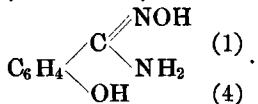


149. Werner Krone: Ueber *p*-Oxybenzenylamidoxim und Abkömmlinge desselben.

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

p-Oxybenzenylamidoxim,



Um zu dem als Ausgangsmaterial dienenden *p*-Oxybenzonitril, $\text{C}_6\text{H}_4\text{CN} \quad (1)$, $\text{OH} \quad (4)$, zu gelangen, wurde der käufliche *p*-Oxybenzaldehyd nach der von Lach¹⁾ angegebenen Methode in das *p*-Oxybenzaldoxim, $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH:NOH} \quad (1)$, $\text{OH} \quad (4)$, und dieses durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid²⁾ in das Acetyl-*p*-oxybenzonitril übergeführt. Durch gelindes Erwärmen mit Natronlauge wird aus letzterem leicht das *p*-Oxybenzonitril gewonnen, welches aus Chloroform in schönen, derben, gelben Krystallen von trefflicher Reinheit ausfällt.

Das *p*-Oxybenzonitril wurde in concentrirter alkoholischer Lösung mit ebenfalls concentrirten wässerigen Lösungen von salzsaurer Hydroxylamin und Soda gemengt und bis zu völlig klarer Lösung Alkohol bezüglich Wasser zugegeben.

Durch zehnstündiges Digeriren dieses Gemisches in Verschlussflaschen auf ca. 70° C. erfolgte die Bildung des gewünschten Amidoxims, welches bei dem Erkalten der Flüssigkeit in einer Ausbeute von ca. 80 pCt. des angewandten Nitrils sofort fast rein krystallisierte.

Zu bemerken ist hierbei, dass möglichst reines Nitril ein Haupterforderniss ist zur Gewinnung reinen Amidoxims, da dieses, einmal verunreinigt, nach jeder Krystallisation stärkere Verunreinigungen aufwies, als ihm vorher anhafteten. Das aus reinem Nitril, wie angegeben, direct krystallisierte Amidoxim dagegen konnte sofort weiter verarbeitet oder durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser oder Fällen aus absolut alkoholischer Lösung durch Ligroin zu analytischen Zwecken gereinigt werden.

Das *p*-Oxybenzenylamidoxim schmilzt bei 153° unter Zersetzung, welche sich durch eine tiefe Rothfärbung sowie durch lebhaftes Aufschäumen kundgibt. Es ist wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, Alkalien und Säuren, sehr schwer oder gar nicht löst es sich in Aether, Chloroform, Benzol, Ligroin und Aceton.

¹⁾ Lach, diese Berichte XVI, 1785.

²⁾ Lach, diese Berichte XVII, 1571.

Mit Eisenchlorid giebt das *p*-Oxybenzylamidoxim die bekannte rothbraune Färbung, mit Fehling'scher Lösung dagegen keinen Niederschlag, sondern nur eine tiefgrüne Färbung, wie dies in neuester Zeit auch bei anderen Amidoximen beobachtet worden ist, welche noch ein Phenolhydroxyl enthalten¹⁾.

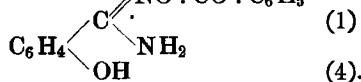
Elementaranalyse:

	Theorie		Versuche	
	I.	II.	I.	II.
C ₇	84	55.26	55.14	—
H ₈	8	5.26	5.65	—
N ₂	28	18.42	—	18.20
O ₂	32	21.05	—	—
	152	100.00		

Um das *p*-Oxybenzylamidoxim näher zu charakterisiren, wurden ausser dem wohlkrystallisirten salzsäuren Salz, welches bei 179° unter Zersetzung schmilzt, einige Derivate untersucht, sowie die Umsetzung mit Bernsteinsäureanhydrid ausgeführt. Abgesehen von den Darstellungsmethoden, bei welchen einige bemerkenswerthe Abänderungen getroffen werden mussten, verliefen alle vorgenommenen Reactionen ebenso wie bei anderen Amidoximen, wie die folgenden Resultate zeigen:

Benzoyl-*p*-oxybenzylamidoxim,

NO . CO . C₆H₅



(1)

(4).

Das Benzoyl-*p*-oxybenzylamidoxim erhielt ich eigenthümlicher Weise, als ich Natriumalkoholat (2 Mol.) mit *p*-Oxybenzylamidoxim (1 Mol.) in alkoholischen Lösungen mengte und in der Kälte allmäthlich Benzoylchlorid (2 Mol.) mit Aether verdünnt zutropfen liess, eine Methode, welche sonst angewendet wurde, um zwei Benzoylgruppen in ein derartiges Oxybenzylamidoxim einzuführen. Nachdem alles Benzoylchlorid eingetragen war, filtrirte ich von dem ausgeschiedenen Kochsalz ab und fällte das Benzoyl-*p*-oxybenzylamidoxim nach dem Verdunsten des Aethers durch Wasser. Zwecks Entfernung des beigemengten Benzoësäureäthyläthers, welcher durch den Geruch deutlich wahrnehmbar ist, wäscht man das Product wiederholt mit sehr wenig kaltem Alkohol und saugt gut ab. Man erhält es schliesslich nach mehrmaligem Fällen mit heissem Wasser aus heisser alkoholischer Lösung rein als weisse, sich leicht an der Luft röthlich färbende, feine Nadeln vom Schmelzpunkt 166°. Dieselben werden leicht aufgenommen von Alkohol, Aether, Benzol und Alkalien, aber nicht von Wasser und Säuren.

¹⁾ Martens, Inaug.-Dissertation vom 1. August 1890, S. 32.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuche	
	I.	II.		
C ₁₄	168	65.62	65.40	—
H ₁₂	12	4.70	5.06	—
N ₂	28	10.93	—	10.91
O ₃	48	18.75	—	—
	256	100.00		

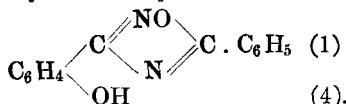
Dass dem eben beschriebenen Benzoyl-*p*-oxybenzylamidoxim die

oben angeführte Formel $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{C} \diagup \text{NO} \cdot \text{CO} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \diagdown \text{NH}_2 \\ \text{OH} \end{array} \quad (1)$ und nicht die

folgende $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{C} \diagup \text{NOH} \\ \diagdown \text{NH}_2 \\ \text{O} \cdot \text{CO} \text{C}_6\text{H}_5 \quad (4) \end{array} \quad (1)$ zukommt, erhellt deutlich daraus,

dass dasselbe durch kurzes Kochen mit wässriger Kalilauge leicht übergeht in das:

p-Oxybenzylazoximbenzyl,

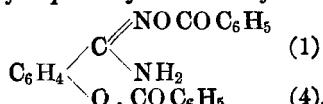


Das *p*-Oxybenzylazoximbenzyl wird, wie angegeben dargestellt, aus der alkalischen Lösung durch Salzsäure gefällt und nach wiederholtem Umkrystallisiren aus heissem Alkohol unter Zusatz von heissem Wasser rein als glänzende, weisse Blättchen erhalten, welche bei 183° schmelzen. Es ist leicht löslich in Alkali, sowie in Alkohol und Aether, unlöslich in Wasser und Säuren.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuche	
	I.	II.		
C ₁₄	168	70.59	70.52	—
H ₁₀	10	4.20	4.62	—
N ₂	28	11.77	—	12.05
O ₂	32	13.44	—	—
	238	100.00		

Dibenzoyl-*p*-oxybenzylamidoxim,



Das zweifach benzoylierte *p*-Oxybenzylamidoxim bildete sich bei der Einwirkung von Benzoylchlorid in grossem Ueberschuss auf

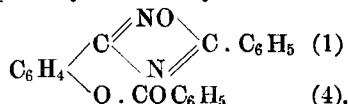
das in Kalilauge gelöste *p*-Oxybenzylamidoxim. Zur Reinigung des ausgeschiedenen Productes wurde dasselbe wiederholt mit verdünnter Kalilauge geschüttelt und dann aus Alkohol mit Wasser gefällt. Es wurde so in Gestalt feiner, seidenweicher, schneeweisser Nadeln gewonnen, welche aus heissem Benzol analysenrein ausfielen und den Schmelzpunkt 185° zeigten.

Das Dibenzoyl-*p*-oxybenzylamidoxim löst sich leicht in Alkohol, Aether und heissem Benzol und ist unlöslich in Wasser, Alkalien und Säuren. Durch Kochen mit Kalilauge wird dasselbe leicht in das soeben beschriebene *p*-Oxybenzylazoximbenzyl übergeführt.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuche	
C ₂₁	252	70.00	70.02	—
H ₁₆	16	4.44	4.85	—
N ₂	28	7.78	—	7.99
O ₄	64	17.78	—	—
	360	100.00		

Benzoyl-*p*-oxybenzylazoximbenzyl,

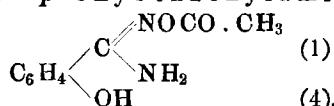


Kocht man Benzoyl-*p*-oxybenzylamidoxim mit wässriger Kalilösung kurz auf, so geht es in das *p*-Oxybenzylazoximbenzyl über, welches man nach dem Erkalten mit Benzoylchlorid im Ueberschuss behandelt. Die abgeschiedene, körnige Masse wurde mit siedendem Alkohol aufgenommen, aus welchem sie in schönen, weissen Nadelchen krystallisierte, deren Schmelzpunkt bei 140° liegt. Dieselben sind leicht löslich in Aether, Chloroform und Benzol, unlöslich in Wasser, Alkalien und Säuren.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuche	
C ₂₁	252	73.68	73.55	—
H ₁₄	14	4.09	4.45	—
N ₂	28	8.19	—	8.34
O ₃	48	14.04	—	—
	342	100.00		

Acetyl-*p*-oxybenzylamidoxim,



Lässt man gut gekühltes Essigsäureanhydrid auf *p*-Oxybenzylamidoxim in molekularer Menge einwirken, indem man ersteres

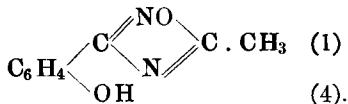
tropfenweise zu dem in einer Schale befindlichen Amidoxim fügt, so resultirt bei längerem Stehen der Masse ein allmälich fest werdender Brei, den man zum Schluss, mit Wasser verrieben, noch einige Zeit sich selbst überlässt. Als dann saugt man ab und krystallisirt aus heissem Alkohol um oder fällt besser das so erhaltene Acetyl-*p*-oxybenzylamidoxim aus mässig warmer, alkoholischer Lösung durch Ligroin. Dasselbe schmilzt rein bei 122.5°, ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Alkalien und Säuren, schwer löslich in Chloroform.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch	
	I.	II.	I.	II.
C ₉	108	55.67	55.39	—
H ₁₀	10	5.15	5.61	—
N ₂	28	14.44	—	14.35
O ₃	48	24.74	—	—
	194	100.00		

Auch bei dem Acetyl derivat gelang der Nachweis, dass die Acetylgruppe den Wasserstoff der Oximidgruppe ersetzt hatte und nicht in das Phenolhydroxyl eingetreten war, durch Ueberführen in das entsprechende Azoxim, doch nicht mit derselben Leichtigkeit, wie bei dem oben beschriebenen Benzoyl product. Weder beim Kochen mit Wasser noch beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure trat die gewünschte Reaction ein, sondern diese war nur durch Erhitzen mit Wasser unter Druck auf ca. 100° zu erreichen. In der schwach rosa gefärbten, ausgeschiedenen Substanz fand ich die hierunter beschriebene Verbindung:

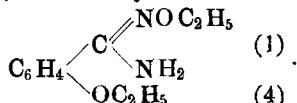
p - Oxybenzylazoximäthenyl,



Zur Darstellung des *p*-Oxybenzylazoximäthenyls erhitzt man *p*-Oxybenzylamidoxim mit einem geringen Ueberschuss von Essigsäureanhydrid wenige Minuten am Rückflusskühler zum schwachen Sieden und giesst die Reactionsflüssigkeit sofort in Sodalösung. Das krystallinisch abgeschiedene Product wird abgesaugt und aus heissem Alkohol mit heissem Wasser umkrystallisirt. Es bildet so weisse, flache Nadeln, welche den Schmelzpunkt 185° C. zeigen und leicht von Alkohol, Aether, Chloroform und Alkali aufgenommen werden; etwas schwerer lösen sie sich in Benzol und heissem Wasser, kaum in Säuren.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuche	
	I.	II.		
C ₉	108	61.36	61.79	—
H ₈	8	4.55	5.06	—
N ₂	28	15.91	—	15.92
O ₂	32	18.18	—	—
	176	100.00		

A e t h y l - *p* - o x y b e n z e n y l a m i d o x i m ä t h y l ä t h e r ,

Um zu einem Aethyläther des *p*-Oxybenzenylamidoxims zu gelangen, wurde dieses in Natriumalkoholatlösung (1:1) gelöst und mit einem Ueberschuss von Jodäthyl zwei bis drei Stunden am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt. Darauf wurde der Alkohol verjagt und die Reactionsmasse mit Aether und Wasser geschüttelt, um zunächst das Jodnatrium zu entfernen. Die ätherische Lösung wurde nun, um den erwarteten *p*-Oxybenzenylamidoximäthyläther von etwaigem Diproduct zu trennen, mit verdünnter Kalilauge ausgezogen, welche das Monoäthylderivat aufnehmen musste. Letzteres versuchte ich nun durch Wasserdampf aus der sorgfältig neutralisierten Lösung überzutreiben; allein ich konnte in dem überdestillirten Wasser keine Spur von etwa gebildetem Monoäthylderivat entdecken. Ebensowenig konnte ich dasselbe aus der, wie gesagt, genau neutralen Flüssigkeit durch Ausäthern oder Einengen gewinnen. Dagegen hinterliess die nunmehr verdunstete ätherische Lösung einen festen Körper, welcher sich nach mehrmaligem Umkristallisiren aus sehr wenig verdünntem Alkohol als rein erwies und durch die Analyse als Aethyl-*p*-oxybenzenylamidoximäthyläther identificirt wurde.

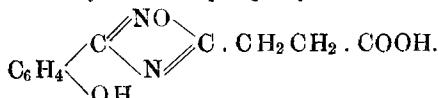
Sonach war nur die Hälfte des angewendeten Amidoxims in Reaction getreten, was durch die schlechte Ausbeute bei diesem ersten Versuche, sowie durch das befriedigende Ergebniss eines zweiten bestätigt wurde, bei welchem ich nunmehr auf 1 Molekül *p*-Oxybenzenylamidoxim 2 Moleküle Natriumalkoholat und einen entsprechenden Ueberschuss von Jodäthyl einwirken liess.

Der Schmelzpunkt dieses zweifach äthylirten *p*-Oxybenzenylamidoxims liegt bei 84°. Es krystallisiert aus Alkohol in derben, gelblichbraunen, rhombischen Stäbchen aus.

Zu den aus der Darstellung ersichtlichen Löslichkeitsverhältnissen desselben ist noch hinzuzufügen, dass es Chloroform und Benzol äusserst leicht, Säuren etwas schwerer aufnehmen, während es in Alkalien und Wasser unlöslich ist.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuche	
	I.	II.	I.	II.
C ₁₁	132	63.46	63.29	—
H ₁₆	16	7.69	8.01	—
N ₂	28	13.46	—	13.46
O ₂	32	15.39	—	—
	208	100.00		

p-Oxybenzylazoximpropenyl- ω -carbonsäure,

Durch Zusammenschmelzen eines innigen Gemenges von 1 Molekül *p*-Oxybenzylamidoxim und 1 Molekül Bernsteinsäureanhydrid in einem Schwefelsäurebade bei etwa 115°, auf welcher Temperatur das Gemisch einige Zeit erhalten wurde, entstand eine rothbraune, nach dem Erkalten völlig harte Masse, welche in heisser, verdünnter Natronlauge gelöst, mit Salzsäure angesäuert und mit Aether extrahirt wurde. Beim Verdunsten des Aethers hinterblieb eine weiche, röthlich gefärbte, krystallinische Masse, welche, auf Thon abgepresst, selbst durch wiederholtes Kochen mit Thierkohle und Hinzufügen von wenig Wasser zu der concentrirten, heissen, alkoholischen Lösung nicht völlig gereinigt werden konnte. Erst durch abermaliges Auflösen der Substanz in Natronlauge, Ausschütteln mit Aether, welcher die Verunreinigungen fortnahm, starkes Ansäuern der alkalischen Lösung und Ausäthern derselben hatte ich die Substanz soweit gereinigt, dass dieselbe constant und glatt bei 176° schmolz.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuche	
	I.	II.	I.	II.
C ₁₁	132	56.41	56.07	—
H ₁₀	10	4.27	4.88	—
N ₂	28	11.97	—	12.11
O ₄	64	27.35	—	—
	234	100.00		

Die *p*-Oxybenzylazoximpropenyl- ω -carbonsäure löst sich leicht in Alkohol und Aether, schwerer in Benzol, gar nicht in Chloroform. Eigenthümlich ist ihr Löslichkeitsverhältniss in Wasser, welches tropfenweise zu ihrer absolutalkoholischen, concentrirten Lösung gesetzt, sie ausscheidet, während die Verbindung auf Zusatz von viel Wasser wieder in Lösung geht.

In heisser, wässriger Lösung mit Silbernitrat versetzt, giebt die beschriebene Säure ein beim Erkalten als weisse, krystallinische Warzen ausfallendes Silbersalz, welches in überschüssigem Ammoniak leicht löslich ist. Mit Baryum-, Calcium- und Kupferlösungen dagegen giebt die Säure keine Niederschläge.

150. Arnold Reissert: Ueber Julole, eine neue Klasse stickstoffhaltiger condensirter Verbindungen.

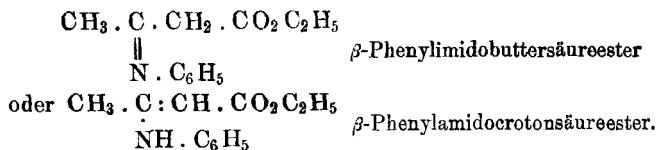
(Erste Mittheilung.)

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium No. DCCCXXI.]

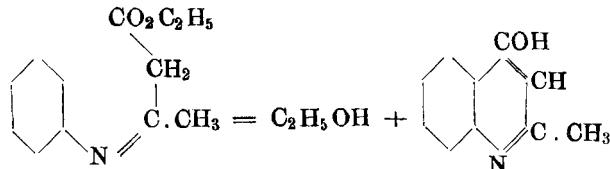
(Vorgetragen in der Sitzung vom 9. März vom Verfasser.)

Die Einwirkung des Anilins auf Acetessigester ist zuerst von Knorr¹⁾ eingehender studirt worden. Spätere Versuche von Conrad und Limpach²⁾, sowie von Knorr³⁾ zeigten, dass die Reaction zwischen den beiden genannten Körpern je nach den Versuchsbedingungen in zwei verschiedenen Richtungen verlaufen kann:

Ueberlässt man ein äquimoleculares Gemenge von Anilin und Acetessigester bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst oder erwärmt man dasselbe auf dem Wasserbade, so bildet sich unter Wasserabspaltung ein Product, welchem eine der beiden folgenden Formeln zukommt:



Wird diese Substanz rasch auf 240° erhitzt, so entsteht unter Alkoholabspaltung γ -Oxychinaldin nach folgender Gleichung



¹⁾ Knorr, diese Berichte XVI, 2593; XVII, 540; vgl. auch Knorr und Antrick, diese Berichte XVII, 2870.

²⁾ Diese Berichte XX, 944, 948; XXI, 1965; vgl. auch Conrad und Eckhardt, diese Berichte XXII, 73.

³⁾ Knorr, Ann. Chem. Pharm. 236, 69; diese Berichte XX, 1897.