

darzustellen sein, welche letzteren bei der Einwirkung von Schwefelsäure in:



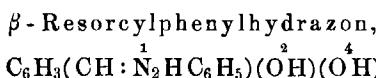
und Ameisensäure zerfallen müssten.

Die soeben erwähnten Versuche sollen nach dieser Richtung fortgesetzt werden.

**591. Ernst Marcus: Ueber stickstoffhaltige Abkömmlinge einiger Dioxybenzaldehyde<sup>1</sup>).**

[Aus dem Berl. Univers.-Laborat. DCCCLXIII; vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Tiemann.]

Die folgenden Versuche sind mit dem  $\beta$ -Resorcytaldehyd, Resorcen-dialdehyd, *o*-Methoxy-*p*-oxybenzaldehyd, Vanillin und Piperonal angestellt worden. Ich habe, soweit sie unbekannt waren, die Phenylhydrazone und Aldoxime dieser Aldehyde untersucht, die Aldoxime des  $\beta$ -Resorcytaldehyds, Vanillins und Piperonals in Nitrile umgewandelt und daraus die zugehörigen Amidoxime dargestellt.



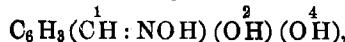
scheidet sich aus der heißen wässerigen Lösung des  $\beta$ -Resoreyl-aldehyds nach Zusatz von Phenylhydrazinchlorhydrat und Natriumacetat beim Erkalten in gelben, bei 158—159° schmelzenden, in Alkohol und Aether leicht löslichen Nadeln aus, deren wässerige Lösung durch Eisenchlorid braun gefärbt wird.<sup>2</sup>)

Elementaranalyse:

	Theorie	Versuch	
C <sub>13</sub>	156	68.42	68.18 —
H <sub>12</sub>	12	5.26	5.54 —
N <sub>2</sub>	28	12.28	— —
O <sub>2</sub>	32	14.04	— 12.49
	228	100.00	

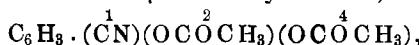
<sup>1)</sup> Siehe auch E. Marcus, Inaugural-Dissertation, Berlin 1890.

<sup>2)</sup> Dieselbe Verbindung ist inzwischen auch von Rudolph, Ann. Chem. Pharm. 248, 105, dargestellt worden.

$\beta$  - Resorcylaldoxim,

bildet weisse, bei  $191^{\circ}$  schmelzende Nadeln, welche sich aus heissem Wasser umkristallisiren lassen und von Alkohol und Aether leicht aufgenommen werden. Eisenchlorid ruft in Lösungen der Verbindung eine braunrothe Färbung, Fehling'sche Lösung einen grünen Niederschlag hervor. Elementaranalyse:

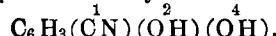
	Theorie	Versuch
C <sub>7</sub>	84      54.90	54.52    —
H <sub>7</sub>	7        4.58	4.91     —
N	14      9.15	—        9.52
O <sub>3</sub>	48      31.37	—        —
	153     100.00.	

Diacet -  $\beta$  - resorcyronitril,

bildet sich, wenn man  $\beta$  - Resorcylaldoxim mit Essigsäureanhydrid zwei Stunden am Luftkühler erhitzt, und wird beim Umkristallisiren aus Alkohol in weissen, bei  $72^{\circ}$  schmelzenden Prismen erhalten, welche sich leicht in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform lösen.

Elementaranalyse:

	Theorie	Versuch
C <sub>11</sub>	132    60.27	59.97    —
H <sub>9</sub>	9       4.10	4.22    —
N	14      6.39	—       6.47
O <sub>4</sub>	64      29.24	—       —
	219     100.00	

 $\beta$  - Resorcylonitril,

entsteht bei dem Verseifen des Diacet -  $\beta$  - resorcyronitrils mit verdünnter Alkalilauge und wird durch Fällen seiner ätherischen Lösung mit Ligroin gereinigt. Die gut krystallisierte Verbindung schmilzt bei  $175^{\circ}$  und löst sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether und gibt mit Eisenchlorid in wässriger Lösung eine rothe Farbenreaction.

Elementaranalyse:

	Theorie	Versuch
C <sub>7</sub>	84    62.22	61.96    —
H <sub>5</sub>	5     3.70	3.87    —
N	14   10.37	—    10.17
O <sub>2</sub>	32   23.71	—    —
	135   100.00.	

*β - Resorcenylamidoxim,*  
 $\text{C}_6\text{H}_3(\text{C}:\overset{1}{\text{N}}\overset{2}{\text{O}}\text{H}.\text{NH}_2)(\overset{3}{\text{O}}\text{H})(\overset{4}{\text{O}}\text{H}),$

entsteht aus dem vorstehenden Nitril, wenn man darauf bei gewöhnlicher Temperatur Hydroxylamin 6 bis 8 Tage einwirken lässt. Das Amidoxim lässt sich durch Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol in Krystallen gewinnen, welche sich bei  $160^{\circ}$  bräunen und bei  $166^{\circ}$  schmelzen. Das *β*-Resorcenylamidoxim löst sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether, die wässerige Lösung reducirt Fehlingsche Lösung und wird durch Eisenchlorid braun gefärbt.

Elementaranalyse:

	Theorie	Versuch
C <sub>7</sub>	84	50.00
H <sub>8</sub>	8	4.76
N <sub>2</sub>	28	16.67
O <sub>3</sub>	48	28.57
	168	100.00.

*Resorcendiphenyldihydrazon,*  
 $\text{C}_6\text{H}_2 \cdot (\text{CH} \cdot \overset{1}{\text{N}}_2\overset{2}{\text{H}}\overset{3}{\text{C}_6\text{H}_5})(\overset{4}{\text{O}}\text{H})(\overset{5}{\text{O}}\text{H})(\text{CH} \cdot \overset{6}{\text{N}}_2\overset{7}{\text{H}}\overset{8}{\text{C}_6\text{H}_5}).$

Der Resorcendialdehyd gibt mit salzaurem Phenylhydrazin bei Zusatz von Natriumacetat leicht ein Diphenyldihydrazon, welches aus Alkohol in durchsichtigen, bei  $230^{\circ}$  schmelzenden Nadeln krystallisiert.<sup>1)</sup> Dasselbe löst sich leicht in Benzol und Aether, schwer in Alkohol und gar nicht in Wasser. Elementaranalyse:

	Theorie	Versuch
C <sub>20</sub>	240	69.36
H <sub>18</sub>	18	5.20
N <sub>4</sub>	56	16.19
O <sub>2</sub>	32	9.25
	346	100.00

*Resorcendialdoxim,*  
 $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}:\overset{1}{\text{N}}\overset{2}{\text{O}}\text{H})(\overset{3}{\text{O}}\text{H})(\overset{4}{\text{O}}\text{H})(\text{CH}:\overset{5}{\text{N}}\overset{6}{\text{O}}\text{H}).$

Das aus dem Resorcendialdehyd dargestellte Dialdoxim bildet weisse, bei  $209^{\circ}$  schmelzende Krystalle, welche sich aus heissem Wasser umkristallisieren lassen. Es löst sich leicht in Alkohol, Aether und Alkalilauge, schwer in Wasser. In seiner wässerigen Lösung wird durch Eisenchlorid eine schwarze, durch Kupfersulfat eine blaue Fällung hervorgerufen.

<sup>1)</sup> Dieselbe Verbindung ist inzwischen von Rudolph, Ann. Chem. Pharm. 248, 106, dargestellt worden.

## Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch	
C <sub>8</sub>	96	48.98	48.74	—
H <sub>8</sub>	8	4.08	4.53	—
N <sub>2</sub>	28	14.29	—	14.51
O <sub>4</sub>	64	32.65	—	—
	196	100.00		

*o*-Methoxy-*p*-oxybenzphenylhydrazon,  
 $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}:\overset{1}{\text{N}}_2\text{H}\text{C}_6\text{H}_5)(\overset{2}{\text{OCH}}_3)(\overset{4}{\text{OH}}).$

Der *o*-Methoxy-*p*-oxybenzaldehyd, ein Monomethyllderivat des  $\beta$ -Resorcytaldehyds, lässt sich mit Hülfe der Chloroformreaction leicht aus Monomethylresorcin bereiten. Das Phenylhydrazon des *o*-Methoxy-*p*-oxybenzaldehyds, aus dem Aldehyd direct mit Phenylhydrazin dargestellt, bildet eine gelbe, krystallinische Masse, welche durch wiederholtes Auflösen in Alkohol und Fällen mit Wasser gereinigt wird. Der Körper schmilzt bei 151—152°, löst sich leicht in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform, aber nicht in Wasser.

## Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch	
C <sub>14</sub>	168	69.42	69.38	—
H <sub>14</sub>	14	5.79	6.05	—
N <sub>2</sub>	28	11.57	—	11.66
O <sub>2</sub>	32	13.22	—	—
	242	100.00		

*o*-Methoxy-*p*-oxybenzaldoxim,  
 $\text{C}_7\text{H}_3(\text{CH}:\overset{1}{\text{NOH}})(\overset{2}{\text{OCH}}_3)(\overset{4}{\text{OH}}).$

Das Aldoxim des *o*-Methoxy-*p*-oxybenzaldehyds schmilzt bei 171°, löst sich in heissem Wasser, Alkohol, Aether und Natronlauge und wird in Lösungen durch Eisenchlorid braunroth gefärbt.

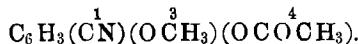
## Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch	
C <sub>8</sub>	96	57.49	57.50	—
H <sub>9</sub>	9	5.39	5.83	—
N	14	8.38	—	8.56
O <sub>3</sub>	32	28.74	—	—
	167	100.00		

## Das Vanillinaldoxim:

$C_6H_3(CH:\overset{1}{NOH})(O\overset{3}{CH_3})\overset{4}{(OH)}$  ist bereits von B. Lach<sup>1)</sup> dargestellt worden; es schmilzt bei  $117^{\circ}$ . Durch Erhitzen mit Essigsäureandyrid am Luftkühler wird das Vanillinaldoxim umgewandelt in:

## Acetvanillonitril,

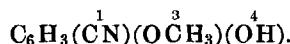


Dasselbe wird durch Umkristallisiren aus heissem Wasser in weissen, bei  $110^{\circ}$  schmelzenden Nadeln gewonnen. Es löst sich in Alkohol, Aether, Benzol und heissem Wasser.

## Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch	
$C_{10}$	120	62.83	63.13	—
$H_9$	9	4.71	5.07	—
N	14	7.33	—	7.62
$O_3$	48	25.13	—	—
	191	100.00		

## Vanillonitril,



Das Acetvanillonitril geht bei dem Auflösen in verdünnter Kalilauge in Vanillonitril über. Es empfiehlt sich, dabei jede Temperaturerhöhung zu vermeiden. Das durch Schwefelsäure aus der alkalischen Lösung in Freiheit gesetzte Vanillonitril wird in Aether aufgenommen und durch Umkristallisiren des Aetherrückstandes aus heissem Wasser in weissen bei  $87^{\circ}$  schmelzenden Nadeln erhalten. Es ist löslich in heissem Wasser, Alkohol, Aether und Benzol. Eisenchlorid ruft in der wässrigen Lösung des Vanillonitrils eine blaue Färbung hervor; erhitzt man die Flüssigkeit unter Zusatz von etwas mehr Eisenchlorid, so scheidet sich unter Verfärbung eine krystallinische Substanz, voraussichtlich Dehydrodivanillonitril ab. Gegen Eisenchlorid verhält sich mithin das Vanillonitril wie Vanillin<sup>2)</sup> und Acetovanillon<sup>3)</sup>, Vanillinsäure giebt dagegen diese Reaction nicht.

Der Geruch des Acetvanillonitrils und des Vanillonitrils ist nicht sehr stark, erinnert aber an den des Vanillins.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVI, 1788.

<sup>2)</sup> Tiemann, diese Berichte XVI<sup>II</sup>I, 3493.

<sup>3)</sup> Tiemann, diese Berichte XXIV, 2860.

## Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch	
C <sub>8</sub>	96	64.43	64.51	—
H <sub>7</sub>	7	4.70	5.04	—
N	14	9.39	—	9.57
O <sub>2</sub>	32	21.48	—	—
	149	100.00		

## Vanillylamidoxim,



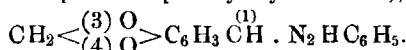
Um das Vanillonitril glatt in das zugehörige Amidoxim umzuwandeln, ist es nothwendig, von ganz reinem Nitril auszugehen und dasselbe ca. 15 Stunden in alkoholischer Lösung mit Hydroxylamin bei 60—80° zu digeriren. Das nach vorsichtigem Verdampfen des Alkohols beim Ausziehen des Rückstandes mit Aether resultirende Amidoxim ist ein Oel, welches nach einigen Tagen zu Nadeln erstarrt. Man wäscht mit wenig Aether und kocht mit Benzol aus. Die Verbindung bleibt dabei analysenrein zurück. Sie lässt sich nur schwierig umkrystallisiren; aus Wasser erhält man Prismen, welche unter 100° schmelzen.

Das Vanillylamidoxim löst sich ziemlich leicht in Wasser, leicht in Alkohol, Salzsäure und Natronlauge, schwer in Aether und nicht in Benzol. In seiner wässrigen Lösung ruft Eisenchlorid eine rothviolette und Fehling'sche Lösung eine grüne Färbung hervor.

Das Vanillylamidoxim liefert ein gut krystallisirendes Chlorhydrat.

## Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch	
C <sub>8</sub>	96	52.75	52.79	—
H <sub>10</sub>	10	5.49	5.84	—
N <sub>2</sub>	28	15.39	—	15.37
O <sub>3</sub>	48	26.37	—	—
	182	100.00		

Piperonalphenylhydrazone<sup>1)</sup>,

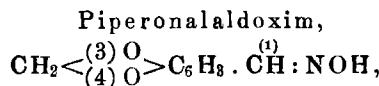
Das auf bekannte Weise dargestellte Phenylhydrazone des Piperonals krystallisiert aus Alkohol in gelben Nadeln, welche sich an der

<sup>1)</sup> Diese Verbindung ist inzwischen auch von Rudolph (Ann. Chem. Pharm. 248, 104) dargestellt worden, welcher ihren Schmelzpunkt bei 102—103° angiebt.

Luft roth färben und bei  $100^{\circ}$  schmelzen. Es ist löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff, ebenso in kalter Salzsäure, und wird aus dieser Lösung durch Natronlauge unverändert wieder gefällt.

Elementaranalyse:

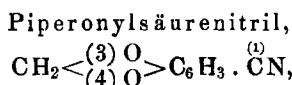
	Theorie	Versuch	
C <sub>14</sub>	168	70.00	70.17
H <sub>12</sub>	12	5.00	5.15
N <sub>2</sub>	28	11.67	—
O <sub>2</sub>	32	13.33	—
	240	100.00	—



scheidet sich nach kurzer Zeit nahezu quantitativ aus, wenn man in verdünnt alkoholischer Lösung äquimolekulare Mengen von Piperonal und Hydroxylamin zusammenbringt. Es krystallisiert aus heißem Wasser in glänzenden Nadeln, welche bei  $110^{\circ}$  schmelzen, und löst sich leicht auch in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff.

Elementaranalyse:

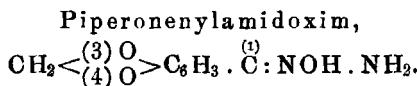
	Theorie	Versuch	
C <sub>8</sub>	96	58.18	58.35
H <sub>7</sub>	7	4.24	4.59
N	14	8.49	—
O <sub>3</sub>	48	29.09	—
	165	100.00	—



wird durch zweistündiges Erhitzen des Piperonalaldoxins mit Essigsäureanhydrid am Luftkühler erhalten und scheidet sich in glänzenden weissen Nadeln aus, wenn man die erhitzte Flüssigkeit in Sodalösung giesst. Das Piperonylsäurenitril lässt sich aus Wasser umkrystallisiren, schmilzt bei  $95^{\circ}$  und löst sich leicht in Alkohol, Aether und Benzol.

Elementaranalyse:

	Theorie	Versuch	
C <sub>8</sub>	96	65.31	65.05
H <sub>5</sub>	5	3.40	3.76
N	14	9.52	—
O <sub>2</sub>	32	21.77	—
	147	100.00	—



Das Piperonylsäurenitril wird in alkoholischer Lösung bei einer Temperatur von ca.  $60^\circ$  durch Hydroxylamin leicht und vollständig in das zugehörige Amidoxim umgewandelt. Das Piperonenylamidoxim schmilzt bei  $151^\circ$ , löst sich in heissem Wasser, Alkohol und Aether, ebenso in Alkalien und Säuren.

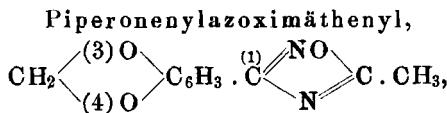
Elementaranalyse:

	Theorie	Versuch
C <sub>8</sub>	96      53.33	53.69      —
H <sub>8</sub>	8        6.44	4.64        —
N <sub>2</sub>	28      15.56	—        15.44
O <sub>3</sub>	48      26.67	—        —
	180     100.00	

Das Chlorhydrat des Piperonenylamidoxims wird durch Einleiten von Salzsäuregas in die absolut ätherische Lösung des Amidoxims am leichtesten rein und zwar in Form einer lockeren, weissen Krystallmasse erhalten, welche bei  $193^\circ$  schmilzt.

Chlorbestimmung:

Ber. für C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , HCl	Gefunden
Cl      16.39	16.53 pCt.



bildet sich bei dem Erhitzen des Piperonenylamidoxims mit Essigsäureanhydrid am Luftkühler und wird beim Eingießen des erhitzten Gemisches in Sodalösung alsbald in Krystallen erhalten. Es löst sich nicht in Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Benzol. Sein Schmelzpunkt liegt bei  $110^\circ$ .

Elementaranalyse:

	Theorie	Versuch
C <sub>10</sub>	120    58.82	59.11      —
H <sub>8</sub>	8       3.92	4.30       —
N <sub>2</sub>	28    13.73	—       13.76
O <sub>3</sub>	48    23.43	—       —
	204   100.00	