

### 340. Heinrich Goldschmidt: Untersuchungen über die isomeren Oxime.

[II. Mittheilung.]<sup>1)</sup>

(Eingegangen am 12. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Ende des letzten Jahres habe ich den Beweis erbracht, dass die isomeren Benzaldoxime sich nicht durch verschiedene Structur unterscheiden, sondern dass vielmehr beiden die Formel  $C_6H_5 \cdot CHNOH$  zukomme<sup>2)</sup>. Lange, bevor mir irgendwelche Einwände gegen meine Beweisführung bekannt wurden, habe ich neue Stützen für meine Ansicht zu finden gesucht. Die Resultate meiner Arbeiten, über welche ich im Hauptsächlichen bereits in der Märzsession der Züricher chemischen Gesellschaft referirt habe, theile ich im Folgenden mit. Auf die Angriffe, welche meine Anschauungen erfahren haben, werde ich zum Schluss dieser Abhandlung erwidern.

Sowohl Benzaldoxim, als auch Isobenzaldoxim geben bei der Einwirkung von Phenylisocyanat je einen Phenylcarbaminsäureester, denen beiden die Formel  $C_6H_5 \begin{matrix} H_3 \\ H \end{matrix} > C = NOCONH \cdot C_6H_5$  zuzuschreiben ist. Ich stellte mir nun die Aufgabe, analog constituirte Alkylderivate isomerer Oxime darzustellen. Bekanntlich hat Beckmann die Alkylierung der isomeren Benzaldoxime studirt und hierbei gefunden, dass das normale Oxim hauptsächlich Sauerstoffäther,  $C_6H_5 \cdot CHNOX$ , das Isooxim dagegen Stickstoffäther,  $C_6H_5 \cdot CH \begin{matrix} N \cdot X \\ | \\ O \end{matrix}$  liefert.

Indessen boten Beckmann's Arbeiten selbst Anhaltspunkte, dass mein Ziel, die Darstellung isomerer Sauerstoffäther, erreichbar sei.

Durch passende Wahl der Oxime, sowie auch durch Modificirung der Alkylierungsmethoden konnte ich denn auch in der That die gewünschten Isomeren erhalten. Meine ersten Versuche wurden mit Anisaldoxim und seinem Isomeren ausgeführt, später habe ich gemeinschaftlich mit Hrn. stud. Heinrich W. Ernst die Aether der beiden *m*-Nitrobenzaldoxime studirt.

#### I. Die Aether der Anisaldoxime.

Als Ausgangskörper benutzte ich das gewöhnliche Anisaldoxim,  $C_6H_4 \begin{matrix} OCH_3 \\ < \\ CHNOH \end{matrix} \begin{matrix} (1) \\ (4) \end{matrix}$ , das zuerst von Westenberger<sup>3)</sup> dargestellt worden ist. Dass der Körper nicht bei 45°, sondern bei 61° schmilzt,

<sup>1)</sup> I. Mittheilung; diese Berichte XXII, 3109.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XXII, 3109.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XVI, 2993.

was Beckmann<sup>1)</sup> kürzlich hervorhob, ist schon seit geraumer Zeit bekannt<sup>2)</sup>).

#### Methylierung des Anisaldoxims.

Wird Anisaldoxim in methylalkoholischer Lösung mit Natrium-methylat und Jodmethyl behandelt und die Mischung einige Zeit sich selbst überlassen, so geht die Methylierung glatt vor sich. Nach dem Versetzen mit Wasser scheidet sich ein Oel aus, das gewöhnlich bald zu einer Krystallmasse erstarrt. Dasselbe Resultat wird auch beim Arbeiten nach der Methode von Japp und Klingemann erzielt. Die Krystallmasse wird abgepresst und aus Petroläther umkrystallisirt. So werden anscheinend quadratische, durchsichtige Täfelchen von starkem Glanze erhalten. Der Körper besitzt einen eigenthümlichen angenehmen Geruch, schmilzt bei 43° und destillirt bei 246° (Barometerstand 724 mm). Das Destillat erstarrt zu grossen, glänzenden Prismen, die wieder bei 43° schmelzen und, aus Ligroin umkrystallisirt, die oben angegebene Krystallform zeigen. Die neue Verbindung ist in Alkohol, Aether und Benzol äusserst leicht, in Ligroin etwas weniger löslich. Die Analyse ergab das Vorliegen eines Methyläthers des Anisaldoxims.

- I. 0.159 g gaben 0.3799 g Kohlensäure.  
 II. 0.2057 g gaben 15.7 ccm feuchten Stickstoff bei 11° und 726 mm Druck.  
 III. 0.1402 g gaben 11 ccm feuchten Stickstoff bei 14.5° und 726 mm Druck.

	Gefunden			Berechnet für C <sub>9</sub> H <sub>11</sub> NO <sub>2</sub>
	I.	II.	III.	
C	65.16	—	—	65.45 pCt.
N	—	8.64	8.78	8.48 »

Der Aether ist seinen Reactionen nach ein Sauerstoffäther, besitzt also die Formel C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> $\left\langle \begin{array}{l} \text{OCH}_3 \text{ (1)} \\ \text{CHNOCH}_3 \text{ (4)} \end{array} \right\rangle$ . Dies geht erstens daraus hervor, dass beim Einleiten von Salzsäuregas in die ätherische Lösung kein Niederschlag entsteht, wie dies bei Stickstoffäthern von Aldoximen stets der Fall ist. Ferner lieferte der Aether beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure im Rohr nicht Methylamin, sondern Ammoniak. Die beim Destilliren mit Alkali frei werdende Base wurde in Salzsäure aufgefangen, die Lösung concentrirt und mit Platinchlorid gefällt. Der Niederschlag erwies sich durch Aussehen und Analyse als Platinsalmiak.

0.1299 g gaben 0.0566 g Platin.

	Gefunden	Ber. für (NH <sub>4</sub> Cl) <sub>2</sub> PtCl <sub>4</sub>
Pt	43.57	43.84 pCt.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXIII, 1687.

<sup>2)</sup> Goldschmidt und Polonowska, diese Berichte XX, 2407.

## Isoanisaldoxim.

Diese Verbindung, die kürzlich mit einigen ihrer Derivate Beckmann <sup>1)</sup> beschrieben hat, erhielt ich gleich diesem aus Anisaldoxim, durch Ueberführen in das salzsaure Salz und Zerlegen desselben durch Sodalösung. Der entstehende weisse Niederschlag wurde durch Umkrystallisiren aus reinem Aether gereinigt. Starkes Erwärmen beim Lösen ist zu vermeiden. So erhielt ich grosse, durchsichtige, glasglänzende Prismen, die in den üblichen Lösungsmitteln weit weniger löslich waren, als das Anisaldoxim. Den Schmelzpunkt fand ich bei 133° (Beckmann giebt 130—130.5° an). Der Körper besitzt keinen Geschmack, während das gewöhnliche Anisaldoxim intensiv süss schmeckt. Die Analyse stimmte auf ein Anisaldoxim.

I. 0.153 g gaben 0.359 g Kohlensäure und 0.087 g Wasser.

II. 0.1523 g gaben 13.3 ccm feuchten Stickstoff bei 23° und 723.5 mm Druck.

	Gefunden		Ber. für C <sub>8</sub> H <sub>9</sub> NO <sub>2</sub>
	I.	II.	
C	63.98	—	63.58 pCt.
H	6.32	—	5.96 »
N	—	9.35	9.27 »

Das Isoanisaldoxim lässt sich leicht in das gewöhnliche Anisaldoxim umwandeln. Ausser nach den von Beckmann (loc. cit.) angeführten Methoden konnte ich die Umwandlung auch durch kurzes Erhitzen des Körpers über seinen Schmelzpunkt bewirken.

## Carbanilidoisoanisaldoxim.

Wird zu einer Lösung von Isoanisaldoxim in absolutem Aether die berechnete Menge Phenylisocyanat hinzugefügt, so fällt sofort ein aus schwach gelblich gefärbten, durchsichtigen Blättchen bestehender Niederschlag aus. Dieser wurde rasch abfiltrirt, mit etwas Aether gewaschen und seiner grossen Zersetzlichkeit wegen ohne weitere Reinigung analysirt. Er erwies sich als der Phenylcarbaminsäureester des Isoanisaldoxims,

$$\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \begin{matrix} \text{H} \\ \text{H} \end{matrix} > \text{C} = \text{NOCONH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5.$$

0.1992 g gaben 18.9 ccm feuchten Stickstoff bei 16.5° und 721 mm Druck.

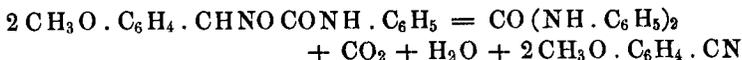
	Gefunden	Ber. für C <sub>15</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
N	10.45	10.37 pCt.

Die Verbindung schmilzt bei 80° unter Aufschäumen. Dies ist charakteristisch für die Phenylcarbaminsäureester von Isoaldoximen. Sie erleiden nämlich im Moment des Schmelzens schon die Zersetzung in Diphenylharnstoff, Kohlensäure, Wasser und Nitril, welche bei den Phenylcarbaminsäureestern normaler Oxime erst beim Erhitzen über den Schmelzpunkt erfolgt. Ich habe dies an den Derivaten von Iso-

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXIII, 1680.

benzaldoxim, Isoanisaldoxim Iso-*m*-nitrobenzaldoxim und Isocuminaldoxim beobachtet.

Das Carbanilidoisoanisaldoxim zeichnet sich durch ganz besondere Zersetzlichkeit aus. Ueberlässt man den Körper sich selbst, so erleidet er die oben angeführte Zersetzung entsprechend der Gleichung:



spontan. Der Diphenylharnstoff lässt sich von dem Anissäurenitril durch seine Schwerlöslichkeit in Benzol trennen. Das Nitril wurde als Oel erhalten, das bald zu sternförmig angeordneten Krystallen erstarrte. Aus der grösseren Zersetzlichkeit der Carbanilidoisooxime lassen sich, wie weiter unten gezeigt wird, Schlüsse auf die Constitution der Isooxime ziehen.

Das Carbanilidoisoanisaldoxim lässt sich leicht in das schon früher beschriebene Carbanilidoanisaldoxim<sup>1)</sup> verwandeln. Die Reaction geht ebenso vor sich, wie bei den entsprechenden Verbindungen der Benzaldoximreihe. In die Benzollösung des Carbanilidoisoanisaldoxims wird eine kleine Menge Salzsäuregas eingeleitet. Nach dem Verdunsten des Benzols hinterbleiben feine, weisse Nadelchen vom Schmelzpunkt 82°, Carbanilidoanisaldoxim. Dieser Körper ist weit beständiger als das Isomere. Selbst bei monatelangem Stehen erlitt er keine Veränderung.

#### Methylierung des Isoanisaldoxims.

Da nach den Angaben Beckmann's bei der Alkylierung von Isooximen vorwiegend Stickstoffäther entstehen sollen, so schien mir die gewöhnliche Alkylierungsmethode wenig Aussicht zu bieten, zu dem gesuchten Sauerstoffäther des Isoanisaldoxims zu gelangen. Ich schlug daher Anfangs einen andern Weg ein. Bei meinen Studien über Constitutionsbestimmung tautomerer Verbindungen war es mir aufgefallen, dass aus den Anhydriden von *o*-Amidosäuren stets Lactimäther erhalten wurden, wenn man auf die Silbersalze der Anhydride Halogenalkyle wirken liess. So wurden auf diesem Wege aus Isatin, aus Carbostyryl Lactimäther, also Verbindungen, in welchen das Alkyl an Sauerstoff gebunden ist, erhalten. Die Gründe für diese Erscheinung habe ich an anderer Stelle gegeben<sup>2)</sup>. Es schien mir nun wahrscheinlich, dass auch die Silbersalze von Isooximen mit Halogenalkylen Sauerstoffäther liefern würden. Zu dem Zweck bereitete ich mir das Silbersalz des Isoanisaldoxims. Hierbei bot sich die Schwierigkeit, dass das Oxim sich in der berechneten Menge Natron-

<sup>1)</sup> Goldschmidt und Schulthess, diese Berichte XXII, 3102.

<sup>2)</sup> Goldschmidt und Meissler, diese Berichte XXIII, 253.

lauge nicht löste. Daher wurde zur alkoholischen Lösung von Isoanisaldoxim die berechnete Menge Natriumäthylat und sodann eine alkoholische Lösung von Silbernitrat zugefügt. Der im ersten Moment fast weisse Niederschlag schwärzte sich äusserst rasch. Er wurde auf ein Filter gebracht, erst mit Alkohol und dann mit Aether gewaschen und rasch getrocknet. Dann wurde er mit Jodmethyl und etwas Aether einige Stunden stehen gelassen. Die ätherische Flüssigkeit wurde sodann mit Alkali gewaschen, worauf der Aether im Vacuum verdunstet wurde. Hierbei blieb ein farbloses Oel zurück, das den Geruch des oben beschriebenen Methyläthers des Anisaldoxims besass, durch Eintragen von Krystallen dieses Körpers aber nicht zum Erstarren zu bringen war.

Ein Stickstoffäther des Anisaldoxims konnte in dem Oel nicht vorliegen, denn als in die ätherische Lösung desselben Salzsäuregas eingeleitet wurde, schied sich kein Niederschlag aus. Als aber die mit Salzsäure gesättigte Lösung verdunstet wurde, blieb zwar wieder ein Oel zurück, dieses erstarrte aber beim Reiben mit dem Spatel zu Krystallen, welche bei  $43^{\circ}$  schmolzen und ganz das Aussehen des oben beschriebenen Anisaldoximmethyläthers besaßen. Nun deutete ich das Versuchsergebniss in folgender Weise: Das Oel ist der Sauerstoffäther des Isoanisaldoxims,  $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CHNOCH}_3$ . Durch die Salzsäure wird er in den Methyläther des normalen Anisaldoxims verwandelt, so wie die entsprechenden Carbanilidkörper durch dasselbe Agens in einander übergehen.

Da der Veränderlichkeit des Silbersalzes wegen diese Methode stets nur kleine Mengen des Aethers lieferte, versuchte ich, ob nicht doch vielleicht die direkte Methylierung zum Ziele führe. Isoanisaldoxim wurde daher in holzgeistiger Lösung mit Natriummethylat und Jodmethyl behandelt. Aether entzog der in Wasser gegossenen Reaktionsflüssigkeit in guter Ausbeute ein farbloses Oel. Dieses besass den Geruch des oben beschriebenen Methyläthers, gab aber beim Behandeln mit Salzsäuregas einen weissen Niederschlag, was auf das Vorhandensein eines Stickstoffäthers schliessen liess. Da es nun möglich war, dass ein Gemenge eines Stickstoffäthers und eines Sauerstoffäthers vorlag, so wurde eine Trennung dieser beiden versucht. Eine solche gelingt thatsächlich beim Destilliren mit Wasserdampf. Ich destillirte so lange, als das übergehende Wasser noch den Geruch des Methyläthers zeigte. Dann wurde das Destillat mit Aether ausgeschüttelt und der Aether nach dem Trocknen mit Chlorcalcium verdunstet. So wurde ein farbloses Oel erhalten, das, in ätherischer Lösung mit Salzsäuregas behandelt, kein festes Chlorhydrat lieferte. Der Stickstoffäther war demnach entfernt.

Proben des Oels, die mehrere Tage im Vacuum über Chlorcalcium gestanden hatten (Schwefelsäure ist der sauren Dämpfe wegen

zu vermeiden), wurden analysirt, wobei es sich als ein Anisaldoxim-methyläther zu erkennen gab.

I. 0.1891 g gaben 0.4552 g Kohlensäure und 0.1108 g Wasser.

II. 0.124 g gaben 9.1 ccm feuchten Stickstoff bei 15° und 726 mm Druck.

	Gefunden		Ber. für $C_9H_{11}NO_2$
	I.	II.	
C	65.65	—	65.45 pCt.
H	6.51	—	6.67 »
N	—	8.20	8.48 »

Dass der flüssige Methyläther durch Salzsäure in den bei 43° schmelzenden übergeht, ist schon oben erwähnt. Man kann die Umwandlung sehr einfach so bewirken, dass man das Oel mit verdünnter Salzsäure übergiesst und die Mischung einige Stunden sich selbst überlässt. Setzt man dann zu dem Oel einen Krystall des festen Aethers, so erstarrt es. Auch eine Lösung von Natriumbisulfit vermag die Umwandlung zu veranlassen.

Ein eigenthümliches Verhalten zeigte der flüssige Aether bei der Destillation. Jedes Mal ging er bei 245° über. Während er aber bei drei Versuchen sich unverändert erwies und nicht zum Erstarren zu bringen war, hatte er sich bei drei anderen Destillationen umgelagert; das Destillat erstarrte beim Erkalten zu Krystallen des festen Isomeren. Ich vermute, dass die Umwandlung vielleicht durch Spuren von Jod, von überschüssigem Jodmethyl herrührend, veranlasst wird. Ein Präparat, das sich beim Destilliren nicht umgelagert hatte, ging beim Kochen mit einer kleinen Menge Jod wirklich in das feste Isomere über. Hier liegt also das vollständige Analogon der von Anschütz beobachteten Umwandlung von Maleinsäureäthern in Fumarsäureäther vor.

Durch die angeführten Versuche ist die Existenz eines vom Iso-anisaldoxim derivirenden Sauerstoffmethyläthers festgestellt.

Der Rückstand von der Wasserdampfdestillation wurde alkalisch gemacht und zur Isolirung des zurückgebliebenen Stickstoffäthers mehrmals mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Verdunsten des Aethers bleibt ein Oel zurück, das jedenfalls den Stickstoffäther enthielt. Die ätherische Lösung giebt mit Salzsäuregas eine weisse Fällung. Wird es mit Jodwasserstoff erhitzt, so entsteht Methylamin, das durch sein Platindoppelsalz agnoscirt wurde. Das Oel ist indessen nicht der reine Methyläther. Zwei Stickstoffbestimmungen, die mit Präparaten von zwei verschiedenen Darstellungen unternommen wurden, gaben 6.67 und 6.73 pCt. Stickstoff, statt 8.48 pCt. Bleibt das Oel längere Zeit stehen, so beginnt es, feine Nadeln vom Schmelzpunkt 45° abzusetzen. Vielleicht liegt in diesen der reine Stickstoffäther vor. Die Lösung derselben in Aether giebt mit Salzsäuregas einen Niederschlag. Der Körper ist noch nicht näher untersucht.

## Benzylirung des Anisaldoxims.

Normales Anisaldoxim wurde in alkoholischer Lösung mit den berechneten Mengen Natriumäthylat und Benzylchlorid behandelt. Nach dreistündigem Stehen wurde die Masse in Wasser gegossen und der entstandene Niederschlag aus warmem Ligroin umkrystallisirt. So wurden kleine, farblose, rhombische Blättchen vom Schmelzpunkt  $47^{\circ}$  erhalten (Beckmann giebt  $46.5^{\circ}$  an). Die Analyse stimmte auf einen Anisaldoximbenzyläther.

0.1542 g gaben 8.2 ccm feuchten Stickstoff bei  $16^{\circ}$  und 721 mm Druck.

	Gefunden	Ber. für $C_{15}H_{15}NO_2$
N	5.87	5.81 pCt.

Da die Verbindung beim Erwärmen Jodbenzyl entwickelt, muss sie ein Sauerstoffäther  $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CHNO C_7H_7$  sein.

## Benzylirung des Isoanisaldoxims.

Wird Isoanisaldoxim in gleicher Weise mit Natriumäthylat und Benzylchlorid behandelt, so tritt die Reaction sehr bald ein. Durch Zusatz von Wasser wird ein mit etwas Oel vermischter weisser Körper ausgefällt. Dieser wird auf der Saugpumpe abgesaugt, wobei das Oel zum grössten Theil durch das Filter geht, und sodann aus verdünntem Weingeist umkrystallisirt. So werden weisse Blättchen vom Schmelzpunkt  $106.5^{\circ}$  (Beckmann fand  $106-107^{\circ}$ ) erhalten. Die Analysen stimmten auf einen Anisaldoximbenzyläther.

I. 0.1685 g gaben 0.4627 g Kohlensäure und 0.0995 g Wasser.

II. 0.2458 g gaben 12.2 ccm feuchten Stickstoff bei  $14^{\circ}$  und 723 mm Druck.

	Gefunden		Ber. für $C_{15}H_{15}NO_2$
	I.	II.	
C	74.78	—	74.69 pCt.
H	6.55	—	6.22 >
N	—	5.55	5.81 >

Dass die Verbindung ein Stickstoffäther ist, geht daraus hervor, dass sie beim Erhitzen mit Jodwasserstoff Benzylamin liefert, das durch Ueberführung in den sehr charakteristisch krystallisirenden Benzylharnstoff,  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CONH_2$ , vom Schmelzpunkt  $147^{\circ}$  nachgewiesen wurde. Somit ist der bei  $106.5^{\circ}$  schmelzende Körper der Stickstoffbenzyläther des Isoanisaldoxims,  $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CHN \cdot C_7H_7$ . Dieser Aether scheint übrigens nicht das



einzige Product der Benzylirung zu sein. In den von dem Niederschlag abgesaugten Oelen scheint neben Benzylchlorid noch eine ölige

Benzylverbindung enthalten zu sein, vielleicht der Sauerstoffäther des Isoanisaldoxims.

Um einen solchen Aether zu gewinnen, ging ich wieder vom Isoanisaldoximsilber aus. Ich erwärmte dasselbe mit dem dritten Theil der für die Reaction berechneten Menge Benzylchlorid und etwas absolutem Aether kurze Zeit auf dem Wasserbade. Hierbei resultirte ein Oel, das bei der Analyse annähernd auf einen Benzyläther stimmende Werthe ergab. Indess scheint es mir nicht erwiesen, dass wirklich eine solche Verbindung vorlag, zumal da sich eine Umwandlung in den bei 47° schmelzenden Benzyläther nicht bewerkstelligen liess.

## II. Die Aether der *m*-Nitrobenzaldoxime.

(Gemeinschaftlich mit Heinrich W. Ernst.)

Das *m*-Nitrobenzaldoxim ist schon vor längerer Zeit von Gabriel entdeckt worden. Derselbe Forscher hat auch den Methyläther dieses Oxims dargestellt. Er beschreibt denselben als einen in farblosen, flachen Nadeln krystallisirenden Körper vom Schmelzpunkt 63—63.5°<sup>1)</sup>.

### Iso-*m*-nitrobenzaldoxim.

Das Isooxim wurde aus dem normalen, aus *m*-Nitrobenzaldehyd bereiteten, nach der Vorschrift von Beckmann gewonnen. In die ätherische Lösung des Oxims wurde Salzsäuregas eingeleitet und das entstandene Chlorhydrat durch Sodalösung zersetzt. Der fast weisse Niederschlag wurde mehrmals aus Aether, worin das Isooxim schwerer löslich ist als das normale Oxim, umkrystallisirt. So wurden kleine farblose Nadeln erhalten, die bei 116—118° schmolzen. Die Analyse gab folgende Resultate:

- I. 0.2045 g gaben 0.382 g Kohlensäure und 0.067 g Wasser.  
 II. 0.1239 g gaben 19.7 ccm feuchten Stickstoff bei 17.5° und 717 mm Druck.

	Gefunden		Ber. für C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> NO <sub>3</sub>
	I.	II.	
C	50.94	—	50.60 pCt.
H	3.64	—	3.61 »
N	—	17.32	16.87 »

Der Schmelzpunkt des Iso-*m*-nitrobenzaldoxims ist nahezu der des Nitrobenzaldoxims (118—119°). Es unterscheidet sich aber von diesem durch die geringere Löslichkeit in Aether. Ganz besonders unterscheiden sich aber die beiden Oxime durch ihr Verhalten gegen Phenylisocyanat.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XV, 3061.

*m*-Nitrobenzaldoxim und Phenylcyanat.

Werden äquivalente Mengen Nitrobenzaldoxim und Phenylcyanat in ätherischer Lösung zusammengebracht, so bleibt die Flüssigkeit flüssigklar. Nach dem Verdunsten des Aethers hinterbleibt eine krystallinische Masse, die durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt wird. So wurden gelbliche, lanzettförmige Nadeln erhalten, die bei 105° schmolzen und in Alkohol und Aether leicht löslich waren. Nach der Analyse lag Carbanilido-*m*-nitrobenzaldoxim,  $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CHNOCONH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$  vor.

0.1009 g gaben 14.2 ccm feuchten Stickstoff bei 21° und 708 mm Druck.

	Gefunden	Ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}_4$
N	14.92	14.73 pCt.

Iso-*m*-nitrobenzaldoxim und Phenylcyanat.

Als zu der ätherischen Lösung des Isooxims die berechnete Menge Cyanat hinzugefügt wurde, fiel sofort ein gelblicher, krystallinischer Niederschlag aus, der durch Waschen mit Aether gereinigt wurde. Unter dem Mikroskop erwies er sich als aus kleinen, drusenförmig angeordneten Nadelchen bestehend. Der Körper ist in Aether schwer löslich, bei 75° schmilzt er unter Gasentwicklung. Nach der Analyse lag das Carbanilidoiso-*m*-nitrobenzaldoxim,  $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 > \underset{\text{H}}{\text{C}} = \text{NOCONH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$  vor.

0.1517 g gaben 20.8 ccm feuchten Stickstoff bei 21° und 721 mm Druck.

	Gefunden	Ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}_4$
N	14.78	14.73 pCt.

Der Körper ist sehr unbeständig und erleidet beim Aufbewahren schon nach kurzer Zeit Zersetzung. Er lässt sich leicht in das höher schmelzende Isomere umwandeln. Wird er in viel Aether gelöst und leitet man dann Salzsäuregas durch die Lösung, so geht die Umwandlung vor sich. Nach dem Verdunsten des Aethers hinterbleibt der bei 105° schmelzende Körper.

Methylierung des Iso-*m*-nitrobenzaldoxims.

Zu einer Lösung von Iso-*m*-nitrobenzaldoxim in Holzgeist wurden die äquivalenten Mengen von Natriummethylat und Jodmethyl hinzugefügt, worauf die Mischung 24 Stunden sich selbst überlassen blieb. Hierauf wurde mit Wasserdampf destillirt. Dem Destillat wurde mittelst Aether wenig von einer gelblichen Krystallmasse entzogen, welche bei ca. 40° schmolz. Die mikroskopische Untersuchung ergab, dass neben den charakteristischen Krystallen des schon bekannten Nitrobenzaldoximmethylläthers noch eine andere Substanz zugegen war, und zwar wie es sich später ergab, der Sauerstoffmethylläther des Iso-*m*-nitrobenzaldoxims.

Der Destillationsrückstand wurde alkalisch gemacht und mehrmals mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Verdunsten des Aethers blieb ein grünlicher, krystallinischer Rückstand zurück, der aus Benzol unter Zuhülfenahme von Thierkohle umkrystallisirt wurde. So wurden kleine, gelbe Prismen gewonnen, welche in Alkohol und Aether ziemlich schwer löslich sind und bei 117° schmelzen. Der Analyse zufolge war die neue Verbindung ein *m*-Nitrobenzaldoximmethylläther.

0.1057 g gaben 15 ccm feuchten Stickstoff bei 20° und 721 mm Druck.

	Gefunden	Ber. für C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
N	15.38	15.55 pCt.

Der Körper ist der Stickstoffmethylläther des Iso-*m*-nitrobenzaloxims,  $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} \begin{matrix} \swarrow \text{N} \cdot \text{CH}_3 \\ \downarrow \text{O} \end{matrix}$ . Dies ging zunächst

daraus hervor, dass aus der ätherischen Lösung desselben Salzsäuregas einen weissen Niederschlag, das salzsaure Salz der Verbindung, ausfällt. Ferner gab der Körper beim Erhitzen mit Jodwasserstoff Methylamin, das durch die Carbylaminreaction und die Ueberführung in das in sechseckigen Täfelchen krystallisirende Chloroplatinat nachgewiesen wurde. Somit entsteht bei der Methylierung des Iso-*m*-nitrobenzaloxims als Hauptproduct der Stickstoffäther desselben; aber auch der Sauerstoffäther des Isooxims bildet sich in kleinen Mengen. Dass auch der Aether des normalen Oxims in kleinen Mengen unter den Reactionsproducten vorhanden war, mag wohl von einer geringen Beimengung an normalem Oxim herrühren. Vielleicht ist er auch durch Umlagerung aus dem Sauerstoffäther des Isooxims entstanden.

Um letztere Verbindung in grösseren Mengen zu erhalten, wurde die

#### Einwirkung von Jodmethyl auf Iso-*m*-nitrobenzaloximsilber

in Angriff genommen. Die Darstellung des Silbersalzes geht bei dem Iso-*m*-nitrobenzaloxim viel leichter vor sich als beim Isoanisaldoxim. Das Oxim löst sich in der die berechnete Menge Natron haltenden Lauge leicht mit rothgelber Farbe auf, Silbernitrat fällt ein gelbliches Silbersalz aus, das sich gut filtriren und auswaschen lässt. Beim Trocknen färbt es sich dunkel, ohne indessen erhebliche Zersetzung zu erleiden. Das trockene Salz wurde mit Aether und Jodmethyl übergossen, worauf die Mischung einige Stunden stehen gelassen wurde. Sodann wurde mit Aether ausgezogen, die ätherische Lösung mit Alkali gewaschen, getrocknet und schliesslich im Vacuum eingedunstet. Die zurückbleibende gelbliche Krystallmasse wurde nochmals aus Aether umkrystallisirt. So wurden fast farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 69° erhalten.

Die Analyse des Körpers ergab, dass ein Nitrobenzaldoxim-methyläther vorlag.

- I. 0.1672 g gaben 0.3628 g Kohlensäure und 0.067 g Wasser.  
 II. 0.1396 g gaben 0.2761 g Kohlensäure und 0.058 g Wasser.  
 III. 0.0825 g gaben 11.8 ccm feuchten Stickstoff bei 19° und 716 mm Druck.

	Gefunden			Ber. für $C_8H_8N_2O_3$
	I.	II.	III.	
C	53.31	53.94	—	53.38 pCt.
H	4.45	4.64	—	4.44 »
N	—	—	15.46	15.55 »

Ist nun der aus dem Silbersalz dargestellte Körper wirklich der Methyläther des Iso-*m*-nitrobenzaldoxims oder liegt hier der Methyläther des normalen Nitro-*m*-benzaldoxims vor? Letztere Verbindung besitzt nach Gabriel den Schmelzpunkt 63—63.5°, die neue Verbindung schmilzt nur wenig höher, nämlich bei 69°. Beide Körper krystallisiren in Nadeln. Zunächst hat sich der Unterschied ergeben, dass der bei 69° schmelzende Körper in Aether und Benzol weniger löslich ist, als der bekannte Methyläther. Da indess diese Verschiedenheit durch eine geringe Verunreinigung (eine grössere war nach den Analysenresultaten ausgeschlossen) bedingt sein konnte, so wurde folgender Versuch angestellt: Ungefähr gleiche Mengen des bei 63° und des bei 69° schmelzenden Aethers wurden gut durcheinander gemischt und sodann der Schmelzpunkt des Gemenges bestimmt. Waren die beiden Präparate identisch, so konnte der Schmelzpunkt nicht wesentlich verändert werden, waren sie hingegen isomer, so war eine grössere Schmelzpunkterniedrigung zu erwarten. Bei dreimaliger Ausführung dieses Versuches mit stets neu bereiteten Mischungen wurden nun die Schmelzpunkte 40°, 38° und 43° beobachtet. Dies sprach deutlich dafür, dass nicht identische, sondern isomere Körper vorlagen.

Der entscheidende Beweis für die Nichtidentität der beiden Aether wurde durch eine krystallographische Untersuchung geliefert, welche Hr. Prof. Treadwell auszuführen die Güte hatte. Ich sage demselben an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank für seine Bemühung. Die bei 63° schmelzende Verbindung krystallisirte aus Aether und besonders schön aus Alkohol in langen, flachen Nadeln, welche, unter dem Polarisationsmikroskop betrachtet, parallele und senkrechte Auslöschung zeigten. Die neue, bei 69° schmelzende Verbindung krystallisirte aus Aether, Alkohol und Benzol gleichfalls in Nadeln, doch besaßen dieselben keine ausgebildeten Flächen, so dass eine Bestimmung des Auslöschungswinkels nicht möglich war. Wurde aber zur alkoholischen Lösung des Körpers etwas Wasser zugesetzt und die hierbei entstehende Ausscheidung unter dem Polarisationsmikroskop

betrachtet, so ergab es sich, dass dieselbe aus zwar sehr kleinen, aber wohl ausgebildeten, wahrscheinlich monoklinen Prismen bestand, die eine schiefe Auslöschung von ungefähr  $21^{\circ}$  besaßen. Zum Vergleich wurden noch Krystalle des bei  $63^{\circ}$  schmelzenden Aethers auf die gleiche Weise gewonnen, aber auch diese zeigten parallele und senkrechte Auslöschung. Die Nichtidentität der beiden Aether dürfte durch diese Untersuchung wohl ausser Zweifel gesetzt sein.

Wenn beide Methyläther die Formel  $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CHNOCH}_3$  besitzen, so muss sich der vom Isooxim derivirende leicht in den Abkömmling des normalen Oxims überführen lassen, ebenso wie der Methyläther des Isoanisaldoxims und die Phenylcarbaminsäureester der Isooxime die entsprechende Umwandlung erfahren. Der bei  $69^{\circ}$  schmelzende Methyläther wurde zu dem Zweck in ätherischer Lösung mit Salzsäuregas behandelt. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels blieben die charakteristischen Krystalle des bei  $63^{\circ}$  schmelzenden Aethers zurück.

#### Benzylierung von *m*-Nitrobenzaldoxim.

Wird *m*-Nitrobenzaldoxim in üblicher Weise mit Natriumäthylat und Benzylchlorid behandelt, so resultirt als Einwirkungsproduct ein gelbliches Oel. Dieses stellt indess noch nicht den reinen Benzyläther,  $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CHNOC}_7\text{H}_7$ , vor. Zwei Analysen, die mit Präparaten verschiedener Darstellungen ausgeführt wurden, gaben 9.6 und 9.8 pCt. Stickstoff, statt 10.94 pCt. Beim längeren Stehen beginnt das Oel Krystalle abzuschneiden, die vielleicht der reine Benzyläther sind.

#### Benzylierung von Iso-*m*-nitrobenzaldoxim.

Wird das Isooxim in alkoholischer Lösung der Einwirkung von Natriumäthylat und Benzylchlorid ausgesetzt, so erstarrt dies Reaktionsgemisch bald zu einer gelben Krystallmasse. Die Krystalle wurden abgesaugt und aus heissem Weingeist umkrystallisirt. Je nachdem, ob die Krystallisation langsam oder rasch verlief, wurden gelbe Blättchen oder Nadeln vom Schmelzpunkt  $148^{\circ}$  erhalten, welche in kaltem Aether und Alkohol schwer löslich sind. Die Analyse stimmte auf einen Nitrobenzaldoximbenzyläther.

0.1344 g gaben 18.8 ccm feuchten Stickstoff bei  $18^{\circ}$  und 713.5 mm Druck.

	Gefunden	Ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_3$
N	11.07	10.94 pCt.

Die neue Verbindung giebt in ätherischer Lösung, mit Salzsäuregas behandelt, ein weisses Salz. Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure liefert sie Benzylamin, das durch Ueberführung in das Platindoppelsalz und in Benzylharnstoff nachgewiesen wurde. Demnach ist

der bei 148° schmelzende Körper der Stickstoffbenzyläther des Iso-*m*-nitrobenzaldoxims,  $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} \begin{matrix} \swarrow \text{N} \cdot \text{C}_7\text{H}_7 \\ \downarrow \text{O} \end{matrix}$ .

Auffällig ist es, dass sowohl diese Verbindung, als auch der analog constituirte Methyläther gelb sind, während die im festen Zustande erhaltenen Sauerstoffäther der *m*-Nitrobenzaldoxime keine Färbung zeigen.

Der Sauerstoffbenzyläther des Iso-*m*-nitrobenzaldoxims ist bis jetzt noch nicht dargestellt worden.

#### Versuche mit Cuminaldoxim.

Im Anschluss an die oben mitgetheilten Untersuchungen habe ich noch gemeinschaftlich mit Hrn. H. W. Ernst einige Versuche mit dem Cuminaldoxim,  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{matrix} \swarrow \text{C}_3\text{H}_7(1) \\ \downarrow \text{CHNOH}(4) \end{matrix}$ , ausgeführt. Dargestellt wurden der Cuminaldoximethyläther, das Isocuminaldoxim und dessen Phenylcarbaminsäureester.

#### Cuminaldoximethyläther.

Cuminaldoxim, dessen Schmelzpunkt — nebenbei bemerkt — etwas höher liegt, als bisher angenommen wurde, nämlich bei 58°, wurde in üblicher Weise methylyrt. Das Reactionsproduct war ein farbloses Oel vom Siedepunkt 245—246° (Barometerstand 705 mm). Die Analyse bewies, dass Cuminaldoximethyläther,  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{matrix} \swarrow \text{C}_3\text{H}_7(1) \\ \downarrow \text{CHNOCH}_3(4) \end{matrix}$ , vorlag.

0.1301 g gaben 9.8 ccm feuchten Stickstoff bei 20° und 717 mm Druck.	
Gefunden	Ber. für $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{NO}$
N     7.99	7.91 pCt.

Der Cuminaldoximbenzyläther, der ebenfalls in kleiner Menge gewonnen wurde, ist ein nicht flüchtiges Oel.

#### Isocuminaldoxim.

Das in gewöhnlicher Weise aus dem Cuminaldoxim durch Zerlegung des salzsauren Salzes mit Sodalösung gewonnene Isooxim wurde durch Umkrystallisiren aus Aether gereinigt. So wurden kleine, weisse Prismen vom Schmelzpunkt 112° erhalten. Der Körper löst sich in Aether zwar leicht, aber doch nicht in dem Masse, wie das Cuminaldoxim selbst. Die Analyse bestätigte das Vorliegen eines Isomeren.

0.1554 g gaben 12.3 ccm feuchten Stickstoff bei 17.5° und 721 mm Druck.	
Gefunden	Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{NO}$
N     8.68	8.58 pCt.

## Carbanilidoisocuminaldoxid.

Werden gleiche Moleküle Isooxim und Phenylcyanat in ätherischer Lösung vereinigt, so entsteht sofort, wie dies immer bei der Bildung von Carbanilidoisooximen der Fall ist, ein Niederschlag. Dieser wurde durch Waschen mit Aether gereinigt. Der Körper bildet kleine, weisse Nadelchen, welche bei  $103^{\circ}$  unter Aufschäumen schmelzen. Die Analyse bewies, dass die Verbindung  $C_3H_7 \cdot C_6H_5 \cdot \underset{H}{>C} = NOCO \cdot NH \cdot C_6H_5$  vorlag.

	0.0727 g gaben 7.1 cem feuchten Stickstoff bei $23^{\circ}$ und 717 mm Druck.	
	Gefunden	Ber. für $C_{17}H_{18}N_2O_2$
N	10.36	9.96 pCt.

Die anfänglich beabsichtigte Darstellung von Aethern des Iso-cuminaldoxidms unterblieb.

Aus den oben mitgetheilten Resultaten meiner Untersuchungen geht mit Sicherheit hervor, dass Oxime und Isooxime je einen Sauerstoffäther  $X - CHNOR$  zu liefern im Stande sind. Dies stimmt nun gar nicht mit der von Beckmann vertretenen Ansicht überein, dass die isomeren Aldoxime verschiedene Structur besitzen. Wenn

Benzaldoxim und Isobenzaldoxim  $C_6H_5 \cdot CHNOH$  und  $C_6H_5 \cdot CH \begin{array}{l} \diagup NH \\ \diagdown O \end{array}$

zu schreiben wären, wie Beckmann annimmt, so könnte von dem einen nur ein Sauerstoffäther,  $C_6H_5 \cdot CHNOR$ , von dem andern nur ein Stickstoffäther,  $C_6H_5 \cdot CH - N \cdot R$ , deriviren. Da dies aber, wie oben gezeigt



wurde, den Thatsachen nicht entspricht, so sind die Anschauungen Beckmann's zu verlassen. Wie ich es in meiner ersten Mittheilung über diesen Gegenstand aus dem Verhalten der Carbanilidobenzaldoxime abgeleitet habe, ist sowohl dem einen wie dem anderen Gliede eines Paares isomerer Aldoxime die Formel  $X \cdot CHNOH$  zu ertheilen.

Wenn aus den Isooximen auch Stickstoffäther der Formel  $X \cdot CH \begin{array}{l} \diagup NR \\ \diagdown O \end{array}$

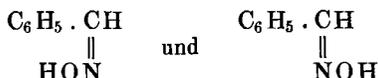
erhalten werden, so liegt hier eben ein Fall von Tautomerie vor. Derartige Aether sind ja auch von Auwers und Meyer aus den

Benzildioximen  $C_6H_5 \cdot C = NOH$  erhalten worden, ferner hat Beck-

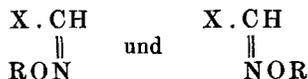
mann aus dem Acetoxim einen Stickstoffäther darstellen können. Uebrigens entstehen aus Isooximen nach meinen Erfahrungen, wenigstens bei der Methylierung, nie Stickstoffäther allein. Stets werden auch wechselnde Mengen an Sauerstoffäthern erhalten. Dass dies

beim Isoanisaldoxim und Iso-*m*-nitrobenzaldoxim der Fall ist, habe ich schon oben erwähnt. Aber auch das Isobenzaldoxim selbst macht hiervon keine Ausnahme. Wird dasselbe in gewöhnlicher Weise methyliert, so entstehen Stickstoff- und Sauerstoffäther gleichzeitig. Letzterer lässt sich leicht durch Wasserdampfdestillation dem Reaktionsgemisch entziehen. Aus 6 g Isobenzaldoxim habe ich so 0.8 g Sauerstoffäther gewinnen können. Dieser war ein farbloses Oel, das bei 190° destillierte und einen an Bergamottöl erinnernden Geruch besass. Ob dieser Aether mit dem von Petraczek<sup>1)</sup> dargestellten Benzaldoximmethyläther identisch oder, was wahrscheinlicher, isomer ist, konnte nicht nachgewiesen werden.

Als ich im vergangenen Herbst zuerst die Ansicht, die isomeren Oxime seien nicht structurisomer, aufstellte, vermuthete ich, dass hier vielleicht ein Fall von stereochemischer Isomerie vorliege, welcher durch die bis zu jener Zeit bekannt gewordenen Hypothesen nicht erklärt werden könne. Bald darauf veröffentlichten Hantzsch und Werner<sup>2)</sup> ihre Abhandlung »über räumliche Anordnung der Atome in stickstoffhaltigen Molekülen«, durch welche eine Erklärung der stereochemischen Isomerie des Benzaldoxims geliefert wurde. Die beiden isomeren Aldoxime sind danach



zu schreiben. Meine Versuche stimmen mit dieser Hypothese bestens überein. Für die von mir gefundenen isomeren Sauerstoffäther sind die Formeln



aufzustellen.

Meine Arbeiten gestatten aber auch, die Entscheidung zu treffen, welche der beiden oben angeführten Formeln dem normalen, welche dem Isooxim zukommt. Gestützt auf die von Beckmann ausgesprochene Vermuthung, dass der Bildung von Benzonitril aus Benzaldoxim die Umwandlung des letztern in Isobenzaldoxim vorangehe, gaben Hantzsch und Werner den beiden Oximen folgende Formeln:

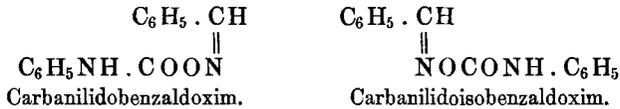


Für die Richtigkeit dieser Annahme kann ich neue Belege erbringen: Wie schon oben erwähnt wurde, gehen die Phenylcarbamin-

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVI, 826.

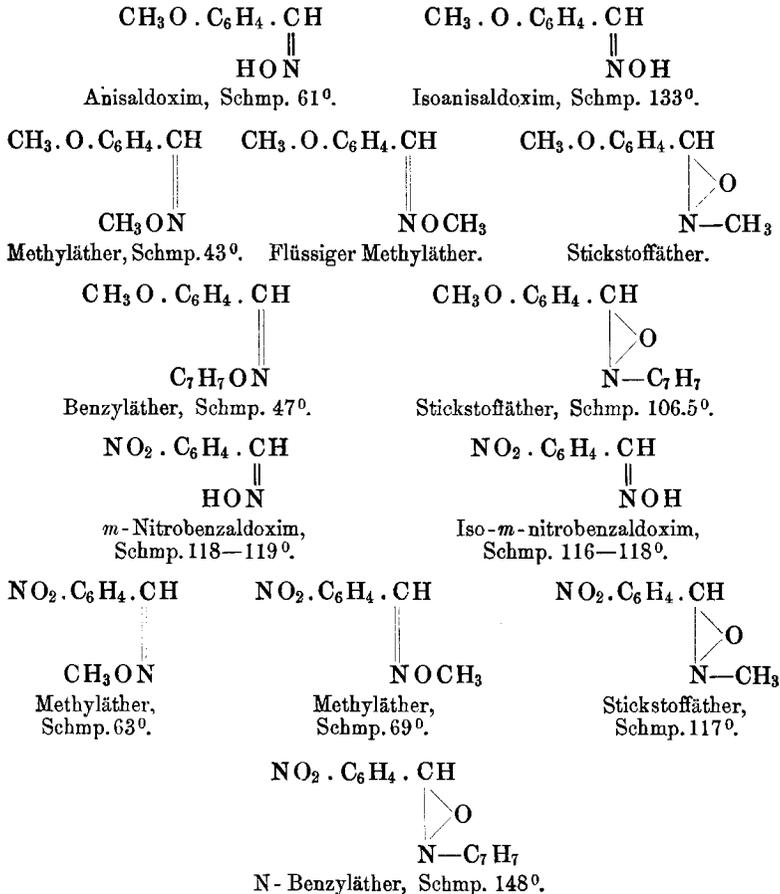
<sup>2)</sup> Diese Berichte XXIII, 11.

säureester von Isooximen ungleich leichter in Nitrile über unter Bildung von Diphenylharnstoff, Kohlensäure und Wasser, als die entsprechenden normalen Verbindungen. Daher müssen in den Isokörpern Wasserstoff und der Rest  $-\text{CONH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$  näher bei einander stehen, als in den normalen. Die Formeln von Carbanilidobenzaldoxim und Carbanilidoisobenzaldoxim sind demnach:



Daraus folgen dann für die Oxime selbst die von Hantzsch und Werner aufgestellten Formeln.

Für die von mir beschriebenen isomeren Anisaldoxime und *m*-Nitrobenzaldoxime und die von diesen derivirenden Aether sind folgende Formeln aufzustellen:



Analoge Formeln lassen sich für die übrigen von mir dargestellten Verbindungen ableiten.

Meine Ansicht über die Structurgleichheit der Benzaldoxime, die durch die hier mitgetheilten Arbeiten neu bewiesen wird, ist von Hrn. Geheimerath V. Meyer in seinem Vortrag »Ergebnisse und Ziele der stereochemischen Forschung« angegriffen worden. Eine Widerlegung scheint mir indessen darin nicht enthalten zu sein. Dass in der von V. Meyer citirten Beobachtung Dittrich's, der Methyläther des Isobenzaldoxims liefere bei der Spaltung mit Salzsäure ein neues Methylhydroxylamin,  $\text{CH}_3 \cdot \text{NHOH}$ , ein Beweis für die Beckmann'sche Formel der Isooxime liege, vermag ich nicht einzusehen. Dittrich hat damit eben auch nur bewiesen, dass der von ihm dargestellte Aether ein Stickstoffäther ist. Auf die Constitution des Isobenzaldoxims kann man daraus ebensowenig schliessen, wie aus Beckmann's analogen Arbeiten in der Benzylreihe.

Hr. Geheimerath Meyer hat auch gelegentlich der Publication seines Vortrags Veranlassung genommen, der Phenylcyanatreaction, die ich als Mittel zur Constitutionsbestimmung tautomerer Körper vorgeschlagen hatte, jeden Werth abzusprechen. Nach ihm besitzt dieser Körper sogar »eine eminent umlagernde Wirkung«. Nun hatte ich allerdings zuerst beobachtet, dass sich das Carbanilidoisobenzaldoxim bei Anwesenheit von etwas Phenylcyanat in das Isomere umlagert. Ich schrieb dies damals den Zersetzungsproducten des Cyanats zu. Nach der Lectüre des V. Meyer'schen Vortrags studirte ich diesen Vorgang näher und bemerkte zu meinem Erstaunen, dass bei Anwendung von reinem, nach der Hofmann'schen Methode aus Phenylurethan bereitetem Cyanat die Umlagerung selbst bei tagelangem Stehen nicht eintrat. Das bei meinen ersten Versuchen angewandte Cyanat war nach der Methode von Hentschel dargestellt. Ich glaube mit ziemlicher Sicherheit annehmen zu können, dass demselben noch eine kleine Menge Salzsäure anhaftete, die ja nach meinen Beobachtungen im Stande ist, das Carbanilidoisobenzaldoxim in sein Isomeres zu verwandeln. Die von Beckmann beobachtete, unter dem Einfluss von Cyanat vor sich gehende Umlagerung der Benzaldoxime, welche Hr. Geheimerath Meyer in seinem Vortrage auf Grund einer brieflichen Mittheilung gegen mich ins Feld führte, und welche Beckmann selbst kürzlich erwähnte<sup>1)</sup>, erklärte ich mir in ähnlicher Weise. Dass ich damit nicht Unrecht hatte, geht aus einer in den letzten Tagen erfolgten privaten Mittheilung des Hrn. Prof. Beckmann an Hrn. Prof. Hantzsch hervor.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXIII, 1683.

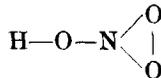
Dass das Phenylecyanat ein vortreffliches Mittel bei derartigen Constitutionsbestimmungen ist, hat gerade die Anwendung desselben bei so leicht veränderlichen Körpern wie die Isooxime bewiesen. Die übliche Alkyrirungsmethode hingegen hat, wie in so vielen Fällen, auch bei dieser Körperklasse zu irrigen Resultaten geführt. Vielleicht tragen meine hier mitgetheilten Versuche dazu bei, das felsenfeste Vertrauen mancher Chemiker in diese Methode etwas zu erschüttern.

Zürich. Chem. analyt. Laboratorium des Polytechnikums.

### 341. Richard Loewenherz: Ueber die Molecularrefraction der Nitrate.

(Eingegangen am 14. Juli.)

Vor einiger Zeit hat Kanonnikow<sup>1)</sup> eine Reihe von Versuchen über das Brechungsvermögen der Nitrate angestellt. Er hat daraus auf die Constitution der Salpetersäure einen von der gewöhnlichen Ansicht abweichenden Schluss gezogen, indem er den Stickstoff darin als dreiwertig annimmt. Auf Grund der von ihm gefundenen Zahlen giebt er der Salpetersäure folgende Constitution:



Da nun Kanonnikow nur mit Lösungen anorganischer Salze gearbeitet hat, schien es interessant, in dieser Richtung Versuche ohne Lösungsmittel mit organischen Verbindungen der Salpetersäure anzustellen. In folgendem theile ich vorläufig einige Resultate mit, aus denen sich bereits eine andere Auffassung ergibt. Zur Untersuchung gelangten:

- |                                 |                         |
|---------------------------------|-------------------------|
| 1) Aethylnitrat <sup>2)</sup> , | 2) Normal-Propylnitrat, |
| 3) Isobutylnitrat,              | 4) Amylnitrat.          |

Die Substanzen wurden durch wiederholte Fractionirung im luftverdünnten Raume gereinigt. Die gefundenen Werthe sind in der folgenden Tabelle enthalten:

<sup>1)</sup> Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch. 1884 [1] 119.

<sup>2)</sup> Zusammenstellung bereits gefundener Werthe im Journal für praktische Chemie N. F. 31, 321.