

# 560. Hermann Koch: Ueber die Einwirkung von Chloressigsäureäthyläther auf Benzenylamidoxim.

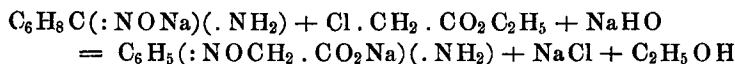
[Aus dem I. Berl. Univ.-Laborat. No. DCCLXXV; vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Tiemann.]

Wenn man zu der Auflösung von 1 Mol. Benzenylamidoxim und 2 Mol. Natriumalkoholat nach und nach 1 Mol. Monochloressigsäureäthyläther setzt, so scheidet sich alsbald ein weisser, zumeist aus Kochsalz bestehender Niederschlag ab. Beim Kochen färbt die Flüssigkeit sich zuerst gelb und später roth. Nach dreistündigem Erhitzen ist die Reaction zu Ende gekommen. Man filtrirt vom Kochsalzniederschlag ab und zieht denselben wiederholt mit heissem, absolutem Alkohol aus, um ein zweites, zum Theil ebenfalls ausgeschiedenes Reactionsproduct vollständig zu gewinnen.

Das Filtrat und die alkoholischen Auszüge werden vereinigt. Beim Verdampfen der Flüssigkeit hinterbleibt eine gelbrothe, krystallinische Masse, welche durch Waschen mit Aether von unzersetztem Benzenylamidoxim befreit und zunächst aus Wasser unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt wird. Die Substanz ist in Wasser äusserst leicht löslich und wird schliesslich durch Auflösen in Alkohol und Fällen der alkoholischen Lösung mit Aether gereinigt. Sie wird so in rein weissen Krystallen erhalten.

## Benzenylamidoximglycolsaures Natrium, $C_6H_5C(:NOCH_2.CO_2Na)(.NH_2)$ .

Aus dieser Verbindung besteht der soeben beschriebene Körper, welcher sich nach der Gleichung



aus Benzenylamidoxim, alkoholischer Natronlauge und Chloressigsäureäthyläther gebildet hat.

Die Löslichkeitsverhältnisse des obigen Salzes ergeben sich aus seiner Darstellungsweise.

### Elementaranalyse:

Theorie			Versuch				
			I.	II.	III.	IV.	V.
C <sub>9</sub>	108	50.00	50.51	50.07	49.80	—	—
H <sub>9</sub>	9	4.20	4.60	4.60	4.32	—	—
N <sub>2</sub>	28	12.96	—	—	—	13.14	12.99
O <sub>3</sub>	48	22.22	—	—	—	—	—
Na	23	10.62	—	—	—	—	—
<hr/>							
	216	100.00					

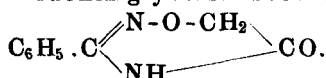
Benzenylamidoximglycolsäure,  
 $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{:NOCH}_2\text{.CO}_2\text{H})(\text{.NH}_2)$ .

Aus dem vorstehenden Natriumsalze ist die freie Säure zu gewinnen, indem man das krystallisirte Natriumsalz mit einer zur Auflösung nicht völlig genügenden Menge Wasser übergiesst und dann die äquivalente Menge concentrirter Salzsäure hinzufügt. Unter diesen Umständen gehen die Krystalle schnell in Lösung, und aus derselben beginnt nach etwa fünfzehn Minuten die freie Benzenylamidoximglycolsäure, welche in Wasser etwas schwerer löslich als ihr Natriumsalz ist, auszukrystallisiren. Man lässt zwölf Stunden stehen, sammelt die Krystalle auf einem Filter und reinigt die Säure durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol. Sie wird so in weissen Nadeln erhalten, welche bei  $123-124^\circ$  schmelzen, von Alkohol und Aether leicht, von Wasser schwierig aufgenommen werden. Die Benzenylamidoximglycolsäure zeigt insofern noch das Verhalten einer Amidosäure, als sie sowohl von Säuren wie Alkalien leicht gelöst wird; ihre wässerige Lösung reagirt jedoch stark sauer.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch	
$\text{C}_9$	108	55.70	55.90	—
$\text{H}_{10}$	10	5.20	5.61	—
$\text{N}_2$	28	14.43	—	14.45
$\text{O}_3$	48	24.67	—	—
	194	100.00		

Benzenylamidoximglycolsäureesoanhydrid,



Wenn man die Lösung der Benzenylamidoximglycolsäure in Salzsäure längere Zeit kocht, so scheiden sich rothe Oeltröpfchen ab, welche beim Erkalten erstarren. Krystallisirt man die Substanz unter Zusatz von Thierkohle aus siedendem Wasser um, so wird sie in farblosen Nadeln erhalten. Sie ist aus der Benzenylamidoximglycolsäure durch Abspaltung von 1 Mol. Wasser entstanden und, wie nicht bezweifelt werden kann, das nach der obigen Formel zusammengesetzte innere Anhydrid derselben.

Der soeben beschriebene Weg liefert nur geringe Ausbeuten; vortreffliche Ausbeuten aber erhält man, wenn man die Benzenylamidoximglycolsäure im Luftbade einige Stunden wenig über ihren Schmelzpunkt (auf ca.  $130-140^\circ$ ) erhitzt und das dabei gebildete Esoanhydrid aus Wasser umkrystallisirt.

Das Esoanhydrid der Benzenylamidoximglycolsäure löst sich leicht in Alkohol, Aether und Eisessig, schwer in kaltem und leichter in heissem Wasser. Es schmilzt im reinen Zustande bei  $148^\circ$ .

## Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch	
C <sub>9</sub>	108	61.36	61.27	—
H <sub>8</sub>	8	4.54	4.73	—
N <sub>2</sub>	28	15.91	—	16.01
O <sub>2</sub>	32	18.19	—	—
	176	100.00		

Das Benzenylamidoximglycolsäuresoanhydrid zeigt nur noch saure, und zwar stark saure Eigenschaften. Seine wässrige Lösung reagirt deutlich sauer; es wird aus der Lösung in Alkalilauge oder Ammoniak durch Säuren gefällt. In der mit Ammoniak neutralisirten wässrigen Lösung bringt Silbernitrat einen weissen, Kupfersulfat einen hellgrauen und Bleiacetat einen weissen Niederschlag hervor. Bislang haben die Versuche zur Einführung einer Alkyl- oder Benzoylgruppe an Stelle von Wasserstoff noch nicht zum Ziele geführt. Die Substanz zeichnet sich durch auffallende Beständigkeit aus; sie wird z. B. durch Bromwasser, Natriumnitrit und Amylnitrit bei kurzem Erhitzen nicht angegriffen; Oxydationsmittel, wie z. B. Kaliumpermanganat, wirken dagegen schon bei gewöhnlicher Temperatur darauf ein und spalten daraus Benzonitril ab.

Das chemische Verhalten der Substanz stimmt in vieler Beziehung mit dem des Benzenylimidoximcarbonyls,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{C} \begin{array}{l} \text{N.O} \\ \text{NH} \end{array} \text{CO}$ , überein, welche Verbindung, wie man sieht, ähnlich constituirt ist.

# 561. St. v. Kostanecki: Ueber einige Azofarbstoffe des Naphtoresorcins.

(Eingegangen am 25. November.)

In den von mir vor Kurzem <sup>1)</sup> beschriebenen Nitrosonaphtoresorcinen liegen die ersten Verbindungen vor, welche als Abkömmlinge des Naphtoresorcins erkannt wurden. Doch ist schon seit einigen Jahren eine Verbindung bekannt, die ihrer Bildungsweise nach als Naphtoresorcinderivat zu betrachten wäre, von ihren Entdeckern, Zincke und Thelen <sup>2)</sup>, indessen ganz anders aufgefasst wird.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXII, 1342.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XVII, 1809; XIX, 2200.