

wurde. Die grüne Flüssigkeit wurde nun mit Chloroform ausgeschüttelt, welches unverändert gebliebene Isooxycampersäure (etwa  $\frac{1}{4}$  der angewendeten Menge) aufnahm und beim Verdunsten hinterliess. Darauf gab die Oxydationslösung an Aether bei sehr sorgfältigem Extrahiren eine zweite Säure in einer Menge von fast 60 pCt. vom Ausgangsmaterial ab, welche direct den Schmelzpunkt  $161-163^{\circ}$  besass. Sie gab beim Auskochen mit Chloroform, in dem sie unlöslich ist, noch etwas Isooxycampersäure ab und schmolz dann bei  $165^{\circ}$ . Sie lässt sich am besten aus warmer Salpetersäure von 1.2 spec. Gew. umkrystallisiren und bildet dann grosse wohl ausgebildete Prismen mit dem constant bleibenden Schmelzpunkte  $166-167^{\circ}$ .

Analyse: Ber. für  $C_9H_{14}O_6$ .

Procente: C 49.54, H 6.42.

Gef. » » 49.57, 49.48, » 6.33, 6.33.

Moleculargewichtsbestimmung: Ber. für  $C_9H_{14}O_6$ .

218.

Gef. 222.9.

Bei der Titrirung wurden auf 0.1387 g der Säure 18.9 Zehntelnormal-Natron bis zur Neutralität verbraucht. Es geht daraus hervor, dass die Säure dreibasisch ist, denn für jene Quantität der Verbindung  $C_8H_{11}(CO.OH)_3$  berechnen sich 19.09 ccm Zehntelnormal-Alkali.

Das Baryumsalz wird von kaltem Wasser ziemlich leicht aufgenommen, scheidet sich aber beim Erhitzen der kalt gesättigten Lösung grossentheils als krystallinisches Pulver ab. Das Kupfer- und Silbersalz sind schwer filtrirbare Niederschläge.

Beide durch Oxydation der Campholensäure gewonnene Säuren werden weiter untersucht, und ebenso ist das Studium der Oxydationsproducte des Campholens begonnen worden. Vielleicht liefern letztere Ergebnisse, welche zur Ermittlung der Constitution der Campholensäure verwendbar sind und damit dann auch einiges Licht auf die noch immer unsichere Structur des Camphers werfen.

### 177. A. Hantzsch: Ueber einige Substanzen mit Doppelbindung zwischen Stickstoff und Kohlenstoff.

(Eingegangen am 27. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Gelegentlich der Versuche zur Auffindung neuer geometrisch isomerer Stickstoffverbindungen wurden einige bisher noch nicht bekannte Substanzen von der allgemeinen Structurformel  $\begin{matrix} X \\ Y \end{matrix} > C : N : Z$  erhalten und theilweise auch nach neuen Methoden dargestellt. Die-

selben haben allerdings bisher keine Stereoisomerie erkennen lassen, und seien daher nur ganz kurz beschrieben. Die Ausführung der Versuche habe ich Hrn. Dr. C. Cramer zu verdanken.

In erster Linie wurde die Condensation des Amidodimethylanilins, welche gegenüber Aldehyden, Benzil, Benzoin, Desoxybenzoin, u. s. w. bereits von anderer Seite untersucht worden ist<sup>1)</sup>, auch auf aromatische Ketonchloride und speciell auf Anisylphenylketonchlorid ausgedehnt. Die Ketonchloride mussten deshalb an Stelle der Ketone treten, weil sich z. B. Anisylphenylketon auf keine Weise, auch nicht wie die Ketone der Benzilgruppe bei Anwesenheit von Alkali, mit der Base vereinigen liess. Das Condensationsproduct  $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 > \text{C} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2$  entsteht durch Zusammengeben von 1 Mol. Ketonchlorid mit 3 Mol. Amidodimethylanilin in Chloroform-Lösung, und wird aus dem Filtrate vom zugleich gebildeten Chlorhydrat der Base durch Umkrystallisiren aus Aether in schwefelgelben Krystallen vom Schmelzpunkt 116° erhalten. Es ist ziemlich schwer in Alkohol und Aether, leicht in Chloroform löslich, wird von Eisessig mit rother Farbe aufgenommen und durch Wasser unverändert wieder gefällt, dagegen von Mineralsäuren in Keton und Base gespalten.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{21}\text{H}_{23}\text{N}_2\text{O}$ .

Procente: C 80.00, H 6.67.

Gef. » » 79.7, » 7.0.

Beim Einleiten von Salzsäuregas in die Chloroformlösung wird ein weisses Chlorhydrat gefällt, welches durch Wasser ebenfalls gespalten wird, und durch trockenes Ammoniak, sowie durch festes Kaliumcarbonat das unveränderte Condensationsproduct zurückbildet.

Phenylbenzimidophenyläther,  $\text{C}_6\text{H}_5 > \text{C} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ , entsteht aus Benzanilidimidchlorid und Phenolnatrium in absolut ätherischer Suspension, indem sich unter Rothfärbung der Lösung Kochsalz ausscheidet. Die Substanz ist schwer in kaltem Alkohol und Aether, leicht in siedendem Alkohol löslich und bildet fast farblose Krystalle vom Schmelzpunkt 104°. Beim Erwärmen mit concentrirter Salzsäure wird sie in Anilin und Phenylbenzoat vom Schmelzpunkt 66° gespalten.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{NO}$ .

Procente: C 83.5, H 5.5.

Gef. » » 83.3, » 5.7.

Tolylbenzimidophenyläther,  $\text{C}_6\text{H}_5 > \text{C} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$ , in gleicher Weise aus Benz-*p*-toluidimidchlorid dargestellt, schmilzt

<sup>1)</sup> H. Vogtherr, diese Berichte 25, 635.

bei 120° und giebt durch trockenes Salzsäuregas ein krystallinisches Chlorhydrat, welches durch Wasser, Alkali, Carbonate oder trockenes Ammoniak das ursprüngliche Anil regenerirt.

Das Condensationsproduct  $\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{C}_6\text{H}_5\text{O} \end{matrix} > \text{C} : \text{N} . \text{COOC}_2\text{H}_5$  wurde erhalten, indem das nach R. Scholl aus Knallquecksilber dargestellte Benzoylurethan durch Phosphorpentachlorid in das Chlorid  $\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{Cl} \end{matrix} > \text{C} : \text{N} . \text{COOC}_2\text{H}_5$  verwandelt, und letzteres, ohne isolirt zu werden, mit Phenolnatrium in schon beschriebener Weise combinirt wurde. Das Product vom Schmelzpunkt 91° widerstand auch in Form seines Chlorhydrates ebenfalls allen Umlagerungsversuchen.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{NO}_3$ .

Procente: N 5.1.

Gef. » » 5.3.

Das zur Darstellung dieses Condensationsproductes erforderliche Benzoylurethan sollte anfänglich aus Natriumurethan und Benzoylchlorid erhalten werden. Allein auffallender Weise verläuft diese Reaction anders, ohne zum Benzoylurethan zu führen.

10 g Urethan wurden mit 2.6 g Natrium unter absolutem Aether bis zum Verschwinden des Metalls digerirt; die voluminöse Masse, mit 15.7 g Benzoylchlorid versetzt, reagirte unter geringer Erwärmung. Nach Zusatz von Wasser blieb ein auch in Aether sehr schwer löslicher Körper zurück, während der Aether ein Gemenge zweier Substanzen hinterliess, die durch Umkrystallisiren aus Alkohol getrennt wurden. Hierbei krystallisirt zuerst eine Verbindung von der Zusammensetzung des

Dibenzoylurethans,  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO})_2\text{N} . \text{COOC}_2\text{H}_5$ ,

in grossen, anscheinend rhombischen Tafeln vom Schmelzpunkt 103°.

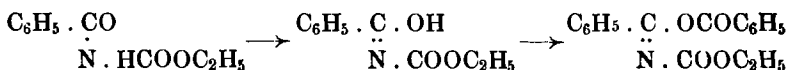
Analyse: Ber. für  $\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{NO}_4$ .

Procente: C 68.7, H 5.1, N 4.7.

Gef. » » 68.5, » 5.2, » 5.1, 4.9.

Es ist indess wahrscheinlicher, dass diese Substanz nicht das wirkliche Dibenzoylurethan darstellt, sondern vielmehr der Formel

$\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{C}_6\text{H}_5 . \text{CO} . \text{O} \end{matrix} > \text{C} : \text{N} . \text{COOC}_2\text{H}_5$  entspricht und, ähnlich der sogen. Dibenzhydroxamsäure, durch nochmalige Benzoylirung der tautomeren Form des Monobenzoylurethans entsteht:



Nach dem Auskrystallisiren des sogen. Dibenzoylurethans scheiden sich weisse Nadeln vom Schmelzpunkt 190° aus, welche identisch sind mit dem von Aether nicht gelösten Theile des Reactionsproductes. Diese

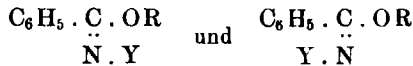
in überwiegender Menge entstandene Substanz unterscheidet sich vom Dibenzoylurethan durch den Mindergehalt eines Moleküls Wasser; Versuche zur Ermittlung ihrer Constitution wurden nicht angestellt.

Analyse: Ber. für  $C_{17}H_{13}NO_3$ .

Procente: C 73.1, H 4.7, N 5.0

Gef. » » 73.3, » 4.9, » 5.0

Dass keine der hier untersuchten Substanzen in Stereoisomeren aufgefunden wurde, dürfte vielleicht ähnlich zu erklären sein, wie der bekannte Umstand, dass viele Oxime nur in einer einzigen Configuration bekannt sind. Von den beiden Configurationen dieser Verbindungen



dürfte die erstere begünstigter, bezw. vielleicht allein beständig sein. Darauf deuten die Verhältnisse bei den in gewisser Hinsicht vergleichbaren Aethylbenzhydroximsäuren <sup>1)</sup>  $C_6H_5 \cdot C_2H_5O > C : N \cdot OH$ , von welchen

das der Stereoformel  $C_6H_5 \cdot C \cdot OC_2H_5$  entsprechende Isomere die



stabile Atomgruppierung darstellt. Auch könnte es vielleicht damit zusammenhängen, dass die hier behandelten Körper von der Structurformel

$\begin{array}{c} R \\ RO \end{array} > C : N \cdot Y$  nicht so leicht an der Stelle der Doppelbindung gesprengt werden wie die eigentlichen Anile  $\begin{array}{c} R' \\ R'' \end{array} > C : N \cdot Y$ , in denen

unter allen Umständen das an Stickstoff gebundene Radical einem Benzol- (bezw. Kohlenwasserstoff-) Rest benachbart sein muss.

Zürich, im März 1893.

### 178. A. Hantzsch: Notiz über die Chlorhydrate stereoisomerer Aldoxime.

(Eingegangen am 27. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Bekanntlich gehen die salzsauren Salze sowohl der Synaldoxime als auch der Antialdoxime durch blosses Wasser in Antialdoxime, durch wässriges Alkalicarbonat oder Ammoniak aber in Synaldoxime über. Dies könnte zu der Meinung verleiten, als ob die beiden Stereoisomeren nicht verschiedene Chlorhydrate, sondern ein und dasselbe Salz erzeugten, welches je nach den Bedingungen entweder in Antialdoxim oder in Synaldoxim verwandelt würde. Diese Auffassung ist indess,

<sup>1)</sup> A. Werner, diese Berichte 25, 27.