

379. Heinrich Goldschmidt und Eugen Zanoli: Ueber die Oxime des Furfurols, Thiophenaldehyds und Oenanthols.

(Eingegangen am 3. August.)

Vorliegende Arbeit ist ausgeführt worden, um festzustellen, ob sich nicht von gewissen Aldehyden, welche bei der directen Oximirung Synaldoxime liefern, auch die zugehörigen Antialdoxime gewinnen lassen. Für das Furfurol und das Thiophenaldehyd ist auch wirklich die Existenz isomerer Oxime nachgewiesen worden. Was das Oenanthol, welches als Repräsentant der Aldehyde der Fettreihe zur Untersuchung gelangte, anbelangt, so ist es wenigstens wahrscheinlich gemacht, dass auch von diesem Körper zwei Aldoxime deriviren. Zu einem unzweifelhaften Resultat sind wir indessen in diesem einen Punkt noch nicht gelangt.

1. Die isomeren Furfuraldoxime.

Schon Odernheimer¹⁾, welcher zuerst die Einwirkung von Hydroxylamin auf Furfurol studirte, beschreibt zwei verschiedene Furfuraldoxime. Das eine, unscharf zwischen 49 und 56° schmelzende, soll nach seiner Angabe aus Furfurol und Hydroxylamin, das mittels Soda aus dem salzsauren Salz in Freiheit gesetzt war, entstehen. Kocht man die alkoholische Lösung dieses Oxims mit salzsaurem Hydroxylamin, so soll es in ein bei 89° schmelzendes Isomeres übergehen. Spätere Beobachter erhielten aber stets nur den letztern Körper, so dass das Vorliegen eines Isomeriefalls bezweifelt wurde. Nach unserer Untersuchung können wir einerseits bestätigen, dass man nach Odernheimer's Vorschrift zur Bereitung des niedrig schmelzenden Furfuraldoxims gewöhnlich nicht dieses, sondern das höher schmelzende erhält. Trotzdem existirt aber das niedrig schmelzende Oxim von Odernheimer. Es lässt sich mit grösster Leichtigkeit gewinnen, wenn man Furfurol in eine stark alkalische Hydroxylaminlösung einträgt und das entstandene Oxim mittels Kohlensäure ausfällt. Der Körper hat die Zusammensetzung eines Furfuraldoxims, ist aber keine einheitliche Substanz, sondern ein Gemenge des bei 89° schmelzenden Furfuraldoxims mit einem bei 73—74° schmelzenden Isomeren, wie unsere Versuche mit Sicherheit ergeben haben. Das höher schmelzende, schon bekannte Oxim ist, wie schon aus der Arbeit von Werner²⁾ hervorgeht und durch neue Versuche bewiesen wird, das

¹⁾ Diese Berichte XVI, 2988.

²⁾ Diese Berichte XXIII, 2336.

Furfursynaldoxim $\text{C}_4\text{H}_3\text{O} \cdot \overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{N}}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\text{H}$, das bei 73—74° schmelzende hin-
 gegen Furfurantaldoxim $\text{C}_4\text{H}_3\text{O} \cdot \overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{N}}}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\text{H}$. Dies geht, wie weiter unten
 gezeigt wird, aus seinem chemischen Verhalten hervor.

Darstellung und Eigenschaften des Furfursynaldoxims.

Das Furfursynaldoxim lässt sich durch Erwärmen einer alkoholischen Furfurollösung mit salzsaurem Hydroxylamin darstellen. Indessen ist diese Methode nicht vortheilhaft, da durch die frei werdende Salzsäure ein Theil des Furfurols verändert wird. Besser lässt es sich erhalten, wenn man Furfurol mit salzsaurem Hydroxylamin und der zur Neutralisirung der Salzsäure nöthigen Menge Soda behandelt. Das Oxim lässt sich auch aus Furfurantaldoxim nach der von Beckmann für die Umwandlung von Aldoximen angegebenen Methode bereiten, indem man in die ätherische Lösung des Antialdoxims Salzsäuregas einleitet und das ausfallende salzsaure Salz mit Sodalösung zerlegt. Wir haben das zu unseren Versuchen verwandte Präparat in der Weise bereitet, dass wir das von der Darstellung des Antialdoxims herrührende Gemenge der beiden Aldoxime in der angegebenen Weise successive mit Salzsäuregas und Soda behandelten.

Das Furfursynaldoxim stellt, aus heissem Lignoïn umkrystallisirt, lange, weisse Nadeln vor. Es schmilzt bei 89° und ist in den meisten organischen Lösungsmitteln leicht löslich. Auch Wasser löst es, wenn auch nicht sehr leicht. Wir haben die Moleculargrösse des Körpers bestimmt, und zwar nach der Methode der Siedepunkterhöhung mit dem von Beckmann¹⁾ construirten Apparat. Als Lösungsmittel diente Aether (Constante = 21.1).

Moleculargrösse des Furfursynaldoxims, Gewicht des Aethers = 29.1 g.

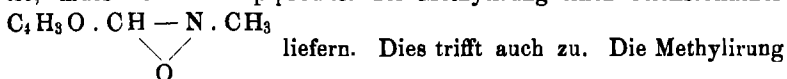
Gewicht der Substanz	Concentration	Siedepunkterhöhung	Moleculargewicht
0.1582	0.544	0.107	107.3
0.2786	0.957	0.196	103.1
0.7810	2.684	0.513	110.4

Berechnetes Moleculargewicht = 111.

¹⁾ Zeitschr. für phys. Chem. 4, 543.

Methylierung des Furfursynaldoxims.

Wenn das bei 89° schmelzende Furfuraldoxim ein Synaldoxim ist, muss es als Hauptproduct der Methylierung einen Stickstoffäther



liefern. Dies trifft auch zu. Die Methylierung wurde in der Weise ausgeführt, dass das Aldoxim in methylalkoholischer Lösung mit den berechneten Mengen Natriummethylat und Jodmethyl versetzt wurde, wobei eine Erwärmung der Mischung wahrzunehmen war. Nach mehrstündigem Stehen wurde die Lösung in Wasser gegossen. Nach Zusatz von etwas Natronlauge wurde mehrmals mit Chloroform ausgeschüttelt. Die nach dem Verdunsten des Chloroforms zurückbleibende weisse Krystallmasse wurde aus Aether, worin sie nicht allzu leicht löslich ist, umkrystallisirt. So wurden flache, durchsichtige, glänzende Nadeln erhalten, welche bei 56° schmolzen.

Lässt man die geschmolzene Masse wieder erstarren und bestimmt den Schmelzpunkt ein zweites Mal, so findet man ihn höher, zwischen 70 und 80°. Der Körper ist in Benzol, Alkohol und Chloroform leicht löslich, auch in Wasser löst er sich in nicht unbedeutenden Mengen. Die Analysen ergaben, dass nicht ein gewöhnlicher Methyläther vorlag, sondern die Verbindung eines solchen mit einem Molekül Wasser.

	Gefunden		Ber. für $\text{C}_6\text{H}_7\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$.
C	50.03	— —	50.35 pCt.
H	6.34	— —	6.29 >
N	—	10.16 9.78	9.78 >

Die Verbindung lässt sich aus Aether, Benzol oder Chloroform umkrystallisiren, ohne das Molekül Wasser zu verlieren. Auch beim Liegen an der Luft giebt es dasselbe nur sehr langsam ab. Hingegen lässt sich der wasserfreie Methyläther erhalten, wenn man die bei 56° schmelzende Substanz einige Tage im Vacuum über Schwefelsäure liegen lässt, wie aus folgender Bestimmung hervorgeht.

	Gefunden	Ber. für $\text{C}_6\text{H}_7\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$.
H_2O	12.09	12.59 pCt.

Der wasserfreie Methyläther krystallisirt aus Chloroform, Benzol oder absolutem Aether in grossen, vierseitigen, durchsichtigen Platten, welche bei 91—92° schmelzen. Die Analysen gaben folgende Resultate:

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	für $C_6H_7NO_2$
C	58.01	—	57.60 pCt.
H	5.93	—	5.60 „
N	—	11.18	11.20 „

Der Körper nimmt sehr leicht wieder ein Molekül Wasser auf. Man braucht ihn nur aus wasserhaltigem Aether umzukristallisiren, um sofort wieder die bei 56° schmelzenden Nadeln zu erhalten.

Der Methyläther des Furfuraldoxims ist ein Stickstoffäther von der Formel $C_4H_5O \cdot CH \cdot N \cdot CH_3$. Das wird schon dadurch

sehr wahrscheinlich, dass Werner¹⁾ bei der Einwirkung von Benzylchlorid auf das bei 89° schmelzende Furfuraldoxim eine Benzylverbindung erhielt, für welche die Formel $C_4H_5O \cdot CH \cdot N \cdot C_7H_7$ nach-

gewiesen ist. Einen weiteren Beweis für das Vorliegen eines Stickstoffmethyläthers bietet die Fähigkeit des von uns erhaltenen Körpers, sich in ätherischer Lösung mit Salzsäuregas zu einem salzsauren Salz zu vereinigen. Endlich spaltet sich der Aether beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in Furfurol und eine die Fehling'sche Lösung leicht reducirende Substanz, offenbar β -Methylhydroxylamin, $CH_3 \cdot NHOH$.

Was den wasserhaltigen, bei 56° schmelzenden Körper anbelangt, so stellt derselbe möglicherweise eine Verbindung $C_4H_5O \cdot CH \left\langle \begin{matrix} OH \\ N(CH_3) \end{matrix} \right\rangle OH$ vor, ähnlich den Verbindungen, welche die Stickstoffäther von Aldoximen mit manchen Metallsalzen einzugehen im Stande sind²⁾.

Nach Versuchen, die Herr Dr. Röder angestellt hat, scheint es, wie wenn auch den Stickstoffalkyläthern anderer Aldoxime die Eigenschaft zukäme, sich mit Wasser zu verbinden, nur enthalten diese Hydrate meist das Wasser nur sehr lose gebunden, so dass sie es schon nach kurzem Liegen an der Luft verlieren. Die Aether des Furfuraldoxims bilden in dieser Beziehung eine Ausnahme.

Der Stickstoffmethyläther ist übrigens nicht das einzige Product, das bei der Methylierung des Furfursynaldoxims entsteht. In sehr kleinen Mengen entsteht auch ein Sauerstoffäther, ein Oel, dessen Geruch dem des entsprechenden Benzaldoximethyläthers im hohen Grade ähnelt.

¹⁾ Diese Berichte XXIII, 2336.

²⁾ Goldschmidt und Kjellin, diese Berichte XXIV, 2808.

Benzylirung des Furfursynaldoxims.

Ueber die Benzylirung des Furfuraldoxims hat Werner (l. c.) einige Beobachtungen veröffentlicht. Er erhielt einen bei 88° schmelzenden Stickstoff-Benzyläther. Durch Ueberführung in das salzsaure Salz und Zerlegung desselben durch Sodalösung soll daraus eine isomere Verbindung vom Schmelzpunkt 65° entstehen, die sich sehr leicht wieder in den höher schmelzenden Körper umlagert. Nach unseren beim Methyläther gewonnenen Erfahrungen schien es indessen wahrscheinlicher, dass die niedriger schmelzende Verbindung kein Isomeres des Benzyläthers war, sondern vielmehr ein Hydrat. Um dies festzustellen, wurden die Werner'schen Versuche wiederholt. Furfursynaldoxim wurde in alkoholischer Lösung mit der berechneten Menge Natriumäthylat und Benzylchlorid vereinigt. Nach zwölfstündigem Stehen wurde die Mischung in Wasser, das mit etwas Natronlauge versetzt war, gegossen, worauf mit Chloroform ausgeschüttelt wurde. Nach dem Verdunsten des Chloroforms hinterließ ein weisse Krystallmasse, die, aus Benzol umkrystallisirt, farblose glänzende Blättchen vom Schmelzpunkt 85° bildete. Hier lag offenbar der von Werner beschriebene Benzyläther vor, was auch durch die Analyse bestätigt wurde.

	Gefunden	Ber. für $C_{12}H_{11}NO_2$
N	7.03	6.97 pCt.

Wurde der Körper aus wasserhaltigem Aether umkrystallisirt, so wurde er in langen, farblosen Nadeln erhalten, welche bei 63° schmolzen, Eigenschaften, welche auf den von Werner beschriebenen isomeren Benzyläther (Schmelzp. 65°) ziemlich stimmen. Dass aber kein Isomeres, sondern ein Hydrat vorlag, ging aus den Analysen, die mit frisch bereiteter, auf Thonplatten scharf abgepresster Substanz ausgeführt wurden, hervor.

	Gefunden	Ber. für $C_{12}H_{11}NO + H_2O$
H_2O (Vac. üb. H_2SO_4)	8.10	—
N	—	6.59
		8.22 pCt.
		6.39 »

Die entwässerte Substanz schmolz wieder bei 85° . Durch neuerliches Krystallisiren aus wasserhaltigem Aether sank der Schmelzpunkt wieder auf 63° .

Um ganz sicher festzustellen, dass der von Werner beschriebene, niedriger schmelzende Körper wirklich ein Hydrat des Benzyläthers ist, wurde die Substanz nach der Vorschrift Werner's dargestellt. In die ätherische Lösung des hochschmelzenden Benzyläthers wurde

Salzsäuregas eingeleitet. Das Chlorhydrat wurde mit Sodalösung zersetzt. Hierbei entstand eine bei 63° schmelzende Substanz, die beim Liegen über Schwefelsäure Wasser verlor.

	Gefunden	Ber. für $C_{12}H_{11}NO_2 + H_2O$
H_2O	8.43	8.22 pCt.

Folglich war auch bei diesem Versuch ein Hydrat des Benzyläthers und nicht ein Isomeres desselben entstanden.

Was die Constitution des Benzyläthers anbelangt, so ist derselbe nach Werner's Versuchen unzweifelhaft als Stickstoffäther, $C_4H_3O \cdot CH \cdot N \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ anzusehen. Dem Hydrat kommt viel-

leicht die Formel $C_4H_3O \cdot CH \begin{matrix} \diagup O \diagdown \\ N(C_7H_7)OH \\ OH \end{matrix}$ zu.

Furfursynaldoxim und Phenylcyanat¹⁾.

Das Verhalten der Synaldoxime einerseits, der Antialdoxime andererseits gegen Phenylcyanat bietet, wie aus den Arbeiten von H. Goldschmidt²⁾ und Beckmann³⁾ hervorgeht, ein Mittel, diese beiden Körperklassen zu unterscheiden. Wenn Furfursynaldoxim in ätherischer Lösung mit der berechneten Menge Phenylcyanat vereinigt wird, scheidet sich, wie dies bei allen Synaldoximen der aromatischen Reihe der Fall ist, sofort ein Additionsproduct aus.

Dasselbe ist hellgelb gefärbt und besteht aus mikroskopischen, durchsichtigen, schief abgeschnittenen Prismen. Der Körper beginnt

¹⁾ Da ich mehrere Anfragen von Fachgenossen erhalten habe, wie sich Phenylcyanat am besten darstellen lasse, so gebe ich hier die Verfahren, dessen ich mich zur Bereitung des Phenylcyanats und seiner Homologen bediene. Je 15 g Phenylurethan, welches Präparat seit einiger Zeit von Kahlbaum geliefert wird, werden in kleinen Retorten mit dem doppelten Gewicht Phosphorpentoxyd gemengt. Die Mischung wird mit der leuchtenden Flamme des Bunsenbrenners erhitzt und das Destillat mehrerer Portionen in einem Fractionirkolben aufgefangen. Einmaliges Destilliren genügt, um ein reines Präparat zu erhalten. Man erhält nach mehrfachen Ausbeutebestimmungen, welche Herr Zanoli vornahm, 52—53 pCt. der theoretischen Menge. Das *o*- und *p*-Tolylcyanat werden in gleicher Weise dargestellt, nur muss man in diesen Fällen natürlich zuerst die Tolyurethane bereiten. Die Ausbeute ist bei den Tolycyanaten noch besser, als beim Phenylcyanat. So wurden z. B. aus 30 g *o*-Tolyurethan 15 g reines *o*-Tolylcyanat erhalten, entsprechend 67.3 pCt. der theoretischen Ausbeute. H. G.

²⁾ Diese Berichte XXII, 3101; XXIII, 2163.

³⁾ Diese Berichte XXIII, 3321.

bei ca. 65° zu sintern und ist bei 72° unter lebhaftem Aufschäumen völlig geschmolzen. Dunstet man die gleichfalls gelb gefärbte Lösung, aus der sich der Niederschlag abgeschieden hat, sofort ein, so bleibt dieselbe Verbindung zurück. Die Analyse des Niederschlags ergab, dass

Carbanilidofurfursynaldoxim, $C_4H_3O \cdot CH$
 $\ddot{N}OCONH \cdot C_6H_5$, vorliegt.

	Gefunden		Ber. für $C_{12}H_{10}N_2O_3$
N	12.24	12.13	12.17 pCt.

Die Verbindung verhält sich gegen Natronlauge ähnlich wie das entsprechende erste Einwirkungsproduct von Benzsynaldoxim und Phenylcyanat. Die gelbe Substanz verschwindet schnell, und man erhält eine Flüssigkeit, in der ein weisser Körper suspendirt ist, und die anfangs Nitrilgeruch zeigt; doch wird sie bald geruchlos. Der weisse Körper erwies sich als Diphenylharnstoff. Durch Ausschütteln der durch Abfiltriren von demselben befreiten Lösung mit Aether wird ihr Anilin entzogen. Wird die Natronlauge durch Einleiten von Kohlensäure neutralisirt, so liefert neuerliches Extrahiren mit Aether Furfursynaldoxim. Säuert man dann mit Schwefelsäure an, so lässt sich der Flüssigkeit Brenzschleimsäure entziehen, die offenbar durch Verseifung des ursprünglich entstandenen Furfuronitrils entstanden ist. Das Carbanilidobenzsynaldoxim giebt bekanntlich bei gleicher Behandlung Diphenylharnstoff, Anilin, Benzsynaldoxim und Benzonitril.

Wie die analogen Derivate der aromatischen Synaldoxime lässt sich das Carbanilidofurfursynaldoxim nicht aufbewahren. Nach kurzer Zeit schon zerfällt es in Diphenylharnstoff und Furfuronitril.

Es ist auffällig, dass dieses erste Einwirkungsproduct von Phenylcyanat auf das Furfursynaldoxim gelb gefärbt ist, während die entsprechende Verbindung des Benzsynaldoxims weiss ist. Indessen hat es sich gezeigt, dass auch das *p*-Anissynaldoxim ein gelbliches Carbanilidosynaldoxim liefert¹⁾, und auch vom Thiophensynaldoxim wurde, wie weiter unten gezeigt wird, ein gelb gefärbtes Derivat erhalten.

Das hier beschriebene Additionsproduct von Cyanat und Furfursynaldoxim ist nicht das einzige, das beobachtet wurde. Schon wenn man bei der Darstellung des Körpers mit sehr concentrirten Lösungen arbeitet, so dass bei der Reaction merkliche Erwärmung stattfindet, nimmt man wahr, dass der ausfallende Niederschlag heller gefärbt ist

¹⁾ Diese Berichte XXIII, 2165.

und erst bei 83° schmilzt. Arbeitet man direct mit erwärmten Lösungen, so färben sich diese wohl im ersten Moment gelb, doch verschwindet die Färbung fast augenblicklich wieder, und beim Erkalten krystallisiren völlig farblose, sechseckige Tafeln aus, welche bei 83° schmelzen. Dieselbe Substanz erhält man, wenn man den oben beschriebenen gelben Körper aus warmem Aether, Weingeist oder Benzol umkrystallisirt. Krystallisirt man die bei 83° schmelzende Verbindung wiederholt um, so erhält man glänzende, dicke Prismen vom Schmelzpunkt 98°. Ein derartiges Präparat wurde analysirt. Es zeigte die Zusammensetzung eines Carbanilidofurfuraldoxims.

Gefunden	Ber. für $C_{12}H_{10}N_2O_3$
N 12.37	12.17 pCt.

Dieser Körper ist beständiger, als der gelbe, immerhin erleidet er nach einiger Zeit gleichfalls Zerfall in Diphenylharnstoff und Furfuronitril. Wird er mit Natronlauge übergossen, so löst er sich nach und nach auf. Aus der Lösung wird durch Extraction mit Aether viel Anilin und nur sehr wenig Diphenylharnstoff gewonnen. Sättigt man nachher die Flüssigkeit mit Kohlensäure und extrahirt man dann von Neuem, so erhält man kleine Mengen eines Furfuraldoxims. Aus der schliesslich mit Schwefelsäure angesäuerten Lösung lassen sich erhebliche Mengen von Brenzschleimsäure ausziehen. Die Verbindung verhält sich demnach genau so, wie das von Beckmann¹⁾ untersuchte zweite Carbanilidobenzsynaldoxim. Was der bei 83° schmelzende Körper ist, wurde bis jetzt noch nicht näher untersucht.

Das bei 98° schmelzende Product kann unter Umständen noch eine weitere Umwandlung erleiden. Kocht man es anhaltend mit Alkohol, so tritt zwar häufig nach einiger Zeit Zerfall in Diphenylharnstoff und Nitril ein. Mitunter aber — die Bedingungen liessen sich noch nicht genau feststellen — geht der Körper dabei in eine bei 138° schmelzende Verbindung über. Diese ist nichts anderes, als das Carbanilidofurfurantialdoxim, $C_4H_3O \cdot \overset{\text{CH}}{\underset{\text{COO:N}}{\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}}}$, von dem weiter unten noch die Rede sein wird. Diese Verbindung ist übrigens schon einmal beschrieben worden, und zwar von Goldschmidt und Schulthess²⁾.

In dieser Umwandlung liegt ein Uebergang des Synaldoxims in das Antialdoxim vor. Durch Salzsäure lässt sich dieselbe im Gegensatz zu den entsprechenden Benzaldehydderivaten nicht momentan be-

¹⁾ Diese Berichte XXIII, 3325.

²⁾ Diese Berichte XXII, 3103.

werkstelligen. Lässt man aber eine ätherische Lösung des bei 98° schmelzenden Körpers, die mit ein paar Tropfen Acetylchlorid versetzt ist, einige Tage stehen, so geht die Umlagerung vor sich. Die nach dem Verdunsten des Aethers zurückbleibende Krystallmasse besteht nun aus feinen, weissen, verfilzten Nadelchen und schmilzt nach dem Umkrystallisiren aus Weingeist bei 138°.

Furfursynaldoxim und *p*-Tolycyanat.

Versetzt man die Lösung des Aldoxims in Aether mit der berechneten Menge *p*-Tolycyanat, so scheidet sich augenblicklich ein hellgelber Niederschlag aus. Derselbe besteht aus mikroskopischen, durchsichtigen Täfelchen. Er schmilzt bei 79—80° unter stürmischer Gasentwicklung. Nach dem Umkrystallisiren aus warmem Aether werden farblose Tafeln vom Schmelzpunkt 96° erhalten. Die Analyse des frisch bereiteten gelben Körpers zeigte, dass Carbo-*p*-toluidofurfursynaldoxim,
$$\begin{array}{c} \text{C}_4\text{H}_3\text{O} \cdot \text{CH} \\ \text{N} \cdot \text{OCONH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3\textit{p} \end{array}, \text{ vorlag.}$$

	Gefunden	Ber. für $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_3$
N	11.45	11.48 pCt.

Der Körper zersetzt sich sehr bald, indem er in ein Gemenge von *p*-Ditolyharnstoff und Furfuronitril übergeht. Bei der Spaltung mit verdünnter Natronlauge gab er etwas *p*-Ditolyharnstoff, Furfursynaldoxim, Anilin und eine kleine Menge Brenzschleimsäure.

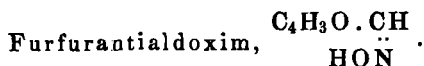
Furfursynaldoxim und *o*-Tolycyanat.

Werden äquivalente Mengen von Furfursynaldoxim und *o*-Tolycyanat in ätherischer Lösung vereinigt, so färbt sich die Mischung gelb, scheidet aber zunächst keinen Niederschlag aus. Wenn ein grosser Theil des Aethers im Vacuum weggedunstet ist, scheiden sich kleine, hellgelbe, durchsichtige Prismen aus, welche bei 50° ohne Gasentwicklung schmelzen. Erst wenn die geschmolzene Masse bis gegen 100° erhitzt ist, tritt Zersetzung und Aufschäumen ein. Der Körper ist nach Bildungsweise und Analyse Carbo-*o*-toluidofurfursynaldoxim,
$$\begin{array}{c} \text{C}_4\text{H}_3\text{O} \cdot \text{CH} \\ \text{N} \cdot \text{OCONH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3\textit{o} \end{array}$$

	Gefunden	Ber. für $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_3$
N	11.50	11.48 pCt.

Wird die Verbindung aus absolutem Alkohol umkrystallisirt, so erhält man weisse Nadelchen vom Schmelzpunkt 65°. Ob sich dieser

Körper und der entsprechende der *p*-Tolylreihe in die noch nicht bekannten Derivate der Antireihe überführen lassen, ist noch nicht festgestellt, doch sollen die darauf bezüglichen Versuche bald in Angriff genommen werden.



Schon eingangs ist erwähnt, dass das Furfurantaldoxim in dem von Odernheimer beschriebenen Product vom unscharfen Schmelzpunkt 49—56° enthalten ist. Um den Körper zu erhalten, verfährt man wie folgt: 31.4 g Natronhydrat werden in 100 ccm Wasser gelöst. Unter Kühlung wird dazu eine Lösung von 11 g Hydroxylaminchlorhydrat in 50 ccm Wasser zugetropft. In die Mischung werden 10 g Furfurol in kleinen Portionen eingetragen, wobei Erwärmung zu vermeiden ist. Sobald das Furfurol gelöst ist, wird Kohlensäure bis zur Sättigung des Natrons eingeleitet. Dann wird mehrmals mit Aether ausgezogen und der Aether verdunstet. Das zurückbleibende Oel erstarrt bald zu einer weissen Krystallmasse. Diese beginnt bei ca. 45° zu schmelzen und ist bei 63—65° vollständig verflüssigt. Nun wird er in viel heissem Ligroin gelöst. Die sich zuerst auscheidenden Krystalle werden wieder umkrystallisirt bis der Schmelzpunkt 73—74° erreicht ist, wozu gewöhnlich 4—5maliges Umkrystallisiren nöthig ist. Dann wird durch neuerliches Umkrystallisiren der Schmelzpunkt nicht mehr geändert. Man kann auch so verfahren, dass man das Rohproduct zunächst mit einer zur Lösung ungenügenden Menge Ligroin auskocht und dann den Rückstand mehrmals umkrystallisirt, bis der Schmelzpunkt 73—74° erreicht ist.

Der neue Körper krystallisirt in langen, weissen, stark lichtbrechenden Nadeln, und ähnelt im Aussehen sehr dem Furfursynaldoxim, von dem er sich aber durch den Schmelzpunkt und gewisse Reactionen unterscheidet. Er ist in Aether, Benzol und Alkohol sehr leicht löslich, in Ligroin weniger. Auch Wasser nimmt nicht unbedeutende Mengen auf. Die Analyse ergab, dass ein Furfuraldoxim vorlag.

	Gefunden			Ber. für C ₅ H ₅ NO ₂
C	53.57	54.05	—	54.05 pCt.
H	4.49	—	—	4.50 »
N	—	—	12.38	12.61 »

Die Bestimmung des Moleculargewichtes nach der Siedemethode in Aether bewies, dass der Verbindung die einfache Formel C₅H₅NO₂ zukommt.

Molculargrösse des Furfurantialdoxims.
Gewicht des Aethers = 31.2 g.

Gewicht der Substanz	Concentration	Siedepunkts-erhöhung	Molecular-gewicht
0.3956	1.249	0.238	110.8
0.6822	2.187	0.420	109.9

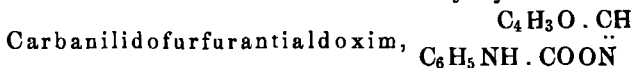
Berechnetes Moleculargewicht = 111.

Dass der Körper wirklich ein Furfuraldoxim ist, geht, abgesehen von der Bildungsweise, daraus hervor, dass er durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in Furfurol und Hydroxylamin gespalten wird; dass er das Furfurantialdoxim ist, ergibt sich zunächst daraus, dass er ein Carbanilidoprodukt liefert, das in seinem Verhalten völlig dem Carbanilidobenzantialdoxim entspricht. Ferner lässt sich das neue Aldoxim gerade so in Furfursynaldoxim umwandeln, wie die Antialdoxime der Benzolreihe in die zugehörigen Synoxime übergehen.

Leitet man nämlich in die ätherische Lösung des bei 73—74° schmelzenden Aldoxims Salzsäuregas ein, so fällt ein weisses Chlorhydrat aus, das bei Behandlung mit Sodalösung das bei 89° schmelzende Furfursynaldoxim liefert. Die Ueberführung gelingt aber auch, wenn man die weingeistige Lösung des niedriger schmelzenden Furfuraldoxims mit etwas salzsaurem Hydroxylamin erwärmt. Eine weitere Ueberführung der Anti-Verbindung in die Syn-Verbindung ist weiter unten bei der Einwirkung von *p*- und *o*-Tolylcyanat angegeben. Die umgekehrte Umlagerung, die Verwandlung des Furfursynaldoxims in Furfurantialdoxim, ist bisher nur auf eine einzige Weise gelungen, nämlich mittels der Carbanilidoderivate. Wie schon oben erwähnt, geht Carbanilidofurfursynaldoxim unter gewissen Bedingungen in Carbanilidofurfurantialdoxim über, woraus man durch Einwirkung von Alkalien das Antialdoxim selbst gewinnen kann.

Werden gleiche Mengen des bei 73—74° und des bei 89° schmelzenden Furfuraldoxims vermischt, so beginnt die Mischung bei 49° zu schmelzen, und bei ungefähr 60° ist Alles verflüssigt. Schon dadurch ist die Nichtidentität der beiden Aldoxime dargethan. Noch deutlicher tritt diese aber durch ihr ganz verschiedenes Reagiren mit Phenylcyanat hervor.

Furfurantialdoxim und Phenylcyanat.



Diejenige Reaction, durch welche das Furfurantialdoxim am besten charakterisirt ist, ist die mit Phenylcyanat. Werden äquivalente

Mengen Cyanat und Furfurantaldoxim in ätherischer Lösung zusammengebracht, so bleibt die Mischung farblos und klar. Wird Aether im Vacuum verdunstet, so bleibt ein dickes Oel zurück, das bald zu einer aus feinen Nadelchen bestehenden festen, weissen Masse erstarrt. Diese wird aus heissem Weingeist umkrystallisirt. So werden feine, weisse, verfilzte Kryställchen erhalten, welche bei 138° unter Aufschäumen schmelzen. Hier liegt dieselbe Verbindung vor, welche aus Carbanilidofurfursynaldoxim erhältlich ist, und welche schon Goldschmidt und Schulthess (l. c.) beschrieben haben.

	Gefunden	Ber. für $C_{12}H_{10}N_2O_3$
N	11.94	12.17 pCt.

Wird der Körper mit verdünnter Natronlauge übergossen, so löst er sich nach und nach auf. Der Flüssigkeit wird durch Aether Anilin entzogen. Aus der extrahirten Lösung lässt sich durch Einleiten von Kohlensäure und neuerliches Ausschütteln mit Aether das bei $73-74^{\circ}$ schmelzende Aldoxim gewinnen. Die Spaltung geht also in gleicher Weise vor sich, wie beim Carbanilidobenzantaldoxim. Die Verbindung ist sehr beständig. Im Gegensatz zu den Derivaten des Furfursynaldoxims liess sie sich monatelang aufbewahren, ohne sich zu verändern. Auch anhaltendes Kochen mit Alkohol bewirkt keine Zersetzung.

Verhalten des niedrig schmelzenden Furfuraldoxims von Odernheimer gegen Phenylcyanat.

Das niedrig schmelzende Furfuraldoxim von Odernheimer ist, da sich daraus durch häufiges Umkrystallisiren das Furfurantaldoxim isoliren lässt, jedenfalls ein Gemenge der isomeren Aldoxime. Dafür spricht auch, dass ein künstlich vorbereitetes Gemenge der beiden Isomeren bei 49° zu schmelzen beginnt. Einen neuen Beweis dafür bietet das Verhalten dieser Substanz gegen Phenylcyanat. Giebt man zu dem in wenig Aether gelosten Oxim die berechnete Menge Phenylcyanat zu, so scheidet sich sofort ein gelber Niederschlag aus, von dem abfiltrirt wird. Der Niederschlag zeigte den Schmelzpunkt und alle Eigenschaften des primären Carbanilidofurfursynaldoxims. Das Filtrat davon wurde eingedunstet. Der Rückstand schmolz zuerst zwischen 120 und 130° , nach einmaligem Umkrystallisiren bei 138° . Folglich bestand er der Hauptsache nach aus Carbanilidofurfurantaldoxim. Das Odernheimer'sche Furfuraldoxim ist demnach sicher als ein Gemenge der Syn- und der Anti-Verbindung erkannt.

Furfurantaldoxim und *p*-Tolycyanat.

Nach Analogie der Wirkung des Phenylcyanats war zu erwarten, dass das Antialdoxim auch mit *p*-Tolycyanat ein Additionsproduct

liefern werde, das von dem des Synaldoxims verschieden sei. Auffallender Weise verhält sich aber *p*-Tolylcyanat anders; es giebt nämlich mit dem Antialdoxim genau dasselbe Einwirkungsproduct, wie mit dem Synaldoxim. Giesst man *p*-Tolylcyanat zu einer die äquivalente Menge enthaltenden ätherischen Lösung von Furfurantialdoxim, so färbt sich die Flüssigkeit gelb, und nach wenigen Augenblicken fällt ein gelber, krystallinischer Niederschlag aus. Dieser schmilzt gegen 80° unter Aufschäumen, durch Umkrystallisiren aus warmem Aether geht er in einen in farblosen Tafeln vom Schmelzpunkt 96° krystallisirenden Körper über. Bei der Zerlegung mit Natronlauge verhielt sich die Verbindung genau so, wie bei dem Einwirkungsproduct von *p*-Tolylcyanat und Furfursynaldoxim angegeben ist. Eine Analyse gab folgendes Resultat:

	Gefunden	Ber. für $C_{13}H_{12}N_2O_3$
N	11.53	11.48 pCt.

Es konnte kein Zweifel darüber herrschen, dass hier Carbo-*p*-toluidofurfursynaldoxim vorlag. Die Vermuthung, dass vielleicht das angewandte Furfurantialdoxim sich in das Isomere umgelagert hätte, erwies sich als unrichtig, denn dasselbe Präparat gab beim Behandeln mit Phenylcyanat sofort das bei 138° schmelzende Product, war also wirklich reines Antialdoxim. Der Versuch wurde mit Präparaten verschiedener Darstellung wiederholt, gab aber immer dasselbe Resultat. Ebenso wurde auch aus dem niedrig schmelzenden Furfuraldoxim von Odernheimer, also einem Gemenge der beiden Isomeren, als einziges Einwirkungsproduct von *p*-Tolylcyanat des Carbo-*p*-toluidofurfursynaldoxim erhalten. Man ist daher zu der Annahme gezwungen, dass das Carbo-*p*-toluidofurfurantialdoxim nicht existenzfähig ist, sondern im Momente der Entstehung in das Derivat des Synaldoxims umgewandelt wird. Dies ist um so auffälliger, als von den Einwirkungsproducten des Phenylcyanats gerade das der Anti-Reihe das weitaus beständigere ist.

Furfurantialdoxim und *o*-Tolylcyanat.

Um festzustellen, ob lediglich die Vergrößerung des Moleculargewichtes diese Umkehrung der Stabilitätsverhältnisse bedingt oder aber, ob die *p*-Stellung der Methylgruppe im Tolyrest das Ausschlaggebende ist, wurde das Verhalten des Furfurantialdoxims gegen *o*-Tolylcyanat studirt. Hierbei trat die gleiche Erscheinung auf. Beim Vermischen der Lösungen wurde Gelbfärbung ohne Ausscheidung eines Niederschlags beobachtet, genau so, wie bei der Reaction des Furfursynaldoxims, beim Verdunsten des Aethers schieden sich gelbe Krystalle vom Schmelzpunkt 50° auf, die auch sonst völlig das Verhalten des

Carbo-*o* toluidofurfursynaldoxims zeigten. Demnach scheint die Stellung der Methylgruppe keinen Einfluss auszuüben und lediglich die Vergrößerung des Moleculargewichtes die Umlagerung zu veranlassen.

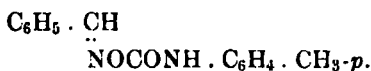
Dieselben Verhältnisse wurden auch, wie unten mitgetheilt wird, bei den Thiophenaldoximen beobachtet. Um zu constatiren, ob allgemein die Antialdoxime mit Tolylycyanaten Derivate der Synaldoxime liefern, wurde das

Verhalten der isomeren Benzaldoxime gegen *p*-Tolylycyanat untersucht. Das flüssige Benzantialdoxim wurde in ätherischer Lösung mit der berechneten Menge *p*-Tolylycyanat vereinigt und die klar gebliebene Mischung nach einigem Stehen im Vacuum vom Aether befreit. Die zurückbleibende Verbindung stellte, aus Benzol umkrystallisirt farblose Nadeln vom glatten Schmelzpunkt 121° vor. Schneller lässt sie sich erhalten, wenn man Aldoxim und Tolylycyanat in Benzollösung kurze Zeit erwärmt. Der Körper war nach Analyse und Eigenschaften Carbo-*p*-toluidobenzantialdoxim,



	Gefunden	Ber. für C ₁₅ H ₁₄ N ₂ O ₂
N	11.0	11.02 pCt.

Das feste Benzsynaldoxim gab beim Versetzen der ätherischen Lösung mit *p*-Tolylycyanat sofort einen weissen Niederschlag, der aus kleinen, bei 74—76° unter Aufschäumen schmelzenden Krystallen bestand. Diese Verbindung war Carbo-*p*-toluidobenzsynaldoxim,



	Gefunden	Ber. für C ₁₅ H ₁₄ N ₂ O ₂
N	11.07	11.02 pCt.

Nach Art der Synaldoximderivate ist der Körper leicht zersetzlich. Durch Umkrystallisiren aus Aether geht er in eine bei 88 bis 89° schmelzende Verbindung über.

Nach diesen Versuchen giebt jedes der beiden Benzaldoxime mit *p*-Tolylycyanat ein besonderes Additionsproduct. Die Antialdoxime der Benzolreihe verhalten sich also in dieser Hinsicht anders, als die der Furfuran- und Thiophenreihe.

Acetylirung des Furfuranantialdoxims.

Durch Auflösen von Furfuranantialdoxim in Essigsäureanhydrid wird ein öliges Acetylderivat erhalten. Dieses sollte nach Analogie

der acetylrirten Antialdoxime der aromatischen Reihe, welche in dieser Hinsicht von Hantzsch ¹⁾ untersucht sind, bei Einwirkung einer Sodaauslösung nicht in Furfuronitril übergehen. Indessen tritt diese Reaction doch ein. Erwärmt man nämlich den Acetylkörper mit Sodaauslösung, so ist intensiver Nitrilgeruch wahrnehmbar. Diese Erscheinung erklärt sich aber dadurch, dass das Acetylderivat selbst kein einheitliches Product, sondern ein Gemenge von Acetylfurfurantaldoxim und Acetylfurfursynaldoxim ist. Behandelt man nämlich das Product der Acetylrirung mit verdünnter Natronlauge und isolirt man dann das in der Lauge gelöste Aldoxim, so schmilzt dasselbe nicht mehr bei 73° bis 74°, sondern zwischen 49 und 60° also gerade, wie ein Gemenge der beiden isomeren Aldoxime. Die Einwirkung des Essigsäureanhydrids bewirkt also eine partielle Umlagerung des Antialdoxims.

Methylierung des Furfurantaldoxims.

Die Antialdoxime der Benzolreihe geben, wie bekannt, bei der Alkylierung fast ausschliesslich Sauerstoffäther. Das Furfurantaldoxim verhält sich indessen etwas anders. Zwar liefert es beim Methylieren mehr an Sauerstoffäther, als das Synaldoxim, hingegen bildet sich auch viel Stickstoffmethyläther mehr, als dies bei aromatischen Antialdoximen der Fall ist. Die Methylierung wurde in üblicher Weise durch Einwirkung von Natriummethylat und Jodmethyl auf die holzgeistige Lösung des Oxims vorgenommen, wobei starke Erwärmung der Mischung zu beobachten war. Durch Destillation mit Wasserdampf wurde der Sauerstoffäther isolirt. Dieser konnte nicht rein erhalten werden. Das von uns dargestellte ölige Product besass den angenehmen Geruch des Benzaldoximmethyläthers, zeigte aber keinen constanten Siedepunkt, sondern ging von 150—168° über. Es erwies sich als furfurohaltig. Aus dem Rückstand der Wasserdampfdestillation konnte durch Ausziehen mit Chloroform das oben beschriebene Hydrat des *N*-Methylfurfursynaldoxims vom Schmelzpunkt 56° gewonnen werden, das durch die charakteristische Krystallform und die Analyse identificirt wurde.

	Gefunden	Ber. für $C_6H_7NO_2 + H_2O$
N	9.65	9.78 pCt.

Beim Liegen über Schwefelsäure verlor der Körper Wasser und ging in den bei 90° schmelzenden wasserfreien Aether über. Antialdoxim und Synaldoxim liefern demnach ein und denselben Stickstoffäther. Dies stimmt auch mit Versuchen, welche Hr. Dr. Röder über die Stickstoffäther von Synaldoximen der Benzolreihe anstellte. Bei

¹⁾ Diese Berichte XXIV, 13.

den Stickstoffäthern scheint keine Stereoisomerie aufzutreten. Das einzige, bisher bekannte Beispiel einer derartigen Stereoisomerie, die beiden *N*-Benzyläther des Furfuraldoxims, ist durch die oben mitgetheilten Versuche über Benzylirung von Furfursynaldoxim hinfällig geworden.

2. Die isomeren Thiophenaldoxime.

Bisher war nur ein einziges Thiophenaldoxim bekannt, welches aus Thiophenaldehyd und freiem Hydroxylamin bereitet wurde¹⁾. Es wird als ein in weissen, langen Nadeln krystallisirender Körper vom Schmelzpunkt 128° beschrieben. Nach unseren Versuchen schmilzt ein durch Umkrystallisiren aus Benzol gereinigtes Product etwas höher, nämlich bei 133°. Dieses Thiophenaldoxim ist von Hantzsch²⁾ als Thiophensynaldoxim,
$$\text{C}_4\text{H}_3\text{S} \cdot \begin{array}{c} \text{CH} \\ \vdots \\ \text{N} \\ \vdots \\ \text{OH} \end{array}$$
 erkannt worden. Als solches verhält es sich auch nach den Reactionen, denen wir diesen Körper unterworfen haben.

Wir bereiteten uns das Oxim aus Thiophenaldehyd, das wir aus Acetothienon durch Ueberführung in Thiänylgyoxylsäure und Destillation derselben darstellten. Im Ganzen standen uns 5 g Thiophenaldehyd zu unseren Versuchen zur Verfügung.

Methylierung des Thiophensynaldoxims.

Aequivalente Mengen Oxim, Natriummethylat und Jodmethyl wurden in methylalkoholischer Lösung vereinigt, wobei starke Erwärmung der Mischung eintrat. Nach mehrstündigem Stehen wurde mit etwas Natronlauge versetzt und mit wenig Aether ausgeschüttelt.

Der ätherische Auszug hinterlässt nach dem Verdunsten des Aethers eine kleine Menge eines Oels von angenehmem Geruch, das der Hauptmasse nach das *O*-Methylthiophensynaldoxim,

$$\text{C}_4\text{H}_3\text{S} \cdot \begin{array}{c} \text{CH} \\ \vdots \\ \text{N} \\ \vdots \\ \text{OCH}_3 \end{array}$$

gewesen sein dürfte. Nun wurde die alkalische Flüssigkeit mehrmals mit Chloroform ausgeschüttelt. Nach dem Verdunsten des Chloroforms hinterblieben compacte, durchsichtige, farblose Tafeln, die durch Umkrystallisiren aus Benzol gereinigt wurden. Aus heissem Benzol krystallisirte die neue Substanz in dünnen, durchsichtigen Tafeln, welche bei 120° schmelzen. Der Körper ist in Aether ziemlich schwer, in Chloroform, Benzol und Alkohol leichter löslich. Auch in Wasser löst er sich ziemlich leicht auf. Er ist der *N*-Methyläther des Thio-

1) V. Meyer, die Thiophengruppe, S. 153.

2) Diese Berichte XXIV, 47.

phensynaldoxims, $C_4H_3 \cdot S \cdot CH - N - CH_3$, wie aus Analysen und

Reactionen hervorging.

	Gefunden		Ber. für $C_6H_7N_1SO$
	I.	II.	
N	9.87	—	9.93 pCt.
S	—	23.02	22.69 „

Als Stickstoffäther erwies sich die Verbindung zunächst dadurch, dass beim Einleiten von Salzsäuregas in die Lösung in Benzol ein Chlorhydrat als fester, weisser Niederschlag ausfiel. Dieses Salz gab bei Behandlung mit Sodalösung wieder den ursprünglichen Methyläther. Wurde ferner der Methyläther mit verdünnter Schwefelsäure anhaltend gekocht, so zerfiel er in Thiophenaldehyd und eine Fehling'sche Lösung reducirende Substanz, offenbar β -Methylhydroxylamin, $CH_3NH \cdot OH$.

Als eine Probe des Aethers mit Jodwasserstoffsäure unter Druck auf 100° erhitzt wurde, entstand Methylamin, das durch die Carbylaminreaction und die Ueberführung in das in gelben, sechsseitigen Tafeln krystallisirende Platindoppelsalz nachgewiesen wurde. Alle diese Reactionen beweisen unzweifelhaft das Vorliegen eines Stickstoffäthers. Das Thiophenylaldoxim verhält sich also bei der Methylirung wie andere Synaldoxime.

Thiophensynaldoxim und Phenylcyanat.

Wird zu einer ätherischen Lösung des Synaldoxims die äquivalente Menge Phenylcyanat gegeben, so tritt Gelbfärbung und Ausscheidung eines gelben Niederschlags ein.

Dieser erweist sich unter dem Mikroskop als aus gelben durchsichtigen Nadelchen bestehend.

Der Körper schmilzt bei $69-70^\circ$ unter heftigem Aufschäumen. In ihm liegt das Carbanilidothiophensynaldoxim, $C_4H_3 \cdot S \cdot CH$



	Gefunden	Ber. für $C_{12}H_{10}N_2SO_2$
N	11.29	11.38 pCt.

Die Verbindung löst sich in kaltem Aether nur wenig mit gelber Farbe auf. Wird diese Lösung eingedunstet, so resultirt wiederum unveränderte Substanz. Löst man aber in warmem Aether oder in warmem absoluten Alkohol, so verschwindet die gelbe Farbe und beim Erkalten krystallisiren farblose, spitze Nadelchen, welche bei 77° unter Gasentwicklung schmelzen. Wird diese Verbindung mehrmals aus heissem Alkohol umkrystallisirt, so ändern sich Schmelz-

punkt und Aussehen abermals. Man erhält ganz feine, weisse, büschelförmig angeordnete Nadelchen, die bei 144° unter Zersetzung schmelzen.

Letzterer Körper ist, wie unten gezeigt werden wird, Carbanilidothiophenantialdoxim, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}\cdot\overset{\text{C}_4\text{H}_3\text{S}\cdot\text{CH}}{\text{COON}}$. Die Verhältnisse liegen hier also ähnlich, wie bei dem Carbanilidofurfursynaldoxim.

Thiophenantialdoxim, $\overset{\text{C}_4\text{H}_3\text{S}\cdot\text{CH}}{\text{HO}\ddot{\text{N}}}$.

Nach den bei der Gewinnung des Furfurantialdoxims gemachten Erfahrungen war es wahrscheinlich, dass man zum Thiophenantialdoxim oder wenigstens zu einem Gemenge desselben mit dem Synaldoxim gelangen würde, wenn man Hydroxylamin bei Gegenwart von viel freiem Alkali auf Thiophenaldehyd einwirken liesse. Als bei einem Vorversuch das Aldehyd in dieser Weise mit Hydroxylamin behandelt wurde, zeigte es sich, dass beim Einleiten von Kohlensäure in die alkalische Flüssigkeit Anfangs ein Oel ausfiel, das aber, je länger mit dem Einleiten der Kohlensäure fortgefahren wurde, immer dickflüssiger wurde. Als wir das Oel mit Aether extrahirten, blieb nach dem Verdunsten des Aethers eine mit einem Oel durchsetzte Krystallmasse zurück, die bei längerem Stehen im geschlossenen Gefässe schliesslich ganz erstarrte. Dann war nur Thiophensynaldoxim vorhanden. Es war sehr wahrscheinlich, dass das ölige Reactionsproduct Thiophenantialdoxim war. Bei der grossen Aehnlichkeit, welche Thiophen- und Benzolderivate zeigen, war es ja wahrscheinlich, dass das Thiophenantialdoxim dem Benzantialdoxim ähneln müsse. Da das Antialdoxim durch die überschüssige Kohlensäure in das Isomere umgelagert zu werden schien, wurde das Verfahren dahin geändert, dass das Oxim aus der alkalischen Lösung durch Natriumbicarbonat abgeschieden wurde. Wir verfahren, wie folgt: Eine wässrige Lösung von 2 g salzsaurem Hydroxylamin wurde unter Kühlung mit einer Lösung von 4 g Aetznatron vermischt. In die Mischung wurden unter Köhlen und Schütteln 1.9 g Thiophenaldehyd eingetragen. Sobald vollständige Lösung eingetreten war, wurden 9 g Natriumbicarbonat, das mit Wasser zu einem Brei angerührt war, zugesetzt. Nun wurde mehrmals mit Aether ausgeschüttelt, der ätherische Auszug über calcinirter Potasche getrocknet und schliesslich der Aether unter sehr gelinder Erwärmung abdestillirt. Im Destillirgefäss blieb ein gelblich gefärbtes Oel zurück, das beim Erkalten nur wenige Krystalle von Thiophensynaldoxim ausschied. Als Hauptproduct war also das flüssige Thiophenantialdoxim entstanden, wie sich auch durch die Behandlung des Reactionsproductes mit Phenylcyanat

herausstellte. Nahezu ganz rein kann man das Antialdoxim als fast farbloses Oel erhalten, wenn man es aus Carbanilidothiophenantialdoxim durch Zerlegung mit verdünnter Natronlauge bereitet.

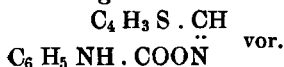
Das Antialdoxim geht schon beim Aufbewahren nach und nach in das Synaldoxim über. Die Ueberführung geht glatt vor sich, wenn man in seine Lösung in Aether Salzsäuregas einleitet und das ausfallende salzsaure Salz mit Sodalösung zerlegt. Ein weiterer Modus der Ueberführung in die Syn-Modification ergibt sich aus dem später zu beschreibenden Verhalten des Thiophenantialdoxims gegen *o*-Tolylcyanat. Die umgekehrte Umlagerung, die des Synaldoxims in Antialdoxim, geht hier, wie in der Furfuranreihe, nur mittels der Carbanilidverbindungen vor sich, wie bereits oben erwähnt ist.



Wenn man das aus Thiophenaldehyd und einer stark alkalischen Hydroxylaminlösung dargestellte Oel in wenig Aether löst und die berechnete Menge Phenylcyanat zusetzt, so erfolgt sogleich die Ausscheidung einer kleinen Menge eines gelben Niederschlags, der abfiltrirt wird. Der Niederschlag erwies sich durch den Schmelzpunkt 69 bis 70°, das Aussehen und die Löslichkeitsverhältnisse als das oben beschriebene Carbanilidothiophensynaldoxim. Das Filtrat wurde im Vacuum verdunstet. Es hinterblieb ein dickliches Oel, das plötzlich zu einer weissen festen Masse erstarrte.

Diese schmolz im rohen Zustand gegen 130°, nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Weingeist stieg der Schmelzpunkt auf 144°, worauf er sich nicht mehr änderte. Der Körper bildet büschelförmig angeordnete weisse, feine Nadelchen, schmilzt unter Aufschäumen, löst sich leicht in heissem Alkohol und Benzol und kann, ohne sich zu verändern, aufbewahrt werden.

In Aussehen und sonstigen Eigenschaften ähnelt er sehr dem Carbanilidobenzantialdoxim. Nach Analysen, Moleculargewichtsbestimmung und Reactionen liegt Carbanilidothiophenantialdoxim,



	Gefunden		Berechnet für $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{SO}_2$
N	11.33	—	11.38 pCt.
S	—	13.51	13.01 »

Zur Bestimmung des Moleculargewichts wurde die Gefrierpunktmethode verwendet. Als Lösungsmittel diente Benzol (Const. = 53).

	Gefunden	Ber. für $C_{12}H_{10}N_2SO_2$
Moleculargewicht	253.6	246

Wird die Verbindung mit verdünnter Natronlauge übergossen, so geht sie langsam in Lösung. Neben sehr geringen Mengen von Diphenylharnstoff entsteht Anilin und Thiophenantialdoxim. Zieht man die alkalische Flüssigkeit solange mit Aether aus, als die Auszüge noch die Anilinreaction mit Chlorkalk zeigen, und übersättigt man dann das Alkali mit Natriumbicarbonat, so geht bei neuerlicher Ausschüttelung mit Aether das Antialdoxim in Lösung. Der mit calcinirter Potasche getrocknete ätherische Extract hinterlässt nach dem Abdestilliren das Antialdoxim als fast farbloses Oel. Dass in diesem das Thiophenantialdoxim wirklich vorliegt, geht daraus hervor, dass es durch Einwirkung von Phenylcyanat sofort in die bei 144° schmelzende farblose Verbindung verwandelt wird. Noch sei bemerkt, dass bei einem Versuche der Spaltung des Carbanilidoderivates, bei welchem das Anilin nicht vollständig entfernt worden war, an Stelle des Oels ein in farblosen, langen Tafeln krystallisirender Körper vom Schmelzpunkt $45-46^{\circ}$ resultirte. Dieser erwies sich als eine Verbindung des Thiophenantialdoxims mit Anilin. Wurde er mit Wasser geschüttelt, so zeigte dasselbe eine intensive Violetfärbung mit Chlorkalk. Versetzte man die ätherische Lösung der Substanz mit Phenylcyanat, so entstand sofort ein weisser, aus Diphenylharnstoff bestehender Niederschlag, während im Aether Carbanilidothiophenantialdoxim gelöst war. In welchem Verhältniss das Anilin mit dem Aldoxim zusammengetreten war, konnte aus Mangel an Substanz nicht bestimmt werden.

Das Carbanilidothiophenantialdoxim lässt sich ausser durch directe Vereinigung von Antialdoxim und Phenylcyanat auch noch, wie schon erwähnt, durch Umlagerung des Carbanilidothiophensynaldoxims erhalten.

Thiophenantialdoxim und *o*-Tolylcyanat.

Es schien uns von Interesse, festzustellen, ob das Thiophenantialdoxim mit den Homologen des Phenylcyanats in ähnlicher Weise reagire, wie das Furfurantialdoxim, ob also dabei auch ein Derivat der Syn-Reihe entstehe. Zu dem Zweck wurde das oben beschriebene ölige Product, das ein Gemenge von Antialdoxim mit etwas Synaldoxim ist, in ätherischer Lösung mit der berechneten Menge *o*-Tolylcyanat vereinigt. Die Lösung färbte sich gelb, ohne zunächst einen Niederschlag auszuscheiden. Als der Aether im Vacuum zum Theil verdunstet war, krystallisirten gelbe Nadelchen, welche bei 66° unter Aufschäumen schmolzen. Aus der Mutterlauge wurde derselbe Körper

gewonnen, so dass dieser als einziges Reactionsproduct anzusehen ist. Er ist Carbo-*o*-toluidothiophensynaldoxim,



was aus der Analyse und seinem ganzen Verhalten hervorgeht.

	Gefunden	Ber. für $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{SO}_2$
N	10.46	10.77 pCt.

Wird die Verbindung mit verdünnter Natronlauge übergossen, so verändert sie sich rasch. Als Zersetzungsproducte konnte *o*-Ditolylharnstoff, *o*-Toluidin, Thiophensynaldoxim und α -Thiophensäure (letztere von der Verseifung des primär entstandenen Nitrils herrührend) nachgewiesen werden. Dadurch ist die neue Verbindung als Derivat des Thiophensynaldoxims charakterisirt. Dies geht auch daraus hervor, dass derselbe Körper erhalten wird, wenn man Thiophensynaldoxim mit *o*-Tolylycyanat behandelt. Demnach liefert auch Thiophenaldoxim, gerade so wie Furfuralaldoxim, mit *o*-Tolylycyanat ein Derivat der Syn-Reihe. *p*-Tolylycyanat wird sich wohl ebenso verhalten, doch ist dies noch nicht untersucht. Auch ist noch ebenso, wie bei den entsprechenden Furfuranverbindungen, festzustellen, ob diese Abkömmlinge der Synaldoxime nicht durch geeignete Mittel in Antialdoximderivate überführbar sind.

3. Versuche mit Oenanthaldoxim.

Die Versuche mit Oenanthaldoxim haben wir hauptsächlich zu dem Zweck unternommen, um den Verlauf der Alkylierung bei einem Aldoxim der Fettreihe kennen zu lernen. Bis jetzt wusste man nur, dass in der aromatischen Reihe die Antialdoxime hauptsächlich Sauerstoffäther, die Synaldoxime hauptsächlich Stickstoffäther liefern. Da nun die gewöhnlichen fetten Aldoxime, wie kürzlich erst von Dollfuss¹⁾ nachgewiesen wurde, Synaldoxime sind, so war zu erwarten, dass bei der Alkylierung als Hauptproducte Stickstoffäther entstehen würden. Dies hat sich auch bestätigt. Das zu unseren Versuchen verwendete Oenanthaldoxim haben wir so bereitet, dass wir in die wässrige Lösung von salzsaurem Hydroxylamin ($1\frac{1}{2}$ Mol.), das durch Soda neutralisirt war, das Oenanthol (1 Mol.) in kleinen Partien unter Umschütteln und Abkühlen eintrugen. Das Oel erstarrte fast augenblicklich zu einer weissen Krystallmasse, die nur abgesaugt und mit Wasser gewaschen zu werden brauchte.

¹⁾ Diese Berichte XXV, 1913.

Methylierung des Oenanthaldoxims.

Oenanthaldoxim-N-methyläther, $C_6H_{13} \cdot CH \cdot N \cdot CH_3$.

Oenanthaldoxim reagirt mit Natriummethylat und Methyljodid in methylalkoholischer Lösung schon in der Kälte. Die Mischung scheidet beim Verdünnen mit Wasser und etwas Natronlauge ein Oel ab, das mit Aether aufgenommen wird. Die ätherische Lösung wird mit Chlorcalcium getrocknet, worauf der Aether verdunstet wird. Das zurückbleibende gelbliche Oel wurde nach mehrtägigem Stehen im Vacuum analysirt, wobei es sich als Methyläther des Oenanthaldoxims zu erkennen gab.

	Gefunden	Ber. für $C_8H_{17}NO$
N	9.52	9.79 pCt.

Das Oel ist in Wasser wenig löslich, leichter löslich in Aether, Benzol und Alkohol. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure zerfällt es in Oenanthol und β -Methylhydroxylamin, wodurch es als Stickstoffäther charakterisirt ist.

Ein weiterer Beweis für die Formel $C_6H_{13} \cdot CH \cdot N \cdot CH_3$ liegt



darin, dass beim Erhitzen des Körpers mit Jodwasserstoffsäure unter Druck Methylamin entsteht, welches durch die Carbylaminreaction, die Krystallform des Platindoppelsalzes und eine mit letzterer ausgeführte Platinbestimmung nachgewiesen wurde.

	Gefunden	Ber. für $C_2H_{12}N_2PtCl_6$
Pt	41.23	41.24 pCt.

Benzylirung des Oenanthaldoxims.

Oenanthaldoxim-N-Benzyläther, $C_6H_{13} \cdot CH \cdot N \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$.

Benzylchlorid wirkt auf eine alkoholische Lösung von Oenanthaldoxim und Natriumäthylat schon bei gewöhnlicher Temperatur lebhaft ein, der Benzyläther scheidet sich als eine weisse Masse aus. Verdünnt man mit Wasser und etwas Natronlauge, so wird der Benzyläther zunächst als Oel gefällt, das aber beim Schütteln zu einer Krystallmasse erstarrt. Diese wird abfiltrirt, gewaschen, getrocknet und aus heissem Benzol umkrystallisirt. So werden farblose, perlmutterglänzende Blättchen erhalten, welche bei 83° schmelzen und in den gewöhnlichen Lösungsmitteln in der Wärme leicht löslich sind.

Die Analyse gab folgende Resultate:

	Gefunden		Berechnet für $C_{14}H_{21}NO$
C	76.22	—	76.71 pCt.
H	10.09	—	9.59 »
N	—	6.42	6.39 »

Wird in die ätherische Lösung Salzsäuregas eingeleitet, so scheidet sich zunächst ein halbfester, weisser Niederschlag aus. Bei längerem Einleiten von Salzsäure verschwindet er wieder. Sowohl aus dem Niederschlag, wie auch aus der später entstandenen klaren Lösung wird durch Soda der ursprüngliche Benzyläther regenerirt. Wird der Aether mit verdünnter Schwefelsäure gekocht, so zerfällt er in Oenanthol und β -Benzylhydroxylamin, das durch seine Fähigkeit, Fehling'sche Lösung zu reduciren, erkannt wurde. Erhitzt man das Benzyloenanthaldoxim einige Stunden mit Jodwasserstoffsäure unter Druck auf 100° , so entsteht Benzylamin, das durch das charakteristische Aussehen und die Analyse des Platindoppelsalzes agnoscirt wurde.

	Gefunden	Ber. für $C_{14}H_{20}N_2PtCl_6$
Pt	31.34	31.18 pCt.

Alle diese Reactionen beweisen, dass auch das Product der Benzylirung ein Stickstoffäther, $C_6H_{13} \cdot CH \cdot N \cdot CH_2C_6H_5$ ist. ¹⁾



Der Benzyläther scheint sich mit Wasser verbinden zu können, doch geben die Wasserbestimmungen von frisch bereiteten und aus wasserhaltigem Aether umkrystallisirten Präparaten keine übereinstimmenden Werthe. Auch die Schmelzpunkte differirten. Manche frisch ausgefällten Präparate beginnen schon bei 64° zu schmelzen, andere erst bei 74° .

Oenanthaldoxim und Phenylcyanat.

Wird eine Lösung des Oxims in Aether mit der berechneten Menge Phenylcyanat versetzt, so tritt Erwärmung ein. Wird dann

¹⁾ Es ist ein eigenthümlicher Zufall, dass die Alkyilirung der Aldoxime zuerst grade am Benzaldoxim, also dem einzigen Antialdoxim, das damals bekannt war, studirt wurde. Wäre eines der fetten Aldoxime untersucht worden, so hätte man wahrscheinlich bei der damals noch herrschenden Meinung von der Brauchbarkeit der Alkyilirungsmethode den Aldoximen der Fettreihe die Formel $C_nH_{2n+1} \cdot CH \cdot NH$ zuertheilt und somit eine verschiedenartige Consti-



tution der Oximidogruppe in den verschiedenen Classen der Oxime angenommen. Die Entwicklung der Stereochemie des Stickstoffs hätte dadurch vermuthlich eine grosse Verzögerung erlitten.

der Aether verdunstet, so bleibt ein farbloses, dickes Oel zurück, das nicht zum Erstarren zu bringen ist. Nach einiger Zeit erleidet es spontane Zersetzung unter Bildung von Diphenylharnstoff und Nitril. Das Additionsproduct schliesst sich also in dieser Beziehung vollständig den entsprechenden Derivaten anderer Synaldoxime an.

Nachdem es sich gezeigt hatte, dass Furfurol und Thiophenalddehyd mit stark alkalischen Hydroxylaminlösungen Antialdoxime liefern, schien es nicht unmöglich, dass sich auf diese Weise auch das Oenanthol in ein Oenanthialdoxim, $C_6H_{13} \cdot \overset{\cdot\cdot}{C}H$ überführen



lassen würde. Um dies zu prüfen, wurden 2 g Oenanthol in kleinen Portionen in eine wässrige Lösung von 2 g Hydroxylaminchlorhydrat und 10 g Aetznatron eingetragen, wobei Erwärmung der Mischung eintritt. Das Oenanthol löst sich hierbei nicht vollständig auf, vielmehr ist in der Flüssigkeit eine Emulsion gebildet. Der unangenehme Oenantholgeruch ist aber fast vollständig verschwunden. Man setzt dann zur Bindung des freien Alkalis Natriumbicarbonat zu, schüttelt mit Aether aus und trocknet den ätherischen Auszug mit calcinirtem Kaliumcarbonat. Destillirt man den Aether unter ganz gelinder Erwärmung ab, so bleibt ein gelbliches Oel zurück. Eintragen eines Krystalls von Oenanthaldoxim bewirkt keine Krystallisation. Löst man dies Oel in Aether und leitet man dann Salzsäuregas ein, so tritt keine Fällung ein, wie auch eine Lösung von festem Oenanthaldoxim durch Salzsäuregas nicht verändert wird. Wäscht man dann mit Sodalösung und lässt den Aether verdunsten, so krystallisirt bei 50° schmelzendes Oenanthaldoxim aus. Aus den Mutterlaugen scheidet sich noch etwas Oel aus. Lässt man die ursprüngliche ölige Substanz stehen, so scheiden sich nach und nach schöne Krystalle von festem Oenanthaldoxim aus, bis schliesslich Alles fest geworden ist. Mit Phenylcyanat giebt das Oel eine Verbindung, die nicht in festem Zustande erhältlich war.

Die hier mitgetheilten Beobachtungen deuten darauf hin, dass in dem öligen Product vielleicht das Oenanthialdoxim vorliegt. Der Semesterschluss hinderte uns, diese Vermuthung auf ihre Richtigkeit zu prüfen. Da der sichere Nachweis der Existenz stereoisomerer Aldoxime der Fettreihe für die Theorie von Bedeutung ist, sollen die Versuche über Oximirung des Oenanthols bei Gegenwart von freiem Alkali sobald als möglich aufgenommen werden. Auch soll das Verhalten anderer aliphatischer Aldoxime bei der Alkyilirung geprüft werden.

Zürich, Chem.-analyt. Laborat. des Polytechnikums.