

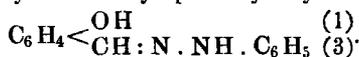
**148. August Clemm: Ueber einige aus dem *m*-Oxybenzaldehyd dargestellte Verbindungen.**

[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. No. DCCCXIX; vorgetragen in der Sitzung vom 9. Februar von Hrn. Tiemann.]

Um den *m*-Oxybenzaldehyd weiter zu charakterisiren, habe ich die im Folgenden beschriebenen Derivate desselben dargestellt. Den *m*-Oxybenzaldehyd habe ich nach den Angaben von Tiemann und Ludwig<sup>1)</sup> durch successives Nitriren, Amidiren, Diazotiren und Hydroxyliren von gewöhnlichem Benzaldehyd bereitet. Ich fand, dass die Ausbeute wesentlich von vorsichtigem Nitriren abhängt und dass es wohl angebracht ist, die Temperatur bei dieser Reaction nicht über 20° steigen zu lassen. Beim Diazotiren genügt es, die salzsaure Lösung mit dem einfachen Volumen Wasser zu verdünnen, um nicht mit zu grossen Mengen von Flüssigkeit arbeiten zu müssen.

Den *m*-Oxybenzaldehyd führte ich in bekannter Weise<sup>2)</sup> in das Aldoxim und dieses in das Nitril<sup>3)</sup> über.

*m*-Oxybenzenylphenylhydrazon,

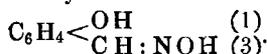


Es wurde *m*-Oxybenzaldehyd in Alkohol gelöst und mit Phenylhydrazin in der berechneten Menge versetzt. Es scheiden sich nach einiger Zeit Krystalle aus, die, mit Thierkohle gekocht, weiss werden. Die Verbindung löst sich in Alkohol, Aether, heissem Benzol, dagegen nicht in Wasser und Ligroin. Umkrystallisirt wurde der Körper durch Lösen in heissem Benzol und Fällen mit Ligroin und so als weisses Pulver erhalten. Der Körper schmilzt bei 130° C.

Elementaranalyse:

	Berechnet		Gefunden	
			I.	II.
C <sub>13</sub>	156	73.58	73.6	—
H <sub>12</sub>	12	5.66	5.3	—
N <sub>2</sub>	28	13.20	—	13.5
O	16	7.56	—	—
	214	100.00		

*m*-Oxybenzaldoxim,



Es wurden 20 g *m*-Oxybenzaldehyd mit etwas mehr als der berechneten Menge Hydroxylaminchlorhydrat und der berechneten

<sup>1)</sup> Diese Berichte XV, 2044.

<sup>2)</sup> Lach, diese Berichte XVI, 1785.

<sup>3)</sup> Lach, diese Berichte XVII, 1572.

Menge Natriumcarbonat zusammengebracht und das Gemisch sich ca. 24 Stunden bei gewöhnlicher Zimmertemperatur selbst überlassen. Hierauf wird die Flüssigkeit mit Salzsäure schwach angesäuert und der überschüssige Alkohol auf dem Wasserbade verdampft. Der Rückstand wird mit Aether ausgezogen, welcher nach dem Verdunsten ein dickes, hellgelbes, nach eintägigem Stehen vollständig erstarrendes Oel zurücklässt. Dasselbe ist löslich in Wasser, Alkohol, Aether, heissem Benzol, Alkalien und Säuren, unlöslich in Ligroin und kaltem Benzol.

Der festgewordene Körper wurde aus heissem Benzol umkrystallisirt und lieferte weisse, seidenglänzende, weiche Krystalle, die in Büscheln zusammenhängen und den Schmelzpunkt  $87.5^{\circ}$  C. haben. Die Verbindung wurde durch die Analyse als das gesuchte *m*-Oxybenzenylalldoxim erkannt.

Die wässrige Lösung giebt mit Eisenchlorid eine schwach violette und mit Fehling'scher Lösung eine schwach grünliche Färbung, jedoch keine Fällung. Die Ausbeute ist theoretisch.

Elementaranalyse:

	Berechnet		Gefunden	
	I.	II.	I.	II.
C <sub>7</sub>	84	61.32	61.2	—
H <sub>7</sub>	7	5.10	5.3	—
N	14	10.21	—	9.96
O <sub>2</sub>	32	23.37	—	—
	137	100.00		

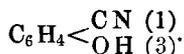
Acetyl-*m*-oxybenzonitril,



Es wurde *m*-Oxybenzalldoxim mit der 3fachen Menge Essigsäureanhydrid ca. 2 $\frac{1}{2}$  Stunden lang (aber nicht kürzer, da sonst Schmierensresultiren, die nicht fest werden und nicht gereinigt werden können) am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt. Darauf wird das Product in Sodalösung gegossen, wobei sich alsbald ein fester Körper ausscheidet, der abfiltrirt und mit kaltem Wasser gewaschen wird. Zur Reinigung wird der Körper in Aether gelöst und der Aether verdunstet. Es bleibt ein dickes gelbes Oel zurück, das über Nacht fest wird in Form von starken, nadelförmigen Krystallen; dieselben lösen sich in Benzol, Alkohol, Aether und etwas in heissem Wasser, und sind unlöslich in kaltem Wasser und Ligroin. Zum Zweck der Erlangung analysenreiner Substanz wurde der Körper in Benzol gelöst und diese Lösung mit Ligroin versetzt. Es krystallisiren lange, schöne, durchsichtige Nadeln. Die Analyse bestätigt den gesuchten Körper als Acetyl-*m*-oxybenzonitril. Der Schmelzpunkt liegt bei  $60^{\circ}$  (glatt). Die Ausbeute ist theoretisch.

## Elementaranalyse:

	Berechnet		Gefunden	
	I.	II.	I.	II.
C <sub>9</sub>	108	67.08	67.04	—
H <sub>7</sub>	7	4.34	4.43	—
N <sub>1</sub>	14	8.69	—	9.01
O <sub>2</sub>	32	19.89	—	—
	161	100.00		

*m*-Oxybenzonnitril,

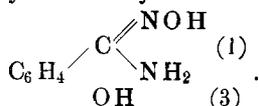
Das Acetyl-*m*-oxybenzonnitril wurde in verdünnter Natronlauge gelöst, die Lösung einige Minuten gelinde auf dem Wasserbade erwärmt, darauf bis zur schwach sauren Reaction mit verdünnter Schwefelsäure versetzt und die Flüssigkeit sodann mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Verdunsten des Aethers bleibt ein helles gelbes Oel zurück, welches im Vacuum über Nacht krystallisirt. Die Krystallmasse ist löslich in Aether, Alkohol, Benzol, heissem Wasser, unlöslich in kaltem Wasser und Ligroin. Gereinigt wurde der Körper durch Lösen in Benzol, aus welchem er unter Zusatz von Ligroin in kleinen, farblosen Krystallen vom Schmelzpunkt 82° krystallisirte. Die wässrige Lösung der Verbindung wird durch Eisenchlorid schwach violett gefärbt und giebt mit Fehling'scher Lösung keine Reaction. In ihren Löslichkeitsverhältnissen sowohl wie dem Schmelzpunkt stimmt sie mit dem durch Kochen von schwefelsaurem *m*-Diazobenzonnitril mit Wasser<sup>1)</sup> und dem durch Erhitzen von *m*-Oxybenzoësäure im Ammoniakstrome auf 220—230° dargestellten *m*-Oxybenzonnitril überein. Eine sehr kleine Menge des Nitrils entsteht auch beim Destilliren von Oxybenzoësäure mit Rhodankalium<sup>2)</sup>. Die Analyse bestätigte die Constitution des gesuchten Körpers und gab folgende Zahlen:

	Berechnet		Gefunden	
	I.	II.	I.	II.
C <sub>7</sub>	84	70.58	70.41	—
H <sub>5</sub>	5	4.20	4.34	—
N	14	11.76	—	12.13
O	16	13.46	—	—
	119	100.00		

Die Ausbeute war theoretisch.

<sup>1)</sup> Griess, diese Berichte VIII, 859.

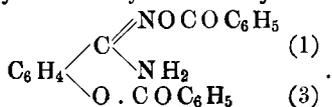
<sup>2)</sup> Smith, J. p. Ch. 16, 221.

*m*-Oxybenzenylamidoxim,

Es wurden 12 g *m*-Oxybenzonitril in absolutem Alkohol gelöst und dazu die berechneten Mengen von Hydroxylaminchlorhydrat und krystallisirter Soda in concentrirter wässeriger Lösung gebracht. Die Flüssigkeit wird ca. 6 Stunden auf 60° C. erhitzt. Die Bildung des Amidoxims geht auch innerhalb 3 — 4 Stunden vor sich bei höherer Temperatur, etwa 80—90°, nur ist dann die Ausbeute nicht die theoretische. Erhitzt man bei höherer Temperatur länger als oben angegeben, so entsteht eine nicht zu reinigende Schmiere. Auch in der Kälte bildet sich der Körper, wenn man die Lösung 5—6 Tage sich selbst überlässt. Nachdem die Lösung, die sich während der Reaction dunkler gefärbt hat, erkaltet ist, wird sie auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft und, um die organische Substanz abzutrennen, der resultirende Körper mit absolutem Alkohol ausgelaugt. Nach dem Verdampfen des Alkohols bleibt ein dunkles, braunes Oel zurück, das beim Erkalten in kurzer Zeit fest wird und leicht von Wasser gelöst wird, woraus es nach dem Einengen der Lösung auf dem Wasserbade in Gestalt kleiner, farbloser Nadeln, zu warzenförmigen Gruppen angeordnet, rein krystallisirt. Dieselben geben in wässeriger Lösung mit Eisenchlorid dunkelrothe Färbung, mit Fehling'scher Lösung, ähnlich wie andere Amidoxime, welche in neuerer Zeit dargestellt wurden, keinen Niederschlag, sondern smaragdgrüne Färbung. Mit Salzsäure giebt der Körper ein wohlcharakterisirtes salzsaures Salz. Er geht in Aether, Alkohol, Wasser, Benzol in Lösung, nicht in Ligroin. Der Schmelzpunkt liegt bei 71°. Die Analyse bestätigt die obige Formel und gab folgende Zahlen:

	Berechnet		Gefunden	
			I.	II.
C <sub>7</sub>	84	55.26	55.07	—
H <sub>8</sub>	8	5.26	5.45	—
N <sub>2</sub>	28	18.42	—	18.66
O <sub>2</sub>	32	21.06	—	—
	152	100.00		

Die Ausbeute ist theoretisch.

Dibenzoyl-*m*-oxybenzenylamidoxim,

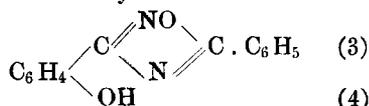
Das Dibenzoylproduct wurde, wie folgt, dargestellt. Es wurde die berechnete Menge Amidoxim in der berechneten Menge Kalilauge

gelöst und unter stetem Umschütteln die berechnete Menge Benzoylchlorid tropfenweise zugegeben. Es scheidet sich unter Wärmeentwicklung ein fester Körper aus, der in Alkohol, Aether, Benzol und etwas in Chloroform löslich ist, unlöslich dagegen in Ligroin und Wasser. Zu bemerken ist, dass beim Zusammenbringen von einem Molekül Amidoxim mit einem Molekül Benzoylchlorid nur ein halbes Molekül Amidoxim in Reaction tritt und sich sofort Dibenzoyl-*m*-oxybenzenylamidoxim bildet, wie die Analyse bestätigt. Gereinigt wurde der Körper durch Fällen mit Ligroin aus heissem Benzol und dabei in Form von kleinen, hellen Krystallen erhalten. Die Verbindung schmilzt bei 152.5° C. Die Analyse gab folgende Zahlen:

	Berechnet		Gefunden	
	I.	II.	I.	II.
C <sub>21</sub>	252	70.00	69.80	—
H <sub>16</sub>	16	4.44	4.43	—
N <sub>2</sub>	28	7.78	—	—
O <sub>4</sub>	64	17.78	—	—
	360	100.00		

Die Ausbeute ist theoretisch.

*m*-Oxybenzenylazoximbenzenyl,



(4).

Das *m*-Oxybenzenylazoximbenzenyl entsteht durch gelindes Kochen des Dibenzoyl-*m*-oxybenzenylamidoxims mit Wasser. Der Körper schmilzt bei 163° C. Er ist löslich in heissem Wasser, Chloroform, absolutem Alkohol, Aether, Benzol, schwer in gewöhnlichem Alkohol, unlöslich in Ligroin und kaltem Wasser. Sowohl was Schmelzpunkt wie Löslichkeitsverhältnisse anbelangt, ist die Substanz identisch mit der von Schöpf<sup>1)</sup> dargestellten Verbindung, welche durch Eintröpfeln von Natriumnitrit in eine salzsaure Lösung von *m*-Amidobenzylazoximbenzenyl gewonnen wurde. Umkrystallisirt wurde der Körper aus Chloroform in Gestalt kleiner, farbloser, heller Blättchen. Die Analyse gab folgende Zahlen:

	Berechnet		Gefunden	
	I.	II.	I.	II.
C <sub>14</sub>	168	70.59	70.4	—
H <sub>10</sub>	10	4.20	4.6	—
N <sub>2</sub>	28	11.77	—	11.59
O <sub>2</sub>	32	13.44	—	—
	238	100.00		

<sup>1)</sup> Schöpf, diese Berichte XVIII, 2475.



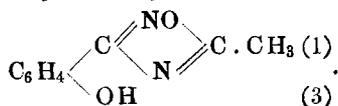


auf und wird nach kurzer Zeit fest. Der gebildete Körper ist löslich in Alkohol, Aether, heissem Wasser, unlöslich in Benzol, Ligoïn, Chloroform und kaltem Wasser. Umkrystallisirt wurde er aus Aether und so in schönen, klaren Blättchen erhalten, die bei 90° C. schmelzen.

Dass der Wasserstoff der Oximidgruppe durch eine Acetylgruppe ersetzt wurde, erhellt daraus, dass die Verbindung leicht in das entsprechende Azoxim durch Erhitzen über ihren Schmelzpunkt übergeführt werden konnte. Das Azoxim sublimirt und stimmt in seinem Schmelzpunkt 117°, sowie in seinen Löslichkeitsverhältnissen mit dem unten näher beschriebenen Azoxim überein. — Die Analyse des Acetyl-*m*-oxybenzenylamidoxims gab folgende Zahlen:

	Berechnet		Gefunden	
C <sub>9</sub>	108	55.67	55.50	—
H <sub>10</sub>	10	5.15	5.60	—
N <sub>2</sub>	28	14.44	—	14.76
O <sub>3</sub>	48	27.74	—	—
	194	100.00		

*m*-Oxybenzenylazoximäthethyl.



Es wurde Amidoxim mit einem geringen Ueberschuss von Essigsäureanhydrid einige Minuten am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt und darauf die Flüssigkeit in Sodalösung gegossen, wobei sich alsbald ein fester Körper ausscheidet, der sich in absolutem Alkohol, Aether und Benzol löst, etwas auch in heissem Wasser, dagegen in kaltem Wasser und Ligoïn unlöslich ist. Umkrystallisirt wurde der Körper aus Alkohol, aus dem er durch Zusatz von Wasser in schönen Blättchen ausfiel. Dieselben zeigten den Schmelzpunkt 117°. —

Die Analyse gab folgende Zahlen:

	Berechnet		Gefunden	
			I.	II.
C <sub>9</sub>	108	61.36	61.29	—
H <sub>8</sub>	8	4.55	4.54	—
N <sub>2</sub>	28	15.91	—	16.22
O <sub>2</sub>	32	18.18	—	—
	176	100.00		