

Ein Präparat des Tetramethyl-bernsteinsäure-diäthylesters, das auf dem gleichen Wege gewonnen war, erwies sich als anhydrid-haltig; man stellte daher diese Verbindung über das Silbersalz dar.

Die übrigen Substanzen wurden, soweit nicht fertige Präparate zur Verfügung standen, nach bekannten Vorschriften bereitet.

Das gesamte Beobachtungsmaterial ist in der Tabelle V (S. 442/3 und 444/5) enthalten.

Marburg, Chemisches Institut.

## 82. K. v. Auwers und B. Ottens: Über die Konfiguration raumisomerer Oxime und die Struktur von Oxim-*N*-Äthern und *aci*-Nitroderivaten.

(Eingegangen am 6. Dezember 1923.)

Die Ergebnisse der voranstehenden Arbeit boten einige Aussicht darauf, daß es möglich sein werde, mit Hilfe der Spektrochemie zur Klärung gewisser Probleme aus der Chemie der Oxime etwas beizutragen.

### Oxime.

Schon Brühl hat sich mit den optischen Eigenschaften dieser Körper beschäftigt. Erstens ermittelte er<sup>1)</sup> — wie auch Trapezonzjanz<sup>2)</sup> — die Atomrefraktionen für  $C=N-O$  und zweitens verglich er<sup>3)</sup> die Mol-Refraktion und -Dispersion zweier Paare von Oximen, deren Isomerie nach der üblichen Anschauung auf verschiedenem räumlichen Bau ihrer Moleküle beruhte. Brühl zog aus seinen Beobachtungen den Schluß, daß stereoisomere Oxime »isosppektrisch« seien, d. h. innerhalb der Fehlergrenzen gleiches Brechungs- und Zerstreuungsvermögen besitzen. Der Wert seiner Untersuchung wird indessen dadurch beeinträchtigt, daß er nur mit Lösungen arbeitete, ohne Kontrollversuche an homogenen Schmelzen anzustellen; es blieb also fraglich, wie weit die von ihm vernachlässigten, zwar kleinen, aber deutlichen Unterschiede in den Mol-Refraktionen und -Dispersionen der isomeren Verbindungen durch die Unsicherheit der Methode bedingt waren, oder diesen Körpern eigentümlich sind.

Es galt zunächst an einem etwas umfangreicheren und zuverlässigeren Beobachtungsmaterial die Frage zu entscheiden, ob raumisomere Oxime und deren Derivate tatsächlich isosppektrisch sind. Wir haben zu diesem Zweck die in der folgenden Tabelle verzeichneten Substanzen untersucht. Die Formulierung der einzelnen Verbindungen ist so gewählt, wie sie sich aus der später folgenden Erörterung der Versuchsdaten als wahrscheinlich ergibt.

Es fragt sich zunächst, ob die gefundenen  $E\Sigma$ -Werte der Tabelle I im Einklang mit den für die einzelnen Verbindungen durchweg angenommenen Formeln mit der Gruppe  $C:N.OR$  ( $R=H, CH_3, C_7H_7, O.COCH_3$ ) stehen, oder ob Anzeichen dafür vorliegen, daß die eine oder andere Substanz eine andere Struktur besitze. Die Frage ist nicht überflüssig; denn wenn auch im allgemeinen die freien Oxime und ihre *O*-Derivate als echte Oximidoverbindungen betrachtet werden, so fehlt es doch nicht an Einwänden gegen diese Anschauung, und man hat mehrfach ver-

<sup>1)</sup> Ph. Ch. 16, 521 [1895].      <sup>2)</sup> B. 26, 1428 [1893].

<sup>3)</sup> Ph. Ch. 21, 398, 402 [1896].

Tabelle I: Oxime und deren O-Derivate<sup>4)</sup>

Name	Formel	Schmp. oder Sdp. °	$d_4^{20}$	$n_{D_0}^{20}$	$E\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_D$	$E\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha$	$E\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha$	Bemerkungen
$\alpha$ -Mesityloxyd-oxim	$(CH_3)_2C:CH.C\overset{\cdot\cdot}{N}.CH_3 ?$	84 (11 <sup>h</sup> )	0.876 <sup>9)</sup>	1.450 <sup>9)</sup>	+0.81	+0.82	+25 <sup>o</sup> / <sub>o</sub>	+37 <sup>o</sup> / <sub>o</sub>	bei 100
$\beta$ -Mesityloxyd-oxim	$(CH_3)_2C:CH.C\overset{\cdot\cdot}{N}.CH_3 ?$	95 (11 <sup>h</sup> )	0.881 <sup>9)</sup>	1.462 <sup>9)</sup>	+1.29	+1.35	+41 <sup>o</sup> / <sub>o</sub>	—	» »
$\alpha$ -Mesityloxyd-oxim-acetal	$(CH_3)_2C:CH.C\overset{\cdot\cdot}{N}.O.Ac$	101 (11 <sup>h</sup> )	0.986	1.474	+0.64	+0.67	+24 <sup>o</sup> / <sub>o</sub>	+27 <sup>o</sup> / <sub>o</sub>	
$\beta$ -Mesityloxyd-oxim-acetal	$(CH_3)_2C:CH.C\overset{\cdot\cdot}{N}.O.N$	107 (14 <sup>h</sup> )	0.990	1.478	+0.77	+0.80	+31 »	+32 »	
$\alpha$ -Mesityloxyd-oxim-benzyläther	$(CH_3)_2C:CH.C\overset{\cdot\cdot}{N}.O.C_6H_5$	131 (11 <sup>h</sup> )	0.987	1.533	+0.56	+0.60	+23 <sup>o</sup> / <sub>o</sub>	+26 <sup>o</sup> / <sub>o</sub>	
$\alpha$ -Benzaldoxim	$C_6H_5.C\overset{\cdot\cdot}{N}.H$	35	1.110	1.593	+1.26	+1.35	+51 <sup>o</sup> / <sub>o</sub>	+57 <sup>o</sup> / <sub>o</sub>	homogen
$\beta$ -Benzaldoxim	$C_6H_5.C\overset{\cdot\cdot}{N}.H$	128 —130	1.121 1.145	1.599 1.607	+1.18 +0.95	+1.31 +1.06	+57 » +48 »	—	in Chinol
$\alpha$ -Benzaldoxim-O-methyläther	$C_6H_5.C\overset{\cdot\cdot}{N}.O.CH_3$	79 (11 <sup>h</sup> )	1.020	1.548	+1.45	+1.54	+56 <sup>o</sup> / <sub>o</sub>	+67 <sup>o</sup> / <sub>o</sub>	
$\beta$ -Benzaldoxim-O-methyläther	$C_6H_5.C\overset{\cdot\cdot}{N}.CH_3O$	79 (11 <sup>h</sup> )	1.028	1.550	+1.29	+1.37	+50 »	—	
$\alpha$ -Benzaldoxim-acetat	$C_6H_5.C\overset{\cdot\cdot}{N}.O.Ac$	—	1.107	1.544	+1.08	+1.15	+44 <sup>o</sup> / <sub>o</sub>	—	
$\alpha$ -Furfuraldoxim	$C_4H_3O.C\overset{\cdot\cdot}{N}.H$	73 —74	1.217	1.577	+1.43	+1.56	+89 <sup>o</sup> / <sub>o</sub>	—	in Chinol
$\beta$ -Furfuraldoxim	$C_4H_3O.C\overset{\cdot\cdot}{N}.H$	89	1.226	1.572	+1.05	+1.14	+72 »	—	»

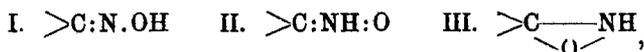
Tabelle II: Benzyliden-amine

Benzyliden-methylamin	$C_6H_5.CH:N.CH_3$	185	0.962	1.553	+0.81	+0.87	+38 <sup>o</sup> / <sub>o</sub>	—	
Benzyliden-äthylamin	$C_6H_5.CH:N.C_2H_5$	195	0.937	1.541	+0.96	+1.04	+42 »	—	
Benzyliden-isoamylamin	$C_6H_5.CH:N.C_5H_{11}$	245	0.906	1.519	+0.88	+0.94	+37 »	—	
Benzyliden-anilin	$C_6H_5.CH:N.C_6H_5$	300	—	—	+2.30	+2.51	+108 »	—	bei 99.4
Benzyliden-o-toluidin	$C_6H_5.CH:N.C_6H_4.CH_3$	314	1.041	1.635	+2.03	+2.22	+106 »	—	

sucht, gewisse Isomerie-Erscheinungen bei Oximen nicht auf verschiedene Konfiguration, sondern auf ungleichartige Struktur zurückzuführen. Die Rücksicht auf den Raum verbietet, hier näher darauf einzugehen; erwähnt sei nur, daß Atack<sup>6)</sup> 3 Arten von Oximen annimmt mit den Atomgruppierungen

4) Die bei höherer Temperatur erhaltenen Werte sind durch *cursiven* Druck gekennzeichnet. Wenn mehrere Bestimmungsreihen ausgeführt wurden, sind die Mittelwerte eingesetzt worden.

5)  $d_4^{100}$  und  $n_{D_0}^{100}$ . 6) Soc. 119, 1175 [1921]; vergl. dort auch weitere Literatur.



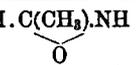
von denen die Formen I und III nach Atack die gewöhnlichen Oxime und ihre mehr oder weniger beständigen Isomeren darstellen, während die »Nitron« vom Typus II nur ausnahmsweise existenzfähig sein sollen.

Für die Richtigkeit der gebräuchlichen, in der Tabelle verwendeten Formeln spricht zunächst die Tatsache, daß die  $E\Sigma$ -Werte der *O*-Äther und *O*-Ester, die sich vom Schema I ableiten müssen, im richtigen Verhältnis zu den Exaltationen ihrer Stammsubstanzen stehen, wenn man für diese, wie geschehen, gleichartigen Bau annimmt. Dies erkennt man, wenn man die Zahlen z. B. mit den  $E\Sigma$ -Werten von Oxymethylen-ketonen und deren Äthern und Estern vergleicht<sup>7)</sup>.

Zu demselben Ergebnis führt ein Vergleich mit den in Tabelle II aufgeführten Benzyliden-aminen, deren Konstitution eindeutig ist und der für die Oxime vorausgesetzten entspricht. Man sieht, daß die 3 Benzyliden-alkylamine, die, wie die untersuchten Oxime und deren Derivate, die einfache Konjugation  $-C:C.CH:N-$  in ihren Molekülen enthalten, Exaltationen aufweisen, die in der Größenordnung übereinstimmen mit denen der Oxime; Schwankungen sind durch besondere Einflüsse im Molekül bedingt, worauf hier nicht näher eingegangen zu werden braucht. Daß die Überschüsse im Brechungs- und Zerstreuungs-Vermögen der rein aromatischen Benzyliden-amine wesentlich höher sind, erklärt sich daraus, daß durch Verkettung eines aromatischen Restes mit einem Stickstoffatom regelmäßig kräftige Exaltationen hervorgerufen werden.

Man kann schließlich die Berechtigung der gebräuchlichen Oximformeln indirekt noch dadurch prüfen, daß man die »theoretischen« Werte der Mol-Refraktion und -Dispersion für die anderen in Betracht gezogenen Formeln berechnet und mit ihnen die gefundenen Werte vergleicht. Wir haben diese Rechnungen für 2 Paare von Verbindungen durchgeführt und stellen hier die spezifischen Exaltationen zusammen, die sich unter Annahme von Formeln nach Schema III und II ergeben würden:

Tabelle III.

Name	Formel	$E\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_D$	$E\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha$	$E\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha$
$\alpha$ } Mesityloxyd-oxim	$(CH_3)_2C:CH.C(CH_3)_2.NH$ 	$\begin{cases} +2.07 \\ +2.54 \end{cases}$	$\begin{cases} +2.11 \\ +2.64 \end{cases}$	$\begin{cases} +46\% \\ +64\% \end{cases}$	$\begin{cases} +58\% \\ - \end{cases}$
$\beta$ } Benzaldoxim	$C_6H_5.CH-NH$ 	$\begin{cases} +2.44 \\ +2.09 \end{cases}$	$\begin{cases} +2.56 \\ +2.22 \end{cases}$	$\begin{cases} +70\% \\ +66\% \end{cases}$	$\begin{cases} +75\% \\ - \end{cases}$
$\beta$ } Mesityloxyd-oxim	$(CH_3)_2C:CH.C(CH_3)_2:NH:O$	$\begin{cases} +1.03 \\ +1.31 \end{cases}$	$\begin{cases} +1.04 \\ +1.34 \end{cases}$	$\begin{cases} +22\% \\ +32\% \end{cases}$	$\begin{cases} +31\% \\ - \end{cases}$
$\alpha$ } Benzaldoxim	$C_6H_5.CH:NH:O$	$\begin{cases} +1.46 \\ +1.16 \end{cases}$	$\begin{cases} +1.53 \\ +1.23 \end{cases}$	$\begin{cases} +48\% \\ +45\% \end{cases}$	$\begin{cases} +52\% \\ - \end{cases}$

Die Formeln mit dem Dreiring scheiden ohne weiteres aus. Es ist zwar über die spektrochemische Wirkung eines Ringes  $-C-N-$  nichts

<sup>7)</sup> Auwers, A. 415, 182 [1918].

bekannt, da wir bis jetzt keine Körper kennen, die sicher in ihren Molekülen diese Atomgruppierung enthalten, aber nach allen Analogien muß es als ausgeschlossen bezeichnet werden, daß ein derartiger Ring, auch wenn er mit einer Doppelbindung konjugiert ist, das Brechungsvermögen so außerordentlich und das Zerstreuungsvermögen immerhin so kräftig zu steigern vermöchte. Die Exaltationen würden der Wirkung einer ungestörten Konjugation —C:C:C:C— gleichkommen, ja, sie z. T. sogar noch übertreffen, während selbst der Trimethylen-Ring, der unter den bisher untersuchten Ringsystemen am stärksten exaltierend wirkt, in Kombination mit einer Doppelbindung nur etwa halb so viel leistet. Stickstoffhaltige cyclische Gebilde aber, wie  $\begin{array}{c} \text{—C—} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N} \end{array}$  und  $\begin{array}{c} \text{—N—} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \end{array}$ , haben sich sogar, äh-

lich wie der Ring des Äthylenoxyds, als optisch indifferent erwiesen, wie demnächst an anderer Stelle dargelegt werden soll.

Nicht ganz so leicht läßt sich die spektrochemische Zulässigkeit der Formeln mit fünfwertigem Stickstoff beurteilen. Eine Atomgruppierung —C:C:C:N:O brauchte sich in ihrer optischen Wirkung nicht allzu weit von der des Systems —C:C:C:N.OH zu entfernen, da eine »kumulierte« Konjugation für sich nur mäßig oder gar nicht exaltiert, wie das Beispiel der Allene und Ketone zeigt<sup>8)</sup>. Doch läßt sich über den optischen Effekt ihrer Konjugation mit einer Doppelbindung nichts voraussagen. Nun haben sich aber die *N*-Äther der Oxime als Abkömmlinge jener hypothetischen Stammformen erwiesen (vergl. unten), und dies ermöglicht eine Entscheidung. Tabelle IV, in der die  $E_{\Sigma}$ -Werte einiger *N*-Äther zusammengestellt sind, zeigt, daß dem Brechungsvermögen nach dieses oder jenes Oxim sich vom Schema II ableiten könnte, daß aber ihr verhältnismäßig niedriges Zerstreuungsvermögen diese Annahme ausschließt. Denn die *N*-Äther zeichnen sich durch ungewöhnlich hohe Dispersion aus, die nicht auf einen geringen Bruchteil herabsinken dürfte, wenn im Molekül lediglich ein Alkyl durch Wasserstoff ersetzt wird.

Somit darf man auf dem spektrochemischen Verhalten der freien Oxime den Schluß ziehen, daß sie alle nach dem Schema  $>C:N.OH$  gebaut sind und die herrschende Ansicht, nach der die Isomerie freier Oxime auf räumlichen Ursachen beruht, zu Recht besteht. Bei ihren Derivaten kann dagegen sowohl Struktur- wie Stereo-isomerie auftreten.

Vergleicht man jetzt an der Hand von Tabelle I die Konstanten isomerer Verbindungen, so erkennt man, daß die raumisomeren Oxime und ebenso ihre Derivate entgegen der Ansicht von Brühl nicht iso-, sondern heterospektrisch sind. Die Unterschiede sind in den einzelnen Fällen ungleich groß, aber immer vorhanden und z. T. ziemlich beträchtlich. Damit ist die Vorbedingung für eine etwaige Verwertung der spektrochemischen Daten für die Zwecke der Konfigurationsbestimmung gegeben.

Nach dem früher aufgestellten und inzwischen vielfach, jedoch nicht immer bestätigten Satz — vergl. die voranstehende Arbeit — sollen von Stereoisomeren die *cis*-Formen höhere Dichte und Brechungsindices, aber niedrigere Mol-Refraktion und -Dispersion besitzen, doch pflegen die Unterschiede in der Dispersion nur sehr gering zu sein. Wendet man diese Regel auf die Benzaldoxime und ihre Äther an, so kommt man zu

<sup>8)</sup> Auwers, B. 51, 1124 [1918].

dem Schluß, daß das gewöhnliche Benzaldoxim und seine *O*-Derivate *trans*-Formen — hinsichtlich der gegenseitigen Lage von Phenyl und der sauerstoffhaltigen Gruppe — darstellen, also nach der gebräuchlichen Nomenklatur *syn*-Oxime sind. Dies steht im Gegensatz zu der früheren Auffassung und kann als Stütze der neuen, von Meisenheimer<sup>9)</sup> begründeten und auch von Beckmann<sup>10)</sup> angenommenen Theorie gelten. Leider war es nicht möglich, die Richtigkeit dieser Anschauung auch an den Acetaten der beiden Benzaldoxime zu prüfen, da das labile  $\beta$ -Derivat sich schon während der Untersuchung, die bei höherer Temperatur vorgenommen werden mußte, z. T. umlagerte.

Schon nach Analogie wird man annehmen, daß das stabile Furfuraldoxim in seinem Bau dem beständigen  $\alpha$ -Benzaldoxim, die labile Modifikation aber dem unbeständigen  $\beta$ -Benzaldoxim entspricht. Hierzu stimmt, daß das demnach als *trans*-Form anzusehende *stab.* Furfuraldoxim geringeres spez. Gewicht und höhere Exaltationen als das Isomere besitzt. Dagegen steht im Widerspruch zur Regel, daß seine Brechungsindices größer sind als die der *cis*-Form. Ähnliche Unregelmäßigkeiten sind seinerzeit auch bei den Konstanten der Ester von raumisomeren Zimtsäuren beobachtet worden<sup>11)</sup>. Möglicherweise ist aber im Falle der Furfuraldoxime das unerwartete Verhältnis der Zahlen nur eine Folge der Ungenauigkeit ihrer Ableitung; denn die Konstanten jener Oxime wurden aus denen ihrer Lösungen in Chinolin nach der Mischungsregel ermittelt, wobei es zweifelhaft bleibt, wieweit diese Regel jeweils zutrifft. Man wird in solchen Fällen auf die Zahlen der Mol-Refraktion und -Dispersion größeres Gewicht legen.

Beispielsweise ist auch beim  $\alpha$ -Benzaldoxim die Übereinstimmung zwischen den Beobachtungen an der homogenen Substanz und ihrer Lösung für die  $E\Sigma$ -Werte befriedigender als für die Einzelwerte von Dichte und Brechungsindices. Zugleich zeigt aber dieses Beispiel, daß das von Krollpfeiffer<sup>12)</sup> für spektrochemische Zwecke empfohlene Chinolin auch für Oxime verwendbar ist. Um sicher zu gehen, haben wir auch das Önanthaldoxim in homogenem Zustand und in Chinolin untersucht, und auch hierbei die vorzügliche Brauchbarkeit dieses Lösungsmittels bestätigt gefunden, denn aus den Beobachtungen berechnen sich folgende beide Reihen von  $E\Sigma$ -Werten:

	$E\Sigma_{\alpha}$	$E\Sigma_D$	$E\Sigma - \Sigma_{\alpha}$
Önanthaldoxim homogen bei 99.8° . . . . .	+ 0.38	+ 0.40	+ 3%
» in Chinolin . . . . .	+ 0.23	+ 0.23	+ 13 »

Vorläufig noch unklar sind die Verhältnisse bei den Mesityloxydoximen. Nach den von Beckmann (a. a. O.) entwickelten Gedanken sollte die Methylgruppe, die im Verhältnis zu dem ungesättigten Radikal  $(CH_3)_2C:CH-$  als der stärker positive Bestandteil des Moleküls angesehen werden darf, in der alkali-stabilen  $\alpha$ -Modifikation das negative Hydroxyl mehr anziehen; dieser Form käme danach die in der Tabelle mit Vorbehalt angenommene Konfiguration zu, die ihr bereits von Harries und Gley<sup>13)</sup> auf Grund der gleichen Erwägungen erteilt worden ist. Der Massenver-

<sup>9)</sup> B. 54, 3206 [1921].      <sup>10)</sup> B. 56, 341 [1923].

<sup>11)</sup> Auwers und Schmellenkamp, B. 54, 624 [1921].

<sup>12)</sup> A. 430, 161 [1923].      <sup>13)</sup> B. 32, 1331 [1899].

teilung nach stellt diese Konfiguration eine *trans*-Form dar, und dem entspricht, daß das  $\alpha$ -Oxim niedrigere Dichte und Brechungsindices besitzt als das Isomere. Merkwürdigerweise ist aber entgegen der Regel auch sein molekulares Brechungs- und Zerstreuungsvermögen geringer. Ob sich in diesen Verhältnissen ein Einfluß der olefinischen Doppelbindung äußert, bleibt noch zu ermitteln. Jedenfalls vermag in diesem Fall die Spektrochemie über die Raumformen der beiden Oxime nichts Sicheres auszusagen, und es soll daher zunächst versucht werden, wenn möglich diese Frage auf chemischem Wege zu lösen.

Ein abschließendes Urteil über den Wert der Spektrochemie als Mittel der Konfigurationsbestimmung auf dem Gebiet der Oxime läßt sich nach den bisherigen Versuchen noch nicht fällen. Immerhin glauben wir, daß ihr eine gewisse Brauchbarkeit zukommt, die sich voraussichtlich noch erhöhen lassen wird. Es sind daher weitere Versuche zu diesem Zweck in Aussicht genommen.

#### N-Äther von Oximen.

Bei den im Vorstehenden besprochenen Versuchen wurden auch einige N-Äther von Oximen dargestellt, und wir haben diese Gelegenheit benutzt, um auch diese Substanzen spektrochemisch zu untersuchen.

In der Literatur und den Lehrbüchern hielt man bis vor nicht sehr langer Zeit im allgemeinen an dem ursprünglich für diese Körper angenommenen Strukturschema  $>C-N.R$  fest, wenn auch schon frühzeitig daneben die

Formulierung  $>C:N(R):O$  vorgeschlagen wurde<sup>14)</sup>, für die besonders Angeli<sup>15)</sup> lebhaft eingetreten ist. Erst in neuerer Zeit haben die Formeln mit fünfwertigem Stickstoff größere Beachtung gefunden. Namentlich Semper und Lichtenstadt<sup>16)</sup>, sowie Staudinger<sup>17)</sup> haben experimentelles Material zu ihren Gunsten beigebracht; jedoch ist der letztgenannte Forscher der Ansicht, daß die N-Derivate der Oxime auch nach der Dreiringformel reagieren, und manche von ihnen vielleicht dauernd in dieser Form bestehen können.

Die folgende Tabelle gibt die spezifischen Exaltationen der von uns untersuchten N-Äther wieder, und zwar sind der Berechnung einmal die Formeln mit dem Dreiring, das andere Mal die »Nitron«-Formeln zugrunde gelegt.

Nach den Darlegungen im ersten Teil dieser Arbeit bedürfen die Zahlen der Tabelle keiner ausführlichen Erläuterung. Die Formeln mit dem Dreiring sind spektrochemisch unmöglich. Schon die Annahme, der Dreiring allein könne die kräftigen Exaltationen des Önanthaldoxim-N-benzyläthers hervorrufen, ist nicht statthaft; noch weniger denkbar ist es, daß die Konjugation dieses Ringes mit einem Furan- oder Benzolkern das Brechungs- und Zerstreuungsvermögen in einem Maße steigern könne, wie man es nicht einmal bei Verbindungen mit gehäuften Konjugationen regelmäßig findet.

<sup>14)</sup> Auwers und V. Meyer, B. 22, 720 [1889]; Forster und Holmes, Soc. 93, 244 [1908].

<sup>15)</sup> R. A. L. [5] 22, 292 [1913].      <sup>16)</sup> B. 51, 928 [1918].

<sup>17)</sup> Helv. 2, 554 [1919].

Tabelle IV. *N*-Äther von Oximen.

Name	Formel	$E_{\Sigma\alpha}$	$E_{\Sigma D}$	$E_{\Sigma\beta} - \Sigma\alpha$	Bemerkungen
Önanthaldoxim- <i>N</i> -benzyläther	$C_6H_{13} \cdot \underset{\text{O}}{\text{CH}} - N \cdot C_7H_7$	+ 1.21	+ 1.25	+ 30 %	bei etwa 100°
Furfuraldoxim- <i>N</i> -methyläther	$C_4H_3O \cdot \underset{\text{O}}{\text{CH}} - N \cdot CH_3$	+ 3.62	+ 3.90	+ 209 »	»
Furfuraldoxim- <i>N</i> -benzyläther	$C_4H_3O \cdot \underset{\text{O}}{\text{CH}} - N \cdot C_7H_7$	+ 2.44	+ 2.68	+ 133 »	»
$\beta$ -Benzaldoxim- <i>N</i> -methyläther	$C_6H_5 \cdot \underset{\text{O}}{\text{CH}} - N \cdot CH_3$	+ 3.33	+ 3.58	+ 145 »	»
Benzaldoxim- <i>N</i> -phenyläther	$C_6H_5 \cdot \underset{\text{O}}{\text{CH}} - N \cdot C_6H_5$	+ 3.43	+ 3.71	+ 163 »	in Chinolin
<i>o</i> -Chlor-benzaldoxim- <i>N</i> -phenyläther	$Cl \cdot C_6H_4 \cdot \underset{\text{O}}{\text{CH}} - N \cdot C_6H_5$	+ 2.57	+ 2.86	+ 168 »	»
»	»	+ 2.88	+ 3.14	—	homogen bei 100°
Önanthaldoxim- <i>N</i> -benzyläther	$C_6H_{13} \cdot \underset{\text{O}}{\text{CH}} : N \cdot C_7H_7$	+ 0.25	+ 0.26	+ 19 %	bei etwa 100°
Furfuraldoxim- <i>N</i> -methyläther	$C_4H_3O \cdot \underset{\text{O}}{\text{CH}} : N \cdot CH_3$	+ 1.94	+ 2.17	+ 167 »	»
Furfuraldoxim- <i>N</i> -benzyläther	$C_4H_3O \cdot \underset{\text{O}}{\text{CH}} : N \cdot C_7H_7$	+ 1.39	+ 1.60	+ 114 »	»
$\beta$ -Benzaldoxim- <i>N</i> -methyläther	$C_6H_5 \cdot \underset{\text{O}}{\text{CH}} : N \cdot CH_3$	+ 1.79	+ 1.97	+ 116 »	»
Benzaldoxim <i>N</i> -phenyläther	$C_6H_5 \cdot \underset{\text{O}}{\text{CH}} : N \cdot C_6H_5$	+ 2.36	+ 2.61	+ 144 »	in Chinolin
<i>o</i> -Chlor-benzaldoxim- <i>N</i> -phenyläther	$Cl \cdot C_6H_4 \cdot \underset{\text{O}}{\text{CH}} : N \cdot C_6H_5$	+ 1.69	+ 1.92	+ 149 »	»
»	»	+ 1.97	+ 2.20	—	homogen bei 100°

Für die anderen Formeln ergeben sich dagegen spezifische Exaltationen von verständlicher Höhe. Man kann vielleicht der Meinung sein, daß einige der Zahlenwerte höher sind, als man auf Grund des spektrochemischen Verhaltens der Benzyliden-amine (Tab. II) erwarten durfte, doch gibt dies keinen Anlaß zu irgendwelchen Bedenken, da, wie bereits oben bemerkt, eine genaue Vorausbestimmung der Exaltationen bei einer so eigenartig gebauten Körpergruppe nicht möglich ist. Auch ist die Berechnung der »theoretischen« Mol-Refraktionen und -Dispersionen für diese Körper etwas unsicher (s. Versuchsteil), so daß auch hierdurch die Zahlen etwas beeinflußt sein können. Für den Zweck der Untersuchung genügt es vollkommen, die gefundenen Exaltationen ihrer Größenordnung nach sich zwanglos mit den »Nitron«-Formeln vereinigen lassen. Da überhaupt nur zwei Arten von Formeln für diese *N*-Äther in Betracht kamen, und die eine ausgeschieden werden konnte, darf der spektrochemische Kopstitutions-

beweis als gelungen angesehen werden, und da auch rein chemische Methoden zu dem gleichen Ergebnis geführt haben, bleibt u. E. kein Zweifel mehr übrig.

### Carbamidoxime.

Was für die *N*-Äther der Oxime bewiesen wurde, gilt auch für die von Conduché<sup>18)</sup> dargestellten und eingehend untersuchten Carbamidoxime. Dieser Autor bevorzugt allerdings die Formel A mit dem Dreiring:



und glaubt dies auch aus der Molekularrefraktion der Substanzen entnehmen zu dürfen, doch ist die Art seiner Berechnungen und Schlussfolgerungen anfechtbar.

Berechnet man für die von Conduché untersuchten Körper  $M_D$  nach beiden Formulierungen unter Anwendung der im Versuchsteil angegebenen Atomrefraktionen<sup>19)</sup> und leitet dann aus seinen Beobachtungen die  $E\Sigma$ -Werte ab, so erhält man folgendes Bild:

Tabelle V. Carbamidoxime.

Formel	$E\Sigma_D$	Formel	$E\Sigma_D$
$(\text{CH}_3)_2\underset{\text{O}}{\text{C}}-\text{N.CO.NH}_2$	+ 1.31	$(\text{CH}_3)_2\underset{\text{O}}{\text{C}}:\text{N.CO.NH}_2$	- 0.43
$\text{C}_6\text{H}_5.\underset{\text{O}}{\text{CH}}-\text{N.CO.NH}_2$	+ 2.86	$\text{C}_6\text{H}_5.\underset{\text{O}}{\text{CH}}:\text{N.CO.NH}_2$	+ 1.13
$\text{CH}_3\text{O.C}_6\text{H}_4.\underset{\text{O}}{\text{CH}}-\text{N.CO.NH}_2$	+ 2.75	$\text{CH}_3\text{O.C}_6\text{H}_4.\underset{\text{O}}{\text{CH}}:\text{N.CO.NH}_2$	+ 1.66
$\text{CH}_3\text{O}>\underset{\text{HO}}{\text{C}}_6\text{H}_3.\underset{\text{O}}{\text{CH}}-\text{N.CO.NH}_2$	+ 3.26	$\text{CH}_3\text{O}>\underset{\text{HO}}{\text{C}}_6\text{H}_3.\underset{\text{O}}{\text{CH}}:\text{N.CO.NH}_2$	+ 2.80
$\text{CH}_3<\underset{\text{O}}{\text{C}}_6\text{H}_3.\underset{\text{O}}{\text{CH}}-\text{N.CO.NH}_2$	+ 2.79	$\text{CH}_3<\underset{\text{O}}{\text{C}}_6\text{H}_3.\underset{\text{O}}{\text{CH}}:\text{N.CO.NH}_2$	+ 1.82
$\text{C}_4\text{H}_9\text{O.CH}_2-\underset{\text{O}}{\text{N}}-\text{N.CO.NH}_2$	+ 2.87	$\text{C}_4\text{H}_9\text{O.CH}_2:\underset{\text{O}}{\text{N}}-\text{N.CO.NH}_2$	+ 1.56

Wieder ergeben sich für die Dreiring-Formeln unmöglich hohe Exaltationen, während die Werte für die Nitron-Formeln sich befriedigend an die Exaltationen der *N*-Äther anschließen.

Bestätigt wurde die Richtigkeit des Nitron-Schemas (schließlich noch durch zwei vollständige Beobachtungsreihen am Önanthol-carbamidoxim in Chinolin, die im Mittel folgende Werte lieferten:

<sup>18)</sup> A. ch. [8] 12, 533 [1907], 13, 1, 91 [1908].

<sup>19)</sup> Für den Stickstoff der Amidogruppe *N*-CO wurden folgende Werte benutzt, die aus Bestimmungen an primären Säure-amiden abgeleitet wurden:

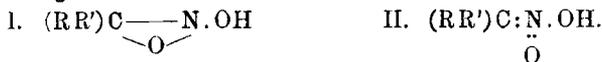
$H_\alpha$	D	$H_\beta-H_\alpha$	$H_\gamma-H_\alpha$
2.87	2.42	0.07	0.12

Von der Wiedergabe der einzelnen Größen, die den im Text aufgeführten  $E\Sigma$ -Werten zu Grunde liegen, sehen wir der Raumersparnis halber ab.

$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$	$E \Sigma_\alpha$	$E \Sigma_D$	$E \Sigma_\beta - \Sigma_\alpha$
$\begin{array}{c} \text{O} \\   \\ \text{C} \end{array}$	+ 0.20	+ 0.17	$\pm 0\%$

## Nitroderivate.

Für die *aci*-Formen der Nitroparaffine hat man die gleiche Wahl zwischen Dreiring- und »Nitron«-Formeln:



Die Ansichten darüber, welches der beiden Schemata den Vorzug verdiene, haben nicht nur im allgemeinen geschwankt, sondern auch die einzelnen Bearbeiter dieses Gebietes haben im Laufe der Zeit z. T. ihre Meinung geändert. So trat Hantzsch<sup>20)</sup> anfangs lebhaft für die von ihm vorgeschlagene Formel mit dem Dreiring ein, ließ sie aber später fallen und legte seinen Betrachtungen über die Absorption der Nitrokörper im Ultraviolett die zweite Formulierung zugrunde<sup>21)</sup>. Auch Steinkopf, der das Schema mit der »Carbazoxygruppe« seinerzeit<sup>22)</sup> nachdrücklich verteidigte, gebraucht in seiner jüngsten Veröffentlichung<sup>23)</sup> über Nitrokörper die Nitron-Formeln.

Da die freien *aci*-Nitroparaffine wegen ihrer großen Unbeständigkeit oder ihrer physikalischen Eigenschaften für spektrochemische Untersuchungen wenig geeignet sind, und auch die Äther der rein aliphatischen Nitrokörper nach den Beobachtungen von Nef<sup>24)</sup> leicht veränderlich zu sein scheinen, haben wir den noch nicht beschriebenen Methyläther des *aci*-Phenyl-nitro-methans dargestellt, von dem größere Haltbarkeit zu erwarten war. In der Tat läßt sich diese Substanz bei einiger Vorsicht ohne Schwierigkeit gewinnen und im Vakuum unzersetzt destillieren. Wir geben hier die Mittelwerte der Konstanten zweier Präparate, die auf diese Weise gereinigt worden waren. Die spez. Exaltationen sind für die beiden in Betracht kommenden Formeln  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} - \text{N} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_3$  (I) und  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_3$  (II) berechnet.

	$n_{\text{D}}^{20}$	$n_{\text{He}}^{20}$	$E \Sigma_\alpha$	$E \Sigma_D$	$E \Sigma_\beta - \Sigma_\alpha$	$E \Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha$
Ber. für $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot \text{N}   \frac{1}{3}$ (I)	1.116	1.5840	+ 3.34	+ 3.49	+ 92 %	+ 96 %
» » $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot \text{O} \cdot \text{N} - \text{C}   \frac{1}{3}$ (II)	•	»	+ 1.90	+ 2.02	+ 65 »	+ 70 »

Die Zahlen lassen keinen Zweifel daran, daß die Nitron-Formel für den Körper die richtige ist; denn die für die Formel mit dem Dreiring sich ergebenden Überschüsse im Brechungsvermögen sind, wie in den oben besprochenen Fällen, viel zu hoch; dagegen stimmen die für das zweite Schema berechneten Werte mit den Exaltationen der Refraktion entsprechend gebauter Oxim-N-äther gut überein. Die Dispersionsüberschüsse sind allerdings für beide Formeln unerwartet niedrig; ob dies allgemein bei derartigen Substanzen der Fall ist, soll noch geprüft werden.

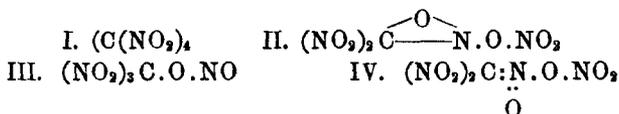
Zunächst wurde noch das Tetranitro-methan untersucht. An Stelle der alten Formel I stellten Willstätter und Hottenroth<sup>25)</sup> das Schema II auf, während E. Schmidt<sup>26)</sup> der Ansicht ist, daß in der Verbindung ein Gleichgewicht der Formen II und III vorliege. Dazu kommt noch das

<sup>20)</sup> B. 29, 699, 2251 [1896].    <sup>21)</sup> B. 45, 85 [1912].

<sup>22)</sup> J. pr. [2] 84, 686 [1911].    <sup>23)</sup> A. 434, 21 [1923].

<sup>24)</sup> A. 280, 286 [1904].    <sup>25)</sup> B. 37, 1779 [1904].    <sup>26)</sup> B. 52, 402 [1919].

Symbol IV, das schon vor 20 Jahren Claisen<sup>26a)</sup> als wahrscheinlich bezeichnete auf Grund der von ihm zuerst erkannten wichtigen Tatsache, daß im allgemeinen 4 Säurereste nicht an einem Kohlenstoffatom zu haften vermögen.



Im Folgenden sind die Mol-Refraktionen und -Dispersionen zusammengestellt, die sich für die verschiedenen Formeln berechnen. Dabei wurden für die an Kohlenstoff gebundene Nitrogruppe und für  $\text{O}=\text{N}=\text{C}$  die oben gegebenen Atomrefraktionen benutzt; für die Gruppen  $-\text{O} \cdot \text{NO}$  und  $-\text{O} \cdot \text{NO}_2$  verwendete man die von Eisenlohr<sup>27)</sup> berechneten Werte:

	$H_\alpha$	D	$H_\beta - H_\alpha$	$H_\gamma - H_\alpha$				
$-\text{O} \cdot \text{NO}$ . . . . .	7.292	7.351	0.204	0.332				
$-\text{O} \cdot \text{NO}_2$ . . . . .	8.952	9.004	0.198	0.309				
			$M_\alpha$	$M_D$	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$		
I. Ber. für	$\text{C}(\text{NO}_2)_4$ . . . . .	28.80	28.97	0.67	1.11			
II.	$\text{C}(\text{NO}_2)_2(\text{O} \cdot \text{NO}_2) \text{O} \cdot \text{N} \cdot \text{I}$ . . . . .	28.51	28.66	0.62	1.00			
III.	$\text{C}(\text{NO}_2)_3(\text{O} \cdot \text{NO})$ . . . . .	29.49	29.68	0.72	1.18			
IV.	$\text{C}(\text{NO}_2)_2(\text{O} \cdot \text{NO}_2) \text{O} \cdot \text{O} = \text{N} = \text{C}$ . . . . .	30.60	30.81	0.77	1.21			

Beobachtungen von Hrn. Dr. Allardt an einem frisch im Vakuum destillierten Präparat lieferten nachstehende Zahlen:

$$M_\alpha = 31.22, \quad M_D = 31.44, \quad M_\beta - M_\alpha = 0.75, \quad M_\gamma - M_\alpha = 1.22.$$

Daraus ergeben sich für die 4 Formeln folgende spez. Exaltationen:

	$E \Sigma_\alpha$	$E \Sigma_D$	$E \Sigma_\beta - \Sigma_\gamma$	$E \Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha$
I. . . . .	+ 1.23	+ 1.27	+ 12 %	+ 10 %
II. . . . .	+ 1.38	+ 1.42	+ 21 »	+ 22 »
III. . . . .	+ 0.88	+ 0.90	+ 4 »	+ 3 »
IV. . . . .	+ 0.32	+ 0.32	- 3 »	+ 1 »

Wie man sieht, steht nur die Claisensche Formel mit dem optischen Befund im Einklang; somit muß auch in diesem Fall das neuerdings bevorzugte Schema mit dem Dreiring durch die Nitron-Formel ersetzt werden.

Es braucht kaum gesagt zu werden, daß die oben für die Mol-Refraktionen und -Dispersionen gegebenen Werte keinen Anspruch auf unbedingte Genauigkeit erheben können, da die optischen Äquivalente der einzelnen Atome und Atomgruppen etwas schwanken. Es läßt sich daher nicht entscheiden, ob die kleinen Überschüsse im Brechungsvermögen, die auch bei der Wahl von Formel IV übrig bleiben, eine Folge dieser Unsicherheit sind, oder ob sie, entsprechend der Ansicht von Schmidt darauf hindeuten, daß dem Nitron eine gewisse Menge von Molekülen der Formel III beigemischt ist. Das Verhältnis der Zahlen ist mit dieser Annahme gut vereinbar.

Die bisherigen optischen Beobachtungen an Körpern, in deren Molekülen man einen Carbazoxyring annehmen konnte, haben somit übereinstimmend ergeben, daß diese Substanzen in Wahrheit die Struktur von Nitronen haben. Ob diese Regel allgemein gilt und sich auch auf Verbindungen mit ähnlichen Ringsystemen übertragen läßt, bleibt noch zu

<sup>26a)</sup> B. 36, 3680 Anm. [1903].

<sup>27)</sup> a. a. O., S. 144.

prüfen. Die Untersuchung soll daher, soweit es technisch durchführbar ist, auf verwandte Körpergruppen ausgedehnt werden; auch sollten die Nitro-körper spektrochemisch noch näher erforscht werden.

### Beschreibung der Versuche.

Fast alle Präparate waren bekannte Substanzen und entsprachen in ihren Eigenschaften im wesentlichen der in der Literatur gegebenen Beschreibung. Es genügt daher, in der Tabelle die Literaturstellen anzugeben, nach denen wir gearbeitet haben.

Neu sind nur folgende Verbindungen:

1. *β-Benzaldoxim-O-methyläther*: Zu seiner Darstellung schüttelte man  $\beta$ -Benzaldoxim in 30-proz. Natronlauge mit einer unzureichenden Menge Dimethylsulfat, trieb den Äther mit Wasserdampf über und rektifizierte ihn über Natrium. Farbloses Öl vom Sdp.<sub>11</sub> 79°.

0.1361 g Sbst.: 12.4 ccm N (16°, 751 mm).

$C_8H_9ON$ . Ber. N 10.4. Gef. N 10.4.

2. *o-Chlor-benzaldoxim-N-phenyläther*: Wurde aus *o*-Chlor-benzaldehyd und Phenylhydroxylamin entsprechend der von Bamberger<sup>28)</sup> für die Darstellung der chlorfreien Stammsubstanz gegebenen Vorschrift gewonnen.

Derbe, gelbliche Krystalle aus Äther. Schmp. 81.5—82.5°. Mäßig löslich in Äther, Äthyl- und Methylalkohol, leicht in Benzol. Zersetzt sich bei längerem Aufbewahren.

0.0940 g Sbst.: 0.0598 g AgCl.

$C_{13}H_{10}ON_2Cl$ . Ber. Cl 15.3. Gef. Cl 15.8.

3. *aci-Phenyl-nitro-methan-methyläther*: Die Stammsubstanz wurde in Natronlauge mit Dimethylsulfat geschüttelt und das ausgeschiedene Öl mit Äther aufgenommen. Bei der Methylierung ist für gute Kühlung zu sorgen; auch muß der Äther vorsichtig abgedunstet werden, da der rohe Phenyl-nitro-methan-methyläther leicht veränderlich ist und sich völlig zersetzt, wenn die Temperatur zu hoch steigt. Für die Untersuchung wurden die Präparate z. T. in der Weise gereinigt, daß man durch sie so lange einen Strom trockner Luft durchleitete, bis ihr Brechungsexponent sich nicht mehr änderte. In die folgende Tabelle sind jedoch nur Bestimmungen an Präparaten aufgenommen worden, die zuvor im Vakuum destilliert waren.

Der Körper ist ein schwach gelb gefärbtes, ähnlich wie Bittermandelöl riechendes Öl, das unter 15 mm Druck bei 117°, unter 1.5 mm Druck bei ungefähr 83° siedet.

0.0612 g Sbst.: 5.0 ccm N (16°, 751 mm).

$C_8H_9O_2N$ . Ber. N 9.3. Gef. N 9.4.

Über die Berechnung der »theoretischen« Werte der Mol-Refraktionen und -Dispersionen ist Folgendes zu bemerken: Für Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff in seinen verschiedenen Bindungsarten wurden die Eisenlohrschen Atomrefraktionen benutzt.

Für  $O=N=C$  in Oximidverbindungen haben wir aus dem von Eisenlohr<sup>29)</sup> gegebenen Material folgende Werte berechnet:

$H_\alpha$	D	$H_\beta-H_\alpha$	$H_\gamma-H_\alpha$ <sup>30)</sup>
3.851	3.901	0.167	0.239

<sup>28)</sup> B. 27, 1556 [1894].    <sup>29)</sup> Ph. Ch. 79, 140 [1912].

<sup>30)</sup> In der von Eisenlohr a. a. O. gegebenen Tabelle ist anscheinend eine Zahlenreihe ausgefallen, wodurch seine Berechnungen nicht ganz stimmen.

Für  $^{\circ}\text{N}=\text{C}$  im Ring  $-\text{C}-\underset{\text{O}}{\text{N}}-$  wurden auf Grund von Brühls<sup>31)</sup> Beobachtungen an Hydroxylaminen die Atomrefraktionen des Stickstoffs in primären Aminen gesetzt.

Für die Gruppe  $\text{NO}_2$  verwendeten wir die Werte

$\text{H}_\alpha$	D	$\text{H}_\beta-\text{H}_\alpha$	$\text{H}_\gamma-\text{H}_\alpha$
6.596	6.638	0.162	0.264,

die sich aus Eisenlohrs Tabelle<sup>32)</sup> nach Berichtigung einiger kleinen Rechenfehler ergeben.

Schwieriger war eine Entscheidung darüber, welche Werte für den Stickstoff und den Sauerstoff in der Gruppe  $-\text{C}:\text{N}:\text{O}$  der Nitrone zu wählen seien. Die Refraktionsäquivalente für  $-\text{N}:\text{O}$  in Nitrosaminen sind bekannt; man kann daraus die Werte für  $^{\text{N}}\text{N}=\text{O}$  ableiten, wird aber Bedenken tragen, sie ohne weiteres für die Nitrone zu verwenden, da sich ergeben hat, daß die optischen Äquivalente von  $^{\text{N}}\text{N}=\text{C}$  und  $^{\circ}\text{N}=\text{C}$  etwas voneinander abweichen.

Eher würden die Refraktionsäquivalente für die an Kohlenstoff gebundene Nitrosogruppe brauchbar sein, und wir haben uns daher bemüht, diese zu ermitteln. Vereinzelt Bestimmungen des Brechungsindex  $n_D$  und der Dichte derartiger Nitrosoverbindungen liegen in der Literatur vor. Schmidt und Widman<sup>33)</sup> haben die Nitrosoderivate von 4 Säureestern untersucht, aber aus ihren Daten berechnen sich für  $\text{NO}$  Äquivalente für D, die zwischen 1.11 und 9.67 schwanken; die betreffenden Präparate genügten also, zum mindesten zum Teil, nicht den Anforderungen an Reinheit, die für derartige Zwecke zu stellen sind, was bei der großen Zersetzlichkeit dieser Substanzen ohne weiteres verständlich ist. Versuche, die wir selber mit dem Nitroso-bernsteinsäure-ester anstellten, verliefen ebenfalls unbefriedigend.

Ebensowenig lassen sich die gewünschten Konstanten aus den Messungen Brühls<sup>34)</sup> am Nitroso-benzol in verschiedenen Lösungsmitteln ableiten, da deren Ergebnisse gleichfalls sehr schwankend sind; auch würde in diesem Falle der Einfluß der Konjugation störend hinzukommen.

Schließlich haben wir versucht, das *tert.* Nitroso-isopropylaceton<sup>35)</sup>,  $\text{CH}_3.\text{CO}.\text{CH}_2.\text{C}(\text{NO})(\text{CH}_3)_2$ , optisch zu untersuchen, jedoch machte die tiefblaue Farbe der Substanz jede Messung von Linien unmöglich. Von Versuchen mit ähnlichen Substanzen haben wir daher abgesehen.

Wir haben uns bei dieser Sachlage damit begnügen müssen, bei der Berechnung der »theoretischen« Mol-Refraktionen und -Dispersionen der Nitrone für den Stickstoff und Sauerstoff Wahrscheinlichkeitswerte zu verwenden. Für den Stickstoff wählten wir die aus anderen Verbindungen abgeleiteten Werte für  $^{\text{C}}\text{N}=\text{C}$ :

$\text{H}_\alpha$	D	$\text{H}_\beta-\text{H}_\alpha$	$\text{H}_\gamma-\text{H}_\alpha$
4.03	4.10	0.16	0.25,

<sup>31)</sup> Ph. Ch. 25, 596 [1898]. <sup>32)</sup> a. a. O., S. 144.

<sup>33)</sup> B. 42, 499, 1893 ff. [1909]. <sup>34)</sup> Ph. Ch. 26, 49 [1898].

<sup>35)</sup> Harries und Jablonski, B. 31, 549, 1379 [1898].



## A. Bestimmungen an homogenen Substanzen.

$n_D$	$n_T$	$M_\alpha$		$M_D$		$M_\beta - M_\alpha$		$M_\gamma - M_\alpha$		$EM_\alpha$	$EM_D$	$EM_\beta - M_\alpha$	$EM_\gamma - M_\alpha$	N
		Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.					
1.42110	—	38.65	39.14	38.85	39.36	0.69	0.71	1.08	—	+ 0.49	+ 0.51	+ 0.02	—	—
1.50021	1.50962	33.55	34.15	33.77	34.42	0.71	0.90	1.11	1.46	+ 0.60	+ 0.65	+ 0.19	+ 0.35	—
1.46032	1.46993	—	34.47	—	34.70	—	0.69	—	1.52	+ 0.92	+ 0.93	+ 0.18	+ 0.41	—
1.49195	—	33.55	34.79	33.77	35.06	0.71	0.96	1.11	—	+ 1.24	+ 1.29	+ 0.25	—	—
1.47364	—	—	35.01	—	35.30	—	1.00	—	—	+ 1.46	+ 1.53	+ 0.29	—	—
1.48671	1.49522	42.87	43.86	43.13	44.17	0.87	1.08	1.36	1.73	+ 0.99	+ 1.04	+ 0.21	+ 0.37	—
1.48998	1.49852	42.87	44.06	43.13	44.39	0.87	1.14	1.36	1.80	+ 1.19	+ 1.26	+ 0.27	+ 0.44	—
1.54824	1.55961	62.17	63.30	62.61	63.82	1.44	1.77	2.29	2.89	+ 1.13	+ 1.21	+ 0.33	+ 0.60	—
1.61544	1.63345	34.97	36.49	35.25	36.89	0.92	1.39	1.45	2.28	+ 1.52	+ 1.64	+ 0.47	+ 0.82	—
1.56764	1.58483	39.68	41.65	39.99	42.08	1.00	1.55	1.57	2.62	+ 1.97	+ 2.09	+ 0.55	+ 1.05 <sup>47)</sup>	—
1.56798	1.58494	—	41.64	—	42.08	—	1.57	—	2.62	+ 1.96	+ 2.09	+ 0.57	+ 1.05 <sup>47)</sup>	—
1.56780	1.58459	—	41.62	—	42.06	—	1.56	—	2.60	+ 1.94	+ 2.07	+ 0.56	+ 1.03 <sup>47)</sup>	—
1.56868	—	39.68	41.42	39.99	41.84	1.00	1.50	1.57	—	+ 1.74	+ 1.85	+ 0.50	—	—
1.56200	—	44.28	46.04	44.62	46.49	1.08	1.56	1.71	—	+ 1.76	+ 1.87	+ 0.48	—	10

## I. Oxime und deren O-Derivate

## II. Oxim-N-äther und Nitroderivate

1.50777	—	68.00	68.54	68.48	69.03	1.46	1.74	2.33	—	+ 0.54	+ 0.57	+ 0.28	—	—
1.59404	—	33.35	35.78	33.63	36.34	0.81	2.16	1.29	—	+ 2.43	+ 2.71	+ 1.35	—	—
1.62653	—	57.26	60.06	57.73	60.94	1.68	3.15	2.34	—	+ 2.80	+ 3.21	+ 1.68	—	—
1.62024	—	40.41	42.83	40.75	43.41	1.04	2.25	1.64	—	+ 2.42	+ 2.66	+ 1.21	—	—
—	—	64.56	69.12	65.11	70.21	—	—	—	—	+ 4.56	+ 5.10	—	—	—
1.54065	—	36.19	36.32	36.46	36.60 <sup>47)</sup>	0.91	0.98	1.46	—	+ 0.13	+ 0.14	+ 0.07	—	—
1.59957	—	41.87	44.99	42.20	45.48	1.05	1.69	1.66	—	+ 3.12	+ 3.28	+ 0.64	—	—
1.60751	1.62445	—	44.66	—	45.17	—	1.78	—	2.82	+ 2.79	+ 2.97	+ 0.73	+ 1.16 <sup>47)</sup>	—
1.44835	1.45593	30.60	31.22	30.81	31.44	0.77	0.75	1.21	1.22	+ 0.62	+ 0.62	- 0.02	+ 0.01	—

## III. Benzyliden-amine

1.57254	—	38.22	39.19	38.54	39.57	0.98	1.35	1.56	—	+ 0.97	+ 1.03	+ 0.37	—	—
1.55787	—	42.82	44.10	43.16	44.54	1.05	1.49	1.68	—	+ 1.28	+ 1.38	+ 0.44	—	—
1.58424	—	56.61	58.16	57.01	58.65	1.26	1.72	2.02	—	+ 1.55	+ 1.64	+ 0.46	—	—
1.63951	—	57.53	61.70	58.03	62.57	1.56	3.24	2.50	—	+ 4.17	+ 4.54	+ 1.68	—	—
1.66680	—	62.13	66.09	62.65	66.99	1.63	3.36	2.62	—	+ 3.96	+ 4.34	+ 1.73	—	—

während wir für den Sauerstoff die gebräuchlichen Werte für O" annehmen. Aus Gründen, deren Darlegung hier zu weit führen würde, darf angenommen werden, daß beide Reihen von Werten sich nicht allzu weit von der Wirklichkeit entfernen. Auch stimmen die mit Hilfe dieser Zahlen berechneten Werte für das molekulare Brechungs- und Zerstreuungsvermögen des Önanthaldoxim-N-benzyläthers, also eines Körpers ohne Konjugation, mit den gefundenen genügend überein. Dasselbe ergibt sich auch, wenn man für die Gruppe NO die aus den Nitrosaminen abgeleiteten Werte benutzt und für die Doppelbindung die üblichen Inkremente hinzuzählt.

47) Konowalow, B. 28, 1861 [1895]:  $M_D = 36.64$ .

48) Mit Jodmethyl dargestellt. 49) Mit Dimethylsulfat dargestellt.

50) Desgleichen und mit Wasserdampf destilliert.

51) Präparat und Bestimmungen von Hrn. Dr. Allardt.

## B. Bestimmungen in Chinolin.

Nr.	Name	Proz.-Gehalt	Formel	Mol.-Gew.	t°	d <sub>4</sub> <sup>t</sup>
I. Oxime.						
1	Önanthaldoxim . . . .	21.161	C <sub>7</sub> H <sub>13</sub> O' O-N=C	129.13	23.2	1.0453
		21.167			23.2	1.0452
	Chinolin . . . . .	100			23.3	1.0904
2	α-Benzaldoxim . . . .	29.687	C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> O' O-N=C   $\overline{3}$	121.07	15.1	1.1053
		30.855			15.1	1.1056
	Chinolin . . . . .	100			15.0	1.0968
3	β-Benzaldoxim . . . .	26.419	C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> O' O-N=C   $\overline{3}$	121.07	15.1	1.1094
		30.756			15.1	1.1113
	Chinolin . . . . .	100			15.0	1.0966
4	stab. Furfuraldoxim <sup>52)</sup>	29.496	C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> O'O' O-N=C   $\overline{2}$	111.05	18.6	1.1305
		34.082			18.6	1.1364
	Chinolin . . . . .	100			18.6	1.0938
5	lab. Furfuraldoxim <sup>52)</sup>	30.665	C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> O'O' O-N=C   $\overline{2}$	111.05	21.7	1.1317
		31.594			21.5	1.1330
	Chinolin . . . . .	100			21.5	1.0911
II. Oxim-N-Derivate.						
1	Benzaldoxim- N-phenyläther <sup>53)</sup>	11.891	C <sub>13</sub> H <sub>11</sub> O''N=C   $\overline{6}$	197.10	17.5	1.1019
		12.601			17.6	1.1023
	Chinolin . . . . .	100			17.3	1.0960
2	o-Chlor-benzaldoxim- N-phenyläther	15.619	C <sub>13</sub> H <sub>10</sub> O''N=C Cl   $\overline{6}$	231.55	25.5	1.1123
		17.859			25.3	1.1159
	Chinolin . . . . .	100			25.3	1.0887
3	Önanthol- carbamidoxim <sup>54)</sup>	16.982	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub> ' C-N=C N-CO	172.15	16.4	1.0698
		26.856			16.4	1.0662
	Chinolin . . . . .	100			16.5	1.0509

Im übrigen sei bemerkt, daß es für die Zwecke dieser Arbeit nicht auf absolute zahlenmäßige Richtigkeit der einzelnen Werte ankommt, sondern schon deren Größenordnung genügt.

## Beobachtungsmaterial.

An homogenen Substanzen wurde in der Regel nur eine Reihe von Bestimmungen ausgeführt, da die Messungen bei gewöhnlicher Temperatur, sowie bei der des strömenden Wasserdampfes keine besonderen Schwierigkeiten zu bieten pflegen. Nur wo der Verdacht bestehen konnte, daß bei der hohen Temperatur etwa bereits eine partielle Umlagerung in eine raumisomere Verbindung eingetreten sei, wurden Kontrollbestimmungen bei niedrigeren Temperaturen für nötig erachtet. Die Untersuchungen in Lösung wurden dagegen stets doppelt durchgeführt, da es bei ihnen auf höchste Genauigkeit ankommt, wenn man brauchbare Werte erhalten will. Im einzelnen wurden dabei alle Vorschriften beobachtet, die Krollpfeiffer in seiner vortrefflichen Arbeit (a. a. O.) gegeben hat.

<sup>52)</sup> H. Goldschmidt, B. 25, 2573, 2582 [1892].

<sup>53)</sup> H. Goldschmidt, B. 24, 2812 [1891].

<sup>54)</sup> Conduché, A. ch. [8] 13, 54 [1908].

## B. Bestimmungen in Chinolin.

$n_{\alpha}^t$	$n_{\text{He}}^t$	$n_{\beta}^t$	$M_{\alpha}$		$M_D$		$M_{\beta}-M_{\alpha}$		$EM_{\alpha}$	$EM_D$	$EM_{\alpha}-M_{\alpha}$	Nr.
			Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.				
I. Oxime.												
1.57553	1.58269	1.60092	38.65	38.93	38.85	39.13	0.69	0.78	+ 0.28	+ 0.28	+ 0.09	1
1.57553	1.58269	1.60092		38.96		39.16		0.77	+ 0.31	+ 0.31	+ 0.08	
1.61575	1.62443	1.64655										
1.61179	1.62043	1.64228	34.97	36.40	35.25	36.83	0.92	1.44	+ 1.43	+ 1.58	+ 0.52	2
1.61152	1.62016	1.64192		36.38		36.82		1.45	+ 1.41	+ 1.57	+ 0.53	
1.61988	1.62857	1.65092										
1.61418	1.62279	1.64454	34.97	36.07	35.25	36.48	0.92	1.36	+ 1.10	+ 1.23	+ 0.44	8
1.61368	1.62231	1.64391		36.17		36.58		1.36	+ 1.20	+ 1.33	+ 0.44	
1.61939	1.62813	1.65045										
1.60834	1.61154	1.63432	27.91	29.50	28.12	29.85	0.70	1.32	+ 1.59	+ 1.73	+ 0.62	4
1.60121	1.60942	1.63210		29.51		29.86		1.30	+ 1.60	+ 1.74	+ 0.60	
1.61737	1.62559	1.64825										
1.59933	1.60719	1.62946	27.91	29.07	28.12	29.37	0.70	1.20	+ 1.16	+ 1.25	+ 0.50	5
1.59897	1.60684	1.62914		29.08		29.39		1.21	+ 1.17	+ 1.27	+ 0.51	
1.61497	1.62314	1.64575										

## II. Oxim-N-Derivate.

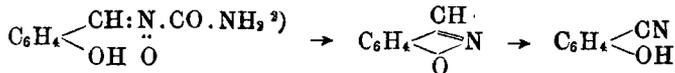
1.62336	1.63254	1.65667	59.72	64.14	60.24	65.18	1.62	3.98	+ 4.42	+ 4.94	+ 2.36	1
1.62411	1.63329	1.65753		64.37		65.38		3.95	+ 4.65	+ 5.14	+ 2.38	
1.61748	1.62608	1.64824										
1.62200	1.63129	1.65566	64.56	68.40	65.11	69.49	1.70	4.29	+ 3.84	+ 4.38	+ 2.59	2
1.62333	1.63270	1.65754		68.54		69.61		4.17	+ 3.98	+ 4.50	+ 2.47	
1.61497	1.62359	1.64579										
1.58546	1.59273	1.61138	47.56	47.93	47.88	48.17	0.91	0.91	+ 0.37	+ 0.29	$\pm$ 0.00	3
1.57928	1.58636	1.60438		47.91		48.16		0.91	+ 0.35	+ 0.28	$\pm$ 0.00	
1.60978	1.61811	1.63944										

Marburg, Chemisches Institut.

## 88. K. v. Auwers: Über Indoxazene und Isoxazole.

(Eingegangen am 6. Dezember 1923.)

Durch Behandlung des Carbamidoxims vom Salicylaldehyd mit der äquivalenten Menge Alkali erhielt Conduché<sup>1)</sup> eine ölige Substanz, die durch überschüssige Lauge in Salicylnitril übergeführt wurde. Conduché erblickte in jenem Öl das von V. Meyer und seinen Schülern vergeblich gesuchte einfachste Indoxazén, so daß der Reaktionsverlauf — von hypothetischen Zwischenprodukten abgesehen — durch die Formeln



wiedergegeben werden kann. Da jedoch jener Forscher die Konstitution des Körpers nur aus dessen Entstehung und Umwandlung folgerte, ohne weitere

1) A. ch. [8] 13, 46 ff. [1908].

2) vergl. die voranstehende Arbeit.