

3 g (absorbirtes und regenerirtes) Mesityloxid + 2.1 g  $\text{NH}_2\cdot\text{OH}$ ,  $\text{HCl} + 20\text{ g}$  Wasser gekocht, Lösung fast farblos. Reaction ist bereits nach 2-stündigem Kochen vollständig beendet.

Ausbeute 2.6 g Diacetonhydroxylamin-Oxalat oder 48 pCt. der Theorie.

Gegen Semicarbazid verhalten sich beide Spielarten des Mesityloxids gleich, je 3 g davon gaben 1.2 g getrocknetes Semicarbazon. Aus der Mutterlauge konnten durch Kaliumcarbonat je 1.3 g eines basischen Oeles abgeschieden werden, welches theilweise erstarrte. Ich verweise hier auf die später gegebene Beschreibung in der Abhandlung über Verhalten von Mesityloxid gegen Semicarbazid.

Durch diese Versuche ist festgestellt, dass die Ursache des Auftretens von 2 Oximen beim Mesityloxid nicht darin seinen Grund hat, dass das käufliche Mesityloxid ein Gemisch von structurisomeren Verbindungen ist. (Vielleicht liegt in demselben ein Gemenge von zwei durch eine feine physikalische Isomerie unterschiedenen Spielarten vor, deren Existenz zu erklären, unsere Structurformeln nicht ausreichend sind.)

---

**202. C. Harries und R. Gley: Ueber die stereoisomeren Mesityloxime.**

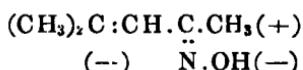
(Eingegangen am 1. Mai.)

Es ist gezeigt<sup>1)</sup> worden, dass das Mesityloxydioxim in zwei sterischen Formen auftritt, welche man erhält, je nachdem man freies Hydroxylamin oder salzaures Hydroxylamin auf Mesityloxid einwirken lässt. Sie wurden als  $\alpha$ - oder labiles und  $\beta$ - oder stabiles Mesityloxim bezeichnet. Das ölige  $\alpha$ -Oxim lässt sich beim Erhitzen seines Chlorhydrates oder durch mehrfach wiederholte Destillation im Vacuum in das feste (stabile)  $\beta$ -Oxim umlagern. Durch Kochen mit Alkalien wird aber das letztere wieder in das erstere zurückverwandelt, wie dies schon häufig bei stereoisomeren Oximen der aromatischen Reihe beobachtet wurde. Man unterscheidet daher zwischen alkalistabilen und säurestabilen Mesityloximen. Kocht man 3 g festes  $\beta$ -Mesityloxim mit 10 ccm 40-procentiger Natronlauge und 50 g Wasser 3 Stunden täglich am Rückflusskühler, so ist dasselbe vollständig in die  $\alpha$ -Verbindung übergegangen. Um das Reactionsproduct zu isoliren, wird die Flüssigkeit vorsichtig angesäuert und dann mit Kaliumcarbonat neutralisiert. Das sich abscheidende ölige  $\alpha$ -Oxim siedet, wie früher schon angegeben wurde, bei 83—84° unter 9 mm Druck. Beide Oxime sind mit Wasserdampf leicht flüchtig, sie werden sogar aus stark alkalischer Lösung allmählich mit Wasserdampf übergetrieben.

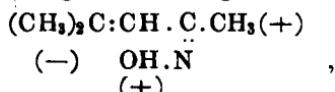
---

<sup>1)</sup> Diese Berichte 31, 1371.

Sie unterscheiden sich durch ihre Wasserlöslichkeit, das  $\alpha$ -Oxim wird von Wasser wenig, das  $\beta$ -Oxim dagegen ziemlich leicht aufgenommen. Formulirt man jetzt die Mesityloxime nach Hantzsch, so kommt jedenfalls der alkalistabilen Form die Configuration:



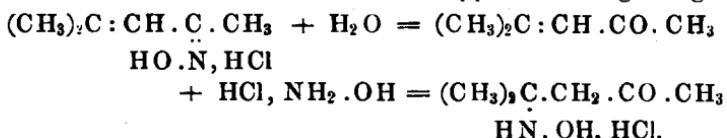
der säurestabilen die folgende zu (vergl. diese Berichte 32, 291):



wenn man annimmt, dass im Mesityloxyd die doppelte Bindung negative, die Methylgruppe positive Eigenschaften besitzt.

Versuche, die beiden Oxime nach Beckmann's Methode umzulagern. Bei der Behandlung derselben mit Phosphorpentachlorid tritt äusserst stürmische Reaction ein, welche bis zur Verkohlung der Masse führt. Es konnten daraus nur geringe Mengen basischer Producte isolirt werden, deren Untersuchung wegen Mangel an Material aufgegeben werden musste.

Schon früher ist gezeigt worden<sup>1)</sup>, dass beim Kochen des  $\beta$ -Oximchlorhydrats (säurestabil) mit Wasser durch eine Umlagerung der Hydroxylamingruppe Diacetohydroxylamin entsteht. Man muss annehmen, dass hierbei intermediär Mesityloxyd und salzaures Hydroxylamin gebildet wird, welches sich dann an die doppelte Bindung anlagert.

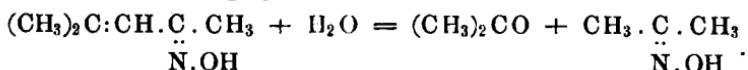


Das  $\alpha$ -Mesityloximchlorhydrat (alkalistabil) erleidet beim Kochen mit Wasser die gleiche Umwandlung, nur kann man hierbei deutlich beobachten, dass sich erst Mesityloxyd auf der wässrigen Flüssigkeit als Oel abscheidet, um erst nach einiger Zeit wieder in Lösung zu gehen.

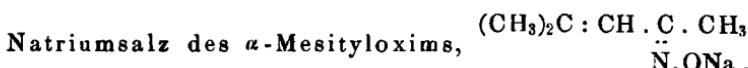
Weiterhin ist untersucht worden, wie sich das alkalistabile Mesityloxim bei längerem Kochen mit sehr starkem Alkali verhält, man konnte auch hierbei eine Umlagerung im Sinne der Beckmann'schen Reaction erwarten. Zu diesem Zweck wurden 35 g  $\alpha$ -Oxim zunächst in Kalilauge, die 20 g Kaliumhydrat in 35 g Wasser enthält, gelöst, und dazu noch eine Auflösung von 50 g Kalihydrat in 35 g Wasser gegeben. Nach 20-stündigem Kochen am Rückflusskühler wird durch die braungefärbte Reactionsmasse Wasserdampf geblasen. Die Destillate scheiden-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 31, 1808.

auf Zusatz von Kaliumcarbonat 25 g eines Oeles ab, welches bei der Destillation im Vacuum in zwei Fractionen, ca. 60–70° und circa 80–85°, zerlegt werden konnte. Die von 60–70° siedende Fraction bildet den kleineren Antheil, sie erstarrt in der eisgekühlten Vorlage zu grossen, strahligen Blättern oder Nadeln. Dieselben schmolzen, von anhaftendem Oel durch Abpressen befreit und getrocknet (2 g), bei 59° und sind identisch mit Acetoxim. Die höhere Fraction, der Hauptantheil, war unverändertes  $\alpha$ -Mesityloxim. Ein Theil des  $\alpha$ -Mesityloxims war also durch die energische Behandlung mit Kali in Aceton und Acetoxim gespalten worden:



Dieser eigentümliche Befund zeigt, dass die doppelte Bindung im Mesityloxim zwischen Stickstoff und Kohlenstoff, C:N, stabiler als diejenige zwischen Koblenstoff und Kohlenstoff, HC:CH, ist.



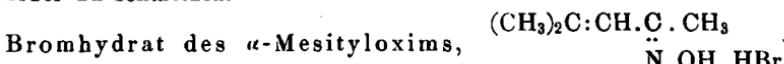
3 g  $\alpha$ -Oxim werden mit einer Auflösung von etwas weniger, als der berechneten Menge Natrium (0.55 g) in gerade der genügenden Menge absolutem Alkohol vermischt und das weisse Natriumsalz durch absoluten Aether ausgefällt. Dasselbe besitzt undeutlich krystallinischen Habitus und ist hygroskopisch.

0.2182 g Sbst. (im Vacuum getrocknet): 0.1122 g  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .  
 $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{NONa}$ . Ber. Na 17.04. Gef. Na 16.67.

**Natriumsalz des  $\beta$ -Mesityloxims**, nach derselben Methode bereitet, gleicht dem ersteren Product, nur ist es nicht so zerfliesslich.

0.1883 g Sbst. (im Vacuum getrocknet): 0.1018 g  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .  
 $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{NONa}$ . Ber. Na 17.04. Gef. Na 17.51.

Beide Natriumsalze zersetzen sich bei hoher Temperatur, ohne vorher zu schmelzen.



Dasselbe wird erhalten, wenn in eine absolut-ätherische Auflösung des  $\alpha$ -Mesityloxims trocknes Bromwasserstoffgas geleitet wird. Durch Umkristallisiren aus absolutem Alkohol-Aether gereinigt, bildet es beiderseitig zugespitzte, gekreuzte Nadeln, welche bei 93° zu sintern anfangen und bei 114° undeutlich schmelzen.

0.2755 g Sbst. (im Vacuum getrocknet): 0.2663 g  $\text{AgBr}$ .  
 $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{NOBr}$ . Ber. Br 41.24. Gef. Br 41.13.

Die Umlagerung des  $\alpha$ -Mesityloxims in die  $\beta$ -Form vermittels dieses Bromhydrates geht durch Erwärmen nicht so glatt wie diejenige mit dem Chlorhydrat vor sich.

Bromhydrat des  $\beta$ -Mesityloxims,  $(\text{CH}_3)_2\text{C}:\text{CH}.\text{C}.\text{CH}_3$ ,  
 $\text{OH}.\text{N}, \text{HBr}$ ,  
 krystallisiert aus Alkohol-Aether in vierseitigen, weissen Tafeln, die  
 bei  $129^\circ$  unter Zersetzung schmelzen.

0.2067 g Sbst. (im Vacuum getrocknet): 16.5 ccm N (758 mm,  $17^\circ$ ).  
 0.2244 g Sbst.: 0.2189 g AgBr.

$\text{C}_8\text{H}_{12}\text{NOBr}$ . Ber. N 7.22, Br 41.24.  
 Gef. » 7.37, » 41.51.

$\alpha$ -Acetylmesityloxim,  $(\text{CH}_3)_2\text{C}:\text{CH}.\text{C}.\text{CH}_3$ ,  
 $\text{N}.\text{O}.\text{OC}.\text{CH}_3$ .

$\alpha$ -Mesityloxim verbindet sich mit der äquimolekularen Menge Essigsäureanhydrid unter stürmischer Reaction, man muss, um Umlagerungen verhüten, unter Kühlung arbeiten. Mit Wasser gewaschen und mit zu Kaliumcarbonat getrocknet, siedet die Acetylverbindung unter 11 mm bei  $104^\circ$  als farblose Flüssigkeit. Durch Schütteln mit 10-prozentiger Natronlauge bei gewöhnlicher Temperatur wird sie garnicht verändert, erst beim Erwärmen auf ca.  $75^\circ$  tritt Verseifung ein. Aus der Reactionsflüssigkeit konnte das regenerirte  $\alpha$ -Oxim wiedergewonnen werden. Spec. Gewicht 0.9934 bei  $14^\circ$ .

0.2869 g des unter 11 mm bei  $109^\circ$  sied. Oeles gaben 22 ccm N (768 mm,  $18^\circ$ ).  
 0.1522 g Sbst.: 0.3441 g  $\text{CO}_2$ , 0.1163 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_8\text{H}_{13}\text{NO}_2$ . Ber. N 9.03, C 61.94, H 8.39.  
 Gef. » 9.00, » 61.66, » 8.49.

$\beta$ -Acetylmesityloxim,  $(\text{CH}_3)_2\text{C}:\text{CH}.\text{C}.\text{CH}_3$ ,  
 $\text{CH}_3.\text{CO}.\text{O}.\text{N}$ .

$\beta$ -Mesityloxim und Essigsäureanhydrid reagiren beim Vermischen kaum mit einander. Die Masse wurde deshalb, um die Reaction zu vervollständigen, noch eine halbe Stunde auf dem Wasserbade erwärmt. Mit Wasser gewaschen und über Kaliumcarbonat getrocknet, siedet die farblose Flüssigkeit unter 8—9 mm bei  $100^\circ$ . Das spec. Gewicht beträgt 0.9945 bei  $14^\circ$ . Das  $\beta$ -Acetylmesityloxim wird durch Natronlauge viel leichter verseift, als die andere Modification; nur einmaliges Durchschütteln mit einem kleinen Ueberschuss von 5-prozentiger Natronlauge genügt, um vollständige Verseifung zu bewirken. Aus der Lösung kann das regenerirte feste  $\beta$ -Oxim wieder gewonnen werden.

0.1953 g des unter 8—9 mm bei  $100^\circ$  siedenden Oeles gaben 16.1 ccm N (751 mm,  $20^\circ$ ). 0.1501 g Sbst.: 0.3879 g  $\text{CO}_2$ , 0.114 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_8\text{H}_{13}\text{NO}_2$ . Ber. N 9.03, C 61.94, H 8.39.  
 Gef. » 9.38, » 61.40, » 8.44.

$\alpha$ -Benzoylmesityloxim,  $(\text{CH}_3)_2\text{C}:\text{CH}.\text{C}.\text{CH}_3$ ,  
 $\text{N}.\text{O}.\text{CO}.\text{C}_6\text{H}_5$ .

Nach der Schotten-Baumann'schen Methode unter guter Kühlung erhalten; bildet zunächst ein Oel. Dasselbe erstarrt beim

Verdunsten seiner ätherischen Lösung in farblosen, schrägen, vierseitigen Tafeln. Aus Petroläther wiederholt umkristallisiert, schmelzen dieselben bei 45—46°.

0.139 g Sbst. (im Vacuum getrocknet): 8.1 ccm N (762 mm, 21°).

0.1587 g Sbst.: 0.4174 g CO<sub>2</sub>, 0.0978 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>13</sub>H<sub>15</sub>NO<sub>2</sub>. Ber. N 6.45, C 71.89, H 6.91.

Gef. » 6.70, » 71.73, » 6.85.

(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C:CH.C..CH<sub>3</sub>

β-Benzoylmesityloxim, H<sub>3</sub>C<sub>6</sub>OC.O.N, krystallisiert,

nach derselben Methode bereitet, aus Petroläther in weissen, schief abgeschartten Prismen, welche ebenfalls bei 44—45° schmelzen. Reibt man aber gleiche Mengen dieser Modification und der anderen zusammen, so bildet sich ein Oel.

0.2133 g Sbst. (im Vacuum getr.): 12.8 ccm N (26°, 763 mm).

0.1851 g Sbst.: 0.4866 g CO<sub>2</sub>, 0.1139 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>13</sub>H<sub>15</sub>NO<sub>2</sub>. Ber. N 6.45, C 71.89, H 6.91.

Gef. » 6.75, » 71.70, » 6.84.

Goldschmidt<sup>1)</sup> hat gezeigt, dass Oxime mit Phenylcarbonimid wohl charakterisierte Verbindungen liefern, auch aus dem Mesityloxim erhält man diese Derivate.

Phenylcarbonimidderivat des α-Mesityloxims,

(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C:CH.C..CH<sub>3</sub>

N.O.CO.NH.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>

2 g Oxim werden in absolut ätherischer Lösung mit 2 g Phenylcarbonimid vermengt, beim Verdunsten des Aethers erstarrt der Rückstand. Beim Umkristallisieren gewinnt man aus Petroläther strahlig angeordnete, lange Nadeln vom Schmp. 82—83°. Ausbeute quantitativ. Die Verbindung lässt sich auch aus siedendem Wasser umkristallisieren.

0.1743 g Sbst. (im Vacuum getr.): 18.6 mm N (20°, 765 mm).

0.1798 g Sbst.: 0.4425 g CO<sub>2</sub>, 0.1107 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>13</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Ber. N 12.07, C 67.24, H 6.90.

Gef. » 12.37, » 67.12, » 6.84.

Phenylcarbonimidderivat des β-Mesityloxims,

(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C:CH.C..CH<sub>3</sub>

C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.NH.CO.O.N

Auf gleiche Weise bereitet; krystallisiert aus Petroläther in strahlig angeordneten, vierseitigen Tafeln vom Schmp. 82—83°. Eine Mischung aus gleichen Theilen α- und β-Derivat schmilzt schon bei 55° ungenau. Die Ausbeute ist quantitativ. Der Körper lässt sich ebenfalls aus heissem Wasser umkristallisieren.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 22, 3101.

0.2025 g Sbst. (im Vacuum getr.): 21.4 ccm N (19°, 767 mm).

0.2604 g Sbst.: 0.6416 g CO<sub>2</sub>, 0.1577 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>13</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Ber. N 12.07, C 67.24, H 6.90.

Gef. » 12.84, » 67.20, » 6.73.

Die beiden Phenylcarbonimidkörper unterscheiden sich stark durch ihre Löslichkeit in siedendem Petroläther.

Vom  $\alpha$ -Derivat wird 1 g von 20 ccm, vom  $\beta$ -Derivat 1 g von 120 ccm aufgenommen.

**Benzyläther des  $\alpha$ -Mesityloxims,** (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C:CH . C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> . N.O.CH<sub>3</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>

10 g  $\alpha$ -Oxim werden in absolutem Alkohol gelöst, mit Natrium-äthylat, welches 2.04 g Natrium enthält, vermischt und hierzu 11.2 g Benzylchlorid durch wenig Alkohol verdünnt, gegeben, sodass die ganze Flüssigkeit etwa 150 ccm beträgt. Nach zweitägigem Stehen in der Kälte hat sich eine reichliche Menge Kochsalz abgeschieden und die Reaction ist annähernd beendet. Der Alkohol wird abdestillirt und der ölige Rückstand mit Wasserdampf behandelt. Das Destillat wird alkalisch gemacht und ausgeäthert. Das nach dem Verdampfen des Aethers zurückbleibende, farblose, stark lichtbrechende Oel siedet im Vacuum unter 10–11 mm bei 131–132° und besitzt einen angenehmen Geruch. Spec. Gewicht 0.9844 bei 16°. Die Ausbeute ist fast quantitativ. Es ist in Wasser und verdünnten Säuren nicht löslich. Von concentrirter Salzsäure wird es leicht aufgenommen. Das Chloroplatinat krystallisiert in schönen, gefiederten Nadeln.

0.2358 g des unter 10–11 mm bei 131–132° siedenden Oels 14.2 mm N (756 ccm, 19°).

0.2398 g Sbst.: 0.6718 g CO<sub>2</sub>, 0.1818 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>13</sub>H<sub>17</sub>NO. Ber. N 6.90, C 76.85, H 8.37.

Gef. » 6.93, » 76.41, » 8.42.

**Benzyläther des  $\beta$ -Mesityloxims,** (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C:CH . C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> . CH<sub>2</sub>.O.N

In gleicher Weise bereitet; ist ebenfalls ein farbloses, stark lichtbrechendes Oel von nicht unangenehmem Geruch, welches unter 8–9 mm bei 129°, unter 10 mm bei 129–130° siedet. Spec. Gewicht 0.9877 bei 16°. Ausbeute fast quantitativ. Es ist in Wasser und verdünnten Säuren nicht löslich. Von concentrirter Salzsäure wird es leicht aufgenommen. Das Chloroplatinat krystallisiert in schönen, goldgelben Prismen.

0.2153 g Sbst. des unter 8–9 mm bei 129° sied. Oels gaben 13.7 ccm N (23°, 755 mm).

0.2549 g Sbst.: 0.7142 g CO<sub>2</sub>, 0.1925 g H<sub>2</sub>O.

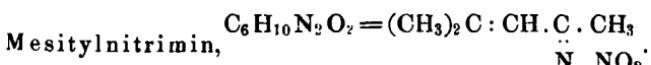
C<sub>13</sub>H<sub>17</sub>NO. Ber. N 6.90, C 76.85, H 8.37.

Gef. » 7.18, » 76.42, » 8.39.

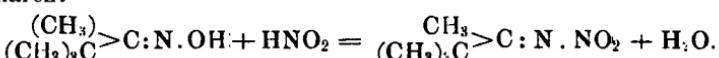
### Spaltungsversuche mit den beiden isomeren Benzyläthern.

Beckmann<sup>1)</sup> hat gezeigt, dass *anti*-Benzylbenzaldoxim durch konzentrierte Salzsäure in salzaures  $\alpha$ -Benzylhydroxylamin, welches Fehling'sche Lösung nicht reducirt, und *syn*-Benzylbenzaldoxim bei der gleichen Behandlung in Benzaldehyd und  $\beta$ -Benzylhydroxylamin, welches Fehling'sche Lösung stark reducirt, zerfällt. Analog sollten sich die beiden Benzyläther der Mesityloxime verhalten. Beim längeren Stehen (5 g in 50 ccm rauch. Salzsäure) in der Kälte verändern dieselben sich wenig; erwärmt man 2 Stdn. auf 100° im Einschlussrohr, so scheiden beide die gleiche Menge (1.3 g) eines Oels ab, das sich bei näherer Untersuchung als Benzylchlorid erwies. In der salzauren Lösung ist bei beiden, neben einer reichlichen Quantität Salmiak und etwas Benzoësäure, ein stark Fehling'sche Flüssigkeit reducirender Körper enthalten, der aber wegen Mangel an Material nicht genau untersucht werden konnte. Nach diesen Ergebnissen scheinen sich jedoch die beiden Mesityloxime von den beiden Benzaldoximen verschieden zu verhalten.

### Einwirkung von salpetriger Säure auf die Oxime.



Von Angeli und Rimini<sup>2)</sup> einerseits, Tiemann<sup>3)</sup> und Mahla<sup>4)</sup> andererseits, ist die Beobachtung gemacht worden, dass einige Oxime der Campherreihe mit salpetriger Säure unter Wasseraustritt reagiren. Gleichzeitig gelang es R. Scholl und G. Born<sup>4)</sup>, auch aus Pinakolinoxim mit salpetriger Säure eine Verbindung darzustellen, welche sie als Nitrimin ansehen und deren Entstehung sie nach folgender Gleichung erklären:



Diese Substanz bildet kein Kaliumsalz und ist gegen Permanganat beständig.

Das Verhalten von salpetriger Säure zu stereoisomeren Oximen ist unseres Erachtens noch nicht untersucht worden. Beide Mesityloxime liefern nun mit Isoamylnitrit und Eisessig ein und dasselbe Nitrimin, das alkalistabiles leicht und quantitativ, das säurestabiles erst beim Erwärmen, nicht ohne geringe Zersetzungerscheinungen.

20 g  $\alpha$ -Mesityloxim werden in 30 g Eisessig gelöst und dazu 25 g Isoamylnitrit unter Kühlung gegeben. Nach kurzer Zeit scheidet sich das Nitrimin in quantitativer Ausbeute ab. Aus 95-prozentigem

<sup>1)</sup> Diese Berichte 22, 435; diese Berichte 22, 1534.

<sup>2)</sup> Gazz. chim. 25 [1], 406; 26 [1], 29, 34.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 28, 1079; 29, 2807. <sup>4)</sup> Diese Berichte 28, 1361.

Alkohol krystallisiert es in prächtigen, weissen Nadeln — 1 g wird von 15—16 g bei Siedehitze aufgenommen —, die einen schwach bläulichen Schimmer besitzen. In Petroläther und Aether sind sie nicht, leicht in Essigester, heissem Wasser und absolutem Alkohol löslich. Von kochender Natronlauge wird die Substanz nicht verändert. Sie schmilzt unter stürmischer Zersetzung bei ca. 155—156°. Ausbeute 24.5 g.

0.1927 g Sbst. (im Vacuum getr.): 32.5 ccm N (15°, 750 mm).

0.1508 g Sbst.: 0.2802 g CO<sub>2</sub>, 0.0974 g H<sub>2</sub>O.

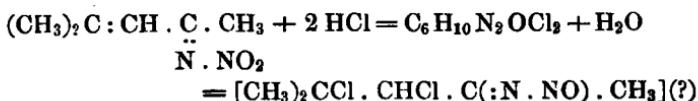
C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Ber. N 19.72, C 50.70, H 7.04.

Gef. » 19.59, » 50.68, » 7.18.

Behandelt man das  $\beta$ -Oxim mit Isoamylnitrit und Eisessig genau in der gleichen Weise, so tritt auch bei längerem Stehen in der Kälte keinerlei Reaction ein. Erwärmst man aber kurze Zeit im Wasserbade, bis sich Blasen zu entwickeln anfangen, und kühlt dann rasch in einer Kältemischung ab, so scheidet sich ebenfalls aus der braun gefärbten Reactionsflüssigkeit das Nitrimin ab. Die Ausbeute ist nicht quantitativ. Der Schmelzpunkt verändert sich nicht, wenn man gleiche Theile des aus  $\alpha$ - und  $\beta$ -Oxim bereiteten Nitrimins zusammen verreibt.

#### Einwirkung von rauchender Salzsäure auf das Nitrimin.

10 g Nitrimin werden unter Erwärmung auf dem Wasserbade in 40 ccm 40-prozentiger Salzsäure gelöst. Die Lösung färbt sich vorübergehend intensiv blaugrün. Ist diese Färbung verschwunden und wird abgekühlt, so scheidet sich eine chlorhaltige Verbindung in dicken, weissen, glänzenden Blättern aus, welche, aus siedendem Ligroin oder heissem Wasser umkristallisiert, den Schmp. 48° anzeigt. In Aether ist dieselbe leicht löslich. Die Ausbeute beträgt ca. 11 g. Der Körper besitzt sehr merkwürdige Eigenschaften; er ist außerordentlich stabil, beim Kochen mit Ammoniak oder Natronlauge bleibt er unverändert, durch Erwärmung mit concentrirter Schwefelsäure und concentrirter Salpetersäure bis auf 120° wird er nicht angegriffen und fällt aus ihrer Lösung auf Zusatz von Wasser wieder aus. Das Chlor ist sehr fest gebunden, es lässt sich durch Kochen mit Silbernitrat weder in ammoniakalischer, noch saurer Lösung nachweisen. Durch Kochen mit Zinkstaub und Alkohol wird das Chlor allmählich herausgenommen. Die Substanz destillirt unter gewöhnlichem Druck unzersetzt. Nach den Resultaten der Analyse ist der Körper folgendermaassen entstanden:



0.2004 g Sbst. (im Vacuum getr.): 0.2693 g CO<sub>2</sub>, 0.0933 g H<sub>2</sub>O.

0.1553 g Sbst.: 18.4 ccm N (10°, 753 mm).

0.2026 g Sbst.: 0.2919 g AgCl.

C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>. Ber. C 36.55, H 5.08, N 14.21, Cl 36.04.

Gef. » 36.65, » 5.17, » 14.11, » 35.64.

Molekulargewichtsbestimmung: 0.2181 g Sbst., 18.18 g Benzol, Depression 0.322.

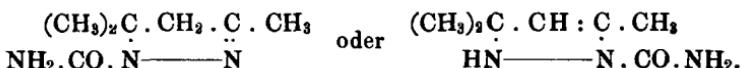
Ber. 197. Gef. 186.

Nach den stabilen Eigenschaften zu urtheilen, scheint ein cyclisches Product entstanden zu sein. Die nähre Untersuchung desselben behalten wir uns vor, auch sollen die stereomeren Methylcyclohexenoxime unter ähnlichen Gesichtspunkten studirt werden.

**203. C. Harries und F. Kaiser: Zur Kenntniss des Verhaltens von Mesityloxyd gegen Semicarbazid.**

(Eingegangen am 1. Mai.)

Scholtz<sup>1)</sup> hat das Semicarbazone des Mesityloxyds nach der Methode von Baeyer<sup>2)</sup>, Thiele durch Zusammengießen äquimolekularer Mengen salzauren Semicarbazids, Mesityloxyd und essigsauren Natriums in wässrig-alkoholischer Lösung bereitet. Er fand den Schmp. zu 156° und zeigte, dass das Semicarbazone bei der Destillation in einen isomeren Körper vom Schmp. 129° übergeht. Ueber die Gründe dieser Isomerie hat Scholtz sich bisher nicht geäussert, er hat aber bereits darauf aufmerksam gemacht, dass die direct aus Mesityloxyd gewonnene Verbindung, ihrer Semicarbazonnatur entsprechend, durch Säuren unter Wasseraufnahme in ihre Componenten zerlegt wird, während diese Spaltung bei der niedriger schmelzenden Modification nicht gelingt. Da beim Mesityloxyd das Auftreten von zwei stereoisomeren Oximen festgestellt wurde, war es möglich, dass auch diese Semicarbazone stereoisomer seien. Es scheint indessen hier keine Stereoisomerie, sondern Structurisomerie vorzuliegen. Der Körper vom Schmp. 156° ist das wahre Semicarbazone, während der andere vom Schmp. 129° eine Base ist, welche in Anbetracht ihrer Beständigkeit wahrscheinlich ringförmige Constitution besitzt, wie in folgenden Formeln angedeutet wird:



<sup>1)</sup> Diese Berichte 29, 610.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 27, 1918.