

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

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° 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 orthosubstituierte Benzantialdoxime nach dem Beckmann'schen Verfahren (Ueberführung in das salzsaure Salz und Zerlegung desselben durch Sodalösung) nicht in die isomeren Synaldoxime überführen lassen. Dies wurde bis jetzt durch die Untersuchung des Salicylaldoxims ¹⁾, des *o*-Methoxybenzaldoxims ²⁾, des *o*-Chlorbenzaldoxims ³⁾, des 2.4-Dichlobenzaldoxims ⁴⁾ und des *o*-Toluyldoxims ⁵⁾ 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 Gabriel ⁶⁾ 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.

Carbanilido-*o*-nitrobenzantialdoxim, $\overset{o\text{-NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \overset{\cdot\cdot}{\text{CH}}}{\text{C}_6\text{H}_5\text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{ON}}$

bildet fast weisse Kryställchen 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.

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

Procente: N 14.74.

Gef. » » 14.57.

Carbo-*p*-toluido-*o*-nitrobenzantialdoxim,

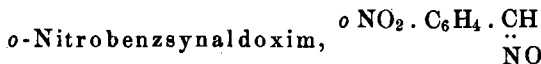


entsteht aus dem Oxim und dem Isocyanat sowohl in der Kälte beim Arbeiten in ätherischer Lösung, wie beim Kochen der Benzollösung der beiden Componenten als eine in fast weissen Nadelchen krystallisirende Substanz vom Schmelzpunkt 139° . Bei der Spaltung mit Natronlauge liefert die Verbindung *o*-Nitrobenzantialdoxim, *p*-Toluidin und eine kleine Menge *p*-Ditolylharnstoff.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{13}N_3O_4$.

Procente: N 14.05.

Gef. » » 13.98.



Wird in eine Lösung des Antialdoxims in trockenem Aether Salzsäuregas eingeleitet, so fällt nach einiger Zeit ein weisser Niederschlag aus, ein salzsaures Salz vom Schmelzpunkt 87° . Zerlegt man dasselbe durch Eintragen in eine Sodalösung, so erhält man eine fast weisse Substanz, die ein Gemenge der beiden isomeren Aldoxime ist und bei ca. 83° schmilzt. (Das reine Antialdoxim schmilzt bei $96\text{--}97^\circ$). Um das den kleineren Theil des Gemenges bildende Synaldoxim zu isoliren, wird die Masse in kleinen Portionen aus warmem Benzol umkrystallisirt. Aus den sich zuerst abscheidenden Antheilen erhält man durch mehrmaliges Umkrystallisiren das reine *o*-Nitrobenzsynaldoxim in farblosen, zugespitzten Säulen vom Schmelzpunkt 136° .

Analyse: Ber. für $C_7H_5N_2O_3$.

Procente: C 50.60, H 3.61, N 16.87.

Gef. » » 50.82, » 3.84, » 17.51.

Das Synaldoxim ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln etwas schwerer löslich, als das Antialdoxim; immerhin ist der Unterschied in der Löslichkeit nicht so bedeutend, als bei anderen Paaren isomerer Aldoxime. Es lagert sich sehr leicht in das Antialdoxim um. Schon längeres Kochen der Benzollösung bewirkt die Umlagerung. Die im Folgenden beschriebenen Reactionen des Körpers beweisen, dass wirklich ein Synaldoxim vorliegt.

Carbanilido-*o*-nitrobenzsynaldoxim,



Bekanntlich geben die ätherischen Lösungen von Synaldoximen mit Isocyanaten stets sofortige Ausscheidung des Additionsproductes.

Genau so verhält sich der bei 136° schmelzende Körper. Das Additionsproduct fällt als ein aus gelben Prismen bestehender, in Aether sehr schwer löslicher Niederschlag aus. Bei 91° schmilzt der Körper unter heftiger Gasentwicklung.

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

Procente: N 14.74.

Gef. » » 14.61.

Carbo-*p*-toluido-*o*-nitrobenzsynaldoxim,

$o\text{-NO}_2 \cdot C_6H_4 \cdot \overset{\cdot\cdot}{\text{CH}}$

$\text{NO} \cdot \text{CONH} \cdot C_6H_4 \cdot \text{CH}_3 p$

scheidet sich beim Versetzen der ätherischen Lösung des Oxims mit der berechneten Menge *p* Tolylcyanat als ein aus gelben, zugespitzten Prismen bestehender Niederschlag aus. Es schmilzt bei 93° unter Zersetzung.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{13}N_3O_4$.

Procente: N 14.05.

Gef. » » 13.81.

Methylierung des *o*-Nitrobenzsynaldoxims.

Die Methylierung wurde in der Kälte mittels einer holzgeistigen Lösung von Natriummethylat und Jodmethyl vorgenommen. Nach einigen Stunden ist die Reaction vollendet. Bei der Wasserdampfdestillation geht in geringer Menge ein Oel über, das der weiter unten zu beschreibende *O*-Methyläther des *o*-Nitrobenzsynaldoxims ist. Dem Destillationsrückstand wird durch Ausschütteln mit Chloroform das Hauptproduct der Reaction entzogen. Nach dem Verdunsten des Chloroforms bleibt ein Oel zurück, das bald zu einer gelben Krystallmasse erstarrt. Aus siedendem Aether krystallisirt der Körper in schönen, gelben Säulen vom Schmelzpunkt 92° . Er zeigt die Zusammensetzung eines methyilirten Nitrobenzaldoxims.

Analyse: Ber. für $C_8H_8N_2O_3$.

Procente: N 15.56.

Gef. » » 15.31.

Die Verbindung ist nach ihren Reactionen der

N-Methyläther des *o*-Nitrobenzaldoxims,

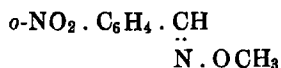
$o\text{-NO}_2 \cdot C_6H_4 \cdot \overset{\cdot\cdot}{\text{CH}} \cdot \text{N} \cdot \text{CH}_3$



Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure wird sie in *o*-Nitrobenzaldehyd und eine Fehling'sche Lösung reducirende Substanz, offenbar *N*-Methylhydroxylamin, gespalten. Durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure auf 100° unter Druck bildet sich Methylamin, das durch Ueberführung in das charakteristische Platindoppelsalz identi-

ficiert wurde. Die Bildung eines Stickstoffäthers als Hauptproduct der directen Methylierung ist ein neuer Beweis, dass das bei 136° schmelzende Oxim ein Synaldoxim ist.

O-Methyläther des *o*-Nitrobenzsynaldoxims,



Man erhält diese Verbindung ausgehend von dem Silbersalz des Synaldoxims. Zur Darstellung des Silbersalzes wird das Oxim in so viel verdünnter Natronlauge gelöst, als zur Lösung nothwendig ist. Die Menge Natron ist auch hier, wie bei allen Synaldoximen, grösser, als die theoretische. Dann wird das auf die Oximmenge berechnete Quantum Silbernitratlösung zugesetzt und der ausfallende gelbbraune Niederschlag abfiltrirt, gewaschen und auf Thonplatten gestrichen. Noch feucht wird er dann mit Aether und Jodmethyl übergossen, worauf man die Mischung 24 Stunden bei Lichtabschluss stehen lässt. Dann wird abfiltrirt; das Filtrat wird mit verdünnter Natronlauge gewaschen und dann mit calcinirter Potasche getrocknet. Nach dem Verdunsten des Aethers im Vacuum hinterbleibt ein farbloses, dünnflüssiges Oel. Es wurde, sobald sein Gewicht constant war, analysirt.

Analyse: Ber. für $\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_3$.

Procente: N 15.56.

Gef. « » 15.51.

Der Methyläther liess sich in einer Kältemischung nicht zum Erstarren bringen. Seine Constitution folgt aus seiner leichten Ueberführbarkeit in den *O*-Methyläther des *o*-Nitrobenzantialdoxims,

$o\text{-NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}$
 $\quad \quad \quad \ddot{\text{N}} \cdot \text{OCH}_3$, der schon von Gabriel dargestellt und als ein

in seideglänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 58° krystallisirender Körper beschrieben worden ist. Wird die Lösung der flüssigen Methylverbindung in Aether mit einer kleinen Menge Salzsäuregas in Berührung gebracht, so scheidet sich nach dem Verdunsten des Aethers nicht mehr das Oel, sondern ein fester Körper aus, der alle Eigenschaften des *o*-Nitrobenzantialdoximethyläthers zeigt.

Zürich. Chem.-analyt. Laboratorium des Polytechnicums.