

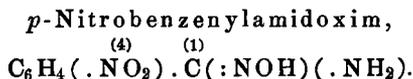
442. Julius Weise: Ueber *p*-Nitrobenzenylamidoxim und *p*-Methyl-*o*-nitrobenzenylamidoxim¹⁾.

[Aus dem I. Berliner Univ.-Laborat. No. DCCLII.]

(Eingegangen am 1. October.)

Das *m*-Nitrobenzenylamidoxim ist im hiesigen Laboratorium vor einiger Zeit von M. Schöpff²⁾ dargestellt worden. Auf Veranlassung von Hrn. Prof. Tiemann habe ich analoge Verbindungen mit der Nitrogruppe in der Ortho- und Parastellung untersucht und dabei folgende Resultate erhalten.

Zur Darstellung des *p*-Nitrobenzenylamidoxims ging ich vom *p*-Nitrilanilin aus und führte dieses nach den Angaben von Sandmeyer³⁾ in *p*-Nitrobenzonnitril über. Letzteres krystallisirt aus Wasser in schönen, perlmutterglänzenden, weissen Blättchen, die bei 146⁰ schmelzen.



Diese Verbindung erhält man leicht und mit guter Ausbeute, wenn man *p*-Nitrobenzonnitril mit äquivalenten Mengen von chlorwasserstoffsäurem Hydroxylamin und Natriumcarbonat, beide in Wasser gelöst, 4—5 Stunden bei ca. 90⁰ in Verschlussflaschen digerirt. Beim Erkalten scheidet sich das Amidoxim in gelben Nadeln ab, welche durch mehrmaliges Auflösen in verdünnter Chlorwasserstoffsäure und Ausfällen durch genaue Neutralisation mit Natriumcarbonat gereinigt werden.

Die Verbindung zeigt sämtliche Amidoximreactionen sehr deutlich. Sie ist in Säuren und Alkalien leicht löslich, giebt mit Fehling'scher Lösung den charakteristischen schmutzigrünen Kupferniederschlag und mit salpetersaurem Silber auf Zusatz eines Tropfens Ammoniak bei gelindem Erwärmen einen schönen Silberspiegel. Durch Eisenchlorid tritt Rothfärbung ein.

Das *p*-Nitrobenzenylamidoxim löst sich sehr merklich in kaltem, ziemlich leicht in heissem Wasser und in Alkohol, verhältnissmässig schwierig in Benzol, Aether und Chloroform. In Lignoïn ist es unlöslich. Es schmilzt bei 169⁰ und lässt sich unzersetzt destilliren.

¹⁾ Auszug aus der im Sommer-Semester 1887 der philosophischen Facultät der Universität Berlin unterbreiteten Inaugural-Dissertation.

²⁾ Diese Berichte XVIII, 1063, 2472.

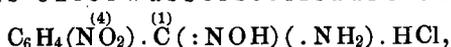
³⁾ Diese Berichte XVIII, 1492.

Elementaranalyse:

			Versuch	
Theorie			I.	II.
C ₇	84	46.41	46.40	—
H ₇	7	3.87	4.13	—
N ₃	42	23.20	—	23.29
O ₃	48	26.52	—	—
<hr/>				
	181	100.00		

Das *p*-Nitrobenzenylamidoxim giebt, namentlich mit Säuren, sehr wohlcharakterisirte Salze.

Das chlorwasserstoffsäure Salz,



erhielt ich durch Eindampfen einer Lösung des Amidoxims in Chlorwasserstoffsäure. Es wurde durch wiederholtes Auflösen in absolutem Alkohol und Fällen mit absolutem Aether gereinigt. Aus Wasser krystallisirt es in schönen, weissen, concentrisch gruppirten, hygroskopischen Nadeln.

Chlorbestimmung im chlorwasserstoffsäuren *p*-Nitrobenzenylamidoxim.

Ber. für C ₇ H ₇ N ₃ O ₃ , HCl	Gefunden .
Cl 16.32	16.30 pCt.

Es schmilzt bei 185⁰ unter Zersetzung. Mit Platinchlorid habe ich ein gut krystallisirendes Doppelsalz nicht erhalten.

Bei oben beschriebener Darstellung des *p*-Nitrobenzenylamidoxims bildet sich neben diesem — bei höherer Temperatur und längerer Digestion in wachsender Menge — *p*-Nitrobenzamid, C₆H₄(NO₂)⁽⁴⁾·CONH₂⁽¹⁾, welches von dem Amidoxim leicht durch seine Schwerlöslichkeit in Chlorwasserstoffsäure zu trennen ist. Es krystallisirt aus Wasser in langen, gelben Nadeln und wurde sowohl durch seinen Schmelzpunkt, der bei 197⁰ liegt, wie auch durch Analysen und Zersetzungsproducte als identisch mit *p*-Nitrobenzamid¹⁾ erkannt. Die Erklärung seiner Bildung durch Verseifung des Nitrils liegt auf der Hand.

p-Nitrobenzenylamidoximäthyläther,

Versetzt man *p*-Nitrobenzenylamidoxim mit der berechneten Menge Natriumalkoholat, so bildet sich das Natriumsalz des Amidoxims,

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 132, 143.

welches mit tiefrother Farbe in Lösung geht. Digerirt man diese Lösung mit der äquivalenten Menge Jodäthyl am Rückflusskühler, so nimmt die rothe Farbe bald an Intensität ab und geht schliesslich in Gelb über. Nach 2 Stunden filtrirt man vom ausgeschiedenen Jodnatrium ab und dampft das Filtrat ein. Der Aethyläther bleibt als braune, nach und nach erstarrende Masse zurück, die nicht leicht vollständig zu reinigen ist.

Durch Einleiten von trockenem Chlorwasserstoffsäuregas in die ätherische Lösung des Körpers stellte ich das chlorwasserstoffsäure Salz dar, welches ich nach mehrmaligem Auflösen in absolutem Alkohol und Fällen durch absoluten Aether schliesslich in weissem, krystallinischem Zustand erhielt.

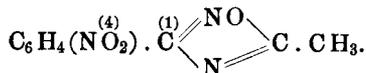
Um daraus die freie Base zu gewinnen, versetzte ich die wässrige Lösung des chlorwasserstoffsäuren Salzes mit verdünnter Natronlauge bis zur Neutralisation. Die Flüssigkeit trübte sich und nach einigen Tagen hatte sich der Aethyläther in grossen, gelben, prismatischen Krystallen abgeschieden.

Er schmilzt bei 59—60°, ist in heissem Wasser etwas löslich, leicht in Alkohol und Aether, etwas schwer in Benzol, nur wenig in Ligroin. Er zeigt nur basische Eigenschaften.

Die Analyse ergab:

	Theorie		Versuch	
			I.	II.
C ₉	108	51.67	51.70	—
H ₁₁	11	5.27	5.27	—
N ₃	42	20.09	—	20.20
O ₃	48	22.97	—	—
	<hr/>	<hr/>		
	209	100.00		

p-Nitrobenzenylazoximäthenyl,

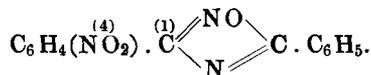


p-Nitrobenzenylamidoxim löst sich in Essigsäureanhydrid unter beträchtlicher Wärmeentwicklung auf. Das Reactionsproduct erstarrt bald zu einer weissen Krystallmasse. Da das entstandene *p*-Nitrobenzenylazoximäthenyl mit Wasserdämpfen ziemlich leicht flüchtig, ist auf diese Weise ein bequemer Weg zur Reinigung gegeben. Die übergehende Substanz, welche sich in weissen, silberglänzenden Blättchen abschied, ist nach einmaligem Umkrystallisiren aus ganz verdünntem Alkohol in zur Analyse geeignetem Zustande erhalten worden.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch	
			I.	II.
C ₉	108	52.68	52.61	—
H ₇	7	3.41	3.72	—
N ₃	42	20.49	—	20.50
O ₃	48	23.42	—	—
	<u>205</u>	<u>100.00</u>		

Das *p*-Nitrobenzenylazoximäthenyl ist in Wasser, auch beim Erhitzen, sehr schwer, in Alkohol, Aether, Benzol leicht löslich. Säuren und Alkalien sind ohne Einwirkung. Es schmilzt bei 144°.

p-Nitrobenzenylazoximbenzenyl,

Diese Verbindung bildet sich, wenn man einen geringen Ueberschuss von Benzoylchlorid auf *p*-Nitrobenzenylamidoxim einwirken lässt. Zu diesem Zwecke rieb ich beide Substanzen in einem Porzellanschälchen gut zusammen und unterstützte die Reaction durch gelindes Erwärmen, bis die weissgewordene Masse zu schmelzen begann und die heftige Entwicklung von Chlorwasserstoffdämpfen aufgehört hatte. Beim Erkalten erhielt ich eine feste Masse, welche ich, um unzersetztes Benzoylchlorid zu entfernen, längere Zeit fein zerrieben unter Wasser stehen liess. Die gebildete Benzoëssäure wurde durch Ammoniak in Lösung gebracht, der Rückstand aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt.

Das *p*-Nitrobenzenylazoximbenzenyl bildet kleine, weisse, filzige Nadelchen, die bei 198° schmelzen. Bei langsamem Erhitzen ist es unzersetzt sublimirbar, rasch erwärmt verpufft es. In Wasser und Ligroïn ist es unlöslich, schwer löslich in verdünntem, leichter in absolutem Alkohol, leicht löslich in Aether, Benzol und Eisessig. Von Säuren und Alkalien wird es nicht angegriffen.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch	
			I.	II.
C ₁₄	168	62.92	62.82	—
H ₉	9	3.37	3.62	—
N ₃	42	15.73	—	15.75
O ₃	48	17.98	—	—
	<u>267</u>	<u>100.00</u>		

p-Nitrobenzenylamidoximkohlen säureäthyläther,

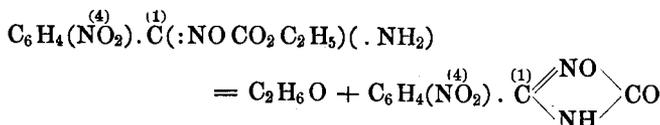
Zu einer Lösung von 2 Theilen *p*-Nitrobenzenylamidoxim in Chloroform lässt man allmählich ein Molekül Chlorkohlensäureäthyläther, den man ebenfalls mit Chloroform verdünnt hat, tropfen. Es scheidet sich nach einiger Zeit chlorwasserstoffsäures Amidoxim ab. Nach dem Abfiltriren und Verdunsten des Chloroforms, wobei jede Erwärmung zu vermeiden ist, hinterbleibt eine weisse, krystallinische Masse, die man durch Auflösen in wenig kaltem Alkohol und Ausfällen mit Wasser reinigt. Man erhält auf diese Weise den Aether in kleinen, filzigen Nadelchen, die bei 169° schmelzen.

Elementaranalyse:

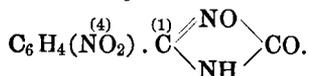
	Theorie		Versuch	
			I.	II.
C ₁₀	120	47.43	47.57	—
H ₁₁	11	4.35	4.71	—
N ₃	42	16.60	—	16.64
O ₅	80	31.62	—	—
	253	100.00		

Die Verbindung ist in Wasser sehr schwer und in Ligroin unlöslich. Von Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform wird sie ziemlich leicht aufgenommen. Sie hat die sauren Eigenschaften des Amidoxims verloren.

Der *p*-Nitrobenzenylamidoximkohlen säureäthyläther ist eine äusserst labile Verbindung. Durch Köchen mit Alkalien, ja selbst durch längeres Kochen mit Wasser, auch durch Erhitzen für sich allein, spaltet sie ein Molekül Alkohol ab und geht nach der Gleichung:



in einen sehr beständigen Körper über, welcher stark saure Eigenschaften besitzt.

p-Nitrobenzenylimidoximcarbonyl,

Zu der gleichen Verbindung gelangt man, wenn man *p*-Nitrobenzenylamidoxim mit Chlorkohlensäureäthyläther erhitzt. Es tritt eine äusserst heftige Reaction ein, indem chlorwasserstoffsäures *p*-Nitrobenzenylamidoxim und *p*-Nitrobenzenylimidoximcarbonyl sich bilden,

während Alkohol entweicht. Das Reactionsproduct erstarrt zu einer gelben krystallinischen Masse, welcher durch Wasser das chlorwasserstoffsäure Amidoxim entzogen wird. Zur Reinigung löste ich sie wiederholt in Natronlauge und übersättigte jedesmal mit Essigsäure, wobei die neue Verbindung sich in goldbroncefarbigen Flittern abschied. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol erhielt ich den Körper in gelben Nadelchen.

Das *p*-Nitrobenzenylimidoximcarbonyl ist in Wasser auch beim Kochen kaum merklich löslich, in Ligroin unlöslich. In Alkohol und Aether, auch in Benzol löst es sich leichter. Es schmilzt bei 286°.

Elementaranalyse:

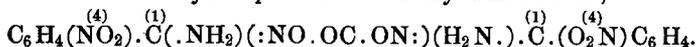
	Theorie		Versuch	
			I.	II.
C ₈	96	46.38	46.55	—
H ₅	5	2.42	2.80	—
N ₃	42	20.29	—	20.38
O ₄	64	30.91	—	—
	207	100.00		

Die Lösung des *p*-Nitrobenzenylimidoximcarbonyls reagirt stark sauer. Es zeigt überhaupt nur noch saure Eigenschaften. Es löst sich leicht in Alkalilauge und Ammoniak und wird durch Säuren aus solchen Lösungen wieder abgeschieden.

In der mit einem Tropfen Ammoniak neutralisirten, heissen, wässerigen Lösung ruft Kupfersulfat eine grüne Fällung hervor. Es entsteht das Kupfersalz des *p*-Nitrobenzenylimidoximcarbonyls.

Der Körper ist äusserst constant. Er wird weder von Salpetersäure noch von concentrirter Schwefelsäure angegriffen.

Carbonyldi-*p*-nitrobenzenylamidoxim,



Eine verdünnte Lösung von Kohlenoxychlorid in Benzol wirkt auf trockenes *p*-Nitrobenzenylamidoxim sehr heftig ein. Man erhält unter bedeutender Temperaturerhöhung eine klare Lösung. Es reagirt dabei ein Molekül Kohlenoxychlorid auf 4 Moleküle *p*-Nitrobenzenylamidoxim, indem sich ein Molekül Carbonyldi-*p*-nitrobenzenylamidoxim und 2 Moleküle chlorwasserstoffsäures Amidoxim bilden. Nach dem Eindampfen der Lösung auf dem Wasserbade hinterbleibt eine gelbliche Krystallmasse, ein Gemenge der beiden entstandenen Producte. Das chlorwasserstoffsäure Salz wird durch Wasser in Lösung gebracht, der Rückstand durch Aufnehmen in wenig kaltem Alkohol und Fällen mit Wasser gereinigt.

Man erhält so die Verbindung in gelblichen Nadelchen, die sich in heissem Wasser ziemlich leicht, in Alkohol sehr leicht lösen,

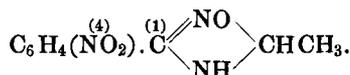
während sie von Benzol und Aether schwieriger, von Ligroin gar nicht aufgenommen werden. Sie schmelzen bei 232°.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch	
			I.	II.
C ₁₅	180	46.39	46.40	—
H ₁₂	12	3.09	3.20	—
N ₆	84	21.65	—	21.47
O ₇	112	28.87	—	—
	<u>388</u>	<u>100.00</u>		

Die Verbindung zeigt keine sauren Eigenschaften mehr und wird daher auch von kalten Alkalien nicht angegriffen. Erwärmt man sie aber kurze Zeit mit Alkalien, so geht sie in Lösung, und aus der Flüssigkeit scheidet Essigsäure eine bei 286° schmelzende Substanz aus, die sich durch ihre Entstehungsweise und ihre Eigenschaften unzweifelhaft als *p*-Nitrobenzenylimidoximcarbonyl kennzeichnet.

Aethyliden-*p*-nitrobenzenylamidoxim,



Versetzt man eine Lösung des *p*-Nitrobenzenylamidoxims in kaltem Wasser mit einem geringen Ueberschuss von Acetaldehyd und lässt die Mischung einige Tage stehen, so scheiden sich dunkelgelbe moosartige Krystalle aus. Directes Sonnenlicht beschleunigt die Reaction.

Löst man Amidoxim in Acetaldehyd auf, so erhält man die gleiche Verbindung. Sie krystallisirt dann in einigen Stunden in grossen, concentrisch sich anlagernden Nadeln.

Sie wurde durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt. In kaltem Wasser ist sie nahezu unlöslich, von heissem wird sie nur schwer aufgenommen; sie ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform, unlöslich in Ligroin. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 153°.

Die Analysen zeigen, dass sie durch Condensation aus 1 Molekül Amidoxim und 1 Molekül Aldehyd entstanden ist.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch	
			I.	II.
C ₉	108	52.17	52.27	—
H ₉	9	4.35	4.73	—
N ₃	42	20.29	—	20.31
O ₃	48	23.19	—	—
	<u>207</u>	<u>100.00</u>		

Oxydirende Agentien führen die Verbindung quantitativ in das entsprechende *p*-Nitrobenzenylazoximätheryl über. Verdünnte Säuren und Alkalien wirken in der Kälte nicht auf den Aethylidenkörper ein. Wird er dagegen mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure in der Kälte behandelt oder mit verdünnter Säure etwas erwärmt, zersetzt er sich sofort unter Wasseraufnahme in seine Componenten. Der Geruch nach Aldehyd ist leicht nachzuweisen, und aus der Flüssigkeit lässt sich durch Neutralisation mit Natriumcarbonat *p*-Nitrobenzenylamidoxim abscheiden.

Eine sehr eigenartige Veränderung erleidet das Aethyliden-*p*-nitrobenzenylamidoxim durch Alkalien. Fügt man nämlich zu einer heissen Lösung der Verbindung in Wasser einige Tropfen verdünnte Natronlauge, so färbt sich die vorher hellgelbe Flüssigkeit plötzlich tiefroth, und nach wenigen Augenblicken scheidet sich ein gelber Körper in grossen Flocken ab, während die Flüssigkeit wieder eine hellere Färbung annimmt.

Dieser Körper ist auch in kochendem Wasser nahezu unlöslich. Von heissem Alkohol und von Aether wird er kaum merklich aufgenommen, ebenso von Benzol und Chloroform. In Schwefelkohlenstoff, Aceton und Ligroin ist er unlöslich. Zur Reinigung wurde er in Nitrobenzol gelöst, durch Alkohol gefällt und ausgewaschen. Er schmilzt bei 252°.

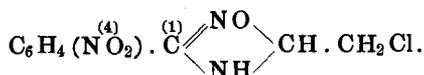
Er zeichnet sich durch äusserste Stabilität aus. In concentrirter Schwefelsäure löst er sich und fällt selbst nach längerem Kochen auf Wasserzusatz unverändert wieder aus. Reducirende Agentien: Zinnchlorür und Chlorwasserstoffsäure, Natriumamalgam u. s. f. waren ohne Einwirkung, ebensowenig gelangen Oxydationsversuche mit übermangansaurem Kalium und Chromsäure in essigsaurer Lösung. Er wurde mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure eingeschlossen und auf 150° erhitzt, ohne dass Veränderung zu constatiren war.

Erst als ich ihn in rauchender Salpetersäure löste und die Säure auf dem Wasserbade verdampfte, gelang es mir, ihn zu spalten. Doch verhielt sich das entstandene Product, das bei circa 180° schmilzt, ebenfalls indifferent. Es scheint ein dinitrirtes Azoximätheryl zu sein.

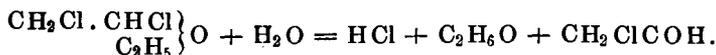
Die Analysen der bei 252° schmelzenden Substanz gaben folgende Resultate:

	I.	II.	III.	IV.	V.	
C	60.68	60.38	60.43	—	—	pCt.
H	4.30	5.00	4.44	—	—	»
N	—	—	—	23.39	22.97	»

Da sie zu keiner befriedigenden Formel führen, muss die Aufklärung des immerhin bemerkenswerthen Körpers späterer Untersuchung vorbehalten bleiben. Jedenfalls muss die Nitrogruppe sich an der Reaction betheiligen, da das Aethylidenbenzenylamidoxim unter gleichen Bedingungen eine ähnliche Umwandlung nicht erleidet.

Monochloräthyliden-*p*-nitrobenzenylamidoxim,

Dichloräther wird durch Wasser bei 100° im Sinne folgender Gleichung zerlegt:



Es bildet sich aus dem Dichloräther Monochloracetaldehyd. Diesen liess ich auf *p*-Nitrobenzenylamidoxim einwirken. Zu diesem Zweck vertheilte ich das Amidoxim in Wasser, erhitze am Rückflusskühler zum Kochen und liess Dichloräther zufließen, bis alles Amidoxim in Lösung gegangen war. Danach erhielt ich die Flüssigkeit noch ein bis zwei Stunden in gelindem Kochen.

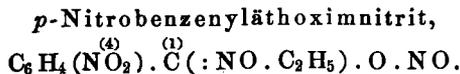
Beim Erkalten schied sich *p*-Nitromonochloräthylidenbenzenylamidoxim in krystallinischem Zustand ab. Es wurde durch Auflösen in Alkohol und Fällen mit Wasser in kleinen, glasglänzenden, gelben Blättchen erhalten, die bei 176° schmelzen.

In Wasser löst es sich leichter, als das entsprechende chlorfreie Aethylidenamidoxim. In Alkohol ist es äusserst leicht, in Benzol und Aether schwieriger löslich, in Ligroïn unlöslich.

Elementaranalyse:

Theorie		Versuch			
		I.	II.	III.	
C ₉	108	44.73	44.80	—	—
H ₈	8	3.31	3.69	—	—
N ₃	42	17.39	—	17.36	—
O ₃	48	19.88	—	—	—
Cl	35.5	14.69	—	—	14.74
	241.5	100.00			

Das Monochloräthyliden-*p*-nitrobenzenylamidoxim zeigt das gleiche chemische Verhalten wie die chlorfreie Verbindung. Verdünnte Säuren und Alkalien wirken in der Kälte nicht darauf ein. Beim Erhitzen wird durch Chlorwasserstoffsäure die analoge Rückwärtsbildung seiner Bestandtheile bewirkt und durch Alkalien tritt unter gleichen Verhältnissen eine ähnlich tiefgreifende Condensation ein, wie ich sie bei dem chlorfreien Körper beschrieben habe. Die Absicht, das Chloratom durch eine Hydroxylgruppe zu ersetzen, konnte ich nicht ausführen, da sowohl durch essigsäures Silber, wie durch feuchtes Silberoxyd eine weitergehende Zersetzung eintrat, indem Silber als Spiegel abgeschieden wurde. Alkoholisches Kaliumhydrat wirkte wie wässrige Kalilauge condensierend.



Zur Darstellung dieser Verbindung löste ich ein Molekül vollständig reinen *p*-Nitrobenzenylamidoximäthyläthers in 2 Molekülen Schwefelsäure auf, verdünnte die Lösung mit Wasser, setzte sie in eine Kältemischung und fügte dann die Lösung von 2 Molekülen Natriumnitrit hinzu.

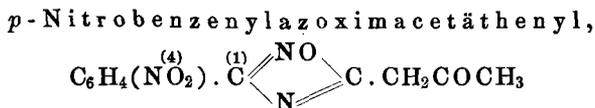
Nach einigen Minuten trübt sich die Flüssigkeit, es tritt regelmässige Stickstoffentwicklung ein, und nach einer halben Stunde ist die Abscheidung eines hellgelben, flockigen Körpers beendet, welcher möglichst rasch durch Absaugen unter thunlichster Abkühlung der weiteren Einwirkung der sauren Flüssigkeit entzogen und unter der Luftpumpe getrocknet wird. Aus dem Filtrat scheiden sich im Laufe mehrerer Stunden noch einige gelbliche Nadelchen aus, welche sich durch Schmelzpunkt und Eigenschaften als *p*-Nitrobenzoesäure zu erkennen gaben.

Das *p*-Nitrobenzenyläthoximnitrit ist eine äusserst zersetzliche Substanz. Sogar im Exsiccator zerfällt sie langsam, indem sie sich bräunt und Oxyde des Stickstoffs entwickelt. In kaltem Alkohol und in Aether löst sie sich unverändert auf und wird aus der alkoholischen Lösung durch Wasser wieder gefällt. In Wasser ist sie unlöslich, beim Erhitzen mit Wasser zersetzt sie sich, bei rascher Steigerung der Temperatur unter Verpuffung. Sie ist äusserst explosiv und schmilzt bei 55° unter plötzlicher Zersetzung.

Die Analyse lieferte auf obige Formel stimmende Werthe:

	Theorie		Versuch		
			I.	II.	
C ₉	108	45.19	45.57	—	pCt.
H ₉	9	3.77	3.90	—	»
N ₃	42	17.57	—	17.35	»
O ₅	80	33.47	—	—	»
	239	100.00			

Durch Säuren und Alkalien wird der Körper zerstört. Berührung mit concentrirter Schwefelsäure bewirkt Verpuffung.



Digerirt man trockenes *p*-Nitrobenzenylamidoxim mit einem Ueberschuss von Acetessigester am Rückflusskühler bei ganz gelindem Kochen 3—4 Stunden und giesst dann das Reactionsproduct in Wasser,

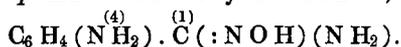
so scheidet sich eine langsam erstarrende, syrupartige Masse ab. Diese zieht man mit viel heissem Wasser wiederholt aus. Beim Erkalten trübt sich die Flüssigkeit, und nach einigen Tagen sind kleine, gelbe Nadelchen auskrystallisirt, welche man durch Aufnehmen in ganz wenig Alkohol und Fällen mit Wasser reinigt. Aus verdünntem Alkohol krystallisiren sie in schönen, goldglänzenden Blättchen. Der Körper schmilzt bei 140° , ist in Wasser nahezu unlöslich. In Alkohol und Aether löst er sich leicht, in Benzol schwieriger, in Ligroin gar nicht. Von verdünnten Säuren und Alkalien wird er in der Kälte nicht verändert.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch		
			I.	II.	
C ₁₁	132	53.44	53.52	—	pCt.
H ₉	9	3.64	3.85	—	»
N ₃	42	17.01	—	16.89	»
O ₄	64	25.91	—	—	»
	247	100.00			

Die Richtigkeit der angenommenen Constitution wird durch die Zersetzungsproducte der Verbindung bewiesen. Erhitzt man sie nämlich mit Alkalien, so zerfällt sie glatt in *p*-Nitrobenzenylazoximäthenyl und essigsäures Alkali. Nach wenigen Minuten ist die Reaction vollendet.

p-Amidobenzylamidoxim,



Die Reduction der Nitrogruppe im *p*-Nitrobenzylamidoxim in die Amidogruppe gelingt leicht mittelst Zinnchlorür und Chlorwasserstoffsäure. 10 g *p*-Nitrobenzylamidoxim wurden in 250 g concentrirter Chlorwasserstoffsäure gelöst und mit 37 g Zinnchlorür versetzt. Die Reduction findet bei gewöhnlicher Temperatur statt und ist, wenn sie durch häufiges Umschütteln der Flüssigkeit begünstigt wird, sehr bald vollendet. Nach 2 Stunden schon war durch Quecksilberchlorid kein Zinnchlorür mehr nachzuweisen.

Nach Beendigung der Reaction wurde das Zinn aus der mit Wasser stark verdünnten Lösung durch Schwefelwasserstoff gefällt und die vom abgeschiedenen Schwefelzinn getrennte Flüssigkeit bis zur Krystallisation eingedampft. Das chlorwasserstoffsäure *p*-Amidobenzylamidoxim schied sich in schönen prismatischen Krystallen ab und wurde durch mehrmaliges Auflösen in absolutem Alkohol und Fällen mit absolutem Aether gereinigt.

Chlorbestimmung:

Ber. für C ₇ H ₉ N ₃ O, HCl	Gefunden
Cl 31.70	31.49 pCt.

Das Salz ist hygroskopisch. Eine krystallisirte Platindoppelverbindung habe ich nicht erhalten.

Um aus dem chlorwasserstoffsauren Salz das freie *p*-Amidobenzeylamidoxim abzuschneiden, versetzt man die concentrirte wässrige Lösung mit Natriumcarbonat bis zur Neutralisation. Ist ersteres nicht ganz rein, so scheidet sich das Amidoamidoxim als braune, syrupartige Masse ab, die äusserst schwierig weiter zu behandeln ist. Bei absoluter Reinheit aber fällt die amidirte Verbindung in schönen, gelben Blättchen aus, welche sich bei 160° bräunen und bei 174° unter plötzlicher Zersetzung schmelzen.

Das *p*-Amidobenzeylamidoxim ist auch in heissem Wasser schwer, in Alkohol sehr leicht löslich. Von Benzol und Aether wird es nur schwierig, von Ligroin gar nicht aufgenommen. Es zeigt die Amidoximreactionen sehr schön. Mit Fehling'scher Lösung giebt es ein charakteristisches, grünes, basisches Kupfersalz; es scheidet Silber beim Erwärmen aus seinen Salzen als Metallspiegel ab und färbt sich auf Zusatz von einem Tropfen Eisenchlorid tief roth. In Säuren und Alkalien ist es leicht löslich.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch	
			I.	II.
C ₇	84	55.63	55.93	—
H ₉	9	5.96	6.20	—
N ₃	42	27.82	—	27.81
O	16	10.59	—	—
	151	100.00		

Zur Darstellung eines nitrirten Benzenylamidoxims, in welchem die Nitrogruppe zur Amidoximgruppe sich in der Orthostellung befindet, wählte ich als Ausgangsmaterial das *p*-Toluidin. Dieses wurde acetylirt, nach der von Cossack¹⁾ angegebenen Methode nitrirt und durch Kochen mit Chlorwasserstoffsäure unter Zusatz der zur Lösung nöthigen Menge Alkohol von der Acetylgruppe befreit. Das entstandene *m*-Nitro-*p*-toluidin führte ich durch die Sandmeyer'sche Reaction in das *m*-Nitro-*p*-tolunitril oder — wie ich den Körper unter Betonung der Stellung der Nitro- zur Cyangruppe lieber nennen will — in *p*-Methyl-*o*-nitrobenzonitril über.

Das *p*-Methyl-*o*-nitrobenzonitril, C₆H₃(CH₃)⁽⁴⁾(NO₂)⁽²⁾CN⁽¹⁾, erhielt ich durch Uebertreiben mit Wasserdämpfen und Umkrystallisiren aus Wasser in langen, schwach gelblichen Nadeln, die bei 99° schmelzen.

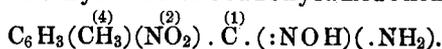
¹⁾ Diese Berichte XIII, 1088.

Die Ausbeuten sind ziemlich ungünstige. Der Körper löst sich in heissem Wasser nur schwierig. Von Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform wird er leicht aufgenommen. In Ligroin ist er beinahe unlöslich, wird aber dadurch aus der Benzollösung nicht abgeschieden. Er destillirt bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt. Säuren und Alkalien haben in der Kälte auf ihn keinerlei Einwirkung.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch	
	I.	II.	I.	II.
C ₈	96	59.26	59.23	—
H ₆	6	3.70	3.91	—
N ₂	28	17.28	—	17.33
O ₂	32	19.76	—	—
	162	100.00		

p-Methyl-*o*-nitrobenzenylamidoxim,



Die Darstellung dieses Amidoxims gelingt nur schwierig. Ich digerirte *p*-Methyl-*o*-nitrobenzonnitril mit einem geringen Ueberschuss von Hydroxylaminchlorhydrat und der entsprechenden Menge Natriumcarbonat in verschiedenen Lösungsmitteln bei wechselnden Temperaturen. Unter 100° konnte ich keine Einwirkung constatiren. Erst bei ca. 105° reagirten die Körper auf einander. Bei dieser Temperatur liess ich die Digestion verschieden lange Zeit währen. Immer fand ich noch unverändertes Nitril, daneben sehr wenig Amidoxim und hauptsächlich — bei längerer Digestion in immer wachsender Menge — das Säureamid, wie ich ein analoges Verhalten auch bei der Darstellung des *p*-Nitrobenzenylamidoxims beobachtet habe.

Die verhältnissmässig günstigsten Resultate erhielt ich nach 2½ständiger Digestion bei Anwendung von absolutem Alkohol als Lösungsmittel.

Das chlorwasserstoffsäure Hydroxylamin wurde in möglichst wenig Wasser gelöst, das Hydroxylamin durch Natriumalkoholat in Freiheit gesetzt.

Ein Versuch, durch Einwirkung von chlorwasserstoffsäurem Hydroxylamin auf *p*-Methyl-*o*-nitrobenzonnitril die Bildung des Amids zu umgehen und direct das chlorwasserstoffsäure Amidoxim darzustellen, war erfolglos.

Das *p*-Metbyl-*o*-nitrobenzenylamidoxim isolirte ich aus dem Reactionsproduct nach dem Eindampfen der alkoholischen Lösung durch Behandlung des Rückstandes mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure

und Neutralisation des Filtrats mit Natriumcarbonat. Doch war die so erhaltene Verbindung auch nach mehrmaligem Umkrystallisiren noch unrein, und gelang es mir erst durch Darstellung des reinen Kupfersalzes und dessen Zerlegung mit Schwefelwasserstoff ein zur Analyse geeignetes Product darzustellen.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch	
			I.	II.
C ₈	96	49.23	49.20	—
H ₉	9	4.62	4.75	—
N ₃	42	21.54	—	21.65
O ₃	48	24.61	—	—
	195	100.00		

Dass in der That ein Amidoxim entstanden war, zeigen die Eigenschaften des Körpers. In Säuren und Alkalien ist er leicht löslich. Die wässrige Lösung der freien Verbindung oder ihres chlorwasserstoffsauren Salzes geben mit Fehling'scher Lösung den bekannten schmutziggrienen Kupferniederschlag; salpetersaures Silber wird unter Spiegelbildung reducirt. Eisenchlorid bewirkt Rothfärbung, Bleiacetat und Chlorbaryum geben weisse Fällungen. Das *p*-Methyl-*o*-nitrobenzenylamidoxim ist merklich löslich in kaltem, ziemlich leicht löslich in heissem Wasser und in Alkohol, schwerer löslich in Benzol, Aether, Chloroform, unlöslich in Ligroïn. Es bildet lange, gelbe Nadeln, die bei 161° schmelzen.

Zur weiteren Charakterisirung analysirte ich das chlorwasserstoffsaurer Salz des Amidoxims, welches ich durch Eindampfen einer Lösung des Amidoxims in Chlorwasserstoffsäure erhalten und durch Auflösen in absolutem Alkohol und Fällen mit absolutem Aether gereinigt hatte. Es bildet eine weisse krystallinische Masse. Die durch die Analyse ermittelten Zahlen entsprechen der Theorie.

Ber. für C ₈ H ₉ N ₃ O ₃ , HCl	Gefunden
Cl 15.76	15.74 pCt.

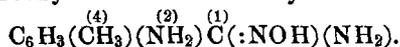
In grosser Menge bildet sich bei der Digestion das *p*-Methyl-*o*-nitrobenzamid, C₆H₃(CH₃)⁽⁴⁾(NO₂)⁽²⁾CO(NH₂)⁽¹⁾. Zur Isolirung desselben eliminirte ich aus dem Digestionsproduct zuerst das Amidoxim durch Ausziehen mit chlorwasserstoffhaltigem Wasser. Dann trieb ich das stets vorhandene *p*-Methyl-*o*-nitrobenzonitril mit Wasserdämpfen über. Aus der zurückbleibenden Flüssigkeit krystallisirt das Säureamid in prächtigen, langen, concentrisch gruppirten, gelben Nadeln. Es löst sich leicht in warmem Wasser, in Alkohol, Aether und Benzol. In Ligroïn ist es beinahe unlöslich. Säuren und Alkalien zeigen in der Kälte keine Einwirkung; es schmilzt bei 152°.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch	
			I.	II.
C ₈	96	53.33	53.31	—
H ₈	8	4.44	4.43	—
N ₂	28	15.56	—	15.69
O ₃	48	26.67	—	—
	180	100.00		

Durch Kochen mit Alkalien geht es unter Ammoniakentwicklung in Lösung, und aus dieser kann durch Chlorwasserstoffsäure die entsprechende *p*-Methyl-*o*-nitrobenzoësäure abgeschieden werden.

p-Methyl-*o*-amidobenzeylamidoxim,



Die Verbindung bildet sich in geringer Menge bei der Reduction des *p*-Methyl-*o*-nitrobenzeylamidoxims mittelst der berechneten Menge Zinnchlorür in chlorwasserstoffsaurer Lösung. Die Reaction geht bei gewöhnlicher Temperatur vor sich. Das Zinn wird aus der stark mit Wasser verdünnten Lösung durch Schwefelwasserstoff gefällt. Die vom Schwefelzinn abfiltrirte Flüssigkeit wird auf dem Wasserbade eingedampft und der Rückstand mit absolutem Alkohol aufgenommen. Auf Zusatz von absolutem Aether fällt das chlorwasserstoffsaurer *p*-Methyl-*o*-amidobenzeylamidoxim als weisses, krystallinisches, hygroskopisches Pulver.

Um das freie Amidoxim zu erhalten, versetzte ich die wässrige Lösung des chlorwasserstoffsaurer Salzes mit Natriumcarbonat bis zur Neutralisation. Das *p*-Methyl-*o*-amidobenzeylamidoxim schied sich in braunen Flöckchen ab, die bei ca. 166° schmelzen und die charakteristischen Amidoximreactionen zeigen.

Von Analysen, sowie von Ausführung des Planes, eine ringförmige Schliessung der beiden zu einander in der Orthostellung befindlichen Glieder zu versuchen, musste ich wegen der ausserordentlich schlechten Ausbeuten, welche man bei der Darstellung des Nitro- und des Amidoamidoxims erhält, Abstand nehmen.