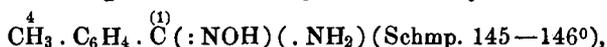


443. Louis H. Schubart: Ueber *p*- und *o*-Homobenzenylamidoxim und Abkömmlinge derselben.

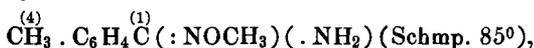
[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium DCCLIII.]

(Eingegangen am 1. October.)

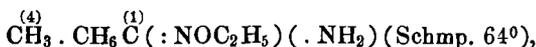
Vor einiger Zeit habe ich eine Arbeit begonnen, um die einfachen Homologen des Benzenylamidoxims näher zu charakterisiren. In einer ersten Mittheilung¹⁾ habe ich das *p*-Homobenzenylamidoxim:



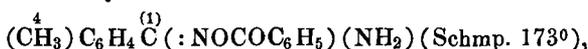
den Methyläther:



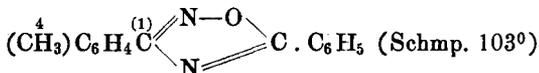
den Aethyläther:



sowie das Benzoylderivat desselben:



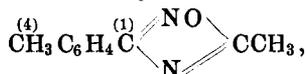
und das *p*-Homobenzenylazoximbenzenyl:



beschrieben. Ich habe die Versuche in der Para- und Orthoreihe vorläufig zum Abschlusse gebracht und berichte im Folgenden über die weiteren dabei erhaltenen Resultate.

Anderweitige Abkömmlinge des p-Homobenzenylamidoxims.

p-Homobenzenylazoximäthenyl,



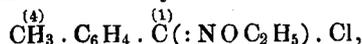
entsteht, wenn man das *p*-Homobenzenylamidoxim mit der berechneten Menge Essigsäureanhydrid etwa eine Stunde zum Sieden erhitzt; man fügt Wasser hinzu, neutralisirt die saure Flüssigkeit mit Natriumcarbonat und reinigt die ausgeschiedene feste Masse durch Destillation mit Wasserdämpfen. Der Körper krystallisirt in weissen Prismen, die bei 80° schmelzen.

¹⁾ Diese Berichte XIX, 1487.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch	
C ₁₀	120	68.96	69.01	—
H ₁₀	10	5.75	6.05	—
N ₂	28	16.09	—	16.14
O	16	9.20	—	—
	174	100.00		

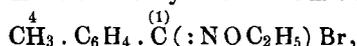
Die Krystalle sind in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol leicht löslich, in Säuren sowie in Alkalien unlöslich.

p-Homobenzenyläthoximchlorid,

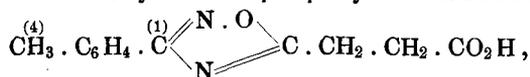
bildet sich bei der Wechselwirkung zwischen *p*-Homobenzenylamidoxim-äthyläther (1 Mol.), Salzsäure (2 Mol.) und Natriumnitrit (1 Mol.). Es ist ein gelbes, in Alkohol und Aether lösliches, um 200° siedendes Oel, welches sich dem Benzenyläthoximchlorid genau analog verhält.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch		
C ₁₀	120	60.78	60.62	—	—
H ₁₂	12	6.07	6.11	—	—
N	14	7.08	—	7.21	—
O	16	8.10	—	—	—
Cl	35.5	17.97	—	—	17.81
	197.5	100.00			

p-Homobenzenyläthoximbromid,

entsteht, wenn man Natriumnitrit auf die bromwasserstoffsäure Lösung des *p*-Homobenzenylamidoximäthyläthers einwirken lässt und im Uebrigen die aus der vorstehenden Vorschrift sich ergebenden Verhältnisse innehält. Es ist ein schwer flüssiges, braunes, in Aether, Chloroform und Benzol leicht lösliches, nicht unzersetzt siedendes Oel, das sich unter Atmosphärendruck um 155° zersetzt.

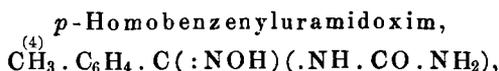
p-Homobenzenylazoximpropenyl- ω -carbonsäure,

wird durch Zusammenschmelzen von *p*-Homobenzenylamidoxim mit Bernsteinsäureanhydrid erhalten. Man zieht die Schmelze mit Alkalilauge aus und fällt die gebildete Säure aus der alkalischen Lösung mit Salzsäure.

Der neue Körper löst sich in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol, wird aus der Benzollösung durch Ligroïn gefällt und krystallisirt aus siedendem Wasser beim Erkalten in äusserst feinen, weissen, bei 138.5° schmelzenden Nadeln.

Elementaranalyse:

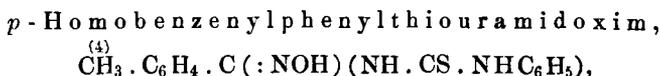
	Theorie		Versuch	
C ₁₂	144	62.07	62.08	—
H ₁₂	12	5.17	5.48	—
N ₂	28	12.08	—	11.81
O ₃	48	20.68	—	—
		100.00		



entsteht, wenn man in wässriger Lösung äquimolekulare Mengen salzsauren *p*-Homobenzenylamidoxims und von Kaliumcyanat mit einander mischt. Der Körper scheidet sich alsbald in feinen, weissen Nadeln aus, welche bei 170° schmelzen. Sie sind schwer löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

Elementaranalyse:

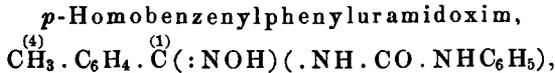
	Theorie		Versuch	
C ₉	108	55.96	55.41	—
H ₁₁	11	5.70	6.05	—
N ₃	42	21.76	—	21.33
O ₂	32	16.58	—	—
	193	100.00		



entsteht bei der directen Einwirkung von Phenylsenföhl auf *p*-Homobenzenylamidoxim; es ist in Alkohol und Aether löslich, schwerer in Chloroform und Benzol. Es wird selbst von heissem Wasser in nur geringer Menge aufgenommen und krystallisirt daraus beim Erkalten in weissen, bei 190° schmelzenden Nadeln.

Elementaranalyse:

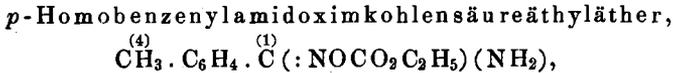
	Theorie		Versuch	
C ₁₅	180	63.15	63.01	—
H ₁₅	15	5.27	5.44	—
N ₃	42	14.74	—	15.15
S	32	11.22	—	—
O	16	5.62	—	—
	258	100.00		



wird unmittelbar aus äquivalenten Mengen von *p*-Homobenzenylamidoxim und Phenylisocyanat erhalten. Aus der Lösung der erstarrten Masse in Alkohol fällt auf Zusatz von Wasser der Körper in weissen, flockigen Krystallen, die bei 155° schmelzen, in Alkohol, Aether und heissem Wasser leicht löslich sind.

Elementaranalyse:

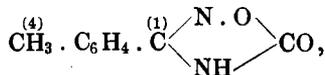
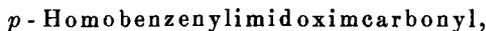
	Theorie		Versuch	
C ₁₅	180	66.92	66.82	—
H ₁₅	15	5.59	5.76	—
N ₃	42	15.59	—	15.46
O ₂	32	11.90	—	—
	269	100.00		



bildet sich, wenn man in Chloroformlösung Chlorokohlensäureäthyläther (1 Mol.) mit *p*-Homobenzenylamidoxim (2 Mol.) zusammenbringt. Es scheidet sich dabei das Chlorhydrat des angewandten Amidoxims aus und der gebildete neue Körper wird durch Abdampfen des Chloroforms und Umkrystallisiren des Rückstandes aus verdünntem Alkohol in weissen, bei 130° schmelzenden Nadeln gewonnen, welche schwer in Wasser, leicht in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol, weniger leicht in Ligroin löslich sind.

Elementaranalyse:

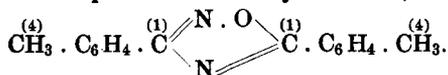
	Theorie		Versuch	
C ₁₁	132	59.46	59.32	—
H ₁₄	12	6.31	6.51	—
N ₂	28	12.61	—	13.83
O ₃	48	21.62	—	—
	222	100.00		



wird direct erhalten, wenn man Chlorokohlensäureäthyläther auf das trockene Amidoxim unter gelindem Erwärmen einwirken lässt. Es ist in Alkohol, Aether und Alkalien löslich. Es wird aus der alkalischen Lösung durch Säuren wieder gefällt. Es ist schwer in heissem Wasser und in kaltem Wasser gar nicht löslich. Aus heissem Wasser scheiden sich beim Erkalten weisse Nadeln aus, die bei 220° schmelzen.

Elementaranalyse:

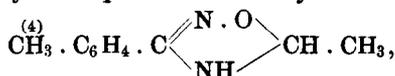
	Theorie		Versuch	
C ₉	108	61.36	61.26	—
H ₈	8	4.55	4.71	—
N ₂	28	15.91	—	15.82
O ₂	32	18.18	—	—
	176	100.00		

Di-*p*-homobenzenzylazoxim,

p-Homobenzenzylamidoxim wird durch Erhitzen mit Eisessig leicht in das obige Azoxim umgewandelt, wie Benzenzylamidoxim unter gleichen Bedingungen Dibenzenzylazoxim liefert. Wendet man einen nicht zu grossen Ueberschuss von Eisessig an, so erstarrt das Gemenge beim Erkalten zu einem Krystallbrei. Der neue Körper wird durch Fällen der alkoholischen Lösung mit Wasser in langen, weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 135° gewonnen. Er wird nicht von Wasser, aber leicht von Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform und Ligroïn aufgenommen.

Elementaranalyse:

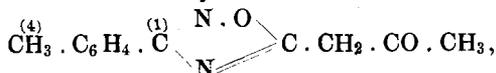
	Theorie		Versuch	
C ₁₆	192	76.80	76.67	—
H ₁₄	14	5.60	5.81	—
N ₂	28	11.20	—	11.32
O	16	6.40	—	—
	250	100.00		

Aethyliden-*p*-homobenzenzylamidoxim,

bildet sich, wenn man Acetaldehyd direct oder in wässriger Lösung auf *p*-Homobenzenzylamidoxim einwirken lässt. Es schmilzt in reinem Zustande bei 127.5°, ist in Alkohol, Aether und Benzol leicht löslich; es kann aus der Benzollösung durch Ligroïn gefällt werden. Es ist in heissem Wasser ziemlich und in kaltem gar nicht löslich.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch	
C ₁₀	120	68.19	68.08	—
H ₁₂	12	6.82	6.94	—
N ₂	28	15.90	—	15.80
O	16	9.09	—	—
	176	100.00		

p-Homobenzenzylazoximacetäthényl,

entsteht aus Acetessigäther und *p*-Homobenzenzylamidoxim. Die Substanz ist durch Umkrystallisiren aus siedendem Wasser leicht zu reinigen, bildet schöne, weisse, bei 97° schmelzende Nadeln, welche sich leicht in Alkohol, Aether und Benzol lösen.

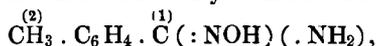
Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch	
C ₁₂	144	66.67	66.68	—
H ₁₂	12	5.56	5.61	—
N ₂	28	12.96	—	12.69
O ₂	32	14.81	—	—
	216	100.00		

o-Homobenzenzylamidoxim und Derivate desselben.

Das *o*-Homobenzenzylamidoxim habe ich ausgehend von dem *o*-Toluidin dargestellt, welches ich mit Hülfe der Sandmeyer'schen Reaction in das *o*-Homobenzonitril, $\overset{2}{\text{CH}_3} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \overset{(1)}{\text{CN}}$, überführte.

Ich erhielt das letztere als gelbes, in Alkohol und Aether leicht lösliches, bei 195° unersetzt siedendes Oel. Dasselbe ist flüchtig mit Wasserdämpfen und kann durch Destillation im Dampfströme gereinigt werden.

o-Homobenzenzylamidoxim,

habe ich genau nach demselben Verfahren aus *o*-Homobenzonitril dargestellt, welches ich bei der Ueberführung von *p*-Homobenzonitril in *p*-Homobenzenzylamidoxim in Anwendung gebracht habe.

Im Allgemeinen erhält man in der Orthoreihe weit schlechtere Ausbeuten als in der Parareihe, schon die Umwandlung des *o*-Toluidins in *o*-Homobenzonitril verläuft weniger glatt als die entsprechende Umwandlung des *p*-Toluidins.

Das *o*-Homobenzenzylamidoxim löst sich leicht in Alkohol, Aether und Benzol, es krystallisirt aus siedendem Wasser in schwach gelb gefärbten Nadeln, welche bei 149.5° schmelzen. Es zeigt alle charakteristischen Eigenschaften der Amidoxime.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch	
C ₈	96	64.00	63.88	—
H ₁₀	10	6.67	6.81	—
N ₂	28	18.67	—	18.52
O	16	10.66	—	—
	150	100.00		

Hr. Dr. Fock hat die Güte gehabt, das *o*-Homobenzenylamidoxim krystallographisch zu untersuchen; er macht mir über die Ergebnisse der von ihm veranlassten Messungen die hierunter abgedruckten Angaben:

Krystallsystem, monosymmetrisch:

$$a : b : c = 1.11701 : 1 : 1.0170$$

$$\beta = 78^\circ 5\frac{1}{2}'.$$

Beobachtete Formen: •

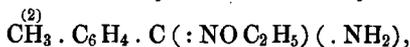
$$a = (100), m = (110), r = (\bar{1}01), q = (011), p = (121) \text{ und } o = (\bar{1}21).$$

Schwach gelblich gefärbte, nach der Symmetrieaxe verlängerte Krystalle, deren Querflächen gekrümmt und vielfach gebrochen waren, deren Endflächen dagegen gut spiegelten.

	Beobachtet	Berechnet
$m : m = 110 : \bar{1}10 = 82^\circ 16'$	—	—
$q : m = 011 : 110 = 51^\circ 10'$	—	—
$q : m = 011 : \bar{1}10 = 64^\circ 10'$	—	—
$r : a = \bar{1}01 : 100 = 55^\circ 24'$	55° 53'	
$p : m = 121 : 110 = 26^\circ 24'$	26° 3'	
$o : m = \bar{1}21 : \bar{1}10 = 33^\circ 9'$	33° 17'	
$o : m = \bar{1}21 : \bar{1}10 = 62^\circ 31'$	62° 40'	

Spaltbarkeit ziemlich vollkommen nach *a*.

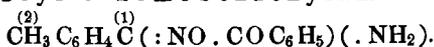
o-Homobenzenylamidoximäthyläther,



ist unschwer durch Digestion der Natriumverbindung des Amidoxims mit Jodäthyl in alkoholischer Lösung zu erhalten. Er bildet weisse, prismatische Krystalle, welche sich in Alkohol, Aether und Benzol leicht lösen und bei 140° schmelzen.

Elementaranalyse:

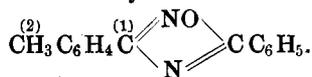
	Theorie		Versuch	
C ₁₀	120	67.42	67.29	—
H ₁₄	14	7.86	7.95	—
N ₂	28	15.73	—	15.61
O	16	8.99	—	—
	178	100.00		

Benzoyl-*o*-homobenzeylamidoxim,

Wenn man zu einer Lösung von *o*-Homobenzeylamidoxim in Natronlauge etwas Benzoylchlorid bringt, so lange schüttelt, bis der Geruch desselben verschwunden ist, von Neuem Natronlauge und Benzoylchlorid hinzufügt und die Operation einige Male wiederholt, so erhält man einen weissen, starren Körper. Derselbe wird in Alkohol gelöst und durch sorgfältiges Hinzufügen von Wasser rein abgeschieden. Er krystallisirt in Nadeln und schmilzt bei 145°.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch	
C ₁₅	180	70.86	70.69	—
H ₁₄	14	5.51	5.56	—
N ₂	28	11.02	—	11.02
O ₂	32	12.61	—	—
	254	100.00		

o-Homobenzeylazoximbenzenyl,

Wenn man das soeben beschriebene Benzoylderivat des *o*-Homobenzeylamidoxims in concentrirter Schwefelsäure unter möglichster Vermeidung einer Temperatursteigerung löst und die Lösung nach eintägigem Stehen vorsichtig mit Wasser versetzt, so scheidet sich das *o*-Homobenzeylazoximbenzenyl in langen, weissen Nadeln aus, welche sich in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform leicht, in heissem Wasser schwer lösen, und in kaltem Wasser, Säuren und Alkalien unlöslich sind. Der Körper schmilzt bei 80° und ist mit Wasserdämpfen flüchtig, welche Eigenschaft man zur Reinigung desselben benutzen kann.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch	
C ₁₅	180	76.27	76.09	—
H ₁₂	12	5.08	5.21	—
N ₂	28	11.87	—	11.80
O	16	6.78	—	—
	236	100.00		