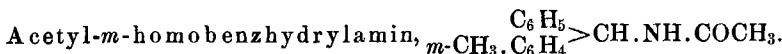


welche in Wasser ziemlich löslich sind. Bei  $220^{\circ}$  beginnt sich der Körper zu bräunen, bei  $243^{\circ}$  ist er völlig geschmolzen. Die Analyse gab folgende Resultate:

- I. 0.1223 g Substanz gaben 0.3231 g Kohlensäure und 0.0745 g Wasser.
- II. 0.1325 g Substanz gaben 7.2 ccm feuchten Stickstoff bei  $20.5^{\circ}$  und 723 mm Druck.
- III. 0.1277 g Substanz brauchten 5.5 ccm Zehntelnormal-Silberlösung (Titration nach Volhard).

	Gefunden			Ber. für $C_{14}H_{16}NCl$
	I.	II.	III.	
C	72.05	—	—	71.95 pCt.
H	6.77	—	—	6.85 »
N	—	5.89	—	5.99 »
Cl	—	—	15.29	15.20 »



Der Körper bildet sich beim Kochen der Base mit Essigsäure-anhydrid. Er krystallisiert aus Alkohol in farblosen Nadeln, welche bei  $97^{\circ}$  schmelzen.

0.1434 g Substanz gaben 7.7 ccm feuchten Stickstoff bei  $24^{\circ}$  und 720 mm Druck.

	Gefunden	Ber. für $C_{16}H_{17}NO$
N	5.69	5.86 pCt.

Zürich. Chem.-analyt. Laboratorium des Polytechnikums.

#### 455. Heinrich Goldschmidt und Carl Kjellin: Ueber Additionsproducte der Stickstoffäther von $\beta$ -Aldoximen.

(Eingegangen am 14. August.)

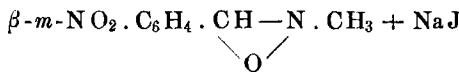
##### 1. Verbindungen der Aether mit Salzen.

Bei Versuchen, den Stickstoffmethyläther des  $\beta$ -m-Nitrobenzaldoxims,  $m\text{-NO}_2\text{.C}_6\text{H}_4\text{.CH}-\overset{\text{O}}{\text{N}}\text{CH}_3$  in grösseren Mengen darzu-

stellen, machten wir einmal die Beobachtung, dass beim Eindunsten der Reactionsmasse, welche durch Vermengen einer holzgeistigen Lösung des  $\beta$ -Oxims mit den berechneten Mengen Natriummethylat und Jodmethil bereitet war, grosse gelbe Tafeln auskrystallisierten, welche sich als natrium- und jodhaltig erwiesen. Der Körper wurde durch

die Analyse als eine Verbindung gleicher Moleküle des erwarteten Methyläthers und Jodnatrium erkannt. Er ist also als

$\beta$ -*m*-Nitrobenzaldoxim-N-methyläther-Jodnatrium,



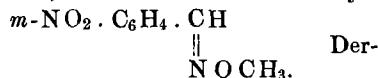
zu bezeichnen. Der Schmelzpunkt liegt zwischen 180 und 185°. Die Verbindung löst sich leicht in Alkohol, durch Benzol und Aether wird sie langsam zersetzt, indem ihr diese Körper etwas Nitrobenzaldoxim-methyläther entziehen. Durch kaltes Wasser wird sie, wie es scheint, nicht verändert, heißes Wasser löst sie, beim Erkalten der Lösung scheidet sich der N-Methyläther des Nitrobenzaldoxims aus. Wird die Doppelverbindung in einem trockenen Luftstrom auf 160° erhitzt, so bleibt sie unverändert, steigert man die Temperatur auf 190°, so tritt eine langsame Zersetzung ein unter Entwicklung von Methylamin. Folgende Resultate wurden bei den Analysen, die mit Präparaten von zwei Darstellungen ausgeführt wurden, erhalten:

- I. 0.484 g Substanz gaben 0.101 g Natriumsulfat.
- II. 0.5252 g Substanz gaben 0.1186 g Natriumsulfat.
- III. 0.236 g Substanz gaben 0.165 g Jodsilber.
- IV. 0.117 g Substanz gaben 9 ccm feuchten Stickstoff bei 18° und 722 mm Druck.
- V. 0.1256 g Substanz gaben 10 ccm feuchten Stickstoff bei 15° und 721 mm Druck.

	Gefunden					Berechnet
	I.	II.	III.	IV.	V.	für $C_8H_8N_2O_3 + NaJ$
Na	6.76	6.93	—	—	—	6.97 pCt.
J	—	—	37.78	—	—	38.87 »
N	—	—	—	9.01	8.82	8.46 »

In den Mutterlaugen, aus welchen die Doppelverbindung sich ausgeschieden hatte, fanden sich nicht unbedeutende Mengen des von H. Goldschmidt und H. W. Ernst<sup>1)</sup> entdeckten wahren Methyl-

$\beta$ -*m*-Nitrobenzaldoxims,  
äthers des  $\beta$ -*m*-Nitrobenzaldoxims,



selbe wurde durch die Untersuchung mit dem Polarisationsmikroskop, wobei die für ihn charakteristische schiefe Auslöschung von 22° wahrgenommen wurde, identifiziert. Den Schmelzpunkt fanden wir etwas höher, als früher angegeben wurde, nämlich bei 72°.

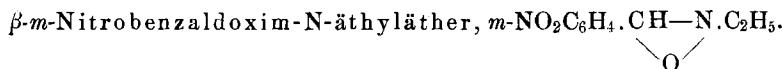
Noch sei erwähnt, dass es nicht immer gelingt, durch Eindunsten Krystalle der Doppelverbindung zu erhalten. Man kann sie ziemlich rein so gewinnen, dass man nach erfolgter Einwirkung des Jodmethyls auf die Lösung des  $\beta$ -Oxims und Natriummethylats von dem in ge-

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXIII, 2172.

riger Menge ausgeschiedenen Jodnatrium (dasselbe röhrt offenbar von der Bildung des Sauerstoffäthers her) abfiltrirt, dann auf dem Wasserbade zur Trockene verdampft und die zurückbleibende Masse zur Entfernung des Sauerstoffäthers mit wenig Aether extrahirt.

Die Verbindung  $C_8H_8N_2O_3 + NaJ$  ist auch durch directe Vereinigung der beiden Componenten erhältlich. Werden äquivalente Mengen derselben mit wenig Methylalkohol im Rohre auf  $100^{\circ}$  erhitzt, so findet die Addition noch nicht statt, und beim Erkalten scheidet sich der unveränderte Aether aus. Wird aber die Erhitzung bei  $150^{\circ}$  vorgenommen, so erstarrt der Rohrinhalt beim Erkalten zu einer gelben Krystallmasse, die zwischen  $180-185^{\circ}$  schmilzt und demnach das Additionsproduct ist.

Wir haben auch versucht, die analoge Doppelverbindung des N-äthyläthers des  $\beta$ -m-Nitrobenzaldoxims darzustellen. Dies ist uns bis jetzt noch nicht gelungen. Als wir äquivalente Mengen  $\beta$ -Oxim, Jodäthyl und Natriummethylat auf einander reagiren liessen, erhielten wir nur den

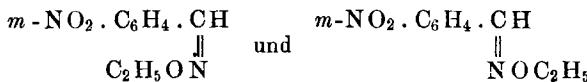


Dieser Körper wird durch Umkristallisiren aus heissem Wasser, worin er ziemlich löslich ist, in langen, gelblichen Nadeln vom Schmelzpunkt  $97^{\circ}$  erhalten, durch langsames Verdunsten der alkoholischen Lösung in langen, dünnen Tafeln. In kaltem Wasser löst er sich nur wenig (1 Th. in 90 Th. Wasser von  $20^{\circ}$ ), in Alkohol und warmem Benzol leicht, in Aether und Ligroin schwieriger.

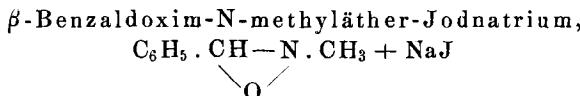
0.1688 g Substanz gaben 20.8 ccm feuchten Stickstoff bei  $11^{\circ}$  und 721 mm Druck.

Ber. für $C_9H_{10}N_2O_3$	Gefunden
N 14.53	14.45 pCt.

Bei dieser Gelegenheit haben wir auch die Sauerstoffäthyläther der beiden  $m$ -Nitrobenzaldoxime,



dargestellt, die Verbindung der  $\alpha$ -Reihe durch directe Aethylierung, den  $\beta$ -Aether aus dem Silbersalz des  $\beta$ -Oxims. Beide Aether sind gelbliche Oele, die nicht zum Erstarren zu bringen waren.



Wenn man äquivalente Mengen Isobenzaldoxim, Natriummethylat und Jodmethyl in methylalkoholischer Lösung auf einander einwirken

lässt, so beobachtet man die Ausscheidung einer geringen Menge von Jodnatrium. Wird hiervon abfiltrirt und die klare Lösung auf dem Wasserbade eingedampft, so nimmt man den an Bergamottöl erinnernden Geruch wahr, der den Sauerstoffmethyläthern der beiden Benzaldoxime eigenthümlich ist. Die Erwärmung wird so lange fortgesetzt, bis dieser Geruch verschwunden ist. So wird eine weisse, krystallinische Masse erhalten, welche bei  $69 - 72^{\circ}$  schmilzt. Sie löst sich sehr leicht in Wasser und in Alkohol, nicht aber in Benzol und Aether, doch erleidet sie bei längerer Behandlung mit diesen Flüssigkeiten allmähliche Zersetzung. Der Körper zerfliesst beim Liegen in feuchter Luft schnell zu einem Oel. Er ist die Doppelverbindung  $C_8H_9NO + NaJ$ .

- I. 0.9968 g Substanz gaben 0.2557 g Natriumsulfat.
- II. 0.222 g Substanz gaben 0.1846 g Jodsilber.
- III. 0.1105 g Substanz gaben 4.4 ccm feuchten Stickstoff bei  $20^{\circ}$  und 720 mm Druck.
- IV. 0.3838 g Substanz gaben 16.2 ccm trocknen Stickstoff (über 50 proc. Kalilauge abgelesen) bei  $23^{\circ}$  und 723 mm Druck.

	Gefunden				Berechnet
	I.	II.	III.	IV.	für $C_8H_9NO + NaJ$
Na	8.31	—	—	—	8.07 pCt.
J	—	44.93	—	—	44.19 »
N	—	—	4.31	4.65	4.95 »

Wir haben ferner untersucht, ob die Doppelverbindung in wässriger Lösung als solche vorhanden oder aber in ihre Componenten zerfallen ist. Dies wurde durch die kryoskopische Methode mit dem Beckmann'schen Apparat festgestellt. Das Molekulargewicht der Substanz ist 285, wenn sie in wässriger Lösung zerfallen ist, so muss der Versuch den dritten Theil dieses Werthes, also 95 ergeben, da ein Zerfall in drei Theile anzunehmen ist, in  $C_8H_9NO$ , Na und J.

Concentration	Depression	Molekulargewicht
0.982	0.193	96.7
2.451	0.448	103.9
4.737	0.820	109.8
6.771	1.152	111.7

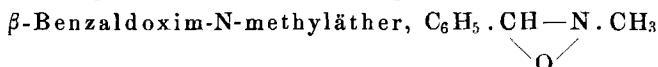
Demnach ist der Körper in wässriger Lösung vollständig in  $\beta$ -Benzaldoxim-N-methyläther und Jodnatrium dissociirt, welch letzteres wiederum elektrolytische Dissociation erfahren hat. Von der Reinheit der untersuchten Substanz haben wir uns durch eine unmittelbar vor der Molekulargewichtsbestimmung ausgeführte Stickstoffbestimmung überzeugt. Es ist dies die unter IV mitgetheilte.

Wird eine concentrirte wässrige Lösung der Doppelverbindung mit einer Kupferacetatlösung versetzt, so entsteht ein brauner, leicht

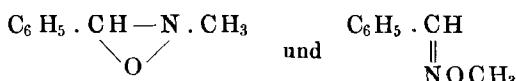
zersetzunglicher Niederschlag. Auch in diesem scheint eine Verbindung des N-methyläthers vorzuliegen, denn wird die gut ausgewaschene Substanz mit Salzsäure erwärmt, so tritt intensiver Bittermandelölgeruch auf.

Die Verbindung  $C_8H_9NO + NaJ$  kann leicht aus ihren Componenten gewonnen werden. Werden molekulare Mengen  $\beta$ -Benzaldoxim-N-methyläther und Jodnatrium in wässriger Lösung vereinigt und die Mischung eingedampft, so resultiert der bei  $69 - 72^\circ$  schmelzende Körper.

Bei Gelegenheit dieser Untersuchung haben wir auch den



selbst in reinem Zustand kennen gelernt. Diese Verbindung findet sich in der Literatur mehrfach erwähnt, doch ohne Angabe ihrer Eigenschaften. Wird zur Gewinnung derselben in der gewöhnlichen Weise verfahren, dass man das mit Wasser verdünnte Einwirkungsproduct von Jodmethyl und Natriummethylat auf Isobenzaldoxim mit Aether extrahirt, so resultiert ein farbloses Oel, das jedenfalls ein Gemenge der beiden Aether



ist. Dafür spricht der Geruch desselben. Wir haben den reinen Stickstoffäther aus der Jodnatriumverbindung dargestellt, indem wir die wässrige Lösung derselben mit Kochsalz versetzten und dann mit Aether extrahirten. Der Zusatz von Kochsalz erfolgte aus dem Grunde, weil der Stickstoffäther aus seiner wässrigen Lösung von Aether nur schwierig aufgenommen wird. Nach dem Verdunsten des Aethers bleibt eine feste Substanz zurück, die durch Lösen in wenig Benzol und nachherigen Zusatz von Ligroin in farblosen, bei  $82^\circ$  schmelzenden Blättchen erhalten wird. Sie ist in Wasser, Alkohol und Benzol leicht, in Aether etwas weniger, in Ligroin schwer löslich. Wird sie auf dem Wasserbade geschmolzen, so erstarrt sie beim Abkühlen zu grossen, durchsichtigen, anscheinend rhombischen Tafeln. Der Körper ist geruchlos und mit Wasserdämpfen nicht flüchtig. Der Analyse zufolge lag ein Methyläther eines Benzaldoxims vor.

0.1625 g Substanz gaben 14.7 ccm feuchten Stickstoff bei  $130$  und 729 mm Druck.

	Gefunden	Ber. für $C_8H_9NO$
N	10.24	10.37 pCt.

Beim Erwärmen mit verdünnter Salzsäure erleidet die Verbindung eine Spaltung in Benzaldehyd und  $\beta$ -Methylhydroxylamin,  $CH_3NH \cdot OH$ . Wird in ihre ätherische Lösung Salzsäuregas eingeleitet, so scheidet

sich ein farbloses salzaures Salz aus. Die Reactionen beweisen das Vorliegen des  $\beta$ -Benzaldoxim-N-methyläthers,  $C_6H_5 \cdot CH - N \cdot CH_3$ .



Beim Trocknen einer ätherischen Lösung der Verbindung mit Chlorcalcium machten wir die Beobachtung, dass sie sich auch mit diesem Salz vereinigen kann. Diese Doppelverbindung krystallisiert in langen, durchsichtigen Nadeln.

Noch sei auf einen Unterschied in den physikalischen Eigenschaften des eben beschriebenen Stickstoffäthers und seiner Muttersubstanz, des Isobenzaldoxims hingewiesen. Der Aether ist, wie erwähnt, mit Wasserdämpfen nicht flüchtig, Isobenzaldoxim hingegen lässt sich, wie wir gefunden haben, leicht und ohne Veränderung mit Wasserdampf destilliren. Da bekanntlich Methylverbindungen leichter flüchtig sind, als die Verbindungen, von welchen sie deriviren, so folgt aus diesem Verhalten, dass der Stickstoffäther kein einfaches Methyl-derivat des Isobenzaldoxims sein kann. Letzterem kann demnach die ihm früher zugetheilte Formel  $C_6H_5 \cdot CH - NH$  nicht zukommen.

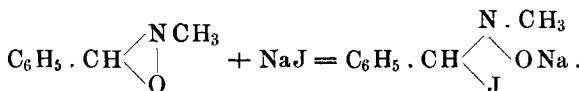


In ganz analoger Weise, wie die Jodnatriumverbindung des Methyläthers lässt sich auch ein Additionsproduct des N-Aethyläthers des Isobenzaldoxims gewinnen. Dasselbe bildet eine weisse, krystallinische Masse, die zwischen 67 und  $70^\circ$  schmilzt. Aus ihr lässt sich der  $\beta$ -Benzaldoxim-N-äthyläther als ein farb- und geruchloses Oel gewinnen.

Was die Constitution der hier beschriebenen Doppelverbindungen anbelangt, so hat man es hier wohl nicht mit blossen Anlagerungen von zwei Molekülen an einander zu thun, ohne irgend welche Veränderung in der Atombindung, sondern es dürften wirkliche chemische Verbindungen vorliegen. Formeln, wie z. B.  $C_6H_5 \cdot CHJ - N < \begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ ONa \end{array}$ , für die Jodnatriumverbindung des N-Methyl- $\beta$ -benzaldoxims scheinen uns nicht ohne Berechtigung zu sein. Die Bindung zwischen dem Sauerstoff- und dem Kohlenstoffatom in der Gruppe  $-CH - N - X$

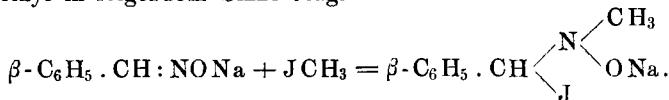


ist jedenfalls eine wenig feste. Erst neuerdings hat Behrend<sup>1)</sup> sehr interessante Umlagerungen bei Stickstoffäthern von  $\beta$ -Aldoximen nachgewiesen, die hierfür sprechen. Man könnte sich die Entstehung der Jodnatriumverbindungen folgendermaassen verlaufend vorstellen:

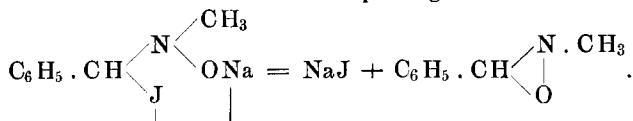


<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 263, 255; 265, 238.

Eine andere Frage ist die, ob die bei der Alkylierung der  $\beta$ -Oxime entstehenden Doppelverbindungen secundäre Producte sind, durch Vereinigung der bei dieser Reaction gleichzeitig gebildeten Moleküle des Stickstoffäthers und des Jodnatriums entstanden, oder aber die primären Einwirkungsproducte. Das  $\beta$ -Benzaldoximnatrium z. B. könnte mit Jodmethyl in folgendem Sinne reagiren:



Dann wären die Stickstoffäther die secundären Einwirkungsproducte, entstanden durch Jodnatriumabspaltung:



Dies böte eine Erklärung dafür, dass die  $\beta$ -Aldoxime, denen doch die Formel  $\text{X} \cdot \text{CHNOH}$  zukommt, wie jetzt wohl nicht mehr bezweifelt wird, bei der Alkylierung als Hauptproduct Stickstoffäther liefern, während die Sauerstoffäther gewöhnlich nur in untergeordneter Quantität entstehen. Sowohl für die eine wie für die andere Auf-fassung sind Gründe vorhanden. Ueber diesen Gegenstand sind Untersuchungen im Gange, über welche bald berichtet werden soll.

## 2. Verbindungen der Stickstoffäther mit Phenylcyanat.

Vor einem Jahre hat der Eine von uns<sup>1)</sup> mitgetheilt, dass der N-Benzyläther des  $\beta$ -Benzaldoxims,  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}\begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \end{array}$ , im

Stand ist, sich mit Phenylcyanat im Verhältniss gleicher Moleküle additionell zu vereinigen. Beckmann<sup>2)</sup> hat bald darauf dieselbe Reaction beschrieben und das Einwirkungsproduct einer eingehenderen Untersuchung unterzogen. Die im Folgenden mitgetheilten Versuche sind zum Theil schon vor der Veröffentlichung von Beckmann's Arbeit ausgeführt worden. Sie wurden, um das Arbeitsgebiet dieses Forschers nicht zu stören, nur in dem Sinne fortgesetzt, dass die Allgemeinheit der Reaction zwischen Phenylcyanat und den Stickstoffäthern festgestellt wurde.

### N-Methyl- $\beta$ -benzaldoxim und Phenylcyanat.

Gleiche Moleküle Phenylcyanat und N-Methylisobenzaldoxim (Schmp. 82°) wurden in Benzollösung vereinigt und das Gemenge

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXIII, 2748.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XXIII, 3340.

24 Stunden sich selbst überlassen. Dann wurde das Benzol verdunstet und die zurückbleibende weisse Krystallmasse aus heissem Weingeist umkrystallisiert. Beim Erkalten schieden sich drusenförmig angeordnete, weisse Nadelchen vom Schmelzpunkt  $119^{\circ}$  ab<sup>1)</sup>. In ihnen liegt das Additionsproduct  $C_{15}H_{14}N_2O_2$  vor.

0.1905 g gaben 18.3 ccm feuchten Stickstoff bei  $12^{\circ}$  und 728 mm Druck.

Gefunden	Ber. für $C_{15}H_{14}N_2O_2$
N 11.13	11.02 pCt.

Der Körper ist in kaltem Alkohol und Aether nicht allzu leicht löslich, in der Wärme löst er sich leicht. Beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure im Rohr auf  $100^{\circ}$  erleidet er Zersetzung. Als Spaltungsproducte konnten Kohlensäure, Anilin, Ammoniak und Benzaldehyd nachgewiesen werden. Wahrscheinlich dürfte auch Formaldehyd hierbei gebildet worden sein, doch konnte derselbe nicht sicher nachgewiesen werden.

In sehr geringer Menge war auch eine Fehling'sche Lösung reducirende Substanz entstanden, vielleicht  $\beta$ -Methylhydroxylamin. Dieselbe Beobachtung wurde auch bei der Spaltung der Additionsproducte von Phenylcyanat mit N-Aethyl- $\beta$ -benzaldoxim und N-Aethyl- $\beta$ -m-nitrobenzaldoxim gemacht.

#### N-Aethyl- $\beta$ -benzaldoxim und Phenylcyanat.

Die Einwirkung vollzieht sich in gleicher Weise wie bei der Methylverbindung. Der aus heissem Alkohol umkrystallisierte Körper bildet weisse, drusenförmig angeordnete Nadeln vom Schmelzpunkt  $116-117^{\circ}$ . Er löst sich schwer in kaltem Aether, Benzol und Ligroin. Der Analyse zufolge ist das Additionsproduct  $C_{16}H_{16}N_2O_2$  entstanden.

I. 0.2112 g gaben 0.5536 g Kohlensäure und 0.1135 g Wasser.

II. 0.1118 g gaben 10.9 ccm feuchten Stickstoff bei  $16.5^{\circ}$  und 720 mm Druck.

	Gefunden		Ber. für $C_{16}H_{16}N_2O_2$
	I.	II.	
C	71.50	—	71.68 pCt.
H	5.98	—	5.97 »
N	—	10.64	10.59 »

Bei der Spaltung mit concentrirter Salzsäure bei  $100^{\circ}$  konnten Benzaldehyd, Kohlensäure, Anilin und Ammoniak als Zersetzungsp producte nachgewiesen werden.

<sup>1)</sup> Wenn zur Darstellung des Additionsproductes nicht der reine, bei  $820$  schmelzende Methyläther, sondern das den Sauerstoffäthern enthaltende ölige Product verwendet worden war, so wurde mitunter ein höherer Schmelzpunkt beobachtet, öfters  $133^{\circ}$ , einmal sogar  $140^{\circ}$ . Aus dem festen Methyläther entstand stets der bei  $119^{\circ}$  schmelzende Körper.

### N-Aethyl- $\beta$ -m-nitrobenzaldoxim und Phenyleyanat.

Die Einwirkung von Phenyleyanat auf den bei 97° schmelzenden Stickstoffäther geht sehr langsam vor sich. Das Einwirkungsproduct, das in kaltem Alkohol, Aether und Benzol schwer löslich ist, stellt, aus heissem Alkohol umkristallisiert, drusenförmig angeordnete, weisse Nädelehen vor, welche bei 148° schmelzen.

Der Körper besitzt die durch die Formel C<sub>16</sub>H<sub>15</sub>N<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ausgedrückte Zusammensetzung, ist also durch Addition gleicher Moleküle Stickstoffäther und Cyanat entstanden.

0.1131 g gaben 14 ccm feuchten Stickstoff bei 20° und 727 mm Druck.

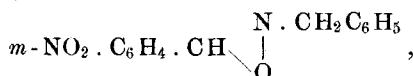
Gefunden	Ber. für C <sub>16</sub> H <sub>15</sub> N <sub>3</sub> O <sub>4</sub>
N 13.55	13.41 pCt.

Bei der Spaltung mit Salzsäure wurden Kohlensäure, Anilin, Ammoniak und ein gegen 200° schmelzender Körper erhalten. Letzterer ist offenbar ein Umsetzungsproduct von primär entstandenen m-Nitrobenzaldehyd. Wir haben gefunden, dass dieser Körper beim Erhitzen mit salzaurem Anilin auf 100° in eine derartige, noch nicht näher untersuchte Verbindung übergeht. Acetaldehyd, das gleichfalls entstanden sein sollte, konnte nicht nachgewiesen werden.

Der N-Methyläther des  $\beta$ -m-Nitrobenzaldoxims vereinigt sich ebenfalls mit Cyanat zu einem bei 139° schmelzenden Körper.

### N-Benzyl- $\beta$ -m-nitrobenzaldoxim und Phenyleyanat.

Das N-Benzyl-m-nitrobenzaldoxim,



reagiert mit Phenyleyanat ziemlich träge. Das Einwirkungsproduct bildet, aus heissem Alkohol umkristallisiert, drusenförmig angeordnete, weisse Nadeln vom Schmelzpunkt 158—159°. Es ist in kaltem Alkohol, Benzol, Aether und Ligroin wenig löslich. Seine Zusammensetzung ist durch die Formel C<sub>21</sub>H<sub>17</sub>N<sub>3</sub>O<sub>4</sub> gegeben.

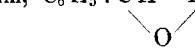
0.151 g gaben 9.8 ccm feuchten Stickstoff bei 11° und 725 mm Druck.

Gefunden	Ber. für C <sub>21</sub> H <sub>17</sub> N <sub>3</sub> O <sub>4</sub>
N 11.35	11.20 pCt.

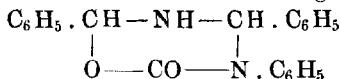
Die Spaltung mit Salzsäure lieferte Kohlensäure, Anilin, Ammoniak, Benzaldehyd und jenen hoch schmelzenden Körper, der ein Abkömmling des m-Nitrobenzaldehyds ist.

Aus dem hier Mitgetheilten geht hervor, dass die Fähigkeit, mit Phenyleyanat ein Additionsproduct zu liefern, den Stickstoffäthern der  $\beta$ -Aldoxime allgemein zuzukommen scheint. Auf die Constitution dieser Verbindungen gehen wir, die Vollendung von Beckmann's Untersuchungen über diesen Gegenstand abwartend, nicht ein.

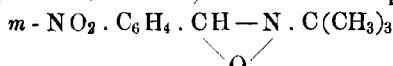
Nur ein Versuch sei noch mitgetheilt, den wir zur Prüfung von Beckmann's Formel des Einwirkungsproductes von Phenylcyanat auf N-Benzyl- $\beta$ -benzaldoxim,  $C_6H_5 \cdot CH - N \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ , ausgeführt



haben. Nach Beckmann ist diese Verbindung



zu schreiben. Es würde also die  $CH_2$ -Gruppe des Alkylrestes angegriffen. Ein Stickstoffäther mit einem tertiären Radical könnte sich darnach nicht mit Cyanat vereinigen. Wir haben deshalb tertiäres Butylbromid,  $(CH_3)_3CBr$ , auf  $\beta$ -m-Nitrobenzaldoxim in alkalisch-alkoholischer Lösung einwirken lassen, um zu dem Körper



zu gelangen, der auf die Verbindungsähnlichkeit mit Phenylcyanat geprüft werden sollte. Indess erfolgte die gewünschte Reaction nicht, da das tertiäre Butylbromid durch das Alkali zerlegt wurde.

Zürich. Chem.-analyt. Laboratorium des Polytechnikums.

#### 456. Julius Ephraim: Zur Darstellung der Amido-Chinoline.

(Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium No. DCCCXXXV.)

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 15. August.)

Amidochinoline, welche die Amidogruppe im Pyridinkern enthalten, sind bisher nur in geringer Zahl dargestellt worden. Vom Chinolin selbst ist kein derartiges primäres Amin bekannt, dagegen wurden  $\alpha$ -Amidolepidin von Klotz<sup>1</sup>),  $\beta$ -Amidochinaldin und  $\beta$ - $\gamma$ -Diamidochinaldin von Conrad, Limpach und Eckhard<sup>2</sup>),  $\beta$ -Nitro- $\gamma$ -amidochinaldin von Conrad und Limpach dargestellt. Die Gewinnung dieser Verbindungen ist aber ziemlich schwierig, weshalb die im Pyridinkern substituierten Amidochinoline bisher auch nicht eingehend untersucht worden sind. Ich machte es mir daher zur Aufgabe, eine bessere allgemeine Darstellungsweise der Amidochinoline zu finden.

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 245, 282.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XXI, 1965 und 1981.