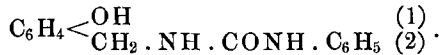


umkrystallisirte Product bildet farblose Prismen vom Schmelzpunkt 170°. Der Körper löst sich leicht in heissem Wasser, in Alkohol und in Alkalien.

0.1329 g gaben 20.5 ccm feuchten Stickstoff bei 18° und 716 mm Druck.

	Gefunden	Ber. für C ₈ H ₁₀ N ₂ O ₂
N	16.76	16.87 pCt.

o-Oxybenzylphenylharnstoff,



Gleiche Moleküle Salicylamin und Phenylcyanat wurden in Benzol-lösung erwärmt. Die nach dem Verdunsten des Benzols hinterbleibende Krystallmasse wurde mehrmals aus Alkohol umkrystallisirt. So wurden kleine, sternförmig angeordnete Nadeln vom Schmelzpunkt 155° gewonnen. Die Verbindung ist in Alkohol, Aether und Benzol löslich.

0.1311 g gaben 13.4 ccm feuchten Stickstoff bei 15° und 719 mm Druck.

	Gefunden	Ber. für C ₁₄ H ₁₄ N ₂ O ₂
N	11.31	11.56 pCt.

Der Körper ist in Alkalien löslich und zeigt die Blaufärbung mit Eisenchlorid. Demnach enthält er noch eine Hydroxylgruppe. Das Cyanat hat also auf die Amidgruppe eingewirkt, und dem Körper kommt die oben angegebene Formel zu.

Die Untersuchung des Salicylamins wird fortgesetzt.

Zürich. Chem. analyt. Laboratorium des Polytechnikums.

440. Heinrich Goldschmidt: Einige Beobachtungen über die Oxime.

(Eingegangen am 14. August.)

1. Zur Umlagerung der Ketoxime.

Bei der von Beckmann entdeckten interessanten Umlagerung der aromatischen Ketoxime in Säureanilide ist ein Punkt noch nicht aufgeklärt. Es ist nämlich noch nicht erwiesen, ob nach der Lostrennung des einen Benzolkerns vom Carbonylkohlenstoff der Eintritt des Stickstoffatoms gerade an der Stelle erfolgt, an der sich vorher der Carbonylkohlenstoff befunden hat, oder an einer anderen. Beckmann hat diese Frage zu lösen gesucht, indem er von Wegerhoff¹⁾ die Umlagerung von *p*-Chlorbenzophenoxim und von *p*-Tolylphenyl-

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 252, 1.

ketoxim prüfen liess. Die Lösung gelang indessen auf diesem Wege nicht, indem gerade der nicht substituirte Benzolkern vom Kohlenstoff abgetrennt wurde. Chlorbenzophenoxim lieferte *p*-Chlorbenzoësäureanilid, $C_6H_4Cl \cdot CONH \cdot C_6H_5$, *p*-Tolylphenylketoxim *p*-Toluylsäureanilid, $CH_3 \cdot C_6H_4CO \cdot NH \cdot C_6H_5$.

Aus gewissen Gründen interessirte es mich, über diese Frage ins Klare zu kommen. Ein Weg, der zur Lösung führen konnte, war der, ein symmetrisch disubstituirtes Ketoxim umzulagern. Ich wählte das *p*-Ditolylketoxim, $C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot \overset{1}{C}(NOH) \cdot C_6H_4 \cdot \overset{4}{CH_3}$. Wenn der Eintritt des Stickstoffs da erfolgt, wo sich vorher der Carbonylsauerstoff befunden hat, so musste bei der Umlagerung *p*-Toluylsäure-*p*-toluid, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot \overset{1}{CO} \cdot \overset{1}{NH} \cdot C_6H_4 \cdot \overset{4}{CH_3}$, resultiren. Andernfalls müsste ein *o*- oder *m*-Toluid der *p*-Toluylsäure erhalten werden.

Das meines Wissens noch nicht beschriebene *p*-Ditolylketoxim bereitete ich mir aus *p*-Ditolylketon, welches aus *p*-Toluylsäurechlorid und Toluol mittelst Chloraluminium dargestellt war. Die Einwirkung des Hydroxylamins musste in stark alkalischer Lösung vorgenommen werden. Das rohe Oxim wurde als weisse Krystallmasse vom Schmelzpunkt 159° erhalten. Durch einmaliges Umkrystallisiren aus Weingeist stieg der Schmelzpunkt auf 163° . Weiteres Umkrystallisiren veränderte ihn nicht mehr. Das Oxim bildet glänzende, durchsichtige Prismen.

0.2107 g gaben 11.8 ccm feuchten Stickstoff bei 12° und 728 mm Druck.	
	Gefunden Ber. für $C_{15}H_{15}NO$
N 6.36	6.22 pCt.

Dieses Oxim ist weit beständiger als das *p*-Tolylphenylketoxim. Im reinen Zustand liess es sich mehrere Monate aufbewahren. Erst dann trat plötzliche Zersetzung des Präparates unter Entwicklung salpetriger Dämpfe ein, wie dies Auwers¹⁾ beim *p*-Tolylphenylketoxim beobachtet hat.

Die Umlagerung wurde in der Weise vorgenommen, dass das Oxim kurze Zeit mit concentrirter Schwefelsäure auf dem Wasserbade erwärmt wurde. Dann wurde in Wasser gegossen und der sich ausscheidende weisse Niederschlag aus Alkohol umkrystallisirt. So wurden centimeterlange, farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 160° erhalten. Von dem Ketoxim unterschied sich die neue Verbindung sehr wesentlich durch ihre Unlöslichkeit in Alkalien.

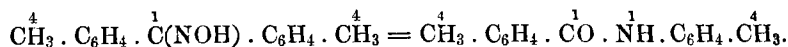
Die Analyse ergab, dass ein Isomeres des *p*-Ditolylketoxims vorlag.

0.1718 g gaben 10.3 ccm feuchten Stickstoff bei 16.5° und 723 mm Druck.	
	Gefunden Ber. für $C_{15}H_{15}NO$
N 6.61	6.22 pCt.

¹⁾ Diese Berichte XXIII, 399.

In der Verbindung musste ein Toluid der *p*-Toluylsäure vorliegen, die Verseifung musste ergeben, welches. Zu dem Zweck wurde der Körper mit concentrirter Salzsäure im Rohr auf 200° erhitzt. Im Rohr fand sich eine Ausscheidung von langen Nadeln vor, welche als *p*-Toluylsäure erkannt wurden. Aus der sauren Flüssigkeit wurde eine feste Base isolirt, die sich durch den Schmelzpunkt und die Ueberführung in das charakteristische Acetylderivat als *p*-Toluidin zu erkennen gab. Der bei 160° schmelzende Körper ist also das *p*-Toluid der *p*-Toluylsäure.

Demnach geht die Umlagerung der Ketoxime wirklich so vor sich, dass der Stickstoff in den Benzolkern direct an die Stelle des Kohlenstoffs tritt:



2. Einwirkung von Phenylcyanat auf den *N*-Benzyläther des Isobenzaldoxims.

Nachdem ich die grosse Reactionsfähigkeit der Oxime gegen Phenylcyanat gefunden hatte, untersuchte ich im letzten Winter, wie sich die Aether der Oxime gegen dieses Reagens verhalten. Hierbei zeigte es sich, dass der Stickstoffbenzyläther des Isobenzaldoxims sich leicht mit dem Cyanat zu einem Additionsproduct vereinigt.

Werden äquivalente Mengen des Aethers $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} \begin{array}{l} \diagup \text{N} \cdot \text{C}_7\text{H}_7 \\ \diagdown \text{O} \end{array}$,

und Phenylcyanat in Benzollösung zusammengebracht und einige Zeit gekocht, so beobachtet man Verschwinden des Cyanatgeruchs. Dunstet man dann die Lösung ein, so hinterbleibt ein Syrup, aus dem sich nach längerem Stehen kleine Mengen weisser Krystalle ausscheiden. Diese schmolzen nach dem Umkrystallisiren aus Weingeist bei 167° und besaßen einen Stickstoffgehalt von 12.2 pCt.

Vermuthlich lag Benzylphenylharnstoff, $\begin{array}{l} \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \\ \text{C}_7\text{H}_7 \cdot \text{NH} \end{array} > \text{CO}$, vor. Dieser schmilzt bei 168° und enthält 12.39 pCt. Stickstoff.

Ganz anders verläuft die Reaction, wenn man den Benzyläther und das Phenylcyanat in Benzollösung ohne Erwärmung reagiren lässt. Nach dem Verdunsten des Benzols hinterbleibt eine weisse Krystallmasse.

Durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol erhält man das Reactionsproduct in weissen, drusenförmig angeordneten Nadelchen vom Schmelzpunkt 121°. Die Analyse ergab, dass sich gleiche Moleküle des Benzyläthers und des Cyanats additionell vereinigt hatten.

I. 0.1939 g gaben 0.5423 g Kohlensäure und 0.0954 g Wasser.

II. 0.1546 g gaben 11.6 cem feuchten Stickstoff bei 12.5° und 733 mm Druck.

	Gefunden		Berechnet für $C_{14}H_{18}N_2O_2$
	I.	II.	
C	76.28	—	76.36 pCt.
H	5.46	—	5.45 »
N	—	8.56	8.48 »

Während die aus Oximen und Isooximen und Phenylcyanat gewonnenen Additionsproducte durch Alkalien äusserst leicht in Oxim, Kohlensäure und Anilin gespalten werden, kann man die oben beschriebene Verbindung mit starker Natronlauge kochen, ohne eine wesentliche Veränderung zu beobachten.

Ebensowenig wird auch durch Kochen mit Salzsäure ein Zerfall bewirkt. Eine vollständige Spaltung des Körpers $C_{14}H_{18}N_2O_2$ wurde erzielt, als er kurze Zeit mit concentrirter Salzsäure im Rohr auf 100^0 erhitzt wurde. Im Rohr war Kohlensäure enthalten, ferner hatte sich Benzaldehyd und salzsaures Anilin gebildet, welche in Form des von Elbers¹⁾ beschriebenen krystallisirten Additionsproductes, $C_7H_6O + C_6H_7N \cdot HCl$, auftraten.

β -Benzylhydroxylamin, $C_7H_7 \cdot NHOH$, das als Spaltungsproduct des *N*-Benzyläthers des Isobenzaldoxims zu erwarten gewesen wäre, konnte ich nicht nachweisen, hingegen war Ammoniak entstanden. Der Verlauf der Spaltung soll noch eingehender studirt werden.

Ich hätte diese unvollendete Arbeit noch nicht veröffentlicht, wenn nicht Beckmann²⁾ kürzlich angeführt hätte, dass auch er das hier beschriebene Additionsproduct beobachtet habe.

Beckmann scheint in der Existenz dieses Körpers einen Grund zu sehen, die Richtigkeit meiner aus dem Verhalten von Oximen und Isooximen gegen Phenylcyanat auf die Constitution der Isoaldoxime gefolgerten Schlüsse anzuzweifeln. Hält man sich aber vor Augen, wie völlig analog sich die Phenylcarbaminsäureester der Aldoxime einerseits, der Isoaldoxime andererseits verhalten, und wie gänzlich verschieden das Additionsproduct $C_{14}H_{18}N_2O_2$ reagirt, so ergibt sich das Hinfällige einer derartigen Deduction.

Ich hoffe im nächsten Semester Gelegenheit zu haben, die Constitution des Körpers $C_{14}H_{18}N_2O_2$ aufzuklären. Einstweilen habe ich noch beobachtet, dass auch der *N*-Methyläther des Isobenzaldoxims,

$C_6H_5 \cdot CH \begin{array}{l} \diagup N \cdot CH_3 \\ | \\ O \end{array}$, mit Phenylcyanat ein Additionsproduct liefert.

Hingegen vereinigt sich der analoge Dimethyläther des β -Benzildioxims nicht mit Cyanat.

Zürich, chem. analyt. Laboratorium des Polytechnikums.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 227, 358.

²⁾ Diese Berichte XXIII, 1683.