether wird durch Kalilauge leicht verseift. Man fällt die gebildete Benzenylamidoxim-*m*-carbonsäure aus der alkalischen Lösung durch Essigsäure, welche man hinzusetzt, bis die Flüssigkeit eine deutlich saure Reaction zeigt. Ueberschüssige Essigsäure ist zu vermeiden, da dadurch der entstandene Niederschlag wieder gelöst wird. Die durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigte Säure hat bei der Elementaranalyse die folgenden Zahlen gegeben:

		Theorie		Versuch	
				I.	II.
C ₈	96	53.33		53.05	—
H ₈	8	4.45		4.67	—
N ₂	28	15.55		—	15.61
O ₃	48	26.67		—	—
		<hr/>			
		180	100.00		

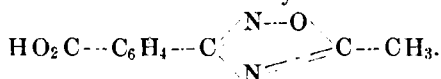
Zu der nämlichen Verbindung gelangt man, wenn man *m*-Cyanbenzoësäure (1 Mol.) mit salzsaurem Hydroxylamin (1 Mol.) und Natriumcarbonat (1 Mol.) in verdünnt alkoholischer Lösung 12 Stunden

bei 80—100° digerirt. Bei der Elementaranalyse eines so hergestellten Präparates sind die folgenden Zahlen gefunden worden:

	Berechnet für C ₈ H ₈ N ₂ O ₃	Gefunden	
		I.	II.
C	53.33	53.52	—
H	4.45	4.74	—
N	15.55	—	15.69

Die Benzenylamidoxim-*m*-carbonsäure schmilzt bei 200°, löst sich in heissem Wasser und Alkohol, wird von Aether nur wenig und von Chloroform sowie Benzol gar nicht aufgenommen. In der wässerigen Lösung ihres Ammoniaksalzes rufen Kupfersulfat und Bleiacetat Niederschläge hervor, welche sich in viel heissem Wasser lösen. Silbernitrat und Zinksulfat bewirken nahezu unlösliche Fällungen.

m-Carbonsäure des Benzenylazoximäthylenyls.



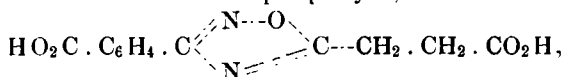
Wenn man die Benzenylamidoxim-*m*-carbonsäure mit wenig Essigsäureanhydrid erhitzt, bis sie in Lösung gegangen ist, so wird sie in die *m*-Carbonsäure des Benzenylazoximäthylenyls umgewandelt. Diese erhält man als weisses Krystallpulver, wenn man das Reactionsproduct in Wasser giesst. Sie schmilzt bei 217°, löst sich schwer in Wasser und Benzol, leichter in Alkohol, Aether und Chloroform.

In der wässerigen Lösung des Ammoniaksalzes der Säure ruft Kupfersulfat einen blauen Niederschlag hervor, Silbernitrat, Bleiacetat und Zinksulfat bewirken weisse Fällungen. Die ausgeschiedenen Salze der schweren Metalle lösen sich in viel siedendem Wasser auf.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch		
	I.	II.	I.	II.	III.
C ₁₀	120	58.82	59.08	58.48	—
H ₈	8	3.93	4.37	4.29	—
N ₂	28	13.72	—	—	13.55
O ₃	78	23.53	—	—	—
	204	100.00			

m-Benzenyl- ω -propenyldicarbonensäure des Benzenylazoximpropenylenyls,



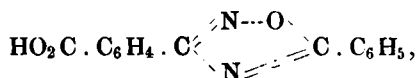
bildet sich, wenn man 1 Mol. Benzenylamidoxim-*m*-carbonsäure mit etwas mehr als 1 Mol. Bernsteinsäureanhydrid zusammenschmilzt. Die Schmelze wird in Natronlauge gelöst und die alkalische Lösung mit

Salzsäure übersättigt. Die gebildete Dicarbonsäure wird dadurch gefällt. Sie lässt sich aus heissem Wasser umkrystallisiren, bildet Nadeln, welche bei 213° schmelzen, löst sich leicht in Alkohol und Aether, ist in Chloroform wenig löslich und unlöslich in Benzol.

	Theorie		Versuch	
			I.	II.
C ₁₂	144	54.96	55.10	—
H ₁₀	10	3.82	4.17	—
N ₂	28	10.69	—	10.42
O ₅	80	30.53	—	—
	262	100.00		

In der wässerigen Lösung des Ammoniaksalzes der obigen Dicarbonsäure rufen Kupfersulfat, Silbernitrat und Bleiacetat Niederschläge hervor, welche sich in viel heissem Wasser lösen.

*m*¹-Carbonsäure des Benzenylazoximbenzenyls,



bildet sich bei der Einwirkung von Benzoylchlorid auf Benzenylamidoxim-*m*-carbonsäure. Man erhitzt, bis das Gemisch klar fliesst, lässt erkalten, nimmt das Reactionsproduct in Natronlauge auf und fällt mit Salzsäure. Die gebildete *m*¹-Carbonsäure des Benzenylazoximbenzenyls wird von der gleichzeitig niedergeschlagenen Benzoëssäure getrennt, indem man die letztere in einem Strom von Wasserdämpfen überdestillirt. Die neue Säure wird so als weisses Krystallpulver erhalten. Sie schmilzt bei 218°, löst sich in Eisessig, Alkohol und Aether, wird aber von Wasser, Benzol und Chloroform nicht aufgenommen. Die Elementaranalyse ergab folgende Zahlen:

	Theorie		Versuch		
			I.	II.	III.
C ₁₅	180	67.42	67.02	67.67	—
H ₁₀	10	4.00	4.16	4.11	—
N ₂	28	10.53	—	—	10.47
O ₃	48	18.05	—	—	—
	266	100.00			

Die wässrige Lösung des Ammoniaksalzes der Saure giebt mit Kupfersulfat einen grünen, mit Silbernitrat einen weissen Niederschlag.

Schliesslich habe ich versucht, die Benzenylamidoxim-*o*-carbonsäure und Azoximabkömmlinge derselben auf analogen Wegen darzustellen. Ich bin dabei von der bei 144° schmelzbaren *o*-Amido-

benzoëssäure (Anthranilsäure) ausgegangen, welche ich nach den Angaben von Hübner und Petermann¹⁾ aus Indigo bereitet habe.

Diese wurde durch Auflösen in absolutem Alkohol und Sättigen der alkoholischen Lösung mit Salzsäure ätherificirt und aus der Lösung durch Aether das chlowasserstoffsäure Salz des *o*-Amidobenzoëssäureäthyläthers gefällt. Durch wiederholtes Auflösen in Alkohol und Fällen mit Aether gereinigt, bildet dieses ein weisses Salz, bei 150° schmelzendes Krystallpulver, welches im hohen Grade die Neigung hat, Salzsäure abzugeben. Es zeigt sich das z. B. schon bei dem Auflösen des Salzes in Wasser, wobei sich immer geringe Mengen des freien Aethyläthers in Form von Oeltröpfchen abscheiden.

Die Chlorbestimmung in dem obigen salzsauren Salze hat aus diesem Grunde einen etwas zu niedrigen Werth geliefert:

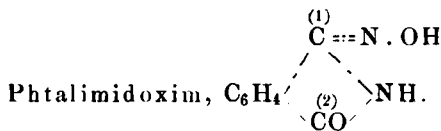
Ber. für C ₆ H ₄ .NH ₂ .HCl.CO ₂ .C ₂ H ₅	(1)	(2)	Gefunden
Cl	17.61		15.89 pCt.

Der freie *o*-Amidobenzoëssäureäthyläther wird aus der wässerigen Lösung seines salzsauren Salzes durch Natriumcarbonat in Form eines schweren Oeles abgeschieden, das ich nicht näher untersucht habe.

o-Cyanbenzoëssäureäthyläther, C₆H₄.CN.CO₂.C₂H₅.

Der *o*-Amidobenzoëssäureäthyläther geht, der Sandmeyer'schen Reaction unterworfen, in *o*-Cyanbenzoëssäureäthyläther über. Dieser krystallisirt in starken, bei 70° schmelzenden Nadeln, löst sich in viel siedendem Wasser, und leicht auch in Alkohol, Aether, Benzol und Ligroïn. — Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch	
	I.	II.	I.	II.
C ₁₀	120	68.56	68.19	—
H ₉	9	5.15	5.35	—
N	14	8.00	—	8.10
O ₂	32	18.29	—	—
	175	100.00		



Der *o*-Cyanbenzoëssäureäthyläther wird von Hydroxylamin nur langsam angegriffen. Digerirt man in verdünnt alkoholischer Lösung ein Gemisch von 1 Mol. dieses Aethers, 1 Mol. salzsauren Hydroxyl-

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. CXLIX, 142.

amins und $\frac{1}{2}$ Mol. Natriumcarbonats mehrere Tage bei 80—100°, so wird der Aether angegriffen, und man erhält beim Abdampfen des Alkohols aus der Lösung eine Verbindung, welche, weil in Alkalilauge löslich, unschwer von *o*-Cyanbenzoesäureäthyläther zu trennen ist. Dieselbe löst sich in heissem, verdünntem Alkohol, sehr wenig in absolutem Alkohol und garnicht in Benzol und Ligroïn. Auch dieses Verhalten gestattet, die neue Verbindung von unverändertem *o*-Cyanbenzoesäureäthyläther zu trennen, welche von den genannten Lösungsmitteln leicht aufgenommen wird. Zum Ausziehen des *o*-Cyanbenzoesäureäthyläthers aus der beim Eindampfen der Reactionsflüssigkeit erhaltenen Krystallmasse bedient man sich am besten eines Gemisches aus gleichen Theilen von Benzol und Ligroïn. Der neue Körper wird aus der Lösung in verdünnten Alkalien durch Salzsäure gefällt, von überschüssiger Salzsäure aber nicht wieder gelöst und unterscheidet sich dadurch von den Benzenylamidoximcarbonsäuren der Meta- und Parareihe und deren Aethyläthern.

Die Ergebnisse der Elementaranalyse der beschriebenen Substanz lassen ersehen, dass dieselbe nicht der erwähnte Benzenylamidoxim-*o*-carbonsäureäthyläther, sondern ein durch Abspaltung von Alkohol daraus entstandenes Umbildungsproduct ist, dem nur die oben angegebene Constitutionsformel zukommen kann und das ich daher als Phtalimidoxim bezeichnet habe.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch	
			I.	II.
C ₈	96	59.26	59.62	—
H ₆	6	3.71	4.09	—
N ₂	28	17.28	—	17.38
O ₂	32	19.75	—	—
	162	100.00		

Das Phtalimidoxim krystallisirt aus verdünntem Alkohol in weissen Nadeln, welche bei 250° schmelzen.

Eine in organischen Verbindungen vorhandene Oximidgruppe, :N.OH, lässt sich leicht durch Sauerstoff ersetzen, wenn man die betreffende Substanz einige Zeit mit Eisenchlorid und Salzsäure kocht. Das Phtalimidoxim geht unter diesen Bedingungen in Phtalimid über, welches aus der salzsauren Lösung in langen, bei 230° schmelzenden Nadeln krystallisirt. Ich habe das erhaltene Phtalimid als solches durch einen genauen Vergleich mit auf anderem Wege hergestelltem Phtalimid, sowie durch die Stickstoffbestimmung charakterisirt:

Ber. für C ₈ H ₆ NO ₂		Gefunden
N	9.52	9.83 pCt.

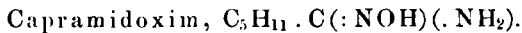
Ich habe wiederholt versucht, das Phtalimidoxim rückwärts durch Einwirkung von Hydroxylamin auf Phtalimid darzustellen, dabei aber in keinem Falle das Eintreten einer Reaction constatiren können.

Die neue Verbindung ist sehr beständig; ich habe mich bislang vergeblich bemüht, sie durch Kochen mit wässeriger und alkoholischer Kalilauge in die Benzenylamidoxim-*o*-carbonsäure überzuführen, und da ich diese nicht erhalten, auch darauf verzichten müssen, Azoxim-abkömmlinge derselben darzustellen.

311. Otto Jacoby: Ueber die Einwirkung von Hydroxylamin auf Capronitril.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. No. DCXXXIII; vorgetragen in der Sitzung vom 8. März von Hrn. Tiemann.)

Bislang sind nur die aliphatischen Amidoxime der drei unteren Kohlenstoffreihen bekannt¹⁾; Hr. Prof. Tiemann hat mich daher veranlasst, ein aliphatisches Amidoxim, welches einer höheren Kohlenstoffreihe angehört, darzustellen und eingehend zu untersuchen. Ich habe das Capramidoxim gewählt und dasselbe aus dem käuflichen bei 155° siedenden Capronitril, $(\text{CH}_3)_2\text{---CH---CH}_2\text{---CH}_2\text{---CN}$, d. i. dem Nitril der Isobutyllessigsäure, dargestellt.



Man beschickt Selterwasserflaschen je mit 10 g Capronitril, 8 g salzsaurem Hydroxylamin, in wenig Alkohol gelöst, und 2.8 g in absolutem Alkohol gelöstem Natrium, setzt absoluten Alkohol hinzu, bis die Mischung homogen ist und digerirt 30 Stunden bei 100°. Die Bildung von Amidoxim erkennt man daran, dass ein Tropfen der digerirten Flüssigkeit mit Fehling'scher Lösung einen schmutzig grünen Niederschlag, bestehend aus einem Kupfersalz des Capramidoxims, giebt. Man filtrirt von ausgeschiedenem Kochsalz ab und destillirt das Filtrat in vacuo solange, als noch Flüssigkeit übergeht. Der Rückstand besteht aus Chlornatrium und einem schweren, gelbrothen Oele, welches man in Aether aufnimmt. Trocknet man die ätherische Lösung durch Chlorcalcium, so hinterbleibt beim Verdunsten

¹⁾ Siehe E. Nordmann: Diese Berichte XVII, 2746.