

und des Azoimids. Durch Ansäuern des Reactionsproductes und Destilliren geht wässerige Stickstoffwasserstoffsäure über, welche durch ihre charakteristischen, von Curtius beschriebenen Reactionen identifizirt wurde.

Wir beabsichtigen andere nitrierte Diazobenzolimide in derselben Richtung zu untersuchen und gleichzeitig die besten Bedingungen zur Erhaltung der Stickstoffwasserstoffsäure zu studiren. Insbesondere sollen auch die sulfonirten Nitrodiazobenzolimide in den Kreis der Untersuchung gezogen werden.

Es liegt natürlich nicht in unserer Absicht, uns mit der Stickstoffwasserstoffsäure selbst zu beschäftigen, da die Untersuchung derselben Hrn. Curtius allein angehört, sondern wir wollen nur die oben beregneten Darstellungsmethoden weiter ausarbeiten und die dabei entstehenden Zwischenproducte charakterisiren.

Mülhausen i/E., Chemie-Schule.

---

**405. Heinrich Goldschmidt und Carl Kjellin: Ueber die isomeren *p*-Nitrobenzaldoxime.**

(Eingegangen am 27. Juli.)

Im Anschluss an die Untersuchungen über isomere Aldoxime, die der Eine von uns in der letzten Zeit ausgeführt hat<sup>1)</sup>, haben wir die beiden *p*-Nitrobenzaldoxime und ihre Derivate studirt. Wir haben auch bei diesen Verbindungen die Strukturidentität der beiden Reihen nachweisen können, namentlich wurde durch unsere Beobachtungen wieder deutlich gezeigt, dass die Annahme, die  $\alpha$ -Aldoxime gäben bei der Alkylierung Sauerstoffäther, die  $\beta$ -Aldoxime hingegen nur Stickstoffäther, nicht richtig ist. Wir haben wohlcharakterisierte Sauerstoffäther sowohl der  $\alpha$ -, wie der  $\beta$ -Reihe darstellen können, wie dies früher schon bei den Oximen des *p*-Anisaldehyds und des *m*-Nitrobenzaldehyds nachgewiesen wurde.

**1. Derivate des  $\alpha$ -*p*-Nitrobenzaldoxims.**

Das  $\alpha$ -*p*-Nitrobenzaldoxim, nach der Formulirung von Hantzsch und Werner  $p\text{-NO}_2\text{.C}_6\text{H}_4\text{.CH}$ , ist schon vor längerer Zeit von




---

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXII, 3112; XXIII, 2163.

Gabriel und Herzberg<sup>1)</sup> dargestellt worden. Wir haben den Körper nach deren Angaben aus *p*-Nitrobenzaldehyd bereitet und mit allen für denselben angeführten Eigenschaften erhalten.

Carbanilido- $\alpha$ -*p*-Nitrobenzaldoxim.

Gleiche Moleküle des Oxims und Phenylcyanats wurden in Benzollösung auf dem Wasserbad mit einander erwärmt, worauf die Lösung im Vacuum eingedunstet wurde. Die sich ausscheidende Krystallmasse wurde aus heissem Alkohol umkristallisiert, wobei gelblich weisse Blättchen vom Schmp. 157° gewonnen wurden. Bei der Analyse ergab es sich, dass ein Additionsproduct von  $\alpha$ -*p*-Nitrobenzaldoxim und Phenylcyanat entstanden war.

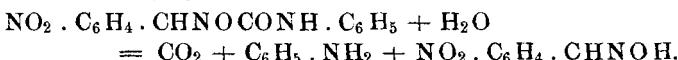
0.1033 g gaben 13.7 ccm trockenen Stickstoff (über 50 prozentiger Kalilauge abgelesen) bei 20° und 717 mm Druck.

Gefunden	Ber. für C <sub>14</sub> H <sub>11</sub> N <sub>3</sub> O <sub>4</sub>
N 14.64	14.74 pCt.

Es lag demnach der Phenylcarbaminsäureester des  $\alpha$ -*p*-Nitrobenzaldoxims,  $p$ -NO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.CH, vor. Die Verbindung ist leicht  
 $\begin{array}{c} || \\ \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NHCOON} \end{array}$

löslich in heissem Alkohol und Benzol, weniger in Aether, schwer löslich in Ligroin. Der aus Alkohol umkristallisierte Körper färbt sich beim Liegen im Licht dunkelgelb. Aus Benzol umkristallisierte Präparate nahmen unter den gleichen Bedingungen eine carminrothe Färbung an. Wir glaubten Anfangs, dieses verschiedene Verhalten beruhe darauf, dass die Verbindung vielleicht Krystallbenzol enthalte, wie dies bei manchen Carbanilidooximen der Fall ist, doch bestätigte sich dies nicht.

Wird die Verbindung mit Natronlauge erwärmt, so wird sie, wie die Carbanilidoderivate der anderen  $\alpha$ -Aldoxime glatt in Oxim, Anilin und Kohlensäure gespalten.



Methyläther des  $\alpha$ -*p*-Nitrobenzaldoxims.

Wird zu einer methylalkoholischen Lösung gleicher Moleküle von Natriummethylat und  $\alpha$ -Oxim die berechnete Menge Jodmethyl hinzugefügt, so tritt sofort Erwärmung ein, Jodnatrium scheidet sich aus, und bald erstarrt die Flüssigkeit zu einem Brei weisser Krystallchen. Der sich ausscheidende Körper wurde durch Destillation mit Wasserdampf, womit er leicht flüchtig ist, gereinigt. So wurden weisse Nadelchen vom Schmp. 101° erhalten. Die Verbindung löst

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVI, 2000.

sich leicht in kaltem Alkohol, Benzol, Ligroin, Chloroform und besonders leicht in Aether. Auch in heissem Wasser löst sie sich, beim Erkalten krystallisiert sie aus. Aus allen Lösungsmitteln scheidet sich der Körper in drusenförmig angeordneten Nadelchen aus, welche parallele und senkrechte Auslöschung zeigen.

Der Körper ist der Methyläther des  $\alpha$ -*p*-Nitrobenzaldoxims,  $p$ -NO<sub>2</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.CH.

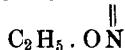


0.0914 g gaben 12.6 ccm trockenen Stickstoff bei 16.5° und 721 mm Druck.

	Gefunden	Ber. für C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
N	15.49	15.56 pCt.

#### Aethyläther des $\alpha$ -*p*-Nitrobenzaldoxims.

Während die Methylierung des  $\alpha$ -Oxims schon in der Kälte vor sich geht, erfolgt die Einführung der Aethylgruppe minder leicht. Oxim, Natriumäthylat und Aethyljodid wirken in der Kälte auch bei längerem Stehen fast gar nicht auf einander ein, man muss vielmehr, um eine Reaction zu erzielen, einige Zeit auf dem Wasserbade erwärmen. So wird eine bei 107—108° schmelzende Verbindung erhalten, welche in anscheinend tetragonalen, fast farblosen Tafeln krystallisiert. Sie ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln leicht löslich und mit Wasserdampf flüchtig. Sie ist der Aethyläther des  $\alpha$ -*p*-Nitrobenzaldoxims,  $p$ -NO<sub>2</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.CH.



I. 0.2128 g Substanz gaben 0.4332 g Kohlensäure und 0.1004 g Wasser.

II. 0.1139 g Substanz gaben 15.5 ccm trockenen Stickstoff bei 23° und 716 mm Druck.

	Gefunden		Ber. für C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	I.	II.	
C	55.52	—	55.67 pCt.
H	5.22	—	5.15 »
N	—	14.80	14.43 »

Wird der Körper einige Stunden mit Weinsteinkohle auf 200° erhitzt, so erleidet er eine Veränderung. Im Rohr findet sich eine bei 195° schmelzende Substanz vor, die nichts anderes als *p*-Nitrobenzamid,  $p$ .NO<sub>2</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CO.NH<sub>2</sub>, ist. Ausser dem Schmelzpunkt spricht hierfür das Verhalten beim Kochen mit Alkalien, wobei Ammoniak und *p*-Nitrobenzoësäure gebildet werden.

#### 2. $\beta$ -*p*-Nitrobenzaldoxim und seine Derivate.

Das  $\alpha$ -*p*-Nitrobenzaldoxim lässt sich genau so in die isomere  $\beta$ -Verbindung überführen, wie dies Beckmann für andere Aldoxime

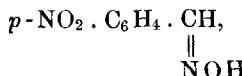
gezeigt hat. Wird in die Lösung des  $\alpha$ -Oxims in trockenem Aether Salzsäuregas eingeleitet, so fällt mitunter sogleich, mitunter erst nach kurzem Stehen der mit Salzsäure gesättigten Lösung in verschlossenen Gefäßen ein Niederschlag aus, der aus kleinen weissen Nadeln besteht. Diese schmelzen bei  $116^{\circ}$  unter Zersetzung und sind nichts anderes, als das Chlorhydrat des  $\beta$ -*p*-Nitrobenzaldoxims,  $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CHNOH} \cdot \text{HCl}$ .

I. 0.202 g brauchten zur Neutralisirung der Salzsäure 0.04053 g Natriumhydroxyd.

II. 0.195 g brauchten 0.03885 g Natriumhydroxyd.

	Gefunden		Ber. für $\text{C}_7\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_3$ , $\text{HCl}$
	I.	II.	
$\text{HCl}$	18.32	18.20	18.16 pCt.

Wird die eben beschriebene Verbindung in eine Sodalösung eingetragen, so geht sie in das  $\beta$ -*p*-Nitrobenzaldoxim,



über. Dieses wird am besten durch Umkristallisiren aus heissem Essigäther gereinigt. So wird es in kleinen, glänzenden Tafeln, welche zwischen  $170$  und  $176^{\circ}$  schmelzen, erhalten. Es wird von kaltem Alkohol, Benzol und Chloroform nur wenig gelöst, in heissem Alkohol ist es leichter löslich. In Alkalien löst es sich mit rothgelber Farbe.

Die Analyse gab folgende Resultate:

I. 0.2432 g Substanz gaben 0.4496 g Kohlensäure und 0.0853 g Wasser.

II. 0.1114 g Substanz gaben 17.2 ccm trockenen Stickstoff bei  $20^{\circ}$  und 719 mm Druck.

	Gefunden		Ber. für $\text{C}_7\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_3$
	I.	II.	
C	50.42	—	50.60 pCt.
H	3.89	—	3.61 »
N	—	17.10	16.85 »

Nach Vollendung unserer Untersuchung des  $\beta$ -*p*-Nitrobenzaldoxims erschien eine Abhandlung von Behrend und König<sup>1)</sup>, in welcher dieselbe Verbindung beschrieben ist. Behrend und König erhielten das  $\beta$ -Oxim gleichzeitig mit der  $\alpha$ -Verbindung bei der Zerlegung des Bis-nitrosyl-*p*-nitrobenzyls,  $(\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2 \cdot \text{CH}_2)_2(\text{NO})_2$ , durch Alkalien. Sie geben weiter an, dass es ihnen nicht möglich war, das  $\beta$ -Oxim auf die gewöhnliche Weise aus dem  $\alpha$ -Oxim zu gewinnen, eine Angabe, die, wie aus dem oben Mitgetheilten hervorgeht, nicht zutreffend ist.

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 263, 339.

Carbanilido- $\beta$ -*p*-nitrobenzaldoxim.

Bei Zusatz von Phenylcyanat zu einer ätherischen Lösung von  $\beta$ -*p*-Nitrobenzaldoxim scheidet sich fast momentan ein aus citronengelben, rectangulären Nadelchen bestehender Niederschlag aus. Die Verbindung schmilzt unter heftiger Gasentwickelung bei 94°. In Benzol ist sie ziemlich löslich und krystallisiert daraus in Nadelchen. In kaltem Alkohol löst sie sich wenig, von warmem wird sie zersetzt. Der Körper ist der Phenylcarbaminsäureester des  $\beta$ -*p*-Nitrobenzaldoxims,  $p$ -NO<sub>2</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.CH

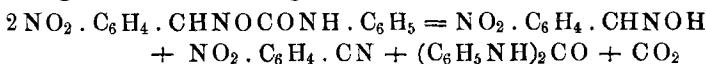


0.0922 g Substanz gaben 12.7 ccm trockenen Stickstoff bei 23.5° und 718 mm Druck.

Gefunden	Ber. für C <sub>14</sub> H <sub>11</sub> N <sub>3</sub> O <sub>4</sub>
N 15.05	14.74 pCt.

Wird der Körper mit Natronlauge erwärmt, so erleidet er totale Zersetzung. Es entsteht  $\beta$ -*p*-Nitrobenzaldoxim, Anilin, Kohlensäure, *p*-Nitrobenzonitril und etwas Diphenylharnstoff. Dieses Verhalten stimmt mit dem der übrigen Carbanilido- $\beta$ -aldoxime vollständig überein.

Wir haben weiter versucht, ob nicht die bei 94° schmelzende Verbindung sich in ein Isomeres, das gleichfalls vom  $\beta$ -Oxim derivirt, umlagern lasse, wie dies Beckmann beim Phenylcarbaminsäureester des  $\beta$ -Benzaldoxims nachgewiesen hat<sup>1)</sup>. Indessen gelang eine solche Verwandlung nicht. Als eine Probe unseres Carbanilidoderivates mit Aether erwärmt wurde, war Anfangs gar keine Veränderung wahrnehmbar. Wurde die Erwärmung längere Zeit fortgesetzt, so zerstörte sich die Substanz. Im Aether fand sich  $\beta$ -*p*-Nitrobenzaldoxim, *p*-Nitrobenzonitril und Diphenylharnstoff vor. Es scheint, dass die Zersetzung nach der Gleichung



verlaufen ist. Wir haben auch das schon früher beschriebene Carbanilido- $\beta$ -*m*-Nitrobenzaldoxim (Schmp. 75°)<sup>2)</sup> der gleichen Behandlung unterworfen und auch hierbei keine Umwandlung in ein Isomeres beobachten können. Vielmehr trat hier eine ganz analoge Zersetzung ein, wie in der Parareihe. Wir halten es übrigens durchaus nicht für ausgeschlossen, dass sich nicht vielleicht auf anderem Wege derartige Isomere erhalten lassen<sup>3)</sup>.

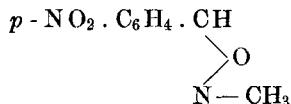
<sup>1)</sup> Diese Berichte XXIII, 3321.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XXIII, 2171.

<sup>3)</sup> Die Formeln, welche Beckmann (l. c.) aufgestellt hat, um das Auftreten zweier Carbanilidoprodukte zu erklären, dürften bei dem ganz gleich-

Methylierung des  $\beta$ -*p*-Nitrobenzaldoxims.

Wird das  $\beta$ -Oxim, in einer methylalkoholischen Lösung von Natriummethylat gelöst, mit Jodmethyl behandelt, so erfolgt schon in der Kälte eine Einwirkung. Aus der Lösung scheidet sich ein gelber Niederschlag ab. Dieser wurde abfiltrirt, mit Wasser gewaschen, um Jodnatrium zu entfernen, und sodann aus heissem Weingeist umkristallisiert. So wurden kleine, citronengelbe Nadeln erhalten, welche anscheinend aus Rhomboëdern bestehen und bei  $205^{\circ}$  schmelzen. Sie sind in Ligroin, Benzol, Aether und kaltem Alkohol schwer löslich, in heissem Alkohol ziemlich leicht löslich. In ihnen liegt der N-Methyläther des  $\beta$ -*p*-Nitrobenzaldoxims,



vor.

0.1202 g Substanz gaben 17.1 ccm trockenen Stickstoff bei  $18^{\circ}$  und 717 mm Druck.

Gefunden	Ber. für $\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_3$
N 15.81	15.56 pCt.

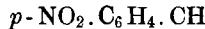
Dass ein Stickstoffäther vorlag, ging aus folgenden Beobachtungen hervor: Wurde der Körper mit Salzsäure gekocht, so spaltete er sich in *p*-Nitrobenzaldehyd und ein Methylhydroxylamin, das Fehling'sche Lösung schon in der Kälte reducirte, also die Verbindung  $\text{CH}_3\cdot\text{NHOH}$  war. Als der Methyläther mit starker Jodwasserstoffsäure im Rohr auf  $120^{\circ}$  erhitzt wurde, entstand Methylamin. Dieses wurde durch die Ueberführung in das charakteristische Platindoppelsalz, sowie durch die Carbylaminreaction nachgewiesen.

Der Stickstoffäther ist nicht das einzige Product der Methylierung. Als die Flüssigkeit, aus welcher sich der Stickstoffäther ausgeschieden hatte, der Wasserdampfdestillation unterworfen wurde, gingen kleine

artigen Verhalten, welches diese Körper mit den von Hantzsch (Ber. XXIV, 13) entdeckten Acetylervaten der  $\beta$ -Aldoxime zeigen, kaum haltbar sein, vielmehr wird man diese Körper nach meinem Vorgang als Phenylcarbaminsäureester von  $\beta$ -Aldoximen aufzufassen haben. Dass mitunter zwei Modificationen auftreten, dürfte wohl darauf beruhen, dass bei der so glatten und durch kein Abspaltungsproduct gestörten Wirkungsweise des Cyanats Configurationn erhalten bleiben, die unter dem Einfluss anderer Agentien nicht existenzfähig sind. Formeln hierfür aufzustellen, halte ich für verfrüht. Uebrigens habe ich, wie aus meiner ersten Veröffentlichung über diesen Gegenstand (Ber. XXII, 3112) hervorgeht, schon beide Modificationen des Carbanilido-isobenzaldoxims in Händen gehabt, sowohl die quadratischen Tafeln, wie auch die Nadeln. Es ist Beckmann's Verdienst, die Nichtidentität derselben nachgewiesen zu haben.

H. G.

Mengen eines bei  $67 - 68^{\circ}$  schmelzenden, in Nadeln krystallisirenden Körpers über, der sich mit dem weiter unten beschriebenen Sauerstoff-

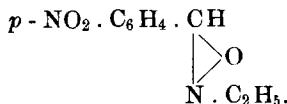


äther des  $\beta$ -*p*-Nitrobenzaldoxims,  $\begin{array}{c} || \\ \text{NOCH}_3 \end{array}$ , identisch er-

wies. Dies ist ein neuer Beweis dafür, dass  $\beta$ -Aldoxime bei der Alkylierung gleichzeitig Stickstoff- und Sauerstoffäther liefern.

### Aethylirung des $\beta$ -*p*-Nitrobenzaldoxims.

Die Aethylirung des  $\beta$ -Oxims, die mit Natriumäthylat und Jodäthyl in weingeistiger Lösung vorgenommen wurde, ging in der Kälte nicht vor sich. Es war vielmehr längeres Erwärmen auf dem Wasserbade erforderlich. Auf Wasserzusatz fiel ein orangegelber Niederschlag aus, der durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus heissem Alkohol gereinigt wurde. So wurden citronengelbe Nadeln vom Schmelzpunkte  $119 - 120^{\circ}$  erhalten. Die neue Verbindung löst sich leicht in warmem Alkohol und Benzol, schwerer in Aether, fast gar nicht in Ligroin. Sie ist der Stickstoffäthyläther des  $\beta$ -*p*-Nitrobenzaldoxims,

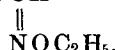


0.1403 g Substanz gaben 18.5 ccm trockenen Stickstoff bei  $18.5^{\circ}$  und 719 mm Druck.

	Gefunden	Ber. für $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_3$
N	14.54	14.43 pCt.

Beim Kochen mit Salzsäure zerfiel die Verbindung in *p*-Nitrobenzaldehyd und eine die Fehling'sche Lösung reducirende Substanz, offenbar  $\text{C}_2\text{H}_5\text{.NH.OH}$ .

Ausser dem Stickstoffäther war auch bei dieser Alkylierung ein zweiter, bei  $70 - 71^{\circ}$  schmelzender Körper entstanden, der durch die Wasserdampfdestillation isolirt werden konnte. Es ist dies der O-Aethyläther des  $\beta$ -*p*-Nitrobenzaldoxims,  $p\text{-NO}_2\text{.C}_6\text{H}_4\text{.CH}$



### O-Methyläther des $\beta$ -*p*-Nitrobenzaldoxims.

Um diesen Körper in reichlicherer Ausbeute zu erhalten, haben wir denselben Weg eingeschlagen, der zur Gewinnung der analogen Verbindung des *m*-Nitrobenzaldoxims geführt hat. Aus dem  $\beta$ -Oxim wurde zunächst das Silbersalz bereitet. Zu dem Zwecke wurde es in so viel verdünnter Natronlauge gelöst, als gerade zur vollständigen Lösung nothwendig war (in der theoretischen Menge Natron löst sich dieses Oxim ebenso wenig vollständig auf, als alle übrigen  $\beta$ -Oxime),

worauf mit Silbernitrat gefällt wurde. Das Silbersalz schied sich als grünlich gelber Niederschlag aus. Da es leicht zersetzlich ist, wurde es nur abgesaugt und ohne weitere Trocknung mit Aether und Jod-methyl übergossen. Die Mischung wurde von Zeit zu Zeit tüchtig durchgeschüttelt und nach mehrstündiger Einwirkung filtrirt. Das ätherische Filtrat wurde mit natronhaltigem Wasser gewaschen und dann eingedunstet. Der fast farblose, krystallinische Rückstand wurde aus Ligroin umkristallisiert. So wurden farblose, lanzenförmige Nadelchen vom Schmelzpunkt 67—68° erhalten, welche in den gewöhnlichen Lösungsmitteln leicht löslich waren. Die Substanz ist mit Wasserdampf flüchtig. Ihre Zusammensetzung ist die eines Nitro-benzaldoximmethyläthers.

I. 0.1462 g Substanz gaben 0.284 g Kohlensäure und 0.063 g Wasser.

II. 0.1317 g Substanz gaben 18.6 ccm trockenen Stickstoff bei 20° und 717 mm Druck.

	Gefunden		Ber. für C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	I.	II.	
C	52.98	—	53.33 pCt.
H	4.79	—	4.44 »
N	—	15.59	15.56 »

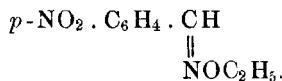
Dass wirklich der Sauerstoffmethyläther des  $\beta$ -*p*-Nitrobenzaldoxins  
 $p$ -NO<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>3</sub>

$\text{NOCH}_3$ , vorlag, ging daraus hervor, dass der Körper

glatt in den bei 101° schmelzenden Methyläther des  $\alpha$ -*p*-Nitrobenzal-doxims überzugehen vermag, wie weiter unten gezeigt werden wird.

### O-Aethyläther des $\beta$ -*p*-Nitrobenzaldoxims.

Der Aethyläther wurde aus dem feuchten Silbersalz und Jodäthyl gewonnen, wie dies beim Methyläther beschrieben ist. Der aus Ligroin umkristallisierte Körper bildet farblose Nadelchen, welche bei 70—71° schmelzen und in den kohlenstoffhaltigen Lösungsmitteln leicht löslich sind. Die Verbindung ist der Analyse zufolge der gesuchte Aether.



I. 0.175 g Substanz gaben 0.3571 g Kohlensäure und 0.0836 g Wasser.

II. 0.1071 g Substanz gaben 14.2 ccm trockenen Stickstoff bei  $21.5^{\circ}$  und 719 mm Druck.

	Gefunden		Ber. für C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	I.	II.	
C	55.65	—	55.67 pCt.
H	5.31	—	5.15 »
N	—	14.65	14.43 »

Auch diese Verbindung geht leicht in die entsprechende der  $\alpha$ -Reihe über. Beim Erhitzen mit Weingeist auf 120—130° erleidet sie keine Veränderung, beim Erhitzen auf 190—200° entsteht, wenn die Erhitzung nicht zu lange dauert, ein unscharf bei 145° schmelzendes Product (*p*-Nitrobenzonitril schmilzt bei 147°); wird länger erhitzt, so bildet sich *p*-Nitrobenzamid, das an dem Schmelzpunkt 197° und durch die Ueberführung in *p*-Nitrobenzoësäure und Ammoniak beim Kochen mit Alkali identifiziert wurde. Es entsteht demnach dasselbe Product, wie aus dem  $\alpha$ -Aethyläther.

#### Umwandlung der Sauerstoffäther der $\beta$ -Reihe in die der $\alpha$ -Reihe.

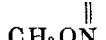
Schon früher ist gezeigt worden, dass die Sauerstoffäther der  $\beta$ -Reihe leicht in die isomeren Verbindungen der  $\alpha$ -Reihe übergehen. So gelang die Umwandlung des  $\beta$ -Anisaldoximmethyläthers in den  $\alpha$ -Aether durch Säuren und durch Erhitzen mit Jod, ebenso war der  $\beta$ -*m*-Nitrobenzaldoximmethyläther leicht umzulagern. Wir haben zunächst die Verwandlung der Aether des  $\beta$ -*p*-Nitrobenzaldoxims durch Erhitzen mit Alkohol im Rohr versucht. Wie aber schon oben mitgetheilt ist, findet dabei die Bildung von *p*-Nitrobenzamid statt. Jedenfalls ist hierin ein Beweis enthalten, dass in dem angewandten Aether die Alkylgruppe nicht an den Stickstoff gebunden ist. Weiter haben wir die Umlagerung so vorzunehmen gesucht, dass wir in die ätherische Lösung der  $\beta$ -Sauerstoffäther etwas Salzsäuregas einleiteten. Während aber beim Methyläther des  $\beta$ -*m*-Nitrobenzaldoxims die Umlagerung auf diese Art leicht vollzogen wurde, versagte das Verfahren in der Parareihe.

Wir konnten die Ueberführung der  $\beta$ -Verbindungen in die  $\alpha$ -Derivate so vollführen, dass wir die Aether in Schwefelkohlenstoff lösten, eine kleine Menge Jod zufügten und dann einige Stunden auf dem Wasserbade erwärmtten. Auf diese Weise gelang es, den bei 67—68° schmelzenden  $\beta$ -Methyläther vollständig in die bei 101° schmelzende isomere  $\alpha$ -Verbindung zu verwandeln. Ebenso konnte der Aethyläther vom Schmelzpunkt 70—71° in die bei 107° schmelzende  $\alpha$ -Verbindung übergeführt werden. In letzterem Falle war, da die beiden Isomeren total verschiedene Krystallform besitzen, der Uebergang besonders gut zu beobachten. Man konnte bei Proben, die während verschiedener Zeitpunkte der Lösung entnommen waren, unter dem Mikroskop deutlich wahrnehmen, wie an Stelle der Nadeln der  $\beta$ -Verbindung nach und nach die quadratischen Tafeln der  $\alpha$ -Verbindung traten, bis endlich erstere völlig verschwunden waren. Dann zeigte die Substanz auch den Schmelzpunkt 107°. Durch diese glatte Umwandlung ist die Structuridentität der zwei Reihen von Sauerstoffäthern wohl genugsam bewiesen.

Die Moleculargrösse der Sauerstoffäther  
der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Aldoxime.

Dass die in dieser Abhandlung und früher beschriebenen isomeren Sauerstoffäther der zwei Reihen der Aldoxime im Verhältniss der Polymerie zu einander stehen, ist wohl sehr wenig wahrscheinlich. Immerhin haben wir, um diesem Einwand zu begegnen, die Moleculargrösse von je einem Sauerstoffäther des  $\alpha$ - und  $\beta$ -*p*-Nitrobenzaldoxims bestimmt. In der  $\alpha$ -Reihe kam der bei  $101^{\circ}$  schmelzende Methyläther, in der  $\beta$ -Reihe der bei  $70$ — $71^{\circ}$  schmelzende Aethyläther, von dem wir grössere Quantitäten dargestellt hatten, zur Verwendung. Wir benutzten die Gefrierpunktmethode in der Beckmann'schen Versuchsanordnung. Als Lösungsmittel diente Benzol (Moleculardepressions-constante 53).

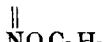
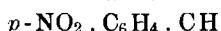
1.  $\alpha$ -*p*-Nitrobenzaldoxim methyläther,



Concentration	Depression	Moleculargewicht
0.458	0.130	186.6
1.244	0.347	190.3
2.325	0.630	195.5

Berechnetes Moleculargewicht 180.

2.  $\beta$ -*p*-Nitrobenzaldoximäthyläther,



Concentration	Depression	Moleculargewicht
1.265	0.336	198.8
2.479	0.650	201.8

Berechnetes Moleculargewicht 194.

Nach diesen Ergebnissen ist es ausgeschlossen, dass die beiden Reihen der Sauerstoffäther im Verhältnisse der Polymerie zu einander stehen.

Zürich. Chem.-analyt. Laboratorium des Polytechnikums.