

Trichlorchinon und Dimethylanilin, $C_7HCl_3O_2, C_6H_5.N(CH_3)_2$.

Dieser Körper wurde wie der mit Chloranil dargestellt.

0.2037 g Subst.: 0.2535 g AgCl.

$C_{14}H_{12}Cl_3NO_2$. Ber. Cl 32.03. Gef. Cl 30.76.

Schmale abgestumpfte Prismen von dunkelblauer Farbe mit Bronceglanz, die bei 65° schmelzen. Beständiger gegen Lösungsmittel als der Chloranilkörper, da ohne wahrnehmbare Zersetzung in Aceton, Aether oder Benzol löslich, jedoch wie der Chloranilkörper zersetzlich beim Stehenlassen an der Luft.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Harvard-University, den 16. December 1903.

28. Heinrich Goldschmidt:

Ueber die isomeren *m*-Nitrobenzaldoxime.

(Eingegangen am 11. Januar 1904.)

In dem eben erschienenen Heft der Berichte¹⁾ las ich zu meinem nicht geringen Erstaunen die Mittheilung der HHrn. Ciamician und Silber, dass das von mir (und Ernst²⁾) beschriebene *m*-Nitrobenzsynaldoxim, für welches wir damals den Schmp. $116-118^\circ$ angaben, ein Gemenge von Antialdoxim mit verhältnissmässig wenig Synaldoxim sein solle. Sie fügen hinzu, dass sie nach Beckmann's Methode aus dem Antialdoxim einen bei $95-100^\circ$ schmelzenden Körper erhalten haben, der nach ihrer Meinung mehr von dem Synoxim enthalten soll, als das von uns beschriebene Präparat.

Diese Behauptung hatte nicht grosse Wahrscheinlichkeit für sich. Ich habe später mit meinen Schülern so oft mit den Nitrobenzaldoximen gearbeitet³⁾, dass ein solcher Irrthum uns kaum hätte entgehen können. Trotzdem habe ich mich veranlasst gesehen, die Sache noch einmal zu untersuchen. Ich stellte mir also nach bekannter Methode aus *m*-Nitrobenzaldehyd (von Kahlbaum bezogen) und Hydroxylamin das *m*-Nitrobenzantialdoxim dar. Die Beobachtung der HHrn. Ciamician und Silber, dass der Schmelzpunkt dieser Verbindung etwas höher liegt, als der Entdecker derselben, Gabriel⁴⁾, angiebt, kann ich bestätigen. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren des Rohproductes aus stark mit Wasser verdünntem Alkohol konnte ich ein bei $121-122^\circ$

¹⁾ Diese Berichte 36, 4270 [1903]. ²⁾ Diese Berichte 23, 2170 [1890].

³⁾ Diese Berichte 24, 2808 [1891]; 26, 2099 [1893]; 28, 2019 [1895].

⁴⁾ Diese Berichte 15, 3060 [1882].

schmelzendes Präparat erhalten. Die Umlagerung nahm ich in folgender Weise vor: 1 g Aldoxim wurde in 20 ccm über Natrium getrocknetem Aether gelöst. In die Lösung wurde unter Ausschluss der Luftfeuchtigkeit so lange scharf getrocknetes Salzsäuregas eingeleitet, bis der entstehende weisse Niederschlag von salzsaurem Oxim sich nicht mehr vermehrte. Nun wurde der Niederschlag auf ein Filter gebracht, rasch abgesaugt und sammt dem Filter in Sodalösung geworfen. Der entstehende, schwach gelblich gefärbte Körper wurde abgesaugt, gewaschen und auf einem Thonteller abgepresst. Der Schmelzpunkt lag bei 118—119°. Nun konnte möglicher Weise das ursprüngliche Aldoxim zurückgebildet sein. Um dies zu entscheiden, wurde ein Körnchen des Körpers auf einem Objectträger in Aether gelöst und die nach Verdunstung des Aethers zurückbleibende Krystallisation unter dem Mikroskop bei starker Vergrösserung untersucht. Es zeigte sich, dass sich kleine, glänzende Prismen gebildet hatten, die sich in ihrem Aussehen von dem gewöhnlichen Nitrobenzaldoxim stark unterschieden. Mein College, Prof. Hiortdahl, hatte die grosse Liebenswürdigkeit, Krystalle der Substanz, die durch langsame Verdunstung einer kalt bereiteten, alkoholischen Lösung gewonnen waren, krystallographisch zu untersuchen. Er theilt mir darüber Folgendes mit: Langgestreckte, unter einem Winkel von 20—25° abgeschnittene Tafeln, mit prismatischen und dematischen Zuschärfungen, die sich oft wiederholen bis zu briefcouvertartigem Aussehen. Die Auslöschungsrichtung bildet einen Winkel von 10—15° mit der Längsrichtung. Zum Vergleich wurde das Antialdoxim in gleicher Weise untersucht. Aus ätherischer Lösung werden sehr charakteristische, lancettförmige Nadelchen erhalten, aus Benzol lange, dünne Tafeln, die Hr. Prof. Hiortdahl als rechteckig erklärte. Ich sage auch an dieser Stelle meinem Collegen verbindlichen Dank für seine Bemühung.

Die beiden Oxime unterscheiden sich ausser durch ihre Krystallform auch durch die verschiedene Löslichkeit in Aether und Benzol. Wie auch bei anderen Oximpaaren beobachtet wurde, ist die Synverbindung schwerer löslich als die Antiverbindung.

Eine Probe des Synoxims wurde in trockenem Aether gelöst. Da sich nach einigen Stunden noch nichts ausgeschieden hatte, wurde das Kölbchen mit der Lösung in einen auf 25° angeheizten Thermostaten gehängt, um den Aether zu vertreiben. Anfänglich schieden sich Krystalle ab, die bei 116° schmolzen. Als der Aether ganz vertrieben war, hinterblieb eine Krystallmasse, die bei 91° zu schmelzen begann. Es musste also eine Umlagerung eines Theils des Oxims eingetreten sein. Eine frisch bereitete Lösung des Synoxims in Aether hinterliess bei raschem Verdunsten die oben beschriebenen Prismen vom Schmp. 118—119°.

Als das Synoxim aus warmem Benzol umkrystallisirt wurde, wies es Ciamician und Silber an, wurde ein Körper erhalten, der bei 95° zu sintern begann und bei ca. 110° völlig geschmolzen war. Offenbar war auch hier eine partielle Umlagerung eingetreten.

Wurden ungefähr gleiche Mengen der beiden Oxime gemischt und mit einem Pistill verrieben, so trat beim Erhitzen meist schon bei 91° Sinterung ein, vollständige Schmelzung erst über 100°. Mitunter blieb die Sinterung aus, und erst bei 118° trat Schmelzung ein. Wurde aber das Gemenge in trockenem Aether gelöst und dieser rasch verdunstet, so begann der Rückstand jedes Mal schon bei 90° zu schmelzen und war bei 94° ganz verflüssigt. Dieser Versuch, der für die Nichtidentität der beiden Oxime wohl beweisend ist, wurde mit genau abgewogenen Mengen der beiden Isomeren wiederholt und mehrfach variiert.

I. 1 Th. Synoxim und 1 Th. Antioxim schmolzen zwischen 90° und 94° zu einer trüben Flüssigkeit, die erst bei ca. 115° ganz klar wurde.

II. 4 Th. Synoxim und 1 Th. Antioxim schmolzen zwischen 90° und 94° zu einer durchsichtigen Flüssigkeit.

III. 1 Th. Synoxim und 4 Th. Antioxim schmolzen zwischen 108° und 112°.

Aus dem hier Mitgetheilten geht wohl mit grosser Sicherheit hervor, dass das durch die Beckmann'sche Reaction erhaltene Product vom Schmp. 118—119° nicht eine Mischung von Antialdoxim mit etwas Synaldoxim sein kann, sondern dass hier das Synaldoxim selbst vorliegt, vielleicht noch mit einer sehr kleinen Menge Antialdoxim verunreinigt. Auffällig ist nur, dass beide Isomeren nahezu denselben Schmelzpunkt besitzen sollen, während ja sonst die Synaldoxime höher schmelzen, als die entsprechenden Antialdoxime. Ich bin aber in der Lage, diese Anomalie aufzuklären. Als einmal ein mit Synaldoxim vom Schmp. 118—119° beschicktes Schmelzröhrchen in ein auf 105° erwärmtes Bad getaucht wurde, trat sofort eine Schmelzung ein, im nächsten Augenblick erstarrte aber die geschmolzene Masse zu einem Magma von feinen Nadelchen. Dieser Versuch wurde mit einer grösseren Substanzmenge wiederholt, und die Untersuchung des Schmelzproductes zeigte, dass sich reines Antialdoxim gebildet hatte. Das Antialdoxim selbst liess sich, wie ein Versuch ergab, durch plötzliches Einbringen in ein Bad von 105° nicht zum Schmelzen bringen, ebensowenig Synaldoxim, das vorher langsam bis 115° erwärmt war. Nun wurde untersucht, bis zu welchen Temperaturen herab frisches Synaldoxim dieses Phänomen der Schmelzung und Wiedererstarrung zu geben vermag. Bei 100°, 95° und 90° trat

die Erscheinung noch auf, bei 85° war hingegen keine Schmelzung mehr wahrzunehmen. Als aber das Synaldoxim, das einige Minuten auf 85° erwärmt worden war, unter dem Mikroskop untersucht wurde, erwies es sich als ganz in Antialdoxim verwandelt. Daraus lässt sich der Schluss ziehen, dass das Synaldoxim schon bei verhältnissmässig niedriger Temperatur in Antialdoxim übergeht, und der Schmelzpunkt dieses letzteren Körpers ist es, den man beobachtet. Bringt man das Synaldoxim in ein Bad von 90° oder einer noch höheren Temperatur, so findet der Uebergang in der Weise statt, dass zunächst die oben erwähnte, bei 90—94° schmelzende Mischung entsteht, die sich verflüssigt, bei weiterem Verlauf der Umwandlung aber schliesslich ganz in Antialdoxim übergeht, das bei diesen Temperaturen nicht im flüssigen Zustand bestehen kann. Ich vermute nach den oben mitgetheilten Schmelzerscheinungen der Gemenge der beiden Oxime, dass die beiden Isomeren Mischkrystalle zu geben im Stande sind. Zu einer näheren Untersuchung dieser Verhältnisse fehlt mir leider jetzt die Zeit. Es scheint mir aber nur so verständlich, dass die zusammen aus Lösungen abgeschiedenen Mischungen bei 90—94° schmelzen. Hätte man es mit einem blossen Gemenge zu thun, so müsste wohl das vorhandene Synaldoxim schon vorher in Antialdoxim übergehen, und der Schmelzpunkt müsste gegen 121° liegen.

Nachdem nun nachgewiesen ist, wie leicht das *m*-Nitrobenzsynaldoxim durch die Wärme in das Isomere verwandelt wird, ist es auch leicht verständlich, warum der Körper beim Belichten in Antialdoxim übergeht, während nach der sehr interessanten Beobachtung der HHrn. Ciamician und Silber *o*- und *p*-Nitrobenzantialdoxim durch Belichtung in die Synaldoxime übergeführt werden. Ich vermute, dass es sich bei weiterer Untersuchung der Lichtwirkung auf Aldoxime zeigen wird, dass noch mehr Synaldoxime hierbei zu Antialdoximen isomerisirt werden, so z. B. dürfte sich das sehr labile Benzsynaldoxim so verhalten. Jedenfalls glaube ich, dass die Vermuthung der HHrn. Ciamician und Silber, die Configuration der beiden *m*-Nitrobenzaldoxime sei unrichtig bestimmt, unhaltbar ist. Ich habe früher festgestellt, dass sich das *m*-Nitrobenzsynaldoxim bei der Alkylierung, der Cyanatreaction etc., genau so, wie andere Synaldoxime verhält. Ferner konnte ich nachweisen, dass das mittels der Beckmann'schen Reaction erhaltene Aldoxim eine schwächere Säure ist als das direct aus dem Aldehyd erhaltene¹⁾, was wieder mit dem Verhalten anderer Aldoximpaare übereinstimmt. Hantzsch²⁾ hat gezeigt, dass das Acetat dieses Aldoxims die für die Acetylverbindungen der Synaldoxime charakteristische Spaltung in Essigsäure und Nitril giebt. Ich kann noch hinzu-

¹⁾ Diese Berichte 28, 2019 [1895]. ²⁾ Zeit.-chr. für physikal. Chem. 13, 525.

fügen, dass nach einer noch nicht veröffentlichten reactionskinetischen Untersuchung des Hrn. Dr. Fritz Hanfland, die im hiesigen Laboratorium ausgeführt wurde, die Synaldoxime mit viel grösserer Geschwindigkeit esterificirt werden als die Antialdoxime. Das nach Beckmann umgelagerte Nitrobenzaloxim zeigte nun eine Esterificierungsconstante, die ca. sechsmal so gross ist wie die des direct aus Aldehyd erhaltenen Oxims. So dürfte also der fragliche Körper der Synreihe erhalten bleiben.

Meinem Privatassistenten, Hrn. dipl. Chemiker Moritz Eckardt, sage ich für seine thatkräftige Unterstützung bei diesen Versuchen meinen besten Dank.

Christiania, Universitätslaboratorium.

29. S. F. Acree und O. W. Willcox: Ueber 1-Phenyl-3.5-dithiourazol.

[Vorläufige Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der Universität von Utah.]
(Eingegangen am 2. Januar 1904.)

Die Arbeit, über welche wir im Folgenden kurz berichten wollen, wurde bereits im Wintersemester 1901/02 in Angriff genommen¹⁾, erlitt aber in Folge Abwesenheit des Einen von uns eine Unterbrechung. Da die Versuche jetzt wieder fortgeführt werden, möchten wir schon an dieser Stelle von den bisherigen Ergebnissen Mittheilung machen.

Phenylurazol²⁾ und 1-Phenyl-3-thiourazol²⁾ haben die der Formel I entsprechende Keto-Enol-Structur und verhalten sich wie einbasische Säuren. Bei der weiteren Ausarbeitung des Gebiets der Urazolchemie erschien es besonders wünschenswerth, Urazole mit Diënol-Structur (II) kennen zu lernen. Wir erwarteten, dass das 1-Phenyl-3.5-dithiourazol ein Diënol der letzterwähnten Formel sein und dementsprechend sich wie eine starke, zweibasische Säure verhalten würde. Da die Verbindung jedoch bei der Titration in Gegenwart von Phenolphthalein nur



ein Mol. Alkali zur Absättigung verbraucht, so gingen unsere Wünsche nicht ganz in Erfüllung. Immerhin schliesst, worauf schon früher

¹⁾ Acree, Amer. chem. Journ. 27, 126.

²⁾ Acree, diese Berichte 36, 3139 [1903].