

Wird Isocarvoxim mit Natrium und Alkohol reducirt, so entsteht neben Carvacrylamin und Carvolin noch eine hydrirte Base. Die Untersuchung derselben ist noch nicht abgeschlossen.

Noch möchte ich bemerken, dass das Carvoxim nach Versuchen des Hrn. stud. Stephan Freund auch in einer flüssigen Modification vorkommt. Hier liegt wohl ein Fall von Stickstoffisomerie vor. Darüber sollen im nächsten Semester neue Versuche angestellt werden.¹⁾

Zürich. Chem.-analyt. Laboratorium des Polytechnicums.

401. Heinrich Goldschmidt und W. H. van Rietschoten:
Ueber das Verhalten aromatischer Aldoxime gegen Isocyanate.

(Eingegangen am 9. August.)

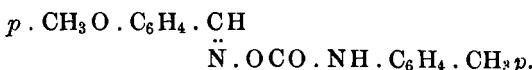
Bei Gelegenheit einer Untersuchung der isomeren Furfuraldoxime haben H. Goldschmidt und E. Zanolli²⁾ beobachtet, dass sich diese Körper gegen Phenylisocyanat einerseits, gegen seine Homologen anderseits nicht in ganz gleicher Weise verhalten. Während Furfursynaldoxim und Furfurantialdoxim mit Phenylisocyanat zwei von einander durchaus verschiedene Additionsproducte liefern, das Synaldoxim ein gelbes, bei 72° schmelzendes, das Antialdoxim ein weisses vom Schmelzpunkt 138°, aus denen bei der Spaltung mit Alkalien wieder das ursprüngliche Aldoxim regenerirt werden kann, geben beide Furfuraldoxime mit *p*-Tolylcyanat und *o*-Tolylcyanat identische Additionsproducte. Sowohl aus Furfursynaldoxim, wie aus dem Antialdoxim erhält man mit *p*-Tolylcyanat einen 79—80° unter Zersetzung schmelzenden Körper, aus dem bei der Spaltung mit Alkalien Furfursynaldoxim erhalten wird. *o*-Tolylcyanat giebt mit beiden Aldoximen ein bei 50° schmelzendes, gelbes Additionsproduct, das ein Derivat des Synaldoxims ist. Nach neueren Versuchen verhält sich auch das *m*-Tolylcyanat nicht anders. Aehnliche Erscheinungen wurden auch beim Studium der isomeren Thiophenaldoxime wahrgenommen. Thiophensynaldoxim und Thiophenantialdoxim geben mit Phenylcyanat von einander verschiedene Additionsproducte. Mit *o*-Tolylcyanat hingegen entsteht aus beiden ein bei 66° schmelzender, gelber Körper, der sich vom Synaldoxim ableitet. Demnach kommt den Antialdo-

¹⁾ Wie ich von Herrn Prof. Wallach nach Abfassung dieser vorläufigen Mittheilung erfuhr, hat auch er die flüssige Modification des Carvoxims beobachtet. Auch er ist der Ansicht, dass in dem festen und dem flüssigen Carvoxim ein Paar stereoisomerer Ketoxime vorliege.

²⁾ Diese Berichte 25, 2573.

oximen, die sich von fünfgliedrigen Ringsystemen ableiten, die Eigenthümlichkeit zu, dass sie bei der Addition der Homologen des Phenylcyanats ihre Configuration ändern und Derivate der Synaldoxime liefern.

Es schien uns nun von Interesse, zu untersuchen, ob nicht auch vom Benzol derivirende Antialdoxime dieses auffällige Verhalten zeigen. Dass sich das Benzantialdoxim nicht so verhält, ist schon in der oben erwähnten Arbeit festgestellt worden, denn dieses Aldoxim giebt mit *p*-Tolylcyanat eine Verbindung, die vom Antialdoxim derivirt. Es schien aber nicht ausgeschlossen, dass substituirte Benzaldoxime sich den Furfur- und Thiophenaldoximen ähnlich verhalten könnten. Um darüber ins Klare zu kommen, haben wir die Einwirkung von *p*- und *o*-Tolylcyanat auf eine Anzahl von aromatischen Aldoximen untersucht. Zur Verwendung kamen *p*- und *o*-Anisaldoxim, Cuminaldoxim, *m*- und *p*-Nitrobenzaldoxim und, wie in der folgenden Arbeit berichtet wird, *o*-Nitrobenzaldoxim. Nicht allein die Antialdoxime wurden untersucht, sondern, so weit sie bekannt, auch die Synaldoxime, da deren Derivate zur Vergleichung mit den Additionsproducten aus den Antialdoximen nothwendig waren. Das Resultat unserer Untersuchung war, dass der Uebergang eines Antialdoxims in das isomere Synaldoxim durch Verbindung mit einem Homologen des Phenylcyanats auch in der Benzolreihe möglich ist. Es war aber eine einzige Combination, bei der bis jetzt unter gewissen Umständen diese Erscheinung beobachtet werden konnte, nämlich die Combination *p*-Anisantialdoxim-*p*-Tolylcyanat. Wie weiter unten eingehender mitgetheilt wird, entsteht aus dem *p*-Anisantialdoxim, $p\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \overset{\text{CH}}{\underset{\text{HON}}{\text{--}}} \cdot$, bei Einwirkung von *p*-Tolylcyanat, wenn bestimmte Bedingungen eingehalten werden, das Carbo-*p*-toluido-*p*-anissynaldoxim



Im Anschluss an diese Untersuchung haben wir uns noch mit einem zweiten Problem beschäftigt. Bekanntlich hat Beckmann¹⁾ beobachtet, dass das Additionsproduct von Phenylcyanat und Benzylsynaldoxim, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} \cdot \text{NO} \cdot \text{CONH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, beim Umkristallisiren aus warmem Aether in eine isomere Verbindung übergeht, die gleichfalls ein Derivat des Synaldoxims ist. Diese Eigenthümlichkeit scheint, wenn auch nicht allen, so doch den meisten Additionsproducten von Isocyanaten an Synaldoxime zuzukommen. Wir haben nun untersucht, ob nicht auch bei den Antialdoximen das Auftreten isomerer Carbanilidopro-

¹⁾ Diese Berichte 23, 3319.

ducte wahrnehmbar ist. Zu dem Zweck wurden die oben aufgezählten Antialdoxime mit Phenylcyanat, *o*- und *p*-Tolylcyanat einerseits in der Kälte, anderseits bei Wasserbadtemperatur vereinigt, um zu sehen, ob nicht bei verschiedenen Temperaturen verschiedene Anlagerungsproducte erhalten werden. In der That konnten wir beim *m*-Nitrobenzantialdoxim, $m\text{-NO}_2\cdot C_6H_4\cdot CH\text{---HON}$, wahrnehmen, dass sowohl bei

Einwirkung von Phenyl-, wie auch von *p*-Tolylcyanat je zwei Additionsproducte entstehen, so dass diese Art von Isomerie nicht mehr auf die Synaldoxime allein beschränkt ist. Bei den anderen Antialdoximen liess sich bis jetzt das Auftreten derartiger Isomeriefälle nicht mit Sicherheit nachweisen. Im Folgenden geben wir die von uns erhaltenen experimentellen Ergebnisse:

a) *Die p-Anisaldoxime.*

p-Anissynaldoxim und Phenylcyanat.

Bei Einwirkung von Phenylcyanat auf eine ätherische Lösung von *p*-Anissynaldoxim scheidet sich das erste Carbanilidoprodut, $pCH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH$

$\text{NOCONH}\cdot C_6H_5$, in hellgelben, bei 80° schmelzenden Blättchen aus¹⁾. Bei der sehr rasch verlaufenden Spaltung des Körpers mit kalter, fünfprozentiger Natronlauge erhielten wir viel Diphenylbarnstoff, Anilin, etwas Anissäurenitril und ziemlich viel Anissynaldoxim.

Das zweite Carbanilidoprodut entsteht beim Umkristallisiren der zuerst entstehenden Verbindung aus warmem Aether. Es bildet weisse, büschelförmig angeordnete Nadeln, welche bei 82° unter Gasentwicklung schmelzen.

Analyse: Berechnet für $C_{15}H_{14}N_2O_3$.

Procente: N 10.37.

Gef. » » 10.36.

Bei der Spaltung mit Natronlauge wurde neben sehr wenig Diphenylbarnstoff eine reichliche Ausscheidung von Anissäurenitril, $CH_3O\cdot C_6H_4\cdot CN$, Anilin und sehr wenig Anissynaldoxim beobachtet. Die Verhältnisse, in welchen die Spaltungsproducte bei den beiden isomeren Carbanilidoanissynaldoximen auftreten, sind dieselben, wie sie Beckmann bei den Spaltungen der entsprechenden Derivate des Benzsynaldoxims fand.

p-Anisantialdoxim und Phenylcyanat.

Die Reaction dieser beiden Körper ist schon früher²⁾ beschrieben worden, und zwar wurde sie in Benzollösung in der Wärme ausge-

¹⁾ Goldschmidt, diese Berichte 23, 2165.

²⁾ Goldschmidt und Schulthess, diese Berichte 22, 3102.

führt. Wir haben, um das Auftreten isomerer Verbindungen zu prüfen, sie in der Weise wiederholt, dass wir das Oxim und das Cyanat einerseits in ätherischer Lösung bei gewöhnlicher Temperatur vereinigten, andererseits sie in Benzol gelöst auf dem Wasserbäde erwärmen. In beiden Fällen entstand ein und dieselbe Verbindung, schöne, zu Rosetten vereinigte, weisse Nadeln, welche bei 103° schmolzen. Der Schmelzpunkt liegt also höher, als früher angegeben wurde.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{14}N_2O_3$.

Procente: N 10.37.

Gef. » » 10.49.

Der Körper ändert sich auch bei langem Kochen der Benzollösung nicht. Demnach scheint das Carbanilido-*p*-anisantialdoxim, $p\text{-CH}_3\text{O}\cdot C_6H_4\cdot CH$ nur in einer Modification zu existiren.
 $C_6H_5\cdot NH\cdot COON$

p-Anissynaldoxim und *o*-Tolyleyanat.

Aus der ätherischen Lösung des *p*-Anissynaldoxim fällt auf Zusatz der berechneten Menge *o*-Tolyleyanat ein aus grünlich-weißen, flachen Prismen bestehender Niederschlag aus. Der Körper, das erste Carbon-*o*-toluido-*p*-anissynaldoxim,



schmilzt bei 81° unter Zersetzung.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{16}N_2O_3$.

Procente: N 9.86.

Gef. » » 9.66.

Durch Erwärmen mit Aether geht die Verbindung in das zweite Carbo-*o*-toluidoproduct über, das in weißen, dendritisch verzweigten Nadelchen vom Schmelzpunkt 98° krystallisiert.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{16}N_2O_3$.

Procente: N 9.86.

Gef. » » 10.14.

p-Anisantialdoxim und *o*-Tolyleyanat.

Das Carbo-*o*-toluido-*p*-anisantialdoxim, $p\text{CH}_3\text{O}\cdot C_6H_4\cdot CH$, $o\text{CH}_3\cdot C_6H_4\text{NH.CO.ON}$

scheidet sich bei Vereinigung äquivalenter Mengen der beiden Componenten in ätherischer Lösung auch nach längerem Stehen nicht aus. Lässt man die Lösung im Vacuum verdunsten, so erhält man weiße, verzweigte Nadelchen vom Schmelzpunkt 127°, der sich durch Umkrystallisiren nicht ändert.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{16}N_2O_3$.

Procente: N 9.86.

Gef. » » 9.90.

Ein zweites Carbanilidoproduct liess sich weder durch Kochen mit Benzol, noch durch directe Vereinigung von Oxim und Cyanat in der Wärme erhalten.

p-Anissynaldoxim und *p*-Tolylcyanat.

Aus der ätherischen Lösung des Synaldoxims fällt *p*-Tolylcyanat einen aus hellgelben, schief abgeschnittenen, durchsichtigen Prismen bestehenden Niederschlag aus. Der Körper, das erste Carbo-*p*-toluido-

$p\text{CH}_3\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}$
p-anissynaldoxim, $\text{NO}\cdot\text{CONH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_3$ *p*, wird

beim Erhitzen im Schmelzrohr zwischen 70 und 80° weiss und schmilzt bei 106° unter Gasentwicklung.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_3$.

Procente: N 9.86.

Gef. » » 9.77.

Beim Kochen mit Aether entsteht das zweite Carbo-*p*-toluido-*p*-anissynaldoxim, das in langen, farblosen, haarfeinen, drusenförmig angeordneten Nadeln krystallisiert, welche bei 106° unter Zersetzung schmelzen.

p-Anisantialdoxim und *p*-Tolylcyanat.

Als wir zu einer Lösung des bei 63° schmelzenden Anisantialdoxims in Aether die berechnete Menge *p*-Tolylcyanat hinzusetzten, färbte sich die Lösung gelb, und es schied sich sofort ein hellgelber Niederschlag aus. Als die Mischung stehen gelassen wurde, begannen sich über dem Niederschlag in reichlicher Menge weisse Säulen auszuscheiden. Offenbar lagen zwei verschiedene Körper vor. Um dieselben gesondert zu erhalten, wurde der Versuch in der Weise wiederholt, dass sofort nach dem Ausfallen des gelben Präcipitates filtrirt wurde. Unter dem Mikroskop erschien der gelbe Körper aus durchsichtigen, schief abgeschnittenen Prismen bestehend, welche mit der aus Anissynaldoxim gewonnenen Verbindung die grösste Aehnlichkeit besasssen. Der Schmelzpunkt lag gewöhnlich zwischen 70 und 80°; erst über 100° erfolgte Gasentwicklung. Wurden die Krystalle mit kaltem Aether gewaschen, so schmolzen sie erst bei 106° unter Zersetzung. Mitunter wurde der Körper auch sofort mit dem Schmelzpunkt 106° erhalten. Alles dieses deutete darauf, dass hier, obgleich man vom Anisantialdoxim ausgegangen war, das Carbo-*p*-toluido-*p*-anissynaldoxim, $p\text{CH}_3\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}$ *p*, entstanden war.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_3$.

Procente: N 9.86.

Gef. » » 10.08.

Wurde der gelbe Körper mit Aether gekocht, so hinterblieben nach dem Verdunsten des Lösungsmittels farblose, haarseine, drusenförmig angeordnete Nadeln vom Schmelzpunkt 106°. Die neue Verbindung stimmte demnach in allen ihren Eigenschaften mit dem oben erwähnten zweiten Carbo-*p*-toluido-*p*-anissynaldoxim überein.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{16}N_2O_3$.

Procente: N 9.86.

Gef. » » 9.87.

Um den vollständigen Nachweis zu führen, dass diese aus Anisantialdoxim gewonnenen Verbindungen Derivate des Anissynaldoxims seien, wurden sie mittels Natronlauge gespalten. Die Spaltung ging sehr langsam vor sich, wie überhaupt die Carbo-*p*-toluidooverbindungen der Aldoxime langsamer gespalten werden, als die Carbanilidokörper. Die Spaltungsproducte des gelben Körpers waren *p*-Ditolylharnstoff in ziemlicher Menge, *p*-Toluidin, etwas Anissäurenitril und viel Anissynaldoxim, welch letzteres durch die Krystallform, den hohen Schmelzpunkt und durch die Zerlegung in Anisaldehyd und Hydroxylamin identifiziert wurde. Die Spaltung des farblosen, bei 106° schmelzenden Körpers ergab *p*-Toluidin, wenig *p*-Ditolylharnstoff, sehr wenig Anissynaldoxim, hingegen reichliche Mengen Anissäurenitril. Der gelbe und der weisse Körper stehen also im Verhältniss der beiden Cyanatadditionsproducte eines Synaldoxims. Somit war unzweideutig nachgewiesen, dass aus dem Anisantialdoxim unter Einwirkung von *p*-Tolylcyanat Derivate des Anissynaldoxims gebildet werden. Dieser eigenthümliche Uebergang ist daher nicht nur auf das Furfurantialdoxim und Thiophenantialdoxim beschränkt, sondern kann auch bei Antialdoximen der Benzolreihe vorkommen.

Nun war noch festzustellen, was der weisse Körper ist, der sich bei dem zuerst beschriebenen Versuche nach dem Carbotoluidosynaldoxim abgeschieden hatte. Zu dem Zwecke wurde die Mutterlauge aus der der gelbe Körper durch Filtration entfernt war, eingedunstet. Die sich ausscheidenden weissen Säulen schmolzen bei 120°, durch Umkristallisiren aus Benzol stieg der Schmelzpunkt auf 126°, ohne dass sich das Aussehen der Krystalle geändert hatte. Der Körper besass die Zusammensetzung eines Carbotoluidoanisaldoxims.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{16}N_2O_3$.

Procente: N 9.86.

Gef. » » 10.11.

Die Spaltung mit Natronlauge, die so langsam verlief, dass sie durch Erwärmen auf dem Wasserbade unterstützt werden musste, ergab wenig *p*-Ditolylharnstoff, dagegen viel *p*-Toluidin und Anisantialdoxim. Anissäurenitril konnte nicht nachgewiesen werden. Danach ist der bei 126° schmelzende Körper Carbo-*p*-toluido-*p*-anisantialdoxim

$p\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}$. Somit war bei der Einwirkung von $p\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{ON}$ p -Tolylcyanat auf p -Anisantialdoxim gleichzeitig ein Derivat des Antialdoxims und ein Derivat des Synaldoxims entstanden.

Bei den zahlreichen Versuchen, die wir zur Prüfung dieser Verhältnisse anstellten, zeigte es sich, dass die beiden Einwirkungsprodukte in sehr wechselnden Mengenverhältnissen auftraten. Mitunter entstand fast ausschliesslich das Derivat des Synaldoxims, in anderen Fällen nur das des Antialdoxims, öfters entstanden beide Isomere gleichzeitig. Wir haben uns bemüht, die Bedingungen festzustellen, unter welchen sich die eine oder die andere Verbindung bildet. Hierbei scheint die Temperatur eine Rolle zu spielen. Wenn die Lösung des Oxims zum Sieden erhitzt ist, entsteht immer der Abkömmling des Antialdoxims. Auch die Concentration der Lösung hat Einfluss. Es scheint, dass, je concentrirter die Oximlösung ist, desto leichter die Bildung des gelben Synaldoximderivates erfolgt. Doch kommen jedenfalls noch andere Factoren, die bis jetzt nicht festgestellt werden konnten, in Betracht. Es ist uns vorgekommen, dass zwei Oximlösungen von gleicher Concentration und Temperatur sich total verschieden verhielten. Aus der einen schied sich nur das Carbo- p -toluidoantialdoxim aus, die andere lieferte fast ausschliesslich Carbo- p -toluidosynaldoxim.

b) o -Anisantialdoxim.

$o\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}$
Das o -Anisantialdoxim, HON , gehört zu jenen

Aldoximen, die sich durch successive Einwirkung von Salzsäuregas und Sodalösung nicht in ein Isomeres überführen lassen. Vielmehr wird bei einer solchen Behandlung stets das unveränderte Oxim zurückgewonnen. Da es nach den beim p -Anisaldoxim erhaltenen Resultaten möglich schien, dass das o -Anisantialdoxim mit p -Tolylcyanat ein Derivat des noch unbekannten o -Anissynaldoxims liefern könnte, so wurde es in den Kreis unserer Untersuchung gezogen. Gleichzeitig wurde geprüft, ob das o -Anisantialdoxim bei der Addition von Isocyanaten zwei isomere Additionsprodukte liefert.

o -Anisantialdoxim und Phenylcyanat.

$o\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}$
Das Carbanilido- o -anisantialdoxim, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH} \cdot \text{COON}$, ist schon früher durch Kochen der beiden Componenten in Benzollösung dargestellt worden¹⁾. Dasselbe Product erhielten wir, als wir äquivalente Mengen Oxim und Cyanat in ätherischer Lösung bei gewöhnlicher

¹⁾ Goldschmidt und Ernst, diese Berichte 23, 2741.

Temperatur auf einander wirken liessen. Der Carbanilidokörper lässt sich daher nur in einer Modification erhalten.

o-Anisantialdoxim und *o*-Tolylcyanat.

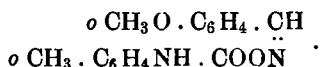
Gleiche Moleküle Oxim und *o*-Tolylcyanat wurden in ätherischer Lösung vereinigt. Beim Eindunsten der Lösung schieden sich weisse Krystalle ab, während in der Mutterlauge ein dickes Oel zurückblieb. Die feste Substanz bildet weisse Prismen vom Schmp. 106°.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{16}N_2O_3$.

Procente: N 9.86.

Gef. » » 9.93.

Der Körper ist Carbo-*o*-toluido-*o*-anisantialdoxim,



Bei der Spaltung mit Natronlauge wird das ursprüngliche Oxim regeneriert. Beim Kochen mit Benzol wird der Körper nicht verändert. Das gleichzeitig entstehende Oel liess sich nicht zum Erstarren bringen. Beim Erwärmen mit Natronlauge lieferte es wenig *o*-Ditolylharnstoff, *o*-Toluidin und *o*-Anisaldoxim. Man könnte vermuten, dass hier ein Isomeres des bei 106° schmelzenden Körpers vorliege. Indessen liess es sich auch durch anhaltendes Kochen mit Benzol nicht in dasselbe umwandeln. Zu einer näheren Untersuchung reichte die Menge der Substanz nicht aus.

o-Anisantialdoxim und *p*-Tolylcyanat.

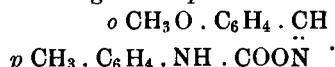
Aus der ätherischen Lösung äquivalenter Mengen von Oxim und Cyanat schieden sich farblose, durchsichtige Nadeln aus, die ohne vorherige Reinigung bei 129°, nach dem Umkristallisiren aus heissem Benzol bei 131° schmolzen. Beim Umkristallisiren änderte sich die Krystallform nicht, so dass das Additionsproduct nur in einer einzigen Modification existirt.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{16}N_2O_3$.

Procente: N 9.86.

Gef. » » 10.00.

Bei der Spaltung mit Natronlauge bildet sich wenig *p*-Ditolylharnstoff, ferner *p*-Toluidin und das gewöhnliche *o*-Anisaldoxim. Demnach ist die Verbindung Carbo-*p*-toluido-*o*-anisantialdoxim,



Eine Umlagerung in ein Derivat des noch unbekannten *o*-Anissynaldoxims tritt demnach nicht ein.

c. Die Cuminantialdoxime.

Bei der Untersuchung des Cuminantialdoxims konnten weder isomere Carbanilidoprodukte wahrgenommen werden, noch auch der

Uebergang in ein Derivat des Synaldoxims. Daher seien nur die erhaltenen neuen Additionsproducte (bisher war nur das Carbanilidocuminsynaldoxim bekannt) kurz beschrieben.

Carbanilidocuminaldoxim, $C_3H_7 \cdot C_6H_4 \cdot CH$
 $C_6H_5 \cdot NHCOO \cdot N$,

bildet farblose, dicke Prismen vom Schmp. 89° .

Analyse: Ber. für $C_{17}H_{18}N_2O_2$.

Procente: N 9.93.

Gef. • « 10.00.

Carbo-*o*-toluidocuminaldoxim, $C_3H_7C_6H_4 \cdot CH$
 $oCH_3 \cdot C_6H_4NH \cdot COON$

krystallisiert in kleinen, undeutlich ausgebildeten Nadelchen, die bei 70° schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_{18}H_{20}N_2O_2$.

Procente: N 9.46.

Gef. » » 9.29.

Carbo-*p*-toluidocuminaldoxim, $C_3H_7 \cdot C_6H_4 \cdot CH$

$pCH_3 \cdot C_6H_4NH \cdot COON$,

krystallisiert aus Alkohol in weissen Täfelchen vom Schmp. 115° .

Analyse: Ber. für $C_{18}H_{20}N_2O_2$.

Procente: N 9.46.

Gef. » » 9.25.

Cuminsynaldoxim und *p*-Tolylcyanat.

Das erste Additionsproduct entsteht als ein aus hellgelben Nadelchen bestehender Niederschlag beim Vermischen der ätherischen Lösung des Oxims mit *p*-Tolylcyanat. Beim Erhitzen im Schmelzröhrrchen wird der Körper bei $70-75^{\circ}$ farblos, bei 113° schmilzt er unter Aufschäumen. Er ist Carbo-*p*-toluidocuminsynaldoxim,

$C_3H_7 \cdot C_6H_4 \cdot CH$

$NOCONH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3 p.$

Analyse: Ber. für $C_{18}H_{20}N_2O_2$.

Procente: N 9.46.

Gef. » » 9.37.

Beim Umkristallisiren aus warmem Aether entsteht das zweite Carbo-*p*-toluidocuminsynaldoxim, weisse Nadelchen vom Schmp. 120° .

Analyse: Ber. für $C_{18}H_{20}N_2O_2$.

Procente: N 9.46.

Gef. • » 9.52.

d. Die p-Nitrobenzaldoxime.

Auch das *p*-Nitrobenzaldoxim gab weder isomere Additionsproducte mit Cyanaten, noch lieferte es mit den Homologen des Phe-

nylcyanates Derivate des Synaldoxims. Im Folgenden geben wir die Beschreibung der von uns dargestellten Additionsprodukte. Die Verbindungen der beiden *p*-Nitrobenzaldoxime mit Phenylcyanat sind schon früher beschrieben worden¹⁾.

Carbo-*o*-toluido-*p*-nitrobenzantialdoxim,
 $p\text{NO}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}$
 $o\text{CH}_3\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}\cdot\text{COO}\cdot\text{N}^+$

krystallisiert in gelblichen Nadeln, welche unscharf bei ca. 183° schmelzen und in Aether, Benzol und Alkohol leicht löslich sind.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_4$.

Procente: N 14.05.

Gef. » » 13.89.

Carbo-*p*-toluido-*p*-nitrobenzantialdoxim,
 $p\text{NO}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}$
 $p\text{CH}_3\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{O}\cdot\text{N}^+$

bildet gelbliche, dünne Nadelchen vom Schmp. 154°.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_4$.

Procente: N 14.05.

Gef. » » 14.21.

Carbo-*o*-toluido-*p*-nitrobenzsynaldoxim,
 $p\text{NO}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}$
 $\text{N}\cdot\text{OCO}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_3\text{o.}$

bildet gelbe, rhombische Tafeln, die in Aether sehr schwer löslich sind. Bei 100° beginnt sich der Körper zu zersetzen, bei ca. 185° schmilzt er unter Aufschäumen.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_4$.

Procente: N 14.05.

Gef. » » 14.21.

Carbo-*p*-toluido-*p*-nitrobenzsynaldoxim,
 $p\text{NO}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}$
 $\text{NO}\cdot\text{CONH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_3\text{p.}$

Durchsichtige, hellgelbe, in Aether sehr schwer lösliche Blättchen, welche unter 100° zu sintern beginnen und bei ca. 176° unter Aufschäumen schmelzen.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_4$.

Procente: N 14.05.

Gef. » » 14.14.

¹⁾ Goldschmidt und Kjellin, diese Berichte 24, 2547.

e) *Die m-Nitrobenzaldoxime.*

Bei dem *m*-Nitrobenzaldoxim hat sich, wie schon in der Einleitung bemerkt ist, die Wahrnehmung machen lassen, dass die Additionsprodukte mit Phenylcyanat und mit *p*-Tolylcyanat in zwei isomeren Modificationen auftreten. Uebergänge aus der Antireihe in die Synreihe durch Anlagerung von Tolylcyanaten konnten hingegen nicht beobachtet werden.

m-Nitrobenzaldoxim und Phenylcyanat.

Die Reaction dieser beiden Körper auf einander haben schon Goldschmidt und Ernst¹⁾ studirt. Sie liessen die Einwirkung in ätherischer Lösung bei gewöhnlicher Temperatur vor sich gehen. So wurden schwach gelblich gefärbte, durchsichtige Nadeln vom Schmelzpunkt 105° erhalten, die sich als Carbanilido-*m*-nitrobenzaldoxim,

$m\text{-NO}_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH \cdot C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot O \cdot N$, erwiesen. Wir haben den Versuch wiederholt und einen Körper von denselben Eigenschaften erhalten. Beim Erwärmen mit schwacher Natronlauge trat Zerfall in sehr wenig Diphenylharnstoff, in *m*-Nitrobenzaldoxim und Anilin ein. Der Körper liess sich aus warmem Alkohol unverändert umkrystallisiren, wurde er aber längere Zeit mit Alkohol gekocht, so erlitt er eine Veränderung. Er wandelte sich nämlich in eine in kleinen, gelben, undurchsichtigen, zugespitzten Nadelchen krystallisirende Substanz um, die bei 139° unter Zersetzung schmolz. Dieselbe Veränderung erlitt das Carbanilido-*m*-nitrobenzaldoxim beim Kochen mit Benzol. Auch konnte man beobachten, dass, wenn bei der Darstellung des bei 105° schmelzenden Körpers die zuerst ausgeschiedenen Krystalle längere Zeit in der ätherischen Flüssigkeit blieben, sie undurchsichtig wurden und danu den Schmelzpunkt 139° zeigten. Wenn in die ätherische Lösung der niedriger schmelzenden Verbindung etwas Salzsäuregas eingeleitet wurde, so ging die Umwandlung in die höher schmelzende gleichfalls vor sich. Endlich konnte man den bei 139° schmelzenden Körper direct erhalten, wenn äquivalente Mengen *m*-Nitrobenzaldoxim und Phenylcyanat in Benzollösung kurze Zeit gekocht wurden. Beim Erkalten schied sich der Körper aus. Wurde die neue Verbindung mit verdünnter Natronlauge erwärmt, so gab sie dieselben Spaltungsprodukte, wie das schon bekannte Carbanilido-*m*-nitrobenzaldoxim, nämlich *m*-Nitrobenzaldoxim, Anilin und etwas Diphenylharnstoff. Die Analyse zeigte, dass ein Isomeres vorlag.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{11}N_3O_4$.

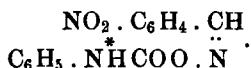
Procente: C 58.95, H 3.51, N 14.74.

Gef. » » 58.71, » 3.95, » 14.59.

¹⁾ Diese Berichte 23, 2171.

Somit existirt das Carbanilido-*m*-nitrobenzantialdoxim in zwei isomeren Modificationen, einer direct entstehenden vom Schmp. 105° und einer daraus sich bildenden, welche bei 139° schmilzt. Das Auftreten von isomeren Cyanatadditionsproducten ist also nicht auf die Synaldoxime allein beschränkt, sondern findet sich auch bei einem Antialdoxim.

Worauf diese Isomerie zurückzuführen ist, lässt sich noch nicht mit Sicherheit sagen. Man könnte vermuten, sie beruhe auf der Asymmetrie des mit * bezeichneten dreiwerthigen Stickstoffatoms:



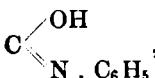
Aber einerseits ist es nicht wahrscheinlich, dass bei der Bildung des Carbanilidokörpers aus Cyanat und Oxim die eine der beiden möglichen Gruppierungen der Atome und Atomcomplexe um das Stickstoffatom vor der andern bevorzugt würde, anderseits hat es sich gezeigt, dass eine Chloroformlösung des bei 105° schmelzenden Isomeren (die höher schmelzende Modification wäre von vornherein als inaktiv anzusehen gewesen) optisch inaktiv war.

Eine andere Erklärung des Isomeriefalles wäre die, dass den Carbanilidokörpern eine andere Formel, als bisher angenommen, zuzuertheilen wäre, in welcher die doppelte Bindung zwischen Kohlenstoff und dem Cyanatstickstoff erhalten bliebe. Man könnte die Formeln der beiden Isomeren folgendermaassen construiren:



Dagegen sprechen indessen chemische Gründe, denn keine Reaction deutet darauf hin, dass in diesen Phenylcarbaminsäureestern eine Hydroxylgruppe enthalten sei.

Die Erklärung, dass in der einen Modification ein wahrer Phenylcarbaminsäureester, $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CHN} \cdot \text{OCONH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, vorliege, in der andern hingegen eine Verbindung $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} \cdot \text{NO}$.


, hat auch viel Unwahrscheinliches an sich, denn nach den bisherigen Erfahrungen scheinen derartige \rightarrow tautomere \leftarrow Formeln nicht neben einander existiren zu können.

Jedenfalls wird die Isomerie der Carbanilidoprod. der Antialdoxime auf dieselbe, noch unbekannte Ursache zurückzuführen sein, wie die Isomerie der entsprechenden Synaldoxime.

m-Nitrobenzantialdoxim und *p*-Tolylcyanat.

Werden äquivalente Mengen *m*-Nitrobenzantialdoxim und *p*-Tolylcyanat in Aether-Lösung vereinigt, so bleibt die Flüssigkeit zunächst

klar. Nach und nach beginnt die Ausscheidung kleiner, durchsichtiger, gelber Nadeln. Die neue Verbindung wird durch Lösen in salzsäurefreiem Chloroform und Wiederausfällen mit Petroläther gereinigt. Sie schmilzt bei ca. 96°, erstarrt dann wieder und schmilzt bei ca. 185° von Neuem. Mitunter war statt des ersten Schmelzens nur ein Sintern wahrnehmbar. Bei der Spaltung mit Natronlauge auf dem Wasserbade bildet sich *m*-Nitrobenzantialdoxim, *p*-Toluidin und wenig *p*-Ditolylharnstoff. Daraus und aus der Analyse folgt, dass Carbo-
 $m\text{NO}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}$
p-toluido-*m*-nitrobenzantialdoxim, $p\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{ON}$, vorliegt.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_4$.

Procente: C 60.20, H 4.35, N 14.05.

Proc. » » 59.96, » 4.58, » 14.24.

Unter den Bedingungen, welche oben für die Umwandlung der bei 105° schmelzenden Carbanilidoverbindung angegeben sind, lagert sich der Körper in eine aus gelben, durchsichtigen Prismen vom Schmp. 132° bestehende Substanz um. Diese lässt sich auch gewinnen, wenn man das Oxim und das *p*-Tolylcyanat in Benzollösung einige Zeit kocht.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_4$.

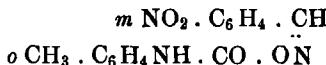
Procente: N 14.05.

Gef. » » 14.31.

Die Spaltung mit Natronlauge gab dieselben Producte, welche bei der Zersetzung des bei 96° schmelzenden Körpers erhalten wurden. Somit existiert auch das Carbo-*p*-toluido-*m*-nitrobenzantialdoxim in zwei Modificationen.

m-Nitrobenzantialdoxim und *o*-Tolylcyanat.

Das Carbo-*o*-toluido-*m*-nitrobenzantialdoxim,



existiert, wie es scheint, nur in einer einzigen Form. Sowohl in der Kälte in Aetherlösung, wie beim Kochen mit Benzol werden schwach gelblich gefärbte Krystalle erhalten, welche unter vorheriger Sinterung bei 138° mit Gasentwicklung schmelzen.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_4$.

Procente: N 14.05.

Gef. » » 13.97.

m-Nitrobenzsynaldoxim und *p*-Tolylcyanat.

Aus der Aether-Lösung des Synaldoxims fällt bei Zusatz von *p*-Tolylcyanat sofort ein aus mikroskopischen, durchsichtigen Nadel-

chen bestehender gelber Niederschlag aus, das Carbo-*p*-toluido-*m*-nitrobenzsynaldoxim,
 $m\text{NO}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}$
 $\text{N}\cdot\text{OCO}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_3\text{p.}$

Analyse: Ber. für $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_4$.

Procente: N 14.05.

Gef. " " 14.18.

Der Körper zersetzt sich bei $100-103^{\circ}$ und schmilzt bei 185° .

Zürich, Chem.-analyt. Laboratorium des Polytechnicums.

402. Heinrich Goldschmidt und W. H. van Rietschoten:
Ueber die isomeren *o*-Nitrobenzaldoxime.

(Eingegangen am 9. August.)

Eine Reihe von Beobachtungen hat ergeben, dass sich orthosubstituirte Benzantialdoxime nach dem Beckmann'schen Verfahren (Ueberführung in das salzaure Salz und Zerlegung desselben durch Sodalösung) nicht in die isomeren Synaldoxime überführen lassen. Dies wurde bis jetzt durch die Untersuchung des Salicylaldoxims¹⁾, des *o*-Methoxybenzaldoxims²⁾, des *o*-Chlorbenzaldoxims³⁾, des 2.4-Dichlobenzaldoxims⁴⁾ und des *o*-Tolylaldoxims⁵⁾ festgestellt. Indessen ist dieser Satz doch nicht von allgemeiner Gültigkeit. Wie aus dem im Folgenden Mitgetheilten hervorgeht, bildet das *o*-Nitrobenzaldoxim eine Ausnahme von der Regel.

Das *o*-Nitrobenzantialdoxim ist schon vor längerer Zeit von Gabriel⁶⁾ dargestellt worden. Zur näheren Charakterisirung des Körpers wurden die Verbindungen mit Phenyl- und *p*-Tolylisocyanat dargestellt, wobei gleichzeitig darauf geachtet wurde, ob nicht hierbei das Auftreten isomerer Modificationen oder ein Uebergang in Derivate des Synaldoxims wahrnehmbar sei, wie dies nach dem in der vorhergehenden Abhandlung Mitgetheilten möglich gewesen wäre. Doch konnten in diesem Fall keine derartigen Beobachtungen gemacht werden.

o-NO₂ · C₆H₄ · CH
 Carbanilido-*o*-nitrobenzantialdoxim, C₆H₅NH.CO.ON
 bildet fast weisse Kräställchen vom unscharfen Schmelzpunkt 88°.

¹⁾ Beckmann, diese Berichte 23, 3320.

²⁾ Goldschmidt und Ernst, diese Berichte 23, 2741.

³⁾ Erdmann, Ann. d. Chem. 260, 57.

⁴⁾ Erdmann, Ann. d. Chem. 260, 69.

⁵⁾ Hantzsch, diese Berichte 24, 33; Dollfus, diese Berichte 25, 1921.

⁶⁾ Diese Berichte 14, 823; 15, 3060; 16, 520.