

keine einfache Interpretation der Umwandlung des Limonens in das Carvoxim darbietet, aber es ist hervorzuheben, dass diese Reaction noch vollkommen unaufgeklärt ist und man wohl eher berechtigt ist, an der Einfachheit der bei derselben statthabenden Uebergänge, als an der Ursache der optischen Activität organischer Verbindungen zu zweifeln.

Zur nächsten Sitzung werde ich über die von Mariuza erhaltenen Oxydationsproducte des Pinens, über welche zum Theil bereits auf der diesjährigen Naturforscherversammlung in Moskau kurz berichtet wurde, und über die Resultate, welche Majewski beim Studium der Oxydationsproducte des Borneocampbens erhalten hat, Mittheilung machen. Diese beiden Untersuchungen, wie auch die in vorliegender Abhandlung angeführten, werden fortgesetzt.

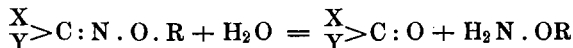
Warschau, $\frac{8.}{20.}$ Juni 1894.

318. A. Werner: Ueber Dinitrophenyläther von Oximen.

(Eingegangen am 23. Juni.)

Die Darstellung aromatisch substituierter Hydroxylamine, d. h. von Verbindungen, die den Formeln $\text{HO.NH.C}_6\text{H}_5$ und $\text{H}_2\text{N.O.C}_6\text{H}_5$ entsprechen würden, bietet Interesse und ist deshalb schon öfters versucht worden. Bei der Darstellung der im Folgenden beschriebenen Verbindungen hoffte ich zu Körpern zu gelangen, welche nach der zweiten Formel zusammengesetzt gewesen wären.

Die erhaltenen Substanzen sind Dinitrophenyläther von Oximen, entsprechen also der allgemeinen Formel $\text{X} \begin{array}{c} > \\ \text{Y} \end{array} \text{C} : \text{N} . \text{O} . \text{C}_6\text{H}_5 \begin{array}{c} \text{NO}_2 \\ < \\ \text{NO}_2 \end{array}$. Dieselben sollten nach der, den Oximäthern charakteristischen Spaltungsreaction



bei der Einwirkung von Säuren den Dinitrophenyläther des Hydroxylamins, $\text{H}_2\text{N.O.C}_6\text{H}_5(\text{NO}_2)_2$, als Spaltungsproduct erzeugen.

Dies ist jedoch an der Beständigkeit der Dinitrophenyläther, die sich gegen die spaltende Wirkung, sogar kochender Säuren, fast indifferent verhalten, wie im Folgenden gezeigt werden wird, gescheitert.

Es ist schon in zahlreichen Fällen darauf hingewiesen worden, dass die Ortho- und Parastellung von Nitrogruppen die Reactionsfähigkeit der Halogensubstituenten des aromatischen Kernes bedeutend erhöhen.

Es war somit nicht ausgeschlossen, dass *o-p*-Chlornitrobenzole mit den Salzen von Oximen reagiren würden. Dies ist in der That der Fall. Die Versuche wurden mit *o-p*-Dinitrochlorbenzol ausgeführt; dasselbe reagirt schon bei gewöhnlicher Temperatur mit grosser Leichtigkeit mit den Alkalisalzen der Oxime, unter Bildung schön krystallisirender Dinitrophenyläther.

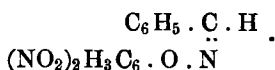
Durch ihre leichte Bildung erscheinen diese Verbindungen in hohem Grade zur Charakterisirung von Oximen geeignet und können vielleicht auch zur Trennung isomerer, speciell stereoisomerer Oxime Verwendung finden.

Experimenteller Theil.

Das Chlordinitrobenzol wurde aus Chlorbenzol dargestellt; man verwendet mit Vortheil einen Ueberschuss von rauchender Salpetersäure bei der Darstellung des *o*- und *p*-Mononitrochlorbenzols. Das Gemisch dieser letzteren, das sich beim Eingiessen in Wasser ausscheidet, wird in einer Mischung von gleichen Theilen rauchender Salpetersäure ($d = 1.48$) und conc. Schwefelsäure in der Wärme gelöst und etwa eine Stunde auf dem Wasserbad erwärmt.

Beim Eingiessen in Wasser scheidet sich das Dinitrochlorbenzol als bald erstarrendes Oel ab; man krystallisirt aus Schwefelkohlenstoff um; grosse Krystalle Schmp. 49° .

Dinitrophenyläther von Antibenzaldoxim,



1 Mol. Antibenzaldoxim wird in absolutem Alkohol gelöst und dazu die absolut alkoholische Lösung von 1 Mol. Natriumalkoholat gegeben. Zu dieser Mischung giebt man die alkoholische Lösung von 1 Mol. Chlordinitrobenzol. Es tritt schwache Erwärmung und Dunkel-färbung der Flüssigkeit ein, die bald zu einem schwach gefärbten Krystallbrei erstarrt, der aus Alkohol, in welchem die Verbindung in der Wärme leicht, in der Kälte schwer löslich ist, umkrystallisirt wird.

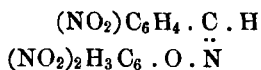
Man erhält feine, rosettenartig gruppirte, gelb gefärbte Nadeln vom Schmp. $139-140^{\circ}$.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{13}\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_5$.

Procente: N 14.63.

Gef. » » 14.74.

In Ligroin ist die Verbindung auch in der Hitze unlöslich, in Benzol dagegen leicht löslich.

Dinitrophenyläther von Anti-*m*-Nitrobenzaldoxim,

Die Versuchsanordnung war dieselbe wie oben. Das Reactionsproduct scheidet sich sofort ab; es ist sowohl in kaltem als auch in heissem Alkohol äusserst schwer löslich. Man krystallisirt aus Eisessig um und erhält so weisse Blättchen vom Schmp. 188°.

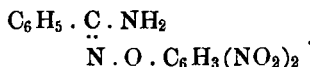
Analyse: Ber. für $\text{C}_{13}\text{H}_8\text{N}_4\text{O}_7$.

Procente: C 46.93, H 2.41.

Gef. » » 47.24, » 2.44.

In Wasser, Aether und Ligroïn ist die Verbindung unlöslich auch beim Erwärmen, schwer löslich in kaltem, leichter in warmem Benzol. In kaltem Alkohol ist sie unlöslich und nur wenig löslich in heissem.

Dinitrophenyläther von Benzenylamidoxim,



Versuchsanordnung wie oben. Die ganze Lösung erstarrt nach kurzer Zeit zu einem gelben Krystallbrei. Man krystallisirt aus Alkohol um und erhält stark gelb gefärbte Nadeln vom Schmp. 181°.

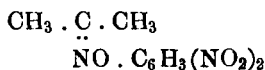
Analyse: Ber. für $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_5$.

Procente: C 51.6, H 3.3.

Gef. » » 51.7, » 3.3.

Der Körper ist unlöslich in Wasser und Ligroïn sogar bei Erwärmen und nur spurenweise löslich in Aether. Schwer löslich in kaltem, doch ziemlich leicht löslich in heissem Alkohol, leicht löslich in kaltem Benzol, sehr leicht in heissem Benzol.

Dinitrophenyläther von Acetoxim,



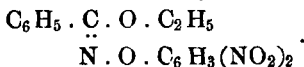
Versuchsanordnung wie oben. Der Reactionsverlauf unterscheidet sich wesentlich von den früheren dadurch, dass derselbe von einer starken Wärmeentwicklung begleitet ist; beim Metanitrobenzaldoxim und Benzenylamidoxim tritt keine oder nur schwache Wärmeentwicklung auf. Das Reactionsproduct wird aus heissem Alkohol umkrystallisirt und bildet lange weisse Nadeln vom Schmp. 90°.

Analyse: Ber. für $\text{C}_9\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_5$.

Procente: C 45.18, H 3.76.

Gef. » » 44.13, 45.0, » 3.58, 3.7.

Dinitrophenyläther der Antiäthylbenzhydroximsäure,



Darstellungsweise wie früher; der Aether wird aus abs. Alkohol umkrystallisirt. Der Körper ist äusserst stark elektrisch; wenn man

mit dem Platinspatel über denselben hinstreicht, so zerstäubt er nach allen Richtungen. Schmp. 150—152°.

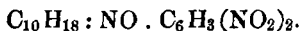
Analyse: Ber. für $C_{15}H_{13}N_3O_6$.

Procente: N 12.68.

Gef. » » 12.83.

Schwer löslich in kaltem Alkohol, leichter beim Erwärmen; in Benzol leicht löslich schon in der Kälte.

Dinitrophenyläther des Linksmenthonoxims,



Darstellungsweise genau dieselbe, nach mehrmaligem Umkrystallisiren schmilzt er bei 112° und krystallisirt in schönen, perlmutterglänzenden Blättchen.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{21}N_3O_5$.

Procente: C 57.31, H 6.26.

Gef. » » 57.12, » 6.53.

Dinitrophenyläther des Rechtsmenthonoxims.

Dargestellt wie die anderen — schöne weisse Blättchen vom Schmp. 72°.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{21}N_3O_5$.

Procente: C 57.31, H 6.26.

Gef. » » 57.53, » 6.42.

Sämmtliche Versuche, die angestellt wurden, um aus den Dinitrophenyläthern Dinitrophenylhydroxylamin abzuspalten, gaben ein negatives Resultat; wenn durch Säuren Spaltung eintritt, so erhält man nur Dinitrophenol.

Von der Ueberlegung ausgehend, dass die Beständigkeit der Dinitrophenyläther durch die Anwesenheit der Nitrogruppen bedingt wird, versuchte ich, dieselben mittels alkoholischem Schwefelammonium zu reduciren. Dabei zeigte es sich jedoch, dass das Schwefelammonium spaltend wirkt. Bei kurzer Einwirkung des Schwefelammoniums entsteht Dinitrophenol, bei längerer Einwirkung Amidonitrophenol.

Die Darstellung von Phenyläthern des Hydroxylamins scheint somit auf diesem Wege nicht durchführbar zu sein.

Bei den obigen Versuchen bin ich von Hrn. Dr. Napieralski unterstützt worden, dem ich hiermit meinen Dank ausspreche.

Universitätslaboratorium Zürich.