

man das optische Verhalten des Carbazoxyringes nicht mit Sicherheit kennt. Bei dieser Sachlage erschien es uns nicht überflüssig, die Frage nach der Konstitution jener Verbindungen einer erneuten Prüfung zu unterziehen.

Wir haben zu unserer Untersuchung zunächst den Anisaldoxim-*N*-methyläther herangezogen, der durch H. Goldschmidt⁵⁾ bekannt geworden und von Beckmann⁶⁾, sowie Scheiber⁷⁾ eingehend untersucht ist. Kommt ihm die der Formel III entsprechende Konstitution zu, so war zu hoffen, daß er durch Verknüpfung mit optisch aktiven Säuren in optische Antipoden gespalten werden konnte. Die Überführung in die Tartrate scheiterte jedoch an dem Umstande, daß der genannte *N*-Äther außerordentlich leicht in Anisaldehyd und *N*-Methyl-hydroxylamin gespalten wird. Dampft man seine wäßrige Lösung mit der äquimolekularen Menge von Weinsäure auf dem Wasserbade ein, so scheiden sich bald glänzende, durchsichtige Krystalle aus, in denen aber nicht das gesuchte Tartrat des Anisaldoxim-*N*-methyläthers, sondern das des *N*-Methyl-hydroxylamins vorliegt. Das gleiche Salz konnte denn auch aus dieser Base und Weinsäure allein erhalten werden. Wie leicht die Abspaltung des Hydroxylamin-Restes aus dem Oxim-äther erfolgt, geht aus dem Umstande hervor, daß selbst beim Zusammengeben alkohol. Lösungen von Weinsäure und des Äthers bei Zimmertemperatur alsbald Abscheidung des gleichen Spaltprodukts erfolgt. Auch mit *d*-Brom-campher-sulfonsäure konnte ein Salz des Oxim-äthers nicht erhalten werden.

Aus diesem Grunde zogen wir den *p*-Dimethylamino-benzaldehyd in den Bereich unserer Untersuchung. Er läßt sich mit salzsaurem *N*-Methyl-hydroxylamin in alkohol. Lösung glatt in das Hydrochlorid seines Oxim-*N*-methyläthers überführen; der mit Ammoniak leicht zu erhaltende freie Äther zeigt großes Krystallisationsvermögen und unterscheidet sich schon in dieser Beziehung vorteilhaft von dem entsprechenden Abkömmling des Anisaldehyds. In alkohol. Lösung bildet er mit Weinsäure gut krystallisierende Salze. Das *d*-Tartrat zeigte den Schmp. 163°, während wir den des *l*-Tartrats immer um einige Grade höher (166°) fanden. Auch das *d*-Brom-campher-sulfonat wurde glatt erhalten. Von der polarimetrischen Untersuchung der Salze mußten wir absehen, da sie durch Wasser schnell hydrolytisch gespalten werden, ihre Löslichkeit in Alkohol und anderen organischen Mitteln aber nur recht gering ist. Sie wurden deshalb mit wäßrigem Ammoniak wieder gespalten. Die aus allen drei Salzen zurückgebildeten *N*-Äther zeigten keinerlei Drehungsvermögen.

Nach den bisherigen Ergebnissen unserer Untersuchung scheint also — in Übereinstimmung mit dem Resultat der spektrochemischen Untersuchung durch v. Auwers — den *N*-Äthern von Aldoximen nicht die Isoxim-, sondern die Nitron-Formel zuzukommen. Ihre Konstitution würde danach im Gegensatz zu derjenigen stehen, die nach Kuhn und Albrecht die *aci*-Nitroverbindungen besitzen. Wir wollen jedoch aus der Tatsache, daß der *N*-Methyl-äther des *p*-Dimethylamino-benzaldoxims sich nicht in optisch differenzierte Modifikationen spalten läßt, keine weitgehenden Schlüsse ziehen. Denn zufällig könnte das Drehvermögen gerade des untersuchten Äthers derartig gering sein, daß seine Feststellung im Polarisationsapparat unmöglich ist. Wir setzen die Untersuchung deshalb an einem größeren Material fort.

⁵⁾ B. 23, 2168 [1890].

⁶⁾ A. 365, 208 [1909].

⁷⁾ A. 365, 236 [1909].

Gelegentlich der Untersuchung des Anisaldoxim-*N*-methyläthers haben wir auch die Angaben H. Goldschmidts⁸⁾ über die stereoisomeren *O*-Äther dieses Oxims nachgeprüft. Für den Äther des α -Oxims trifft die Beschreibung des genannten Autors zu; den Schmelzpunkt fanden wir ebenfalls bei 43°. Den β -Oxim-*O*-methyläther dagegen hat Goldschmidt offenbar nur in unreiner Form in Händen gehabt. Der Stoff ist bei Zimmer-Temperatur fest (Schmp. 36°), kristallisiert sehr gut und wird zuverlässig erhalten, wenn man die Methylierung des Oxims mit Jodmethyl und Silberoxyd unter Kühlung vornimmt. Mit dem Äther des α -Oxims gibt er eine starke Schmelzpunkts-Depression. Die Mischung verflüssigt sich schon unterhalb 20°. Beide *O*-Äther lassen sich im Vakuum unzersetzt und ohne Umlagerung destillieren; sie zeigen übereinstimmenden Siedepunkt. Die refraktometrische Untersuchung ergab für beide deutliche Unterschiede in der Größe der Konstanten. Sie sind also heterospektrisch, wie das kürzlich v. Auwers — im Gegensatz zu Brühl — für andere stereoisomere Oxim-äther bereits nachwies⁹⁾.

Beschreibung der Versuche.

N-Methyl-hydroxylamin-Tartrat.

1. Aus Anisaldoxim-*N*-methyläther: 2 g des nach der Vorschrift von Scheiber¹⁰⁾ bereiteten Äthers werden mit einer wäßrigen Lösung von 1.5 g Weinsäure zusammengegeben. Beim Einengen auf dem Wasserbade scheiden sich große, glänzende Prismen ab, die bei 235° schmelzen. Sie lassen sich aus Wasser umlösen.

6.720, 7.028 mg Sbst.: 7.316, 7.654 mg CO₂, 3.223, 3.585 mg H₂O. — 6.620 mg Sbst.: 0.395 ccm N (18.3°, 745 mm).

C₈H₁₁O₇N. Ber. C 30.46, H 5.58, N 7.11. Gef. C 29.70, 29.71, H 5.37, 5.71, N 6.85.

Zu dem gleichen Stoff gelangt man, wenn man die Komponenten in alkohol. Lösung bei Zimmer-Temperatur zusammengibt. In diesem Falle scheidet sich das Reaktionsprodukt nach einigem Stehen (1/2 Stde.) aus.

2. Aus *N*-Methyl-hydroxylamin: Man versetzt eine wäßrige Lösung von 7 g salzsaurem *N*-Methyl-hydroxylamin in der Kälte mit einer Lösung von 4 g Ätznatron in 10 ccm Wasser, fügt 15 g Weinsäure hinzu und dampft ein. Schon während des Einengens scheiden sich die oben beschriebenen Krystalle vom Schmp. 235° aus. Zu ihnen gelangt man auch, wenn man die bei der Reduktion von Nitro-methan mit Zinkstaub und Ammoniumchlorid¹¹⁾ erhaltene wäßrige Lösung von Methyl-hydroxylamin mit der berechneten Menge Weinsäure neutralisiert und eindampft.

Dimethylamino-4-benzaldoxim-*N*-methyläther.

Zu einer Lösung von 1.5 g Dimethylamino-benzaldehyd¹²⁾ gibt man 1.3 g salzsaures *N*-Methyl-hydroxylamin. Die Mischung läßt man bei Zimmer-Temperatur etwa 20 Min. stehen und versetzt dann mit Äther. Beim Reiben mit einem Glasstab scheidet sich das Hydrochlorid des Oxim-äthers in Form gelber Krystalle aus. Sie lassen sich aus Chloroform umlösen; Schmp. 86°.

0.0970 g Sbst.: 0.0643 g AgCl. — C₁₀H₁₅ON₂Cl. Ber. Cl 16.52. Gef. Cl 16.40.

Das Salz ist in wäßriger Lösung schon bei Zimmer-Temperatur in erheblichem Maße hydrolytisch gespalten. Da die freie Base schwerer löslich ist als das Hydrochlorid, scheidet sie sich auch aus verd. Lösungen bei langem

⁸⁾ B. **23**, 2163 [1890]. ⁹⁾ B. **57**, 446 [1924]. ¹⁰⁾ A. **365**, 236 [1909].

¹¹⁾ Beckmann, A. **365**, 205 [1909]. ¹²⁾ Boessneck, B. **19**, 365 [1886].

Stehen allmählich aus. Schön krystallisiert erhält man sie, wenn man zu der wäßrigen Lösung des salzsauren Salzes Ammoniak gibt. Die so erhaltene Base ist ziemlich rein. Man kann sie aus wenig Wasser oder aus Benzol umkrystallisieren. Die glänzenden Blättchen enthalten 1 Mol. Wasser. Der Schmelzpunkt liegt bei 110°.

0.1729 g Sbst.: 0.3866 g CO₂, 0.1230 g H₂O. — 0.1380 g Sbst.: 17.0 ccm N (20°, 765 mm).

C₁₀H₁₄ON₂ + H₂O. Ber. C 61.22, H 8.16, N 14.29. Gef. C 61.00, H 7.96, N 14.45.

Das *d*-Tartrat erhält man, wenn man zu der heißen Lösung von 2 g des Methyläthers in wenigen ccm Methanol eine methylalkoholische Lösung von 1.5 g *d*-Weinsäure gibt. Nach einigen Minuten krystallisiert das Salz aus. Man löst aus Alkohol um und erhält schön glänzende, blaßgelbe Krystalle vom Schmp. 163°. Das Tartrat löst sich in Wasser und Alkohol nicht leicht. Die wäßrige Lösung erleidet besonders in der Wärme leicht hydrolytische Spaltung.

0.1162 g Sbst.: 0.2420 g CO₂, 0.0700 g H₂O. — 0.0614 g Sbst.: 5.9 ccm N (18°, 755.5 mm).

C₂₄H₃₄O₈N₄. Ber. C 56.89, H 6.77, N 11.07. Gef. C 56.82, H 6.74, N 11.21.

Das *l*-Tartrat wird wie das rechtsweinsaure Salz hergestellt und umkrystallisiert. Die Krystalle gleichen denen des *d*-Tartrats durchaus; nur der Schmelzpunkt wurde etwas höher gefunden; er liegt bei 166°.

0.0990 g Sbst.: 0.2050 g CO₂, 0.0614 g H₂O. — 0.0978 g Sbst.: 9.4 ccm N (19°, 756 mm).

C₂₄H₃₄O₈N₄. Ber. C 56.89, H 6.77, N 11.07. Gef. C 56.50, H 6.94, N 11.18.

Verreibt man die Tartrate bei Zimmer-Temperatur mit etwas verd. Ammoniak, so erscheint an Stelle des gelben Salzes alsbald die farblose freie Base. Im Lippichschen Halbschatten-Apparat konnte eine Drehung weder in alkoholischer noch in salzsaurer Lösung wahrgenommen werden. Nicht anders verhielt sich die aus dem *d*-Brom-campher-sulfonat in Freiheit gesetzte Base.

Das *d*-Brom-campher-sulfonat wird den Tartraten analog bereitet; auf 2 g des Methyläthers verwendet man 3 g *d*-Brom-campher-sulfonsäure. Nach 5—6-stdg. Stehen fällt man mit Äther. Das Salz läßt sich aus wenig Alkohol oder besser aus viel Aceton umlösen. Schmp. 164°.

0.1439, 0.1766 g Sbst.: 0.2600, 0.3181 g CO₂, 0.0765, 0.0981 g H₂O. — 0.0899, 0.1396 g Sbst.: 4.8 ccm N (17°, 760 mm), 7.0 ccm N (18°, 762 mm). — 0.1373 g Sbst.: 0.0543 g AgBr¹³⁾.

C₂₀H₂₉O₅N₂SBr. Ber. C 49.08, H 5.93, Br 16.36, N 5.73.

Gef. „ 49.29, 49.14, „ 5.95, 6.22, „ 16.83, „ 6.28, 5.89.

α -Anisaloxim aus Anisaldehyd und salzsaurem Hydroxylamin.

β -Aldoxime werden durch Umlagerung der α -Verbindungen mit Chlorwasserstoff erhalten. Nach Beckmann¹⁴⁾ entstehen sie unmittelbar aus Aldehyden, wenn man diese in konz. alkoholischer Lösung mit salzsaurem Hydroxylamin umsetzt. Das ist insofern nicht zutreffend, als auch unter diesen Umständen zuerst α -Oxime gebildet werden, die sich erst beim längeren Erhitzen der Reaktionslösungen — vermutlich unter der Einwirkung hydrolytisch gebildeter Salzsäure — in die β -Formen umlagern.

¹³⁾ Die Substanz erwies sich erst nach 15-stdg. Erhitzen mit rauchender Salpetersäure im Rohr als vollständig zersetzt.

¹⁴⁾ A. 365, 201 [1909].

Man löst 5 g Anisaldehyd in 10 ccm absol. Alkohol und versetzt mit 3.5 g salzsaurem Hydroxylamin. Bei gelindem Erwärmen ist das Salz in wenigen Minuten in Lösung gegangen. Läßt man nun erkalten, so scheidet sich das α -Oxim in guter Ausbeute ab. Erhitzt man die Lösung dagegen 1—2 Std., so erfolgt Umlagerung in das β -Isomere; beim Erkalten scheidet sich nunmehr dieses aus.

α -Anisaldoxim-O-methyläther.

Zu der Lösung von 6 g α -Anisaldoxim in 25 ccm Methylalkohol fügt man 17 g Jodmethyl und 16 g Silberoxyd. Unter zeitweiligem Umschütteln läßt man 24 Std. bei Zimmer-Temperatur stehen. Dann wird vom Halogensilber getrennt und der Alkohol durch Abblasen verjagt. Der zu Beginn ölig abgeschiedene α -Methyläther wird bald fest. Er läßt sich aus wenig niedrig-siedendem Benzin umkrystallisieren. Schmp. 43°, Sdp.₁₅ 129°.

0.1088 g Sbst.: 0.2618 g CO₂, 0.0634 g H₂O. — 0.1056 g Sbst.: 7.6 ccm N (20°, 749 mm).

C₉H₁₁O₂N. Ber. C 65.42, H 6.72, N 8.48. Gef. C 65.65, H 6.52, N 8.26.

β -Anisaldoxim-O-methyläther.

Der β -Äther läßt sich aus dem β -Oxim in der gleichen Weise erhalten wie für das α -Isomere geschildert. Doch ist bei seiner Bereitung das Einhalten niedriger Temperatur (unter 10°) sowohl bei der Methylierung als auch beim Verjagen des Methanols besonders wichtig. Der Stoff läßt sich aus Benzin (Sdp. 60°) umlösen. Der Schmelzpunkt liegt bei 36°; Sdp.₁₅ 129°.

0.1230 g Sbst.: 0.2957 g CO₂, 0.0734 g H₂O. — 0.0986 g Sbst.: 7.4 ccm N (20°, 749 mm).

C₉H₁₁O₂N. Ber. C 65.42, H 6.72, N 8.48. Gef. C 65.58, H 6.68, N 8.62.

Durch Salzsäure wird der β -Äther leicht in das α -Isomere umgelagert. Leitet man bei der Darstellung vor dem Abdunsten des Methylalkohols in die Lösung einige Blasen Chlorwasserstoff, so wird beim Verjagen des Lösungsmittels lediglich der α -Äther vom Schmp. 43° erhalten.

Spektrochemisches Beobachtungsmaterial.

Name	Formel	Mol.-Gew.	Schmp.	Sdp. ₁₅	t°	d ₄ ^t
α -Anisaldoxim-O-methyläther	C ₉ H ₁₁ O $\begin{matrix} \diagup \\ \diagdown \end{matrix} \begin{matrix} \text{N} \\ \text{O} \end{matrix} \begin{matrix} \diagdown \\ \diagup \end{matrix} \text{C} \end{matrix}$	165.10	43°	129°	64.2	1.0690
β -Anisaldoxim-O-methyläther	C ₉ H ₁₁ O $\begin{matrix} \diagup \\ \diagdown \end{matrix} \begin{matrix} \text{N} \\ \text{O} \end{matrix} \begin{matrix} \diagdown \\ \diagup \end{matrix} \text{C} \end{matrix}$	165.10	36°	129°	64.3	1.0745

n _a ^t	n _β ^t	M _α		M _β		EM _α	EM _β	M _β —M _α		E M _β —M _α
		Ber. ¹⁵⁾	Gef.	Ber. ¹⁵⁾	Gef.			Ber.	Gef.	
1.53561	1.56262	45.92	48.13	46.99	50.13	+2.21	+3.14	1.07	2.00	+0.93
1.53378	1.55891	45.92	47.75	46.99	49.60	+1.83	+2.61	1.07	1.85	+0.78

¹⁵⁾ Für die Atomrefractionen von $\text{N} \begin{matrix} \diagdown \\ \diagup \end{matrix} \text{C} \begin{matrix} \diagdown \\ \diagup \end{matrix} \text{O} \end{matrix}$ wurden die durch v. Auwers (B. 57, 456 [1924]) errechneten Werte eingesetzt.