

498. John A. Miller: Ueber Anisenyl-, Saliceny- und Methylsalicenyamidoxim ¹⁾.

[Aus dem I. Berliner Univ.-Laborat. DCCLX.]

(Vorgetragen in der Sitzung vom 28. October von Hrn. Tiemann.)

Um das Verhalten methoxyilirter Benzonitrile und eines hydroxyilirten Benzonitriles gegen Hydroxylamin zu prüfen, habe ich die folgenden Versuche angestellt:

Darstellung von Anisonitril, $(\text{CH}_3\overset{4}{\text{O}})\text{C}_6\text{H}_4.\overset{1}{\text{C}}\text{N}$.

Dasselbe wurde nach dem Verfahren von B. Lach²⁾ aus dem Anisaldehyd dargestellt. Zu dem Ende führte ich den Anisaldehyd mit Hydroxylamin zunächst in Anisaldoxim, $(\text{CH}_3\overset{4}{\text{O}})\text{C}_6\text{H}_4.\overset{1}{\text{C}}\text{H}(:\text{NOH})$, über. Das bei dem Verdampfen der ätherischen Lösung zurückbleibende Anisaldoxim bildet ein beim Stehen über Schwefelsäure leicht krystallinisch erstarrendes Oel. Die Verbindung wird durch Auflösen in Benzol und Fällen mit Ligroin gereinigt. Das Anisaldoxim scheidet sich dabei in der Regel als weisses Pulver aus; wenn man aber die mit wenig Ligroin versetzte Benzollösung langsam krystallisiren lässt, so gewinnt man die Verbindung in wohl ausgebildeten, schwach gelbgefärbten Prismen. Sie löst sich in Alkohol, Aether, Benzol und heissem Wasser leicht, schwer in kaltem Wasser und nicht in Ligroin. An Aldoxim habe ich 85 pCt. der theoretischen Ausbeute erhalten.

Den Schmelzpunkt des Anisaldoxims habe ich bei 64⁰ beobachtet, während Westenberger³⁾, welcher diesen Körper vor einiger Zeit bereits beschrieben hat, als Schmelzpunkt desselben 45⁰ angiebt. Dieser Unterschied in den Schmelzpunkten hat mich veranlasst, die Reinheit des von mir dargestellten Präparats nochmals besonders zu controliren. Ich habe constatirt, dass das von mir verarbeitete Anisaldoxim unter der Einwirkung von Natriumnitrit und Salzsäure mit grösster Leichtigkeit in reinen Anisaldehyd zurückverwandelt wird, und bei der Analyse des Aldoxims die folgenden Zahlen erhalten:

	Theorie		Versuch	
C ₈	96	63.57	63.48	—
H ₉	9	5.96	6.22	—
N	14	9.28	—	9.44
O ₂	32	21.19	—	—
	151	100.00		

¹⁾ Auszug aus der philosophischen Facultät der Universität Berlin im Sommer-Semester 1888 unterbreiteten Inaugural-Dissertation.

²⁾ Diese Berichte XVII, 1571.

³⁾ Diese Berichte XVI, 2993.

Die Reinheit des von mir erhaltenen Anisaldoxims dürfte dadurch erwiesen sein.

Behufs Umwandlung des Anisaldoxims in Anisonitril wurde das erstere mit der äquivalenten Menge Acetylchlorid in einem mit Rückflusskühler versehenen Kolben 3—4 Stunden lang auf ca. 115° erhitzt. Man gießt die Flüssigkeit alsdann in ein Siedekölbchen und unterwirft sie vorsichtig der fractionirten Destillation. Dabei geht zuerst Essigsäure über, und bei fortgesetztem Erhitzen destillirt zwischen 245 und 260° ein gelbes Oel, welches leicht erstarrt. Löst man alsdann in Alkohol und fügt Wasser bis zur Trübung hinzu, so scheidet sich das Anisonitril in schönen, langen, weissen Nadeln aus. Die Verbindung besitzt einen intensiv süssen und gleichzeitig brennenden Geschmack. Sie löst sich leicht in Alkohol, Aether, Chloroform wie auch Schwefelkohlenstoff und ist unlöslich in Wasser. Den Schmelzpunkt des Anisonitrils habe ich bei 61 — 62° , also etwas höher als Henry ¹⁾, gefunden, welcher als Schmelzpunkt des aus Anissäureamid mit Hilfe von Phosphorpentachlorid dargestellten Anissäurenitrils 56 — 57° angiebt.

Elementaranalyse des Anisonitrils:

	Theorie		Versuch	
C ₈	96	72.18	72.16	—
H ₇	7	5.26	5.52	—
N	14	10.52	—	10.34
O	16	12.04	—	—
	133	100.00		

Anisensylamidoxim, $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\overset{4}{\text{C}}(\overset{1}{:}\text{NOH})(\text{:NH}_2)$.

Behufs Darstellung dieses Amidoxims mischt man concentrirte wässrige Lösungen von 22 Theilen Hydroxylaminchlorhydrat und 16 Theilen krystallisirter Soda und fügt die alkoholische Lösung von 30 Theilen Anisonitril hinzu. Das Gemisch wird so lange mit Alkohol versetzt, bis die Flüssigkeit klar wird, und alsdann in Verschlussflaschen in einem Wasserbade 6—8 Stunden bei ca. 90° digerirt. Nachdem man die Flaschen noch etwa 12 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen hat, dampft man den Alkohol ab, neutralisirt die zurückbleibende wässrige Lösung genau und filtrirt das dabei in Krystallen ausfallende Amidoxim ab. Dasselbe wird durch Auflösen in Natronlauge und Abscheiden aus der alkalischen Lösung mit Salzsäure gereinigt.

Das Anisensylamidoxim krystallisirt aus Benzol in glänzenden Schuppen und aus heissem Wasser in Nadeln. Es löst sich leicht

¹⁾ Diese Berichte II, 667.

in Alkohol, Aether, Chloroform, Säuren sowie Alkalien, schwer in heissem Benzol und heissem Wasser und kaum in Ligroin. Die neue Verbindung schmilzt bei 122—123°; die Ausbeute daran beträgt etwa 81 pCt. der theoretischen.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch			
C ₈	96	57.83	57.38	57.61	—	—
H ₁₀	10	6.03	6.04	6.15	—	—
N ₂	28	16.86	—	—	17.03	17.10
O ₂	32	19.28	—	—	—	—
	166	100.00				

Anisensylamidoximchlorhydrat

scheidet sich beim Eindampfen der salzsauren Lösung des Amidoxims in Krystallen aus, welche bei 168° unter Zersetzung schmelzen, löslich auch in Alkohol und unlöslich in Aether sind.

Chlorbestimmung:

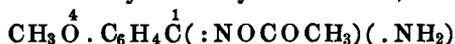
Ber. für C ₈ H ₁₀ N ₂ O ₂₁ , HCl	Gefunden
Cl 17.53	17.55 pCt.

Anisensylamidoximäthyläther, CH₃Ö⁴.C₆H₄C¹(:NOC₂H₅)(.NH₂), wird erhalten, wenn man die alkoholische Lösung äquivalenter Mengen von Anisensylamidoxim und Natriumalkoholat einige Stunden mit überschüssigem Jodäthyl auf dem Wasserbade digerirt. Man verjagt den Alkohol, fügt verdünnte Natronlauge hinzu und schüttelt mit Aether aus. Dieser hinterlässt beim Verdampfen ein Oel, welches selbst bei längerem Stehen gewöhnlich nur theilweise erstarrt. Es empfiehlt sich, in einem solchen Falle das Reactionsproduct von Neuem in Aether aufzunehmen und die ätherische Lösung behufs Abtrennung hartnäckig anhaftender Spuren unveränderten Amidoxims nochmals mit Alkalilauge zu schütteln. Um den Anisensylamidoximäthyläther rasch krystallisirt zu erhalten, stellt man durch Auflösen in Salzsäure und Eindampfen dieser Lösung sein Chlorhydrat dar. Die dabei fallenden Krystalle werden scharf abgepresst und sodann in wenig Wasser gelöst. Den aus dieser Lösung durch Natronlauge erhaltenen Niederschlag nimmt man in Alkohol auf und fällt mit Wasser. Auf diesem Wege gelingt es schliesslich, den schwer krystallisirenden Anisensylamidoximäthyläther in feinen, bei 51—52° schmelzenden Prismen zu erhalten, welche in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform leicht löslich, in Ligroin aber unlöslich sind.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch	
C ₁₀	120	61.85	61.83	—
H ₁₄	14	7.22	7.35	—
N ₂	28	14.44	—	14.63
O ₂	32	16.49	—	—
	194	100.00		

Acetylanisylamidoxim,

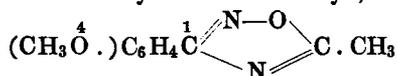


bildet sich, wenn man in Chloroformlösung Acetylchlorid (1 Mol.) mit Anisylamidoxim (2 Mol.) mischt. Der gebildete neue Körper bleibt in Lösung, während das Chlorhydrat des Amidoxims sich ausscheidet. Die bei dem Verdunsten des Chloroforms zurückbleibende Acetylverbindung wird aus alkoholischer Lösung durch Wasser in feinen, bei 106° schmelzenden Prismen gefällt, welche sich leicht in Alkohol und Chloroform, schwer in Benzol und noch schwerer in Aether lösen.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch	
C ₁₀	120	57.69	57.85	—
H ₁₂	12	5.77	6.05	—
N ₂	28	13.46	—	13.75
O ₃	48	23.08	—	—
	208	100.00		

Anisylazoximäthenyl,



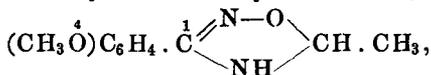
entsteht, wenn man das Acetylanisylamidoxim für sich allein oder mit Wasser erhitzt, oder wenn man Essigsäureanhydrid mit dem Anisylamidoxim erwärmt.

Die Verbindung löst sich leicht in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol, etwas schwerer in Ligroin und krystallisirt in weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 68°.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch	
C ₁₀	120	63.15	63.06	—
H ₁₀	10	5.26	5.48	—
N ₂	28	14.74	—	14.87
O ₃	32	16.85	—	—
	190	100.00		

Aethylidenanisenylamidoxim,



wird erhalten, wenn man äquimoleculare Mengen von Anisenylamidoxim und Acetaldehyd in wässriger Lösung mit einander mischt und die Flüssigkeit alsdann sich selbst überlässt. Nach einiger Zeit scheidet sich die neue Verbindung in moosartig verzweigten, weissen Krystallaggregaten aus; sie ist durch Umkrystallisiren aus Alkohol leicht zu reinigen und wird dadurch in weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 127.5° gewonnen, welche sich in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform leicht, in Ligroin schwer lösen.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch	
C_{10}	120	62.51	62.30	—
H_{12}	12	6.25	6.49	—
N_2	28	14.58	—	14.80
O_2	32	16.66	—	—
	192	100.00		

Anisenylamidoximkohlen säureäthyläther,

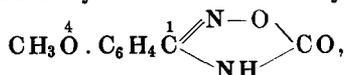


entsteht, wenn man in Chloroformlösung Anisenylamidoxim (2 Mol.) und Chlorkohlensäureäthyläther (1 Mol.) miteinander mischt. Die von ausgeschiedenem Anisenylamidoximchlorhydrat abfiltrirte Lösung hinterlässt bei dem Verdampfen des Chloroforms die neue Verbindung, welche durch Auflösen in Alkohol und Fällen mit Wasser in weissen, bei $119-120^{\circ}$ schmelzenden Blättchen gewonnen wird. Dieselben werden leicht von Alkohol, etwas schwerer von Aether und Benzol aufgenommen.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch	
C_{11}	132	55.46	55.22	—
H_{14}	14	5.89	6.11	—
N_2	28	11.76	—	11.66
O_4	64	26.89	—	—
	238	100.00		

Anisenylamidoximcarbonyl,



bildet sich bereits bei gelindem Erhitzen oder bei der Einwirkung von Alkalien aus der soeben beschriebenen Substanz und kann auch durch

directes Erhitzen von Anisensylamidoxim mit Chlorkohlensäureäthyl-äther erhalten werden. Im letzteren Falle entsteht gleichzeitig Anisensylamidoximchlorhydrat. Die neue Verbindung besitzt nur saure Eigenschaften; sie wird durch Auflösen in Alkalilauge und Fällen dieser Lösung mit Salzsäure gereinigt. Sie krystallisirt aus Alkohol auf Zusatz von Wasser in weissen, bei 208° schmelzenden Krystallschuppen, löst sich leicht in Alkohol, Aether und Chloroform, schwer in Benzol und noch schwerer in Ligroin.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch	
C ₉	108	56.25	56.03	—
H ₈	8	4.17	4.47	—
N ₂	28	14.88	—	14.76
O ₃	48	25.00	—	—
	192	100.00		

Benzoylanisensylamidoxim,

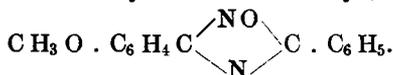


ist am leichtesten nach der Baumann'schen Methode¹⁾ durch Schütteln einer schwach alkalischen Lösung des Anisensylamidoxims mit überschüssigem Benzoylchlorid zu erhalten. Sobald die Flüssigkeit saure Reaction zeigt, setzt man einige Cubikcentimeter zehnpcentiger Natronlauge und sodann 5—6 Tropfen Benzoylchlorid hinzu und schüttelt, bis der Geruch nach diesem Körper verschwunden ist. Das Benzoylderivat scheidet sich in Gestalt weisser Körnchen aus, welche im Mörser mit verdünnter Alkalilauge zerrieben werden, um anhaftende Benzoësäure zu entfernen. Die durch Auflösen in Alkohol und Fällen mit Wasser gereinigte Verbindung schmilzt bei 148°, ist in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol leicht und nicht in Ligroin löslich.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch	
C ₁₅	180	66.67	66.87	—
H ₁₄	14	5.19	5.12	—
N ₂	28	10.37	—	10.35
O ₃	48	17.77	—	—
	270	100.00		

Anisensylazoximbenzenyl,



Das soeben beschriebene Benzoylderivat geht bei dem Erhitzen über seinen Schmelzpunkt, beim Kochen mit Wasser oder beim

¹⁾ Diese Berichte XIX, 3218.

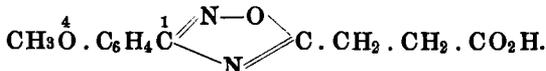
Auflösen in concentrirter Schwefelsäure mit grösster Leichtigkeit in Anisenzylazoximbenzenyl über, welches sich natürlich auch bildet, wenn man direct Benzoylchlorid mit Anisenzylamidoxim erhitzt.

Das neue Azoxim wird von Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol leicht aufgenommen und krystallisirt in weissen, bei 102.5° schmelzenden Blättchen.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch	
C ₁₅	180	71.43	71.38	—
H ₁₂	12	4.76	4.92	—
N ₂	28	11.12	—	11.39
O ₂	32	12.69	—	—
	252	100.00		

Anisenzylazoximpropenyl- ω -carbonsäure,



bildet sich bei dem Zusammenschmelzen äquimolecularer Mengen von Anisenzylamidoxim und Bernsteinsäureanhydrid. Sie wird der Schmelze durch Natronlauge entzogen und aus der alkalischen Lösung durch Salzsäure gefällt. Durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol gewinnt man die neue Verbindung in schwach gelb gefärbten Nadeln, welche bei 140—141° schmelzen.

Die Anisenzylazoximpropenyl- ω -carbonsäure ist eine wohl charakterisirte Säure. Sie löst sich leicht in Alkohol, Aether, Chloroform, schwerer in Benzol und nur sehr wenig in Ligroin.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch	
C ₁₂	144	58.06	57.89	—
H ₁₂	12	4.84	5.16	—
N ₂	28	11.29	—	11.57
O ₄	64	25.81	—	—
	248	100.00		

Darstellung von Salicylonitril, (HO)²C₆H₄¹CN.

Durch Destillation des bei 57° schmelzenden Salicylaldoxims, (HO)²·C₆H₄·¹CH(:NOH), mit Essigsäureanhydrid oder Acetylchlorid hat B. Lach¹⁾ bereits vor mehreren Jahren das Acetylsalicylonitril, (C₂H₃O²)²C₆H₄·¹CN, dargestellt, welches dieser Forscher als ein bei 252—254° siedendes Oel beschreibt. Ich kann die Lach'schen

¹⁾ Diese Berichte XVII, 1571.

Beobachtungen bestätigen. Wenn man Essigsäureanhydrid anwendet und äquimolekulare Mengen von dieser Verbindung und Salicylaldoxim in einem mit Rückflusskühler versehenen Kolben 3—4 Stunden auf 130° erhitzt, so erhält man ein braunes, wesentlich aus Essigsäure und dem Acetylsalicylonitril bestehendes Oel. Wenn man daraus die Essigsäure langsam abdestillirt und den Rückstand mit Alkohol auszieht, so wird das leicht zersetzliche Acetylsalicylonitril zum grösseren Theil in Essigsäure und Salicylonitril gespalten. Verdampft man nunmehr den Alkohol, so bleibt ein Oel zurück, welches im luftverdünnten Raume über concentrirter Schwefelsäure grösstentheils erstarrt. Die festen Antheile bestehen aus Salicylonitril, die flüssigen aus Acetylsalicylonitril. Durch Umkrystallisiren aus Benzol ist das Salicylonitril in Gestalt weisser, bei 98° schmelzender Prismen zu isoliren. Die Ausbeute an dieser Verbindung betrug 16 pCt. der theoretischen.

Das Salicylonitril löst sich leicht in Alkohol, Aether und Chloroform, schwer in heissem Wasser und Ligroin. Es ist mit Wasserdämpfen kaum flüchtig und geht beim Kochen mit wässerigen Alkalien unter Abspaltung von Ammoniak leicht in Salicylsäure über.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch	
C ₇	84	70.59	70.50	—
H ₅	5	4.20	4.41	—
N	14	11.76	—	11.59
O	16	13.45	—	—
	119	100.00		

F. Tiemann¹⁾ hat vor einiger Zeit berichtet, dass das bei 98° schmelzende Salicylonitril auf dem angegebenen Wege von mir und gleichzeitig aus Salicylthioamid von A. Spilker²⁾ dargestellt worden ist.

Versuche zur Darstellung des Salicylonitrils sind, wie A. Spilker bereits angeführt hat, weit früher gemacht worden. Limpricht³⁾ hat durch Erhitzen von Salicylamid auf 270° einen Körper von der Zusammensetzung des Salicylonitrils gewonnen, welcher ein gelbes Krystallpulver bildet, sehr hoch schmilzt und unlöslich in Alkohol, Aether, Chloroform sowie Benzol ist und sich durch grosse Beständigkeit auszeichnet. Grimaux⁴⁾ hat durch Erhitzen von Phosphorsäureanhydrid mit Salicylamid einen in Alkohol löslichen, bei 195° schmelzenden Körper erhalten und als Salicylonitril angesprochen. Spilker⁵⁾ hat gezeigt, dass die bei 195° schmelzende Substanz bei

¹⁾ Diese Berichte XX, 3082.

²⁾ Siehe die vorstehende Mittheilung.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. 98, 261.

⁴⁾ Bull. Soc. chim. XIII, 26.

⁵⁾ Siehe die vorstehende Mittheilung.

der Elementaranalyse nicht genau auf Salicylonitril stimmende Zahlen liefert, dass aber neben derselben unter den von Grimaux innegehaltenen Bedingungen das wahre Salicylonitril entsteht. Ahrens¹⁾ ist auf den bei 195° schmelzenden Körper gestossen, als er das *o*-Amidophenol der Sandmeyer'schen Reaction unterwarf und Victor Meyer²⁾ hat, veranlasst durch die Tiemann'sche Notiz, die in seinem Laboratorium ausgeführten Ahrens'schen Versuche controlirt und constatirt, dass das wahre Salicylonitril auch auf dem von Ahrens eingeschlagenen Wege sich bildet.

Für die Darstellung des Salicylonitrils bieten sich mithin zur Zeit die folgenden Verfahren:

1. Erhitzen von Salicylamid mit Phosphorsäureanhydrid.
2. Abspaltung von Schwefelwasserstoff aus Salicylthioamid durch Erhitzen.
3. Umwandlung des *o*-Amidophenols in Salicylonitril mittelst der Sandmeyer'schen Reaction und
4. Ueberführung des Salicylaldoxims in Salicylonitril durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid.

Die Feststellung der chemischen Natur der bei einigen dieser Reactionen als Nebenproduct entstehenden, bei 195° schmelzenden Substanz bleibt weiteren Versuchen vorbehalten. Der hochschmelzende, von Limpricht zuerst gewonnene, sehr beständige Körper wird allgemeiner als Polynitril der Salicylsäure aufgefasst, aber auch von diesem Körper ist noch nicht festgestellt, ob er in demselben Verhältniss zum Salicylonitril wie z. B. das Kyaphenin zum Benzonitril steht, oder ob bei seiner Bildung auch eine Wechselwirkung zwischen den in der Orthobeziehung zu einander stehenden Atomcomplexen: der Cyangruppe und dem Phenolhydroxyl des Salicylonitrils stattfindet. Von dem hochschmelzenden, stabilen, sogenannten Polynitril bildet sich auch bei dem Erhitzen des Salicylaldoxims mit Essigsäureanhydrid eine ziemlich erhebliche Menge; ich habe dieselbe dazu benutzt, um mit dieser Verbindung einige Versuche anzustellen.

Polynitril der Salicylsäure.

Die Unlöslichkeit dieser Verbindung in Alkohol gestattet eine leichte Trennung derselben von dem gleichzeitig gebildeten Salicylonitril. Das Polynitril wird durch Umkrystallisiren aus siedendem Nitrobenzol in hellgelben, bei 296—299° schmelzenden Nadeln gewonnen. Durch schmelzendes Kaliumhydrat wird dasselbe unter Ammoniakentwicklung in Salicylsäure übergeführt und bei dem Di-

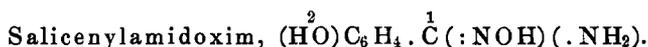
¹⁾ Diese Berichte XX, 2953.

²⁾ Diese Berichte XX, 3289.

geriren mit concentrirter Salzsäure in zugeschmolzenen Röhren bei 200° in Phenol, Kohlensäure und Ammoniak gespalten. Concentrirte Schwefelsäure löst den Körper unverändert, auch Chloroform und Benzol, weniger Aether, nehmen bei Siedetemperatur geringe Mengen davon auf.

Die nachstehenden analytischen Zahlen zeigen von Neuem, dass der Körper dieselbe procentische Zusammensetzung wie das Salicylonitril hat:

	Berechnet	Gefunden	
C	70.59	70.64	— pCt.
H	4.20	4.31	— »
N	11.76	—	11.98 »

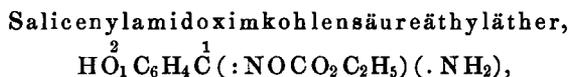


Das nach der schon von A. Spilker mitgetheilten Vorschrift aus dem von mir bereiteten Salicylonitril dargestellte Salicynylamidoxim schmolz bei 98—99° und zeigte genau die von Spilker angegebenen Eigenschaften.

Die damit angestellte Elementaranalyse führte zu folgenden Resultaten:

	Berechnet	Gefunden	
C	55.26	54.98	— pCt.
H	5.26	5.44	— »
N	18.42	—	18.67 »

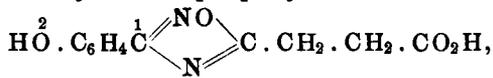
Von dem Salicynylamidoxim habe ich die folgenden, von Ad. Spilker noch nicht untersuchten Derivate dargestellt:



entsteht, wenn man in Chloroformlösung Chlorkohlen säure äthyl äther (1 Mol.) bei gewöhnlicher Temperatur auf Salicynylamidoxim (2 Mol.) einwirken lässt. Die nach zwölfstündigem Stehen von dem ausgeschiedenen Salicynylamidoximchlorhydrat abfiltrirte Lösung lieferte bei dem Verdunsten des Chloroforms die neue Verbindung, welche durch Auflösen in Alkohol und Fällen mit Wasser in weissen, bei 96° schmelzenden Nadeln gewonnen wird.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch	
C ₁₀	120	53.57	53.38	—
H ₁₂	12	5.35	5.49	—
N ₂	28	12.50	—	12.37
O ₄	64	28.58	—	—
	224	100.00		

Salicynylazoximpropenyl- ω -carbonsäure,

bildet sich bei dem Zusammenschmelzen von äquimolekularen Mengen von Salicynylamidoxim und Bernsteinsäureanhydrid und wird dem Reactionsproduct durch Natronlauge entzogen. Bei dem Umkrystallisieren aus Benzol unter Zusatz von etwas Ligroin gewinnt man wohl-ausgebildete, bei 116—117° schmelzende Krystalle, welche sich leicht in Alkohol, Aether und Chloroform, etwas schwerer in Benzol lösen.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch	
C ₁₁	132	56.41	56.28	—
H ₁₀	10	4.28	4.46	—
N ₂	28	11.96	—	12.10
O ₄	64	27.35	—	—
	234	100.00		

Darstellung von Methylsalicylonitril, $\text{CH}_3\overset{2}{\text{O}}\text{C}_6\text{H}_4\overset{1}{\text{C}}\text{N}$.

Diese Verbindung wurde durch Methylierung des Salicylonitrils, d. h. durch dreistündige Digestion eines Gemisches von Salicylonitril (1 Mol.), Natriumalkoholat (1 Mol.) und überschüssigem Jodmethyl am Rückflusskühler auf dem Wasserbade dargestellt. Das Reactionsproduct wurde zur Entfernung des unverändert gebliebenen Salicylonitrils in ätherischer Lösung wiederholt mit verdünnter Alkalilauge ausgeschüttelt. Das von mir gewonnene Methylsalicylonitril ist mit Wasserdämpfen flüchtig und siedete bei 255—256°, während Ahrens¹⁾ den Siedepunkt der aus Methylsalicylaldoxim durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid dargestellten Verbindung bei 265—266° angiebt.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch	
C ₈	96	72.18	71.94	—
H ₇	7	5.26	5.11	—
N	14	10.53	—	10.74
O	16	12.03	—	—
	133	100.00		

Methylsalicynylamidoxim, $\text{CH}_3\overset{2}{\text{O}}\text{C}_6\text{H}_4\overset{1}{\text{C}}(\text{NOH})(\text{NH}_2)$.

Es ist Ahrens²⁾ nicht gelungen, aus dem Methylsalicylonitril das entsprechende Methylsalicynylamidoxim zu erhalten. Diese Verbindung bildet sich indessen mit nahezu quantitativen Ausbeuten, wenn

¹⁾ Diese Berichte XX, 2952.

²⁾ Diese Berichte XX, 2952.

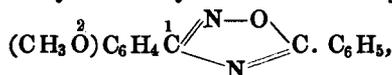
man die von mir für die Umwandlung des Anisonitrils in Anisencylamidoxim gegebene Vorschrift befolgt. Die Bildung des Amidoxims erfolgt in der Orthoreihe allerdings etwas langsamer als in der Parareihe und hat man im ersteren Falle das Nitril etwas länger als im letzteren Falle mit Hydroxylamin zu digeriren.

Das Methylsalicylamidoxim krystallisirt aus Benzol in glänzenden bei 123° schmelzenden Nadeln, ist in Alkohol, Aether, Chloroform und heissem Wasser leicht, in Ligroin dagegen nicht löslich.

Stickstoffbestimmung:

Ber. für $C_9H_{10}N_2O_2$	Gefunden
N 16.86	16.97 pCt.

Methylsalicylazoximbenzenyl,



lässt sich leicht durch Erhitzen äquivalenter Mengen von Methylsalicylamidoxim und Benzoylchlorid darstellen. Die durch Auflösen in Alkohol und Fällen mit Wasser gereinigte Verbindung schmilzt bei 117°. Sie ist sehr leicht in Chloroform, leicht in Alkohol, Aether und Benzol und nicht in Ligroin löslich.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch	
C ₁₅	180	71.43	71.19	—
H ₁₂	12	4.76	4.97	—
N ₂	28	11.12	—	11.47
O ₂	32	12.69	—	—
	252	100.00		

499. Aug. Bischler: Ueber Orthonitrophenylhydrazin.

(Eingegangen am 22. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Nach der vorläufigen Mittheilung in diesen Berichten XXII, 240 bin ich im Stande über denselben Gegenstand ausführlicher zu berichten.

Darstellung des *o*-Nitrophenylhydrazins.

10 g *o*-Nitrilanilin werden durch Erwärmen in 100 g concentrirter Salzsäure gelöst; beim Erkalten scheidet sich das salzsaure Nitrilanilin theilweise aus. Diese Lösung wird bei niederer Temperatur mit 5 g