

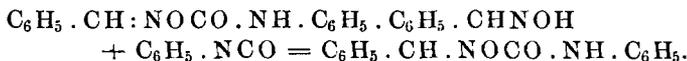
salz kommt auch in der Krystallform zum Ausdruck, wie eine kurze Beobachtung der angegebenen Daten lehrt. Eine vollständige Isomorphie scheint nicht vorzuliegen, denn die Uebereinstimmung in den Winkeln zwischen den bekannten isomorphen Kalium- und Ammoniumsalzen ist eine viel grössere, als im vorliegenden Fall.

Berlin. II. Chemisches Institut der Universität.

### 553. Heinrich Goldschmidt: Zur Kenntniss der Oxime.

(Eingegangen am 27. November.)

Vor mehr als zwei Jahren habe ich die Beobachtung gemacht, dass die Oximidoverbindungen gleich anderen hydroxylhaltigen Körpern im Stande sind, sich leicht mit Phenylisocyanat zu vereinigen. Hierbei bilden sich, wie vorauszusehen war, Phenylcarbaminsäureester der Oxime. So gab z. B. Benzaldoxim das Carbanilidobenzaldoxim,



Im Wintersemester 1887/88 habe ich zwei meiner Schüler, die HH. Dr. Walter Schulthess und Dr. Julius Strauss, diese Reaction näher untersuchen lassen und zwar sowohl bei den gewöhnlichen Aldoximen und Acetoximen als auch bei den Chinonoximen und Isonitrosoketonen. In den letzten Monaten habe ich auch die Einwirkung von Phenylisocyanat auf die isomeren Oxime des Benzils und Benzaldehyds studirt.

#### 1. Einwirkung von Phenylisocyanat auf Aldoxime und Acetoxime; von H. Goldschmidt und W. Schulthess.

##### a) Benzaldoxim.

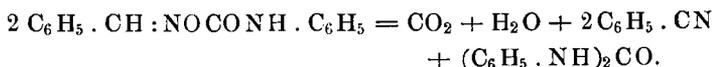
Zu einer Lösung von Benzaldoxim (1 Molekül) in Benzol wurde Phenylcyanat (1 Molekül) zugesetzt. Das Gemisch erwärmte sich bedeutend. Zur Vollendung der Reaction wurde auf dem Wasserbad erwärmt und sodann das Benzol verdunstet. Die zurückbleibende weisse Masse lässt sich durch Umkrystallisiren aus Benzol, Alkohol oder Aether rein erhalten. Man gewinnt so schöne, seideglänzende Nadeln vom Schmelzpunkt 135—136°. Der Analyse zufolge lag das Carbanilidobenzaldoxim,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CHNOCONH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ , vor.

I. 0.1670 g Substanz gaben 0.4303 g Kohlensäure und 0.0786 g Wasser.

II. 0.150 g gaben 15.3 ccm feuchten Stickstoff bei 15° und 730 mm Druck.

	Gefunden		Ber. für $C_{14}H_{12}N_2O_2$
	I.	II.	
C	70.27	—	70.00 pCt.
H	5.22	—	5.00 »
N	—	11.46	11.67 »

Das Carbanilidobenzaldoxim zersetzte sich beim Erhitzen über seinen Schmelzpunkt unter lebhafter Gasentwicklung, während ein mit Krystallen durchsetztes Oel zurückblieb. Das Gas erwies sich als Kohlensäure, die Krystalle waren Diphenylharnstoff. Das Oel bestand zum grössten Theil aus Benzonitril, da es beim Verseifen mit alkoholischem Kali Benzoësäure ergab. Die Zersetzung ist demnach nach folgender Gleichung verlaufen:



Wahrscheinlich ist zuerst der Körper in Benzaldoxim und Phenylcyanat zerfallen; letzteres hat dann wasserentziehend auf das Oxim gewirkt und es in das Nitril verwandelt. Das Wasser wandelt das Cyanat in Kohlensäure und Diphenylharnstoff um. Diese Zersetzung wurde auch bei den anderen Carbanilidoaldoximen beobachtet.

Beim Erwärmen mit alkoholischem Kali zerfiel das Carbanilidobenzaldoxim in Benzaldoxim und Phenylcarbaminsäureäthylester. Beim Kochen mit wässerigen Alkalien entstand Benzaldoxim und Anilin.

#### b) Anisaldoxim.

Ganz analog dem Benzaldoximderivat entsteht das Carbanilidoanisaldoxim,  $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{l} OCH_3 \quad (4) \\ CHNOCO \cdot NH \cdot C_6H_5 \quad (1) \end{array} \right.$ , aus Anisaldoxim und Phenylisocyanat. Aus Benzol umkrystallisirt bildet es lange, feine, verfilzte Nadeln, die bei  $82^\circ$  schmelzen.

0.1264 g gaben 11.7 ccm feuchten Stickstoff bei  $17.5^\circ$  und 726 mm Druck.

	Gefunden	Ber. für $C_{15}H_{14}O_2O_3$
N	10.29	10.37 pCt.

#### c) Salicylaldoxim.

Dieses Oxim vermag, da es eine Hydroxylgruppe im Kern enthält, mit 2 Molekülen Phenylcyanat zu reagiren. Das Dicarbanilidosalicylaldoxim,  $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{l} CHNO \cdot CONH \cdot C_6H_5 \quad (1) \\ OCONH \cdot C_6H_5 \quad (2) \end{array} \right.$ , wird durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Benzol in kleinen, farblosen Schüppchen vom Schmelzpunkt  $115^\circ$  erhalten.

I. 0.1486 g gaben 0.3651 g Kohlensäure und 0.0675 g Wasser.

II. 0.1284 g gaben 12.7 ccm feuchten Stickstoff bei  $18^\circ$  und 730 mm Druck.

	Gefunden		Ber. für $C_{21}H_{17}N_3O_4$
	I.	II.	
C	67.00	—	67.16 pCt.
H	5.03	—	4.53 „
N	—	11.56	11.20 „

## d) Furfuraldoxim.

Das Product der Einwirkung von Phenylcyanat auf Furfuraldoxim, das Carbanilidofurfuraldoxim,  $C_4H_3O \cdot CHNO \cdot CONH \cdot C_6H_5$ , stellt nach dem Umkrystallisiren aus Benzol Nadeln vom Schmelzpunkt  $138^\circ$  vor.

0.1123 g gaben 12.4 ccm feuchten Stickstoff bei  $16^\circ$  und 726 mm Druck.

	Gefunden	Ber. für $C_{12}H_{10}N_2O_3$
N	12.33	12.17 pCt.

## e) Acetoxim.

Acetoxim,  $\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} > CNOH$ , reagirt mit Phenylcyanat ähnlich den Aldoximen unter Erwärmmg. Das Carbanilidoacetoxim,  $(CH_3)_2CNO \cdot CONH \cdot C_6H_5$ , krystallisirt aus Benzol in seideglänzenden Nadeln, die bei  $108^\circ$  schmelzen.

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_{12}N_2O_2$
N	14.70	14.58 pCt.

Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt tritt Zersetzung ein. Unter Kohlensäureentwicklung bildet sich Diphenylharnstoff, während gleichzeitig kleine Mengen eines basisch riechenden Oels (vielleicht ein Aldin) entstehen. Da der Versuch nur mit einer kleinen Quantität unternommen wurde, unterblieb eine nähere Untersuchung.

## f) Acetophenoxim.

Das Carbanilidoacetophenoxim,  $\begin{matrix} C_6H_5 \\ CH_3 \end{matrix} > CNOCONH \cdot C_6H_5$ , bildet weisse Nadelchen vom Schmelzpunkt  $126^\circ$ .

0.1624 g gaben 16.4 ccm feuchten Stickstoff bei  $18^\circ$  und 716 mm Druck.

	Gefunden	Ber. für $C_{15}H_{14}N_2O_2$
N	10.97	11.02 pCt.

Beim Erhitzen der Verbindung über ihren Schmelzpunkt findet grösstentheils Spaltung in Acetophenoxim und Phenylcyanat statt. In geringer Menge bildet sich dabei auch Diphenylharnstoff.

## g) Benzophenoxim.

Eine Lösung von Benzophenoxim (1 Molekül) in Benzol mit Phenylcyanat (1 Molekül) wird auf dem Wasserbade erwärmt. Nach dem Erkalten scheidet sich ein weisser, krystallinischer Niederschlag

aus. Die aus Benzol umkrystallisirte Verbindung bildet mikroskopische weisse Nadelchen vom Schmelzpunkt  $176^{\circ}$ . Nach der Analyse ist sie Carbanilidobenzophenoxim,  $(C_6H_5)_2CNO \cdot CO NH \cdot C_6H_5$ .

0.1196 g gaben 10.2 ccm feuchten Stickstoff bei  $16^{\circ}$  und 701.5 mm Druck.

	Gefunden	Ber. für $C_{20}H_{16}N_2O_2$
N	9.16	8.86 pCt.

Beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt zerfällt die Verbindung in Benzophenoxim und Phenylcyanat.

#### h) Carvoxim.

Das Additionsproduct von Rechtscarvoxim und Phenylcyanat bildet aus Benzol umkrystallisirt schöne, glänzende Prismen, die bei  $130^{\circ}$  schmelzen. Die Analyse bestätigte, dass Carbanilidocarvoxim,  $C_{10}H_{14} : NO CO \cdot NH \cdot C_6H_5$ , vorlag.

0.1447 g gaben 13.4 ccm feuchten Stickstoff bei  $17^{\circ}$  und 722 mm Druck.

	Gefunden	Ber. für $C_{17}H_{20}N_2O_2$
N	10.19	9.86 pCt.

#### i) Isocarvoxim.

Das von H. Goldschmidt und E. Kisser<sup>1)</sup> aus Hydrobromcarvoxim dargestellte Isocarvoxim (Schmelzpunkt  $142-143^{\circ}$ ) reagirt gleichfalls leicht mit Phenylcyanat unter Bildung von Carbanilidoisocarvoxim,  $C_{10}H_{14} : NO CONH \cdot C_6H_5$ . Dies aus Benzol umkrystallisirte Reactionsproduct stellt kleine, zu Büscheln vereinigte Nadeln vor und schmilzt bei  $150^{\circ}$ .

0.1483 g gaben 13.6 ccm feuchten Stickstoff bei  $19^{\circ}$  und 724 mm Druck.

	Gefunden	Ber. für $C_{17}H_{20}N_2O_2$
N	10.03	9.86 pCt.

#### k) Camphoroxim.

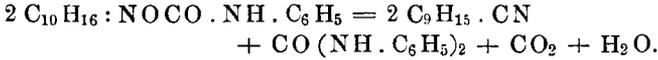
Dieses Oxim, das sonst so leicht unter Wasserabspaltung in das Nitril der Campholensäure,  $C_9H_{15} \cdot CN$ , übergeht, vermag trotz der wasserentziehenden Wirkung des Phenylcyanats mit dieser Verbindung in normaler Weise zu reagiren. Die beiden Körper vereinigen sich unter Erwärmung zum Carbanilidocamphoroxim,  $C_{10}H_{16} : NO CONH \cdot C_6H_5$ . Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Benzol bildet der Körper farblose, zu Büscheln vereinigte Nadeln vom Schmelzpunkt  $94^{\circ}$ .

0.1242 g gaben 10.7 ccm feuchten Stickstoff bei  $19^{\circ}$  und 722 mm Druck.

	Gefunden	Ber. für $C_{17}H_{22}N_2O_2$
N	9.97	9.79 pCt.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XX, 2073.

Beim Erhitzen der Verbindung auf 120—130° zersetzt sie sich unter Entwicklung von Kohlensäure. Gleichzeitig bilden sich Diphenylharnstoff und Campholensäurenitril. Die Reaction geht nach folgender Gleichung vor sich:



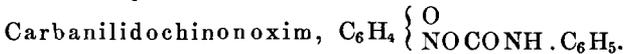
Von Aldoximen der Fettreihe haben wir das Propionaldoxim und das Valeraldoxim auf ihr Verhalten gegen Phenylcyanat untersucht. Diese Oxime reagieren damit unter starker Erwärmung, das Reactionsproduct bestand aber in beiden Fällen aus einer zähen Flüssigkeit, die sich nicht weiter reinigen liess und nach wochenlangem Stehen Krystalle von Diphenylharnstoff absetzte. Ferner wurde nachgewiesen, dass auch Mesityloxim mit dem Cyanat reagirt. Auch in diesem Falle war das Reactionsproduct ein Oel.

2. Einwirkung von Phenylisocyanat auf Chinonoxime und Isonitrosoketone; von H. Goldschmidt und Julius Strauss.

a) Benzochinonoxim.

Die Lösungen von Benzochinonoxim und Phenylcyanat (gleiche Moleküle) in Benzol wurden vereinigt und die Mischung gelinde erwärmt. Bald schieden sich dunkle Krystalle ab, die durch Umkrystallisiren aus Benzol unter Zuhülfenahme von Thierkohle gereinigt wurden. So wurden kurze gelbe Prismen erhalten, die sich bei ca. 110° bräunten und bei ca. 160° zersetzt waren, ohne vorher zu schmelzen.

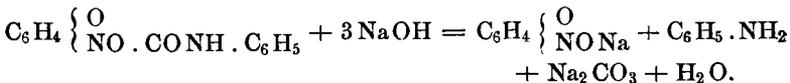
Der neue Körper war



0.146 g gaben 0.3422 g Kohlensäure und 0.051 g Wasser.

	Gefunden	Ber. für $\text{C}_{13} \text{H}_{10} \text{N}_2 \text{O}_3$
C	63.92	64.46 pCt.
H	3.88	4.13 »

Der Körper zersetzt sich, wie auch die übrigen Carbanilidochinonoxime, schon beim Kochen mit Alkohol unter Rückbildung des Chinonoxims. Beim Uebergiessen mit Alkalien löst er sich auf unter Zerfall in Chinonoxim, Anilin und Kohlensäure:



Die anderen Glieder dieser Körperklasse zeigen gegen Alkalien dasselbe Verhalten.

## b) Thymochinonoxim.

Das aus Benzol umkrystallisirte Carbanilidothymochinonoxim,  $C_{10}H_{12} \left\{ \begin{array}{l} O \\ NOCO.NH.C_6H_5 \end{array} \right.$ , bildet lange, gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 131—132°.

0.1174 g gaben 9.6 ccm feuchten Stickstoff bei 9° und 730 mm Druck.  

	Gefunden	Ber. für $C_{17}H_{18}N_2O_3$
N	9.39	9.43 pCt.

c)  $\alpha$ -Naphtochinonoxim.

Das Carbanilido- $\alpha$ -Naphtochinonoxim,



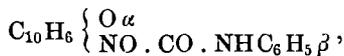
bildet gelbe Prismen, die sich bei ca. 160° dunkel färben und bei 170° schmelzen.

0.1134 g gaben 9.4 ccm feuchten Stickstoff bei 12° und 722 mm Druck.  

	Gefunden	Ber. für $C_{17}H_{12}N_2O_3$
N	9.34	9.59 pCt.

d)  $\beta$ -Naphtochinon- $\beta$ -oxim.

Das Carbanilido- $\beta$ -Naphtochinon- $\beta$ -oxim,



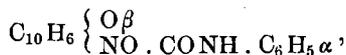
wird aus Phenylcyanat und  $\beta$ -Naphtochinon- $\beta$ -oxim ( $\beta$ -Nitroso- $\alpha$ -naphтол) bereitet. Aus Benzol umkrystallisirt bildet es grüngelbe, mikroskopische Prismen, die sich bei 119—120° zersetzen. Die Verbindung enthält Krystallbenzol. Vor der Analyse wurde sie bei 100° bis zu constantem Gewicht getrocknet.

0.0987 g gaben 8.9 ccm feuchten Stickstoff bei 18.5° und 721 mm Druck.  

	Gefunden	Ber. für $C_{17}H_{12}N_2O_3$
N	9.85	9.59 pCt.

e)  $\beta$ -Naphtochinon- $\alpha$ -oxim.

Das Carbanilido- $\beta$ -Naphtochinon- $\alpha$ -oxim,



(aus dem sogen.  $\alpha$ -Nitroso- $\beta$ -Naphтол) bildet im reinen Zustande gelbe, feine, verfilzte Nadelchen, die bei 126—128° schmelzen.

I. 0.1462 g gaben 0.3762 g Kohlensäure und 0.0575 g Wasser.

II. 0.1608 g gaben 13.6 ccm feuchten Stickstoff bei 13° und 733 mm Druck.

	Gefunden		Ber. für $C_{17}H_{12}N_2O_3$
	I.	II.	
C	70.18	—	69.86 pCt.
H	4.37	—	4.11 »
N	—	9.63	9.59 »

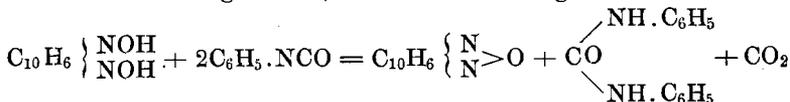
f)  $\beta$ -Naphtochinondioxim.

Wird  $\beta$ -Naphtochinondioxim,  $C_{10}H_6 \left\{ \begin{array}{l} NOH^\alpha \\ NOH^\beta \end{array} \right.$ , (1 Mol.) in Benzollösung mit Phenylecyanat (2 Mol.) behandelt, so scheidet sich nach kurzem Erwärmen ein Niederschlag aus, während die anfangs braune Flüssigkeit sich entfärbt. Der Niederschlag erwies sich als reiner Diphenylharnstoff, aus der Lösung wurde ein bei  $78^\circ$  schmelzender farbloser Körper gewonnen, der durch die Analyse als das  $\beta$ -Naphtochinondioximanhydrid,  $C_{10}H_6 \left\{ \begin{array}{l} N \\ N > O^1 \end{array} \right.$  erkannt wurde.

0 1156 g gaben 17.2 ccm feuchten Stickstoff bei  $15^\circ$  und 714 mm Druck.

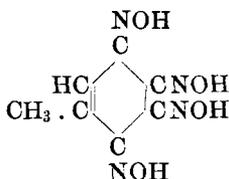
Gefunden	Ber. für $C_{10}H_6N_2O$
N 16.36	16.47 pCt.

In diesem Fall ist also kein Phenylcarbaminsäureester entstanden, sondern das Cyanat hat dem Dioxim lediglich Wasser entzogen und dabei die Zersetzung erlitten, die es bei Berührung mit Wasser erfährt.



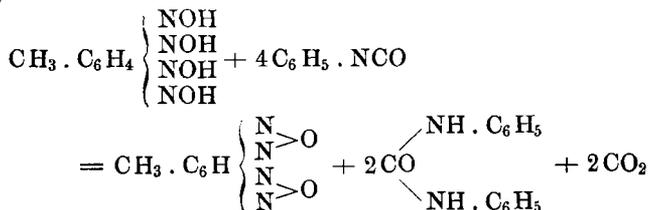
## g) Toludichinoyltetroxim.

In ähnlicher Weise verhält sich das Toludichinoyltetroxim,  $CH_3 \cdot C_6H(NOH)_4^2$ , dem nach den Untersuchungen von v. Kostanecki<sup>3)</sup> die Formel



zugeschrieben werden muss. Bei der Einwirkung von Phenylecyanat

geht es in das Anhydrid  $CH_3 \cdot C_6H \left\{ \begin{array}{l} N \\ N > O^4 \end{array} \right.$  über, während sich Diphenylharnstoff abscheidet.



<sup>1)</sup> H. Goldschmidt, diese Berichte XVII, 214.

<sup>2)</sup> H. Goldschmidt und J. Strauss, diese Berichte XX, 1607.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XX, 3133.

<sup>4)</sup> H. Goldschmidt und J. Strauss, l. c.

## h) Isonitrosomethylbutylketon.

Da uns von diesem Keton grössere Mengen zur Verfügung standen, wurde das Verhalten der Isonitrosoketone gegen Phenylcyanat an dieser Verbindung studirt. Gleiche Moleküle des Isonitrosoketons und des Cyanats wurden in Benzollösung erwärmt. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels hinterblieben weisse Tafeln vom Schmelzpunkt 92—93°. In ihnen lag das Carbanilidoisonitrosomethylbutylketon,  $\text{CH}_3 \cdot \overset{\text{CH}_3 \cdot \text{CO}}{\text{C}} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 > \text{C} = \text{NO} \cdot \text{CONH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ , vor.

I. 0.1234 g gaben 0.2818 g Kohlensäure und 0.0719 g Wasser.

II. 0.0921 g gaben 9.6 ccm feuchten Stickstoff bei 18° und 709 mm Druck.

	Gefunden		Ber. für $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_3$
	I.	II.	
C	62.28	—	62.90 pCt.
H	6.47	—	6.45 »
N	—	11.21	11.29 »

Wird die Verbindung in Alkohol, gegen den sie weit beständiger ist, als die Carbanilidochinonoxime, gelöst, und mit salzsaurem Hydroxylamin behandelt, so erhält man beim Abkühlen lange, weisse Nadeln eines neuen Körpers. Nach dem Umkrystallisiren aus Benzol wird er in weissen Tafeln vom Schmelzpunkt 129—131° gewonnen.

Er ist der Bildungsweise und der Analyse zufolge Monocarbanilidomethylpropylglyoxim,  $\text{CH}_3 \cdot \text{C} : \text{NOH}$   
 $\text{C}_3\text{H}_7 \cdot \overset{\text{C} : \text{NO} \cdot \text{CONH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5}{\text{C}}$

0.0833 g gaben 12.1 ccm feuchten Stickstoff bei 17° und 714 mm Druck.

	Gefunden	Ber. für $\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_3$
N	15.87	15.97 pCt.

## i) Methylpropylglyoxim.

Während Phenylcyanat auf  $\beta$ -Naphtochinondioxim und verwandte Körper nur wasserentziehend wirkt, reagirt es mit dem ähnlich con-

stituirten Methylpropylglyoxim,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CNOH}$  <sup>1)</sup>  
 $\text{C}_3\text{H}_7 \cdot \overset{\text{CNOH}}{\text{C}}$ , in normaler Weise.

Hierbei entsteht das Dicarbanilidomethylpropylglyoxim,  
 $\text{CH}_3 \cdot \text{CNOCONH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$   
 $\text{C}_3\text{H}_7 \cdot \overset{\text{CNOCONH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5}{\text{C}}$

Dieser Körper bildet perlmutterglänzende Blättchen, die bei 164—170° unter Zersetzung schmelzen und in Benzol selbst in der Wärme sehr schwer löslich sind.

0.0937 g gaben 13.3 ccm feuchten Stickstoff bei 20° und 720 mm Druck.

	Gefunden	Ber. für $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{O}_4$
N	14.58	14.66 pCt.

<sup>1)</sup> Schramm, diese Berichte XVI, 2185.

## 3. Ueber die isomeren Oxime.

Vor mehr als sechs Jahren habe ich gezeigt, dass neben dem von V. Meyer und mir gefundenen Benzildioxim vom Schmp. 237° noch ein zweites vom Schmp. 206° existirt<sup>1)</sup>. Dieser Fall von Isomerie in der Gruppe der Oxime stand längere Zeit vereinzelt da, bis E. Beckmann<sup>2)</sup> entdeckte, dass auch das Benzaldoxim in zwei Modificationen vorkommt. Seitdem K. Auwers und V. Meyer ihre Untersuchungen über die Benziloxime begonnen haben, ist die Zahl der isomeren Oxime erheblich vermehrt worden. Vom Benzil allein kennt man gegenwärtig zwei isomere Monoxime und drei Dioxime.

Was nun die Ursache dieser Isomeriefälle anbelangt, so nimmt man heute mit Beckmann<sup>3)</sup> an, die Isomerie der Benzaldoxime beruhe auf verschiedener Structur derselben. Dem Benzaldoxim wird die Formel  $C_6H_5 \cdot CH : NOH$  zugetheilt, dem Isobenzaldoxim die

Formel  $C_6H_5 \cdot CH \begin{matrix} \nearrow NH \\ \searrow O \end{matrix}$ . Für die Isomerie der Benziloxime ist diese

Erklärungsweise nicht zulässig, wie erst vor kurzem namentlich durch die Arbeit von Auwers und Dittrich<sup>4)</sup> nachgewiesen wurde. Auwers und Meyer nehmen vielmehr an, die Benziloxime seien stereochemisch isomer.

Die so glatt verlaufende Einwirkung des Phenylisocyanats auf die Oxime, die in den ersten Theilen der vorliegenden Abhandlung besprochen ist, schien mir ein passendes Mittel, um irgend welche Structurverschiedenheiten bei den isomeren Gliedern dieser Körperklassen aufzudecken. Man ist beim Arbeiten mit diesem Körper sicher, den umlagernden Einfluss des Wassers, welcher bei den gewöhnlichen Methoden der Constitutionsbestimmung so oft unrichtige Resultate veranlasst, vollständig eliminirt zu haben. Seit mehreren Jahren mit der Constitutionsbestimmung tautomer reagirender Körper beschäftigt, habe ich fortwährend Gelegenheit zu beobachten, wie man unter Benutzung des Phenylcyanats zu eindeutigen Resultaten gelangt, wo die sonst üblichen Methoden, Alkylierungen, Acetylierungen etc. völlig versagen. Ich verweise diesbezüglich auf den schon veröffentlichten Theil meiner Untersuchungen, die Diazoamidokörper betreffend<sup>5)</sup>. Von diesem Gesichtspunkt ausgehend habe ich die sämtlichen Benzilmonoxime, sowie das Isobenzaldoxim der Einwirkung von Phenylcyanat unterworfen.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVI, 2176.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XX, 2766.

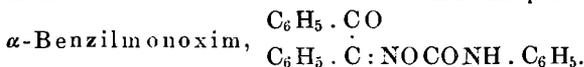
<sup>3)</sup> Diese Berichte XXII, 537, 705, 1531.

<sup>4)</sup> Diese Berichte XXII, 1996.

<sup>5)</sup> H. Goldschmidt und J. Holm, diese Berichte XXI, 1016; H. Goldschmidt und E. Molinari, diese Berichte XXI, 2557.

a)  $\alpha$ -Benzilmonoxim.

$\alpha$ -Benzilmonoxim (Schmp. 136°) wurde in Benzollösung mit der äquivalenten Menge Phenylcyanat gelinde erwärmt. Beim Erkalten schieden sich kleine glänzende Prismen aus, die nach dem Umkrystallisieren aus Benzol bei 144° schmolzen. Der Körper war Carbanilido-



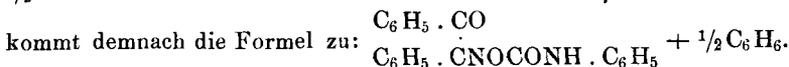
0.1497 g gaben 11.2 ccm feuchten Stickstoff bei 15.5° und 721 mm Druck.

	Gefunden	Ber. für $\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_3$
N	8.28	8.14 pCt.

Beim Stehen im Licht färbt sich die Verbindung oberflächlich gelb. Beim gelinden Erwärmen mit ganz verdünnten alkalischen Flüssigkeiten, wird sie sofort in Anilin und das  $\alpha$ -Monoxim gespalten.

b)  $\gamma$ -Benzilmonoxim<sup>1)</sup>.

Das bei 114° schmelzende  $\gamma$ -Monoxim reagiert ebenfalls mit grösster Leichtigkeit mit Phenylcyanat. Das Einwirkungsproduct krystallisiert aus Benzollösungen gleich dem Monoxim selbst mit  $\frac{1}{2}$  Molekül Benzol. Dem so erhaltenen Carbanilido- $\gamma$ -Benzilmonoxim



I. 0.2727 g gaben 18.8 ccm feuchten Stickstoff bei 16° und 716 mm Druck.

II. 0.1845 g gaben 9 ccm bei 14.5° und 715 mm Druck.

III. 0.2559 g verloren beim Trocknen bei 100° 0.0269 g Benzol.

IV. 0.4013 g verloren 0.0427 g Benzol.

	Gefunden				Berechnet
	I.	II.	III.	IV.	für $\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_3 + \frac{1}{2}\text{C}_6\text{H}_6$
N	7.59	7.38	—	—	7.36 pCt.
$\text{C}_6\text{H}_6$	—	—	10.51	10.64	10.18 »

Das Benzol ist in dieser Verbindung so fest gebunden, dass es bei stundenlangem Liegen im Vacuum nicht entfernt wird. Erst bei 100° entweicht es.

Die Analyse eines benzolfreien Productes gab folgendes Resultat:

0.3289 g gaben 25.2 ccm feuchten Stickstoff bei 21° und 718 mm Druck.

	Gefunden	Ber. für $\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_3$
N	8.23	8.14 pCt.

Das Carbanilido- $\gamma$ -Benzilmonoxim krystallisiert in glänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 143°. Wie das Isomere der  $\alpha$ -Reihe wird es vom Licht gelb gefärbt. Beim Kochen mit Alkalien verhält es sich gleichfalls diesem ähnlich. In kürzester Zeit wird das  $\gamma$ -Monoxim unter Anilinabspaltung regeneriert.

1) K. Auwers und V. Meyer, diese Berichte XXII, 543.

c)  $\alpha$ -Benzildioxim.

Da dieses Dioxim in Benzol sehr wenig löslich ist, so wird es darin nur suspendirt, und dann das Phenylcyanat (2 Mol.) zugesetzt, worauf man ungefähr eine Stunde lang kocht. Man erkennt die erfolgte Einwirkung schon daran, dass die in der Flüssigkeit schwimmenden Krystalle voluminös werden und der Geruch nach dem Isocyanat verschwindet. Das mit Benzol ausgekochte Product ist analysenrein.

Das Dicarbanilido- $\alpha$ -Benzildioxim,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}(\text{NOCONH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5)_2$ , stellt, so gewonnen, weisse Schüppchen vor, welche unter dem Mikroskop als farblose, längliche Tafeln erscheinen. Schmelzpunkt  $180^\circ$ . 0.1616 g gaben 17.6 ccm feuchten Stickstoff bei  $23^\circ$  und 720 mm Druck.

	Gefunden	Ber. für $\text{C}_{25}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{O}_4$
N	11.61	11.71 pCt.

Die Verbindung ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln schwer löslich. Verdünnte Alkalien spalten sie schon bei gelindem Erwärmen unter Regenerirung von  $\alpha$ -Benzildioxim.

d)  $\beta$ -Benzildioxim.

Diese Verbindung lässt sich besonders leicht rein darstellen, wenn man das  $\alpha$ -Dioxim mit Benzol auf  $180^\circ$  erhitzt.

Mit Phenylcyanat behandelt liefert es das Dicarbanilido- $\beta$ -Benzildioxim,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}(\text{NOCONH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5)_2$ . Dieses wird aus Benzol in kleinen Prismen, aus Alkohol in grösseren Krystallen vom nicht ganz scharfen Schmelzpunkt  $187^\circ$  erhalten.

I. 0.1596 g gaben 17.3 ccm feuchten Stickstoff bei  $21^\circ$  und 720 mm Druck.  
 II. 0.2026 g gaben 21.6 ccm Stickstoff bei  $20.5^\circ$  und 720 mm Druck.

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	für $\text{C}_{25}\text{H}_{22}\text{NO}_4$
N	11.66	11.51	11.71 pCt.

Gegenüber Alkalien zeigt die Verbindung dasselbe Verhalten, wie die übrigen Carbanilidobenziloxime. Sie wird mit grösster Leichtigkeit gespalten.

e)  $\gamma$ -Benzildioxim.

Das nach der Vorschrift von K. Auwers und V. Meyer <sup>1)</sup> bereitete Präparat reagirte in Benzollösung sehr leicht mit Phenylcyanat.

Das Dicarbanilido- $\gamma$ -Benzildioxim,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}(\text{NOCONH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5)_2$ , bildet weisse Nadeln, die bei ca.  $175^\circ$  schmelzen. Es krystallisirt mit

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXII, 705.

Krystallbenzol. Zwei Bestimmungen ergaben 17.6 und 18.5 pCt. Benzol. Die Analyse des bei 100<sup>0</sup> getrockneten Körpers gab folgendes Resultat:

0.1644 g gaben 18 ccm feuchten Stickstoff bei 22<sup>0</sup> und 720 mm Druck.

	Gefunden	Ber. für C <sub>28</sub> H <sub>22</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub>
N	11.85	11.71 pCt.

Auch diese Verbindung wird durch Alkalien leicht gespalten. Ausser Anilin entsteht hierbei das Benzildioximanhydrid,

$$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}=\text{N} \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}=\text{N} \end{array} \text{O}$$

das an seiner charakteristischen Krystallform und dem Schmelzpunkt 94<sup>0</sup> erkannt wurde. (Vergl. Auwers und Meyer, diese Berichte XXII, 715.)

Diese Untersuchung der Benziloxime hat also ergeben, dass sie alle in normaler Weise mit Phenylcyanat reagiren. Soviel Oximido-  
gruppen im Molekül vorhanden sind, soviel Moleküle Cyanat werden gebunden. In der Festigkeit dieser Bindung konnten Unterschiede nicht beobachtet werden. Hiermit ist eine neue Bestätigung für die von Auwers und Meyer aufgestellte Ansicht geliefert, dass in den Benziloximen die Oximidogruppen völlig gleichartig sind.

#### f) Isobenzaldoxim.

Wird zu einer ätherischen Lösung von Isobenzaldoxim (1 Mol.) Phenylcyanat (1 Mol.) zugesetzt, so fällt sofort ein voluminöser weisser Niederschlag aus. Wird dieser rasch abfiltrirt und aus kaltem Aether umkrystallisirt, so erhält man kleine durchsichtige, anscheinend quadratische Täfelchen, die bei 94<sup>0</sup> unter Gasentwicklung schmelzen. Aus Benzol krystallisirt der Körper in farblosen, drusenförmig angeordneten Nadeln. Der Analyse zufolge ist Carbanilidoisobenzaldoxim entstanden.

0.2178 g gaben 22.3 ccm feuchten Stickstoff bei 13<sup>0</sup> und 731 mm Druck.

	Gefunden	Ber. für C <sub>14</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
N	11.89	11.67 pCt.

Das Carbanilidoisobenzaldoxim wird von Alkalien ungemein leicht zersetzt, viel rascher, als das isomere Carbanilidobenzaldoxim. Man braucht den Körper nur mit ganz verdünnter Natronlauge wenige Stunden stehen zu lassen, um zu beobachten, wie sich nach und nach Alles bis auf wenige Krystalle löst. Diese Krystalle erwiesen sich durch ihren Schmelzpunkt als Diphenylharnstoff. Beim Extrahiren der Lösung mit Aether erhält man Anilin und etwas Isobenzaldoxim. Die Hauptmasse des regenerirten Isobenzaldoxims ist aber in der Natronlauge gelöst und kann daraus mittelst Kohlensäure gefällt werden.

Diese leichte Veränderlichkeit steht nicht im Einklang mit der Formel  $C_6H_5 \cdot CH \begin{array}{l} \diagup N \cdot CONHC_6H_5 \\ | \\ O \end{array}$ , welche dem Körper zukommen

muss, wenn Beckmann's Isobenzaldoximformel  $C_6H_5 \cdot CH \begin{array}{l} \diagup NH \\ | \\ O \end{array}$

richtig ist. Der Körper wäre danach eine Art Harnstoff, und als solcher müsste er gegen Alkalien beständiger sein, als das Carbanilidobenzaldoxim, welches ein Phenylcarbaminsäureester ist. Völlig unwahrscheinlich wird die oben angegebene Formel aber durch die Eigenschaft des Carbanilidoisobenzaldoxims, sich mit der grössten Leichtigkeit in das Isomere umzuwandeln. Werden durch eine kalt gesättigte Benzolösung des Körpers einige Gasblasen von Chlorwasserstoff geleitet, so beginnt eine schwache Abscheidung von Krystallen. Diese erwiesen sich als Carbanilidobenzaldoxim, das in Benzol etwas schwerer löslich ist, als das Isomere. Wird die filtrirte Flüssigkeit im Vacuum rasch eingedunstet, so zeigt es sich, dass auch die zurückbleibenden Krystalle vollständig aus Carbanilidobenzaldoxim vom richtigen Schmelzpunkt  $135-136^\circ$  bestehen. Eine Probe davon wurde abgepresst und ohne weitere Reinigung analysirt. Sie erwies sich als völlig rein.

0.1745 g gaben 18.1 ccm feuchten Stickstoff bei  $14.5^\circ$  und 731 mm Druck.

Gefunden	Ber. für $C_{14}H_{12}N_2O_2$
N 11.70	11.67 pCt.

So ist demnach eine Spur Salzsäure im Stande, die ganze Menge Carbanilidoisobenzaldoxim momentan umzulagern. Diese Umwandlung kann übrigens auch durch eine Spur Phenylcyanat bewirkt werden. Lässt man bei der Bereitung des Körpers den oben beschriebenen Niederschlag einige Zeit in der Flüssigkeit, so verschwindet er bei Anwesenheit von überschüssigem Cyanat bald; nach und nach scheiden sich die für das Benzaldoximderivat charakteristischen Nadeln vom Schmelzpunkt  $135-136^\circ$  aus.

Diese Fähigkeit, in das Isomere überzugehen, ist unter Annahme der Beckmann'schen Formel nicht zu erklären. Es ist nicht gut

denkbar, dass die Verbindung  $C_6H_5 \cdot CH \begin{array}{l} \diagup N \cdot CONH \cdot C_6H_5 \\ | \\ O \end{array}$  so glatt

in den Körper  $C_6H_5 \cdot CHNOCONH \cdot C_6H_5$  übergeht. Vielmehr ist man gezwungen, die unbekante Ursache der Isomerie vorläufig ausser Acht lassend, dem Isobenzaldoximderivat gleichfalls die Formel  $C_6H_5 \cdot CHNOCONH \cdot C_6H_5$  zuzuschreiben und dem Isobenzaldoxim die Formel  $C_6H_5 \cdot CHNOH$ . Durch Beckmann's Beweisführung ist nur festgestellt, dass der Benzyläther des Isobenzaldoxims die Formel

$C_6H_5 \cdot CH \begin{array}{l} \diagup N \cdot C_7H_7 \\ | \\ O \end{array}$  besitzt. Auf die Formel des Isobenzaldoxims

selbst können wir nicht schliessen. Dass Umlagerungen bei den Alkylierungen der Benzaldoxime vorkommen, hat Beckmann selbst gezeigt. Wenn er beim Alkylieren des Isokörpers gleichzeitig Aether von den Formeln  $C_6H_5 \cdot CHNOX$  und  $C_6H_5 \cdot CH$  erhält, so kann

$$\begin{array}{c}
 \text{NX} \\
 | \\
 \text{O}
 \end{array}$$

der eine Körper mit ebenso viel Recht als Umlagerungsproduct angesehen werden, wie der andere. So ungemein verdienstvoll Beckmann's schöne Untersuchungen auch sind, eine Aufklärung der Isomerie der Benzaldoxime haben sie uns noch nicht gebracht. Es ist dies wieder ein Beweis dafür, dass Reactionen, die nicht bei Abschluss von Wasser verlaufen, zu derartigen Constitutionsbestimmungen nicht verwendbar sind.

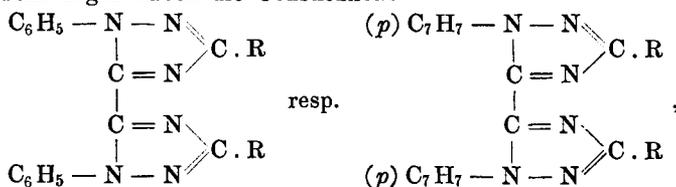
Nach dem oben Entwickelten fällt der Unterschied, den man zwischen der Isomerie der Benzaldoxime einerseits und der Benziloxime andererseits gemacht hat, fort. Man hat keinen Grund mehr, bei den beiden Klassen isomerer Oxime verschiedene Ursachen der Isomerie anzunehmen. Was diese Ursache aber ist, lässt sich jetzt wohl noch nicht sagen. Vielleicht liegt thatsächlich eine Art von stereochemischer Isomerie vor, die jedoch durch die beiden bekannt gewordenen Hypothesen ihre Deutung nicht findet.

Zürich. Chem. analyt. Laboratorium des Polytechnikums.

#### 554. J. A. Bladin: Ueber einige neue Ditriazolverbindungen.

(Eingegangen am 28. November.)

Vor einiger Zeit habe ich das Bisphenylmethyltriazol beschrieben <sup>1)</sup>. Um die Ditriazolverbindungen näher kennen zu lernen, habe ich nun einige Homologe dieser Verbindung dargestellt. Aus den Untersuchungen ist hervorgegangen, dass Propionsäureanhydrid und Benzoylchlorid auf gleiche Weise wie Essigsäureanhydrid auf das Cyanphenylhydrazin einwirken, und dass auch das Cyan-*p*-tolylhydrazin mit diesen Agentien Ditriazolverbindungen giebt. Die von mir dargestellten Ditriazolverbindungen haben die Constitution:



<sup>1)</sup> Diese Berichte XXI, 3063.