

wurde der fractionirten Destillation unterworfen. Nach einem aus Aether und Anisol bestehenden Vorlauf ging der Rest zwischen 260—270° über und erstarrte in der Vorlage zu einer öldurchtränkten Krystallmasse. Die Krystalle wurden auf Thon gepresst und aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Schmp. 56°.

0.1880 g Sbst.: 18 ccm N (18°, 750 mm).

C_8H_7ON . Ber. N 10.53. Gef. N 10.91.

Sie waren identisch mit dem bekannten *p*-Anisnitril.

Die Menge des in den Thon eingedrungenen und diesem durch siedenden Aether wieder entzogenen Oeles war zur Anstellung weiterer Versuche zu gering.

Roths Chlorhydrat, $C_{15}H_{16}O_3 \cdot HCl$.

Wenn man den Rückstand der fractionirten Destillation des rohen Anisnitrils oder besser das rothbraune, harzige, nicht flüchtige Product, welches durch Uebertreiben des Rohnitrils mit Wasserdämpfen im Kolben zurückbleibt, mit mässig concentrirter Salzsäure (2 Th. concentrirter Salzsäure, 1 Th. Wasser) auskocht und heiss filtrirt, dann scheidet das Filtrat, wie Hr. Schnackenberg auf Veranlassung des Einen von uns festgestellt hat, beim Erkalten ein mit Wasser sich zersetzendes Chlorhydrat in kirschrothen Kryställchen aus. Ausbeute 0.09 g aus 23 g Anisol. Nach Analogie mit dem in der folgenden Mittheilung über die Aldoximierung des Phenetols beschriebenen Chlorhydrat dürfte es die Zusammensetzung $C_{15}H_{16}O_3 \cdot HCl$ haben. Bezüglich seiner Constitution sei auf die dort gemachten Angaben verwiesen.

124. R. Scholl und A. Kröpfer:

Die Aldoximierung des Phenetols durch Knallquecksilber und Aluminiumoxychlorid.

[Aus dem chemischen Laboratorium der techn. Hochschule Karlsruhe.]

(Eingegangen am 5. Februar 1903.)

Während bei der Aldoximierung des Anisols¹⁾ neben dem *p*-Anisaldoxim auch das *o*-Oxim erhalten werden konnte, entsteht das *o*-Derivat des Phenetols, wenn überhaupt, in so geringer Menge, dass es uns nicht gelungen ist, desselben habhaft zu werden.

Angewandt wurden 30 g Phenetol, 20 g phenetolfeucht abgesaugtes Knallquecksilber und eine Mischung von 24 g frisch sublimirtem Alu-

¹⁾ Vorhergehende Mittheilung.

miniumchlorid mit 3 g krystallwasserhaltigem Chlorid und 3 g Aluminiumhydrat. Die Arbeitsweise war dieselbe wie bei der Aldoximierung des Anisols; die Temperatur wurde bei 45° gehalten, die Reaktionsmasse nahm carmoisinrothe Farbe an. Das durch Zersetzen des Products mit Eis und Salzsäure entstandene Oel wurde mit Aether aufgenommen und diese Lösung in bekannter Weise auf Oxim, Aldehyd und Nitril verarbeitet.

In den letzten Rückständen wurde, wie bei der Aldoximierung des Anisols, ein mit Wasserdampf nicht flüchtiges, stickstoffreies Product aufgefunden, das die Erscheinung der Halochromie¹⁾ zeigte; es lieferte ein schön krystallisirendes, rothes, salzsaures Salz $C_{17}H_{20}O_3 \cdot HCl$, dessen Constitution wir noch nicht haben feststellen können.

p-Aethoxy-benzaldoxim, $C_6H_4(OC_2H_5)(1).CH:NOH(4)$.

Aus der Lösung des Rohoxims in Kalilauge wurde eine kleine Menge mitgelösten Aldehydes durch Wasserdampf abgetrieben, aus dem erkalteten Rückstande das Oxim durch Einleiten von Kohlendioxyd wieder ausgefällt und mit Aether aufgenommen. Beim Verdunsten des Aethers blieb es als bald erstarrendes Oel zurück (Ausbeute 6.6 g), das, wie das *p*-Anisaldoxim, über das Natriumsalz gereinigt wurde. Zu dem Zwecke wurde es in der doppelten Menge absoluten Alkohols gelöst und nach Zufügen von 1½ Theilen absoluten Aethers mit der für die quantitative Bildung des Natriumsalzes nöthigen Menge Natriumäthylat in absolutem Alkohol in fünf getrennten Portionen versetzt. Das letzte Fünftel des Alkoholates erzeugte keine Fällung mehr. Die einzeln abfiltrirten Natriumsalze gaben durch Auflösen in Wasser und Einleiten von Kohlendioxyd in diese Lösungen krystallinische Niederschläge, deren Schmelzpunkte sämtlich unscharf bei 83—84° lagen. Auch nach wiederholtem Auflösen der vereinigten Niederschläge in kaltem Chloroform und Ausfällen mit Ligroin konnten wir keinen höheren Schmelzpunkt beobachten; indessen sinterten die Krystalle schon einige Grade tiefer.

0.1182 g Sbst.: 0.2851 g CO_2 , 0.0755 g H_2O . — 0.1825 g Sbst.: 13.9 cem N (21°, 754 mm).

$C_9H_{11}O_2N$. Ber. C 65.45, H 6.66, N 8.48.

Gef. » 65.78, » 7.09, » 8.59.

Da wir in der Literatur kein Aethoxybenzaldoxim mit dem Schmelzpunkt 83—84° angegeben fanden, wurde das Oxim zur Constitutionsbestimmung 5 Minuten mit verdünnter Schwefelsäure (1 Theil concentrirte Säure, 2 Theile Wasser) auf 100° erhitzt, und der gebildete und mit Wasserdampf übergetriebene Aldehyd zur Carbonsäure

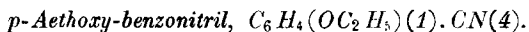
¹⁾ von Baeyer und Villiger, diese Berichte 35, 1189 [1902].

oxydirt. Diese zeigte, aus heissem Wasser umkrystallisirt, den Schmp. 194° , war also identisch mit *p*-Aethoxybenzoësäure. Das Oxim vom Schmp. $83-84^{\circ}$ war somit *p*-Aethoxybenzaloxim und zwar, weil aus dem Natriumsalze gewonnen, in der Antiform.

Anti- und Syn-Form des *p*-Aethoxybenzaloxims sind schon von Hantzsch¹⁾ erwähnt, und ihre Schmelzpunkte zu 118° und 157° angegeben worden. Da an der Constitution des mit Knallquecksilber dargestellten Aldoxims nach der Umwandlung in *p*-Aethoxybenzoësäure kein Zweifel bestehen konnte, haben wir uns damit begnügt, festzustellen, dass auch das Antioxim aus käuflichem *p*-Aethoxybenzaldehyd nach dem Ausfällen aus Chloroformlösung durch Ligroïn den unscharfen Schmp. $83-84^{\circ}$ zeigt. Der Schmelzpunkt der reinen Antiverbindung wird demnach durch schwer entfernbare, kleine Mengen der Synverbindung stark hinuntergedrückt.

Aus dem alkoholisch-ätherischen Filtrate des Natriumsalzes des *p*-Aethoxybenzaloxims, welches das *o*-Aethoxybenzaloximnatrium hätte enthalten können, wurde das gelöst gebliebene Oxim durch Neutralisiren mit Salzsäure und Durchschütteln mit concentrirter Chlorcalciumlösung zur Bindung des Alkohols in rein ätherische Lösung gebracht. Das aus dem Aether gewonnene Oel erstarrte nach mehreren Tagen zu einer öldurchtränkten Krystallmasse. Die auf Thon vom Oele befreiten Krystalle waren identisch mit *p*-Aethoxybenzaloxim. Das aus dem Thon durch Aether wiedergewonnene Oel wurde über das Chlorhydrat in Synaldoxim verwandelt. Es erstarrte nach 14-tägigem Stehen bei 0° und erwies sich, aus kaltem Chloroform durch Ligroïn gefällt, durch Schmelzpunkt, Analyse (N gef. 8.98, ber. 8.48) und Ueberführbarkeit in *p*-Aethoxybenzoësäure als identisch mit *p*-Aethoxybenzsynaldoxim. *o*-Aethoxybenzaloxim scheint also bei der Reaction überhaupt nicht entstanden zu sein.

p-Aethoxybenzaldehyd. Das ursprüngliche, vom Aethoxybenzaloxim durch Kalilauge befreite, Aldehyd und Nitril enthaltende Rohöl wurde mit Bisulfittlange ausgeschüttelt; aus der wässrigen Schicht liessen sich 0.68 g Aldehyd gewinnen, der zu *p*-Aethoxybenzoësäure, Schmp. $194-195^{\circ}$, oxydirt und damit als *p*-Aethoxybenzaldehyd charakterisirt werden konnte.



Das Aldoxim- und Aldehyd-freie Rohöl wurde mit Wasserdampf übergetrieben und das farblose, durch Aether isolirte, ölige Destillat fractionirt. Der oberhalb 250° erhaltene Antheil erstarrte alsbald zu einer öldurchtränkten Krystallmasse. Die auf Thon und durch Um-

¹⁾ Zeitschr. für phys. Chem. 13, 518 [1894].

krystallisiren aus heissem Ligroin gereinigten Krystalle erwiesen sich durch Schmelzpunkt und Analyse als identisch mit *p*-Aethoxybenzonitril.

0.1708 g Sbst.: 14.5 ccm N (11°, 752 mm).

C_9H_9ON . Ber. N 9.52. Gef. N 10.01.

Die aus dem Thon durch Aether zurückgewonnene Oelmenge war für eine weitere Untersuchung zu gering.

Chlorhydrat $C_{17}H_{20}O_3.HCl$.

Der nicht flüchtige Rückstand von der Wasserdampfdestillation des rohen Aethoxybenzonitrils bildet nach dem Erkalten und Umlösen aus Aether ein dunkelrothes Harz, das auf keine Weise zum Krystallisiren zu bringen war. Ein Säureamid war nicht darin enthalten. Durch siedende, starke Salzsäure (2 Th. concentrirte Säure, 1 Th. Wasser) konnte dem Harze eine Verbindung entzogen werden, die sich beim Erkalten als rothes, salzsaures Salz in Krystallbüscheln ausschied. Durch Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff in die absolut-ätherische Lösung des Harzes liess sich dasselbe Chlorhydrat gewinnen. Die Ausbeute betrug kaum 1 g aus 200 g Phenetol.

Durch Wasser wird es unter Abscheidung einer gelblichen, zäh-öligten Base zersetzt; es löst sich mit gelber Farbe, also gleichfalls unter Zersetzung, leicht in kaltem Alkohol, Chloroform, Benzol, nicht in Aether und Ligroin; beim Verdunsten der Lösungsmittel bleibt ein harziges Oel zurück. Das Chlorhydrat wurde durch Umkrystallisiren aus heisser, starker Salzsäure gereinigt und erwies sich als stickstofffrei. Schmp. 103°.

0.1075 g Sbst.: 0.2556 g CO_2 , 0.0720 g H_2O . — 0.2545 g Sbst.: 0.6203 g CO_2 , 0.1632 g H_2O . — 0.1057 g Sbst.: 0.0487 g AgCl. — 0.0838 g Sbst.: 0.0400 g AgCl.

$C_{17}H_{21}O_3Cl$. Ber. C 66.1. H 6.8. Cl 11.5.

Gef. » 64.85, 66.46¹⁾, » 7.44, 7.12¹⁾, » 11.39, 11.81¹⁾.

Es liegt also das salzsaure Salz einer Oxoniumbase, $C_{17}H_{20}O_3.HCl$, vor. Ein analoges Salz wurde bei der Aldoximierung des Anisols²⁾ erhalten, vermuthlich von der Zusammensetzung $C_{15}H_{16}O_3.HCl$. Ueber die Constitution der halochromen Basen können wir nach

¹⁾ Wurde von Hrn. stud. Schnackenberg analysirt; die Substanz wurde über Kali getrocknet, war aber nicht auf völlige Gewichtskonstanz zu bringen, da sie fortwährend Chlorwasserstoff, wenn auch nur in minimalen Mengen, verlor.

²⁾ Vergl. den Schluss der vorhergehenden Mittheilung.

Kenntnissnahme der Eigenschaften des in der folgenden Mittheilung beschriebenen *p*-Dimethoxybenzhydrols nur so viel aussagen, dass sie nicht identisch sind mit *p*-Dimethoxy- bzw. *p*-Diäthoxy-Benzhydrol. Möglicherweise liegen Di-*o*- oder *o-p*-Verbindungen vor.

125. Hans Schnackenberg und R. Scholl: Ueber das
p-Dimethoxybenzhydrol.

[Aus dem chemischen Laboratorium der techn. Hochschule Karlsruhe.]

(Eingegangen am 5. Februar 1903.)

Das *p*-Dimethoxybenzhydrol haben wir dargestellt, um festzustellen, ob es mit der am Schluss der beiden vorhergehenden Mittheilungen beschriebenen halochromen Base $C_{15}H_{16}O_3$ aus Anisol, Knallquecksilber und Aluminiumoxychlorid identisch sei.

p-Dimethoxybenzophenon, $C_6H_4(OCH_3).CO.C_6H_4.OCH_3$.

p-Dimethoxybenzophenon ist zuerst von Boesler¹⁾ durch Oxydation von Anisilsäure und durch Methyliren des *p*-Dioxybenzophenons, später von Gattermann²⁾ aus *p*-Dimethoxythiobenzophenon mit alkoholischem Kali, zuletzt von Fritsch und Feldmann³⁾ durch Oxydation von Dianisyllessigsäure erhalten worden. Wir haben es in einfachster Weise aus Anisol und Anissäurechlorid mit Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoffverdünnung bereitet. Das Rohproduct wurde aus heissem Alkohol umkrystallisirt. Schmp. 144° .

0.1420 g Subst.: 0.3869 g CO_2 , 0.0752 g H_2O .

$C_{15}H_{14}O_3$. Ber. C 74.38, H 5.78.

Gef. » 74.31, » 5.88.

Mit Hydroxylamin in alkalisch-alkoholischer Lösung liefert es das schon von Gattermann (l. c.) aus Dianisylthioketon mit Hydroxylamin erhaltene *p*-Dimethoxybenzophenonoxim vom Schmp. 133° (ber. N 5.45, gef. N 5.62) Aus diesem erhielten wir bei der Beckmann'schen Umlagerung mittels Phosphorpentachlorid und Wasser das Anissäureanisylamid (Anissäureanisid), $C_6H_4(OCH_3).CO.NH.C_6H_4.OCH_3$, als eine, aus heissem Alkohol in glänzenden Blättchen krystallisirende Verbindung vom Schmp. 202° , die sich wie das *p*-Dimethoxybenzophenon in concentrirten Säuren mit rother Farbe löst.

0.1439 g Subst.: 7 ccm N (17° , 762 mm).

$C_{15}H_{15}O_3N$. Ber. N 5.45. Gef. N 5.66.

¹⁾ Diese Berichte 14, 328 [1881]. ²⁾ Diese Berichte 28, 2870 [1895].

³⁾ Ann. d. Chem. 306, 86 [1899].