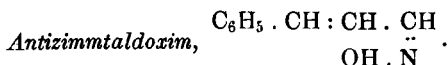


632. Eug. Bamberger und Carl Goldschmidt: Ueber ein Stereomeres des Zimmtaldoxims.

(Eingeg. am 13. December.)

Bei der Oximierung des Zimmtaldoxims entsteht nach der Mittheilung von Dollfuss <sup>1)</sup> die Synverbindung. Wir beobachteten — nach seiner Vorschrift arbeitend — dass dabei gleichzeitig auch das bisher übersehene, raumisomere Antioxim gebildet wird. Da die Zahl der (sehr labilen) aliphatischen Antialdoxime noch äusserst gering <sup>2)</sup> ist, so halten wir es nicht für überflüssig, unsere Beobachtung mitzutheilen.



Den Angaben von Dollfuss folgend, suspendirten wir Zimmtaldehyd in starker Natronlauge und setzten bei mässiger Wärme die anderthalbfache Menge Hydroxylaminchlorhydrat hinzu. Aus der nach kurzer Zeit klar und hellgelb gewordenen Lösung wurde nach 24 Stunden das Gemenge der isomeren Zimmtaldoxime mittels Kohlensäure ausgefällt.

Dem mit Wasser gewaschenen und getrockneten Rohproduct kann durch siedendes, leicht flüchtiges Ligroïn (Siedepunkt 40—70°) die Antiverbindung entzogen werden. Sie scheidet sich beim Erkalten in hübschen blumenkohlartig angeordneten Krystallaggregaten ab, welche nach wiederholtem Umkrystallisiren aus kochendem Petroläther den constanten Schmelzpunkt 64—65° zeigen. In Alkohol, Aether, Benzol etc. ist das neue Oxim erheblich leichter löslich als das ältere.

Analyse: Ber. für C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>NO.

Procente: C 73.47, H 6.12.

Gef. » » 73.55, » 6.02.

Moleculargewichtsbestimmung nach Raoult-Beckmann in Benzol.

Ber. M 147

Gef. » 144—154.

Des Vergleichs halber bestimmten wir unter gleichen Bedingungen auch die Moleculargrösse des Synaldoxims:

Ber. M 147

Gef. » 144—149.

Die Umlagerung der Anti- in die Synverbindung erfolgt auch hier durch Einwirkung von Salzsäuregas auf die ätherische Oximlösung. Das sich ausscheidende Chlorhydrat — weisse Nadeln vom

<sup>1)</sup> Hantzsch, Stereochemie 115.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 25, 1919. Und selbst in diesen Ausnahmefällen ist es zweifelhaft, ob man es mit Stereoisomeren zu thun hat.

Schmelzpunkt  $138-140^{\circ}$  — liefert mit Soda oder Wasser zersetzt das Dollfuss'sche Synzimtdoxim.

Wie dieses wird auch das neue Raumisomere acetyliert, wenn man es unter Kühlung mit Essigsäureanhydrid übergiesst. Die Lösung, im Vacuum über Kalk verdunstet, hinterlässt ein bei Winterkälte erstarrendes Oel, welches sich bei Krystallisationsversuchen als Gemenge zu erkennen giebt. Aus der erkaltenden Lösung in leicht flüchtigem Ligroin scheidet sich ein Gemisch von glänzenden Nadeln und Blättchen ab, welche grösstentheils mechanisch zu trennen sind. Letztere — durch wiederholte Krystallisation aus Ligroin unschwer zu reinigen — schmelzen constant bei  $35.5^{\circ}$  und stellen das Acetat des neuen Aldoxims in reinem Zustand dar. In Alkohol, Aether etc. sind sie sehr leicht, in niedrig siedendem, kaltem Ligroin aber ziemlich schwer löslich. Durch Abkühlung oder Verdunstung werden stets nur Blättchen erhalten. Hr. Goldschmidt fand bei der Analyse:

Analyse: Ber. für  $C_{11}H_{11}NO_2$ .

Procente: N 7.4.

Gef. » » 7.3.

Die oben erwähnten Nadeln, zunächst bei  $43-45^{\circ}$  sich verflüssigend, erhöhten ihren Schmelzpunkt bis auf  $57^{\circ}$  <sup>1)</sup>, als sie wiederholt aus siedendem Petroläther umkrystallisirt wurden. Zu weiterer Reinigung reichte das Material nicht aus. Ohne Zweifel liegt hier das durch Isomerisation entstandene Acetat des Synzimtdoxims vor, dessen Schmelzpunkt — nach Dollfuss bei  $69-70^{\circ}$  liegend — durch geringe Beimengungen des nicht gänzlich beseitigten Raumisomeren herabgedrückt wird. Dafür spricht, dass dieses Acetat <sup>1)</sup> — in Uebereinstimmung mit den Angaben von Dollfuss — schon beim Erwärmen mit Wasser deutlichen Geruch nach Essigsäure entwickelt.

Das in Blättchen krystallisirende Antiacetat (s. oben) zeigt diese Erscheinung der leicht erfolgenden Essigsäureabspaltung nicht: 0.1 g verbrauchten — nachdem sie einige Minuten in wässrig-alkoholischer Lösung erwärmt worden waren — 0.55 ccm  $\frac{1}{10}$  normal Natronlauge; nachdem 5 ccm derselben Lauge zugesetzt und abermals erwärmt worden war, waren zum Zurücktitriren 4.95 ccm einer correspondirenden Salzsäure erforderlich <sup>1)</sup>. Es hatte also keine oder wenigstens keine irgend erhebliche Essigsäureabspaltung stattgefunden.

Das Dollfuss'sche Zimmsynaldoxim hinterbleibt — nachdem das Raumisomere durch Ligroin extrahirt worden ist (s. oben) — und kann durch Krystallisation aus kochendem Benzol leicht gereinigt werden. Es schmilzt  $3.5^{\circ}$  höher als Dollfuss angegeben, nämlich bei  $138.5^{\circ}$ . (Bornemann [diese Ber. 19, 1512]  $134-136^{\circ}$ ).

<sup>1)</sup> Nach Versuchen von Hrn. Häuptli.

Man kann die beiden Raumisomeren auch mittels hochsiedenden Ligroïns trennen; aus der noch heissen Lösung krystallisirt zunächst das Syn- und erst beim Erkalten das Antioxim. Beide müssen durch wiederholte Krystallisation gereinigt werden.

Aus dem Vorhergehenden ergibt sich, dass — wie zu erwarten war — die Synverbindung die stabilere ist.

Zürich, chem.-analytisches Laborat. d. eidgenöss. Polytechnicums.

### 633. Br. Pawlewski: Ueber die Einwirkung von Phtalylchlorid auf die Dinitrodiazoamidobenzole.

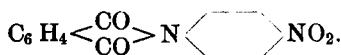
(Eingegangen am 28. November.)

Beim Erwärmen von (4)  $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \overset{(1)}{\text{N}} : \overset{(1)}{\text{N}} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2$  (4) mit einem Ueberschuss von Phtalylchlorid in einem Kölbchen auf dem Drahtnetz, lässt sich eine Auflösung der Dinitrodiazoamidoverbindung als eine ziemlich deutliche, mit Salzsäuregasentwicklung verbundene Reaction beobachten. Nach dem Erwärmen der Masse bis zum Sieden erstarrt dieselbe gänzlich zu einer körnigen braunen Masse. Dieses rohe Reactionsproduct wurde mit kochendem Xylol, kochendem Alkohol von 95° Tr, dann mit kochendem Eisessig und zuletzt mit Methylalkohol gewaschen. In diesen Flüssigkeiten ist der erhaltene Körper fast ganz unlöslich. Das derart gereinigte Reactionsproduct stellt ein weisses, körniges Pulver dar, welches bei 262—264° schmilzt. In Krystallen konnte ich diese Substanz nicht erhalten, da sie, wie oben gesagt wurde, fast unlöslich ist.

Analyse: Ber. Procente: H 3.24, C 62.54, N 11.32.

Gef. » » 3.17, » 62.49, » 11.20;

was der Formel  $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_4$  entspricht. Der hier erhaltene Körper ist demnach das Paranitrophtalanil von der Structur



Die Ausbeute an reiner Substanz betrug 30 pCt. der Menge des angewandten Paradinitrodiazoamidobenzols.

Das Phtalylchlorid wirkt noch leichter auf *m*-Dinitrodiazoamidobenzol ein. Hier entwickelt sich die Salzsäure noch reichlicher; man bekommt eine feste braune Masse, welche auf die oben beschriebene Art gereinigt wurde. Das nach der Reinigung erhaltene feine Pulver krystallisirt aus grossen Mengen von kochendem Eisessig in zolllangen Nadeln, welche bei 242—244° schmelzen.

Analyse: Ber. Procente: H 3.72, C 63.10, N 11.37.

Gef. » » 3.45, » 62.70. —