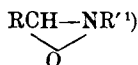


2. Ueber das Auftreten von Stereoisomerie bei N-substituirten Aldoximen;

von *Johannes Scheiber*.

Obwohl die am Stickstoff substituirten Isoaldoxime oder N-Aether von der allgemeinen Formel



Gegenstand besonders zahlreicher Untersuchungen gewesen sind, so steht doch bis jetzt noch nicht fest, ob sie in den von der Theorie²⁾ geforderten beiden stereoisomeren Formen erhältlich sind oder nicht. Es fehlt zwar nicht an Beobachtungen, welche für das Auftreten einer zweiten Modification sprechen. Aber die bislang vorliegenden Befunde sind nicht zahlreich und vor Allem auch nicht genügend eindeutig.

Von den ungefähr 140³⁾ bekannten N-substituirten Aldoximen sind es nur zwei⁴⁾, bei denen man Anzeichen

¹⁾ R' = aliphatisches, fettaromatisches oder aromatisches Radical.

²⁾ A. Hantzsch und A. Werner, Ber. d. d. chem. Ges. **23**, 11, 1243, 2764 (1890). — E. Beckmann, ebenda **23**, 1680, 3329 (1890).

³⁾ Vergl. die bis 1906 reichende Zusammenstellung in der Habilitationsschrift des Verfassers: Zur Kenntniss der N-Alkyloxime Leipzig-Weida i. Th. 1907, S. 100 ff.

⁴⁾ Ueber einen vermutheten dritten Fall vergl. A. Werner, Ber. d. d. chem. Ges. **23**, 2338 (1890), sowie H. Goldschmidt und E. Zanoli, ebenda **25**, 2576 (1892).

für die Existenz eines Stereoisomeren festgestellt zu haben glaubt. Für das erstere dieser beiden, das p-Nitrobenzylisobenzaldoxim⁵⁾, stützt sich indess der Nachweis lediglich auf die Beobachtung des Krystallisirens in zwei Formen, die verschieden hoch schmelzen und in einander überführbar sind.

Eine umfassendere Begründung hat jedoch der zweite vermuthete Isomeriefall erfahren, welcher das N-Methylbenzaldoxim betrifft und von Ch. M. Luxmoore mitgetheilt worden ist.⁶⁾

Der englische Forscher gab an, durch Anlagerung von Methylbromid an Benzantialdoxim das bei 67° bis 67,5° schmelzende Bromhydrat eines N-Methylbenzaldoxims erhalten zu haben. Den daraus darstellbaren N-Aether vom Schmelzp. 45—49° und höher sprach er als Anti-Derivat an und sah in ihm eine isomere Form des schon seit längerer Zeit von H. Goldschmidt und K. Kjellin⁷⁾ beschriebenen N-Methylbenzaldoxims vom Schmelzp. 82°⁸⁾, dem er die Syn-Configuration zuschrieb.

Zur Begründung seiner Ansicht konnte er Folgendes anführen:

1. Beide N-Aether haben dieselbe Zusammensetzung und zeigen verschiedene Schmelzpunkte.
2. Sie sind structuridentisch, indem ihr Verhalten gegenüber Salzsäure und Jodwasserstoffsäure gleichartig ist.
3. Der neue (labile) N-Aether geht ohne jede äussere Wärmezufuhr in den schon bekannten (stabilen) über.

⁵⁾ R. Behrend und E. König, Ber. d. d. chem. Ges. **23**, 2571 (1890); diese Annalen **263**, 199, 354 (1890); **265**, 239 (1891).

⁶⁾ Journ. chem. Soc. **69**, 177—192 (1896).

⁷⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **24**, 2812 (1891).

⁸⁾ Luxmoore giebt als Schmelzpunkt dieses N-Aethers 82° bis 83° an. Eigene Beobachtungen lieferten 83—83,5°. Die in der vorliegenden Mittheilung angegebenen Schmelzpunkte beziehen sich auf Präparate verschiedener Abkunft und schwanken zwischen 81° und 83,5°.

4. Von jedem N-Aether ist ein Bromhydrat darstellbar. Die erhaltenen Verbindungen zeigen zwar fast gleiche Schmelzpunkte ($67-67,5^{\circ}$ bzw. $66-67^{\circ}$), sind aber verschieden, denn bei der Freimachung des N-Aethers mittelst Ammoniak unter Feuchtigkeitsabschluss liefert jedes den ihm zu Grunde liegenden N-Aether.
5. Der neue N-Aether (ebenso sein Bromhydrat) ist durch Wasser leicht zerlegbar und reducirt Fehling'sche Lösung momentan. Der andere N-Aether zeigt dies Verhalten nicht.

Obwohl die Anerkennung eines zweiten labilen N-Methylbenzaldoxims mit den Beobachtungen Luxmoore's am besten im Einklang zu stehen schien, so war doch die Möglichkeit einer anderen Erklärung nicht so ohne Weiteres abzuweisen.

In Gemeinschaft mit H. Fleischmann⁹⁾ wurde deshalb zunächst eine Nachprüfung der Luxmoore'schen Ergebnisse vorgenommen, an die sich dann ergänzende Versuche anschlossen. Insbesondere wurde Klarheit über Folgendes angestrebt:

- a) Ist das sogenannte N-Methylbenzaldoximhydrobromid Luxmoore's wirklich rein?
- b) Ist es thatsächlich verschieden von dem fast gleich hoch schmelzenden Hydrobromid des N-Methylbenzaldoxims?
- c) Existirt der neue N-Aether wirklich und ist es vielleicht möglich, ihn durch Ueberführung in Derivate noch besser zu charakterisiren als bisher geschehen?
- d) Können auch bei anderen N-substituirten Aldoximen Anzeichen für das Auftreten zweier isomerer Formen beobachtet werden?

Im Verlaufe der Untersuchung, deren experimentelle Details weiter unten mitgetheilt sind, konnten diese Fragen in nachstehender Weise beantwortet werden:

⁹⁾ Dissertation Leipzig-Weida i. Th. 1907.

- ad a) Das fragliche Product ist trotz der etwas gewaltsamen¹⁰⁾ Reaction, die zu seiner Entstehung führt, rein. Es besitzt die angegebene Zusammensetzung und schmilzt bei 67—68,5° (Luxmoore 67—67,5°).
- ad b) Die beiden angeblich verschiedenen Bromhydrate sind identisch und zeigen ein durchaus analoges Verhalten. Bei der Zerlegung mit Ammoniak liefern sie beide ein öliges Product, welches, wie
- ad c) zu bemerken ist, jedes Mal an Stelle der von Luxmoore hierbei erhaltenen weichen (waxy) Verbindung vom Schmelzp. 45—49° und höher¹¹⁾ resultirte. Die Reductionsfähigkeit des Oeles und sein leichter und vollständig verlaufender Uebergang in den N-Aether von Goldschmidt und Kjellin liess an einer Identität mit dem gesuchten labilen N-Aether jedenfalls aber keinen Zweifel zu.¹²⁾ Einer besonderen Reinigung liess sich das Oel leider nicht unterwerfen; eine Elementaranalyse desselben unterblieb daher. Versuche, aus ihm eine isomere Carbanilidoverbindung zu gewinnen, verliefen nicht genügend eindeutig. Wohl aber konnte festgestellt werden, dass aus dem stabilen N-Aether unter geeigneten Bedingungen ein Hydrobromid erhalten werden kann, welches

¹⁰⁾ Methylbromid siedet bei 4,5°. Seine Vereinigung mit Benzantialdoxim erfolgte indess bei 80—90°.

¹¹⁾ The substance . . . melted gradually between 45—49° . . . The new methyl derivative was found to be without constant melting point. A specimen melting, on one occasion, below 68° did not melt, a few days later, below 73°. This was found to be due to the gradual conversion of the substance into the isomeric derivative of benzynaldoxime. . . . The isomeric change . . . takes place spontaneously in a short time and without heating, so that the melting point of any specimen depends on the length of time since it was prepared . . .

¹²⁾ Vergl. Luxmoore, loc. cit.: The lowest melting point observed is that of 45—49°, recorded above; the melting point of the pure anti-derivative may, however, be lower than this.

sich von dem Luxmoore'schen Product in folgenden Punkten unterscheidet:

- α) es schmilzt höher (bei ca. 85° gegenüber 67 bis $68,5^{\circ}$),
 - β) es liefert bei Freimachung des *N*-Aethers lediglich das stabile Product und zeigt
 - γ) grosse Neigung zum Uebergang in das Bromhydrat von Luxmoore, mit dem es Gleichheit hinsichtlich der Zusammensetzung aufweist.
- ad d) Die mit *N*-Benzylbenzaldoxim ausgeführten Versuche ergaben keinerlei Andeutung für die Existenz einer zweiten Modification dieses *N*-Aethers.

Wurden somit zwar auch die Angaben Luxmoore's in einigen Punkten nicht bestätigt, so wurden sie doch durchaus im gleichen Sinne wieder ergänzt. Jedenfalls erschien es nicht bedenklich, zuzugeben, dass die von der Theorie vorausgesehene Existenzfähigkeit der *N*-substituirten Aldoxime in zwei stereoisomeren Formen wenigstens beim *N*-Methylbenzaldoxim ihre experimentelle Bestätigung erfahren habe.

Immerhin waren aber die neu beigebrachten Argumente doch nicht derart, dass sie eine Stütze durch weitere Versuche hätten entbehren können. Gemeinsam mit R. Flebbe¹³⁾ wurde deshalb eine Fortsetzung der Untersuchung angestrebt, wobei die Bemühungen in erster Linie darauf gerichtet sein sollten, einen zweiten *N*-Aether ausfindig zu machen, der ein dem *N*-Methylbenzaldoxim analoges Verhalten aufwies.

Als Studienobject wurde hierzu das *N*-Methylanisaldoxim gewählt und zwar aus zwei Gründen. Einmal durfte man annehmen, dass Einführung von Methoxyl in das Molekül des *N*-Methylbenzaldoxims die bei diesem stattfindenden Isomerieverhältnisse kaum beeinflussen würde. Sodann aber fanden sich in der Litteratur Hin-

¹³⁾ Dissertation Leipzig-Weida i. Th. 1909.

weise für das Auftreten der Verbindung in zwei Formen. H. Goldschmidt nämlich machte wahrscheinlich, dass der betreffende Stoff bei 45° schmelzende Nadeln darstelle.¹⁴⁾ E. Beckmann und H. Netscher indess erhielten die Substanz als Krystalle vom Schmelzp. 76° .¹⁵⁾ Analysen waren zwar von keiner Seite ausgeführt worden, doch war nach der Art der Darstellung und dem ganzen Verhalten der Producte kein Zweifel an der ihnen zugesprochenen Natur berechtigt.

Die genauere Untersuchung zeigte denn auch, dass in beiden erwähnten Stoffen N-Methylanisaldoxim vorlag; allerdings waren es nicht zwei isomere Formen, sondern die niedriger schmelzende erwies sich lediglich als das Hydrat¹⁶⁾ der höher schmelzenden.

Die eventuelle Lösung des Problems wurde nach dieser Feststellung auf andere Weise angestrebt. Wie vorhin erwähnt, war gefunden, dass das N-Methylbenzaldoxim vom Schmelzp. $83-83,5^{\circ}$ in zwei Bromhydrate überführbar war, die allem Anschein nach im Verhältniss von Stereoisomeren zueinander standen. Aus dem einen konnte der sogenannte labile, aus dem anderen der sogenannte stabile N-Methyläther des Benzaldoxims frei gemacht werden. In Analogie zu diesen Ermittlungen wurde daher jetzt versucht, aus dem bei 76° schmelzenden N-Methylanisaldoxim isomere Brom- oder Chlorhydrate zu erhalten. Gelingt das, dann war an dem Auftreten zweier isomerer Modificationen des N-Methylanisaldoxims nicht zu zweifeln; die Stereoisomerie der N-Methylbenzaldoxime hätte dadurch natürlich gleichfalls eine willkommene indirecte Stütze erhalten.

¹⁴⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **23**, 2168 (1890).

¹⁵⁾ Dissertation Netscher, Leipzig-Weida i. Th. 1907, S. 29; vergl. die vorstehende Mittheilung von E. Beckmann.

¹⁶⁾ Solche hydratische Formen sind bei N-Alkylaldoximen mehrfach bekannt (vergl. diese Annalen **357**, 25, Anm. 2 (1907). Ueber ihren Nachweis bei N-Alkylketoximen vergl. diese Annalen **357**, 39 (1907); **362**, 54, 64 (1908).

Bei der Ausführung der angedeuteten Versuche resultirten thatsächlich zwei Bromhydrate, von denen das eine bei 170° schmolz, das andere hingegen bei 136° . Auffällig war hierbei allerdings von vornherein, dass, im Gegensatz zu den bei den *N*-Methylbenzaloximbromhydraten beobachteten Verhältnissen, das höher schmelzende Product erheblich leichter erhältlich war als das andere. Die dadurch an dem Vorliegen von Isomeren auftauchenden Zweifel erwiesen sich denn auch als berechtigt. Genaue Analysen zeigten nämlich, dass das Bromhydrat vom Schmelzp. 136° die monohydratische Form des höher schmelzenden darstellt. Zum Ueberfluss wurden bei den Versuchen zur Freimachung der den Hydrobromiden zu Grunde liegenden Basen lediglich die von H. Goldschmidt bzw. E. Beckmann und H. Netscher nachgewiesenen Formen des *N*-Methylanisaloxims erhalten, aber niemals eine andere.

Versuche zur Darstellung isomerer *N*-Methylanisaloximchlorhydrate waren gleichfalls ergebnisslos. Interessant ist, dass eine hydratische Form des einzigen Hydrochlorids nicht erhältlich war.

Das Ergebniss der auf den Nachweis einer eventuellen Isomerie des *N*-Methylanisaloxims gerichteten Untersuchung war somit ein negatives. Trotzdem aber hatte sie ein Resultat gezeitigt, das von gewisser Tragweite war, indem es die vermeintliche Stereoisomerie der *N*-Methylbenzaloxime in anderem Lichte als bisher erscheinen liess.

Wie vorhin mitgetheilt, hatte man in der Existenz eines zweiten *N*-Methylbenzaloximhydrobromids eine Hauptstütze für das Auftreten zweier isomerer *N*-Methylbenzaloxime gesehen. Das galt naturgemäss nur unter der Bedingung, dass dieses zweite Hydrobromid ein Isomeres des von Luxmoore dargestellten war. Als hauptsächlichstes Kriterium der vermutheten Isomerie wurde dabei die Analyse betrachtet, speciell die Bestimmung des Bromgehaltes, welche denn auch die

erwarteten Werthe bei exsiccatorrocknen Producten ergeben hatte.

Isomere Hydrobromide von N-substituirten Aldoximen waren bislang nicht bekannt¹⁷⁾; ebenso wenig aber auch hydratische Formen der N-Alkylaldoximhydrohalogenate. Nachdem nun die anfangs vermuthete Isomerie der beiden N-Methylanisaldoximbromhydrate durch den Nachweis des Auftretens einer hydratischen Form widerlegt war, ergab sich als nothwendige Folge, die vermuthete Isomerie der N-Methylbenzaldoximbromhydrate gegen diesen neuen Einwand sicher zu stellen.

In Folge der ausserordentlichen Hygroscopicität der in Frage kommenden Substanzen war die Erlangung eines einwandfreien Resultates erheblich schwieriger als vielleicht vermuthet werden könnte. Sorgfältigste und unter Berücksichtigung aller Cautelen ausgeführte Analysen und Schmelzpunktsbestimmungen erlaubten indess schliesslich die sichere Feststellung, dass das Luxmoore'sche N-Methylbenzaldoximhydrobromid eine monohydratische Form des eigentlichen N-Methylbenzaldoximbromhydrats ist, dessen Schmelzpunkt überdies nicht — wie früher vorläufig fixirt — bei ca. 85° liegt, sondern erheblich höher, nämlich bei 124°.

Eine Stütze dieses Befundes konnte durch eine analog durchgeführte Untersuchung des N-Methylbenzaldoximchlorhydrates gewonnen werden. Auch dieses tritt in einer wasserfreien und einer hydratischen Form auf, was übrigens schon von E. Beckmann und H. Netscher andeutungsweise festgestellt ist.¹⁸⁾

Da nun zur Darstellung des sogenannten labilen N-Methylbenzaldoxims vom jetzt als Hydrat erkannten Hydrobromid ausgegangen wird und andererseits auch dem Goldschmidt-Kjellin'schen N-Aether eine ziem-

¹⁷⁾ Die von Luxmoore behauptete Isomerie der beiden N-Methylbenzaldoximbromhydratpräparate vom fast gleichen Schmelzpunkt ist ja widerlegt.

¹⁸⁾ Vergl. die vorstehende Mittheilung.

liche Hygroscopicität zukommt, so dürfte der Schluss berechtigt sein, dass das Luxmoore'sche Product (ebenso das mit H. Fleischmann erhaltene Oel) das von der Theorie vorausgesehene N-Methylbenzantialdoxim *nicht* repräsentirt. Es ist sehr wahrscheinlich vielmehr lediglich das Hydrat des Goldschmidt-Kjellin'schen N-Aethers. Sein ganzes Verhalten, vor Allem auch sein von Luxmoore als besonderes Charakteristikum hingestelltes Reduktionsvermögen, steht damit übrigens im besten Einklang.

Als Resultat der ganzen Untersuchung ergibt sich somit die Hinfälligkeit des einzigen genauer begründeten Beispiels für die Stereoisomerie bei N-substituirten Aldoximen. Es mag aber betont sein, dass dies Ergebniss durchaus nichts gegen die Möglichkeit der Existenz der vermutheten Isomeren auszusagen vermag. Gerade auf dem Gebiet der Oxime sind Lücken in den stereochemischen Forschungsergebnissen nichts Ungewöhnliches. Sind doch z. B. die bei vielen freien Oximen so ausserordentlich leicht erhältlichen stereoisomeren Formen bei einer ganzen Reihe anderer noch nicht auffindbar gewesen.

Die experimentelle Begründung einer Stereoisomerie bei N-substituirten Aldoximen ruht momentan also lediglich auf der vermuthlichen Existenz zweier structuridentischer N-p-Nitrobenzylbenzaldoxime. Für weitere Studien dürfte sich (ausser einer Nachprüfung dieses Falles) vielleicht auch ein indirectes Verfahren empfehlen. Versuche hierzu sind schon seit längerer Zeit in Angriff genommen.

Experimenteller Theil.

(Gemeinsam mit *H. Fleischmann* und *I. Flebbe*.)

I. Versuche über N-Methylbenzaldoxim.

A. Darstellung des sogen. N-Methylbenzantialdoximhydrobromids nach Ch. M. Luxmoore.

Zur Darstellung des sogenannten N-Methylbenzantialdoximhydrobromids wurde in der gleichen Weise verfahren, wie dies von Luxmoore beschrieben ist.

Molekulare Mengen reinsten Benzantialdoxims¹⁹⁾ (65 g) und farblosen, neutral reagirenden Methylbromids²⁰⁾ (50 g) wurden mit wenig absolutem Methylalkohol vermischt und dann im Autoclaven²¹⁾ einige Stunden lang auf 80—90° erhitzt. Das Monometer zeigte anfangs einen Ueberdruck von 5—6 Atmosphären an. In dem Maasse aber wie die Componenten miteinander reagirten, liess der Druck nach. Beim Oeffnen des erkalteten Apparates war kaum ein Ueberdruck mehr zu constatiren, woraus auf eine glatte, ohne Bildung von Zersetzungsproducten verlaufende Reaction geschlossen werden konnte. Das Reactionsproduct stellte eine helle, syrupöse und mit Krystallen durchsetzte Flüssigkeit dar. Der Methylalkohol wurde auf dem Wasserbad vertrieben und dann der Rückstand mit absolutem Aether versetzt. Die ausfallenden Krystalle wurden abgesaugt, nochmals mit wenig Methylalkohol in Lösung gebracht und durch Zusatz von Aether zum Auskrystallisiren veranlasst.

¹⁹⁾ Die Darstellung geschah nach E. Beckmann, Ber. d. d. chem. Ges. 23, 1684 (1890). Das ölige Product wurde im Vacuum destillirt (Siedep. 122° bei 14 mm Druck; 126° bei 18 mm Druck) und konnte dann leicht zum Erstarren gebracht werden.

²⁰⁾ Methylbromid wurde in dem von W. Steinkopf und W. Frommel, Ber. d. d. chem. Ges. 38, 1865 (1905), abgebildeten Apparat durch Eintropfenlassen von Phosphortribromid in absoluten Methylalkohol gewonnen. Die Ausbeute war fast quantitativ.

²¹⁾ Luxmoore arbeitete mit Einschlussröhren:

Waschen mit trockenem Aether und Aufbewahren auf Thon im evacuirten Exsiccator lieferte ein rein weisses, trocknes Product. Der Schmelzpunkt variirte von 67° bis 68,5°, je nach der Art des Erhitzens. Mehrfaches Umkrystallisiren ergab stets die gleichen Producte, weshalb an der einheitlichen Natur der Substanz nicht zu zweifeln war. Die Bestimmung des Gehaltes an Stickstoff und Brom lieferte ausserdem die für ein N-Methylbenzaloximhydrobromid berechneten Werthe (vergl. später):

0,1784 g	gaben 10,6 ccm	Stickgas bei 21°	und 753 mm	Druck.
0,3304 g	„	0,2836	AgBr.	
		Ber. für (C ₈ H ₉ NO, HBr)		Gef.
N		6,48		6,67
Br		37,0		36,5

Luxmoore hatte folgende Werthe erhalten:

$$N = 6,87\%; \quad Br = 36,4\% .$$

Es mag noch bemerkt werden, dass zum Gelingen der eben skizzirten Darstellungsmethode die Anwendung absolut reiner Reagentien unbedingt nöthig ist. Ein Ueberschuss an Brommethyl ist zu vermeiden, weil sonst leicht schwarze, harzige Producte resultiren. Als vortheilhaft erwies es sich, die im Autoclaven eingeschlossenen Reactionscomponenten erst einige Stunden bei gewöhnlicher Temperatur auf einander wirken zu lassen und dann noch ca. 2 Stunden lang auf 60° zu erwärmen. Eine Drucksteigerung findet hierbei kaum mehr statt; ein Zeichen dafür, dass die Reaction der Hauptsache nach schon in der Kälte vor sich gegangen war.

Das Luxmoore'sche Bromhydrat liess sich in bequemer Weise auch noch auf einem anderen Wege darstellen, nämlich durch directe Einwirkung von Methylhydroxylaminbromhydrat²²⁾ auf Benzaldehyd in absolut

²²⁾ Methylhydroxylaminbromhydrat wurde durch Reduction von Nitromethan mittels Zinkstaub in wässriger Lösung bei Gegenwart von Ammoniumbromid erhalten. (Die Darstellung glich dabei derjenigen, welche in der vorhergehenden Abhandlung von E. Beck-

alkoholischer Lösung.²³⁾ Bereits nach $\frac{1}{4}$ stündigem Erhitzen molekularer Mengen der Componenten auf dem Wasserbad ist der Umsatz vollendet. Das Reactionsproduct selbst ist durch Ausfällen mit absolutem Aether leicht erhältlich und sehr rein.

B. Einwirkung von Bromwasserstoff auf das bei etwa 82° schmelzende N-Methylbenzaldoxim zwecks Darstellung des von Luxmoore erhaltenen Bromhydrats.

Luxmoore hatte versucht, das Bromhydrat des Goldschmidt-Kjellin'schen N-Methylbenzaldoxims zu Vergleichszwecken darzustellen. Er erhielt dabei ein Product vom Schmelzp. 66—67°, das er indess trotz des fast gleichen Schmelzpunktes mit seinem in vorstehend beschriebener Weise gewonnenen Hydrobromid als verschieden von diesem ansprach. Als Beweis für die Richtigkeit seiner Annahme führte er die Thatsache an, dass es bei Freimachung des N-Aethers in weiter unten näher mitzutheilender Weise lediglich das Ausgangsproduct vom Schmelzp. 82—83° zurückergab. Umlagerung erklärt er dabei für ausgeschlossen.²⁴⁾

Es war sehr leicht, das von Luxmoore beschriebene Product zu erhalten. So entstand es beim Ein-

mann für Methylhydroxylaminchlorhydrat angegeben ist.) Das vom Zinkoxydschlamm abgesaugte Reductionsproduct wurde mit Bromwasserstoffsäure genau neutralisirt (Tropaeolinpapier) und die resultirende Lösung auf dem Wasserbad eingeeengt. Es hinterblieb eine fast farblose, dickflüssige Masse, die beim Erkalten erstarrte. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol und Aether wurde das Bromhydrat alsdann in Form farbloser, hygroscopischer Nadeln vom Schmelzpunkt 73° gewonnen.

0,2892 g gaben 0,4230 AgBr.

Br Gef. 62,24; Ber. 62,50.

²³⁾ Vergl. die vorstehende Mittheilung von E. Beckmann.

²⁴⁾ The quantity was small and the whole of the operations were completed in a very short time, so that if the anti-methyl derivative had been the product of regeneration no time was allowed for its isomeric transformation back into the syn-derivative.

leiten von trockenem Bromwasserstoff²⁵⁾ in die benzol-ätherische Lösung des N-Methylbenzaloxims. Hierbei schied es sich direct oder nach einigem Stehen der Lösung im Exsiccator ab und war nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol und Aether völlig rein. Ebenso wurde es auch bei der Behandlung einer alkoholisch-ätherischen Lösung des Goldschmidt-Kjellin'schen N-Aethers mit Bromwasserstoff erhalten. •

Eine Untersuchung der Eigenschaften dieses Stoffes mit denen des aus Benzantialdoxim und Methylbromid erhaltenen Productes führte indess sehr bald zu dem Schluss, dass beide Substanzen — entgegen der Ansicht Luxmoore's — identisch seien. Die Argumente hierfür sind folgende:

1. Beim Zusammenschmelzen beider Stoffe konnte keine Depression des Schmelzpunktes festgestellt werden.
2. Mit Wasser zerfallen beide in durchaus gleicher Weise, wie durch die Gefrierpunktserniedrigung ihrer wässrigen Lösungen leicht zu ermitteln war:
 - a) Bromhydrat aus Benzantialdoxim und Methylbromid:

$H_2O = 18,44 \text{ g}; K = 19;$
 $0,1866 \text{ g gaben } \Delta_1 = 0,232^\circ; M_1 = 83;$
 $0,3529 \text{ g } \quad \quad \Delta_{11} = 0,426^\circ; M_{11} = 85.$

- β) Bromhydrat aus dem N-Methylbenzaloxim vom Schmelzp. $83\text{---}83,5^\circ$:

$H_2O = 13,9 \text{ g}; K = 19;$
 $0,1284 \text{ g gaben } \Delta_1 = 0,220^\circ; M_1 = 80;$
 $0,2797 \text{ g } \quad \quad \Delta_{11} = 0,460^\circ; M_{11} = 83.$

3. Das Reductionsvermögen beider Bromhydrate gegenüber Fehling'scher Lösung ist durchaus dasselbe.
 - a) Bromhydrat aus Benzantialdoxim und Methylbromid: 0,5846 g reducirten unter bestimmten Bedingungen so viel Fehling'sche Lösung, als

²⁵⁾ Dargestellt durch Erhitzen von Bromkalium mit entwässelter Phosphorsäure.

0,1007 g Cu_2S entspricht (= 23,5% des theoretischen Umsatzes).

β) Bromhydrat aus dem N-Methylbenzaloxim vom Schmelzpt. 83—83,5°: 0,5765 g reducirten unter gleichen Bedingungen so viel Fehling'sche Lösung als 0,1076 g Cu_2S entspricht (= 25,5% des theoretischen Umsatzes).

4. Beide Bromhydrate gaben bei der Regeneration des ihnen zu Grunde liegenden N-Aethers dasselbe Product, nämlich eine Mischung des N-Methylbenzaloxims vom Schmelzpt. 83—83,5° mit dem sogen. labilen N-Aether von Luxmoore (s. u.).

C. Gewinnung und Eigenschaften des dem Bromhydrat von Luxmoore zu Grunde liegenden N-Methylbenzaloxims.

Die Gewinnung des aus den Bromhydraten vom Schmelzpt. 66—68,5° erhältlichen N-Methylbenzaloxims geschah in der von Luxmoore angegebenen Weise durch Behandlung der absolut alkoholischen Lösung des Hydrobromids mit trockenem Ammoniak. Nach der Entfernung des Ammoniumbromids resultirte eine klare Lösung, die beim Eindunsten im Vacuumexsiccator ein Oel hinterliess. Luxmoore hatte durch Behandlung dieses Rückstands mit Petroläther feste Producte von verschieden hohem Schmelzpunkt gewinnen können.²⁶⁾ Trotz vieler Bemühungen gelang es indess niemals, ein ähnliches Ergebniss zu erzielen. Das Oel wurde vielmehr nur zum Theil fest und erstarrte selbst beim Reiben unter Kühlung nicht vollständig. Die abgeschiedenen Krystalle schmolzen nach dem einfachen Abpressen auf Thon bei 81—82°, bestanden also aus dem Goldschmidt-Kjellin'schen Product. Das vom Ligroin bezw. den Krystallen

²⁶⁾ . . . the methyl derivative was finally separated as a colourless oil by the addition of light petroleum. On stirring, this oil solidified to a waxy mass which could readily be broken up into an apparently amorphous, almost odourless powder.

Wegen der Schmelzpunkte vergl. die Anmerkungen S. 218.

des sogen. stabilen N-Aethers getrennte Oel zeigte hingegen die von Luxmoore für den „labilen“ N-Aether in Anspruch genommenen Eigenschaften. So war es ausserordentlich leicht hydrolysirbar, reducirte Fehling'sche Lösung momentan und ging ohne Wärmezufuhr binnen wenigen Tagen vollständig in den bei 83° schmelzenden Aether über. Diese Umwandlung vollzog sich so schnell, dass es bisweilen kaum möglich war, das Oel als solches zu erhalten. Denn fast sofort nach dem Abtropfenlassen von den in ihm suspendirten Krystallen entstand eine neue Trübung infolge Abscheidung des festen „Isomeren“. Bei der Verarbeitung kleinerer Mengen Bromhydrat kann es sich sogar ereignen, dass von dem reducirenden Oel überhaupt nichts erhalten wird. Diese Thatsache erklärt auch, weshalb Luxmoore aus dem „Syn“-Aetherbromhydrat nur bei 82—83° schmelzendes N-Methylbenzaloxim gewonnen hat. Die vorhin erwähnten Präparate Luxmoore's, welche als das „labile Isomere“ gedeutet wurden, dürften eine Mischung von Goldschmidt-Kjellin'schem N-Aether und dem reducirenden Oel gewesen sein.

An eine analysenreine Darstellung des in der beschriebenen Weise gewonnenen flüssigen Productes war nicht zu denken. Es musste deshalb die Aufklärung der Natur des Stoffes auf anderem Wege als dem der Analyse erfolgen. War die Verbindung wirklich ein neues, isomeres N-Methylbenzaloxim, dann stand zweierlei zu erwarten: Einmal konnte man hoffen, auf eine isomere Carbanilidoverbindung²⁷⁾ zu stossen, wenn man Phenylcyanat mit dem öligen N-Aether in Reaction brachte. Sodann aber war Bildung eines isomeren Bromhydrats zu erwarten, welches sich in Wahrheit von dem Goldschmidt-Kjellin'schen N-Aether ableitete und dem Luxmoore'schen Präparat isomer sein musste.

²⁷⁾ Vergl. H. Goldschmidt und K. Kjellin, Ber. d. d. chem. Ges. 24, 2814 (1891).

Der Nachweis einer zweiten Carbanilidoverbindung gelang nun zwar nicht; wohl aber fanden sich Anzeichen für die Existenz eines zweiten, anscheinend isomeren Bromhydrats.

Ehe indess hierauf näher eingegangen wird, sei noch bemerkt, dass bei der Regeneration des dem bei ca. 67° schmelzenden Hydrobromid zu Grunde liegenden N-Aethers auch O-Methylbenzaloxim entstand, wenn in der oben angedeuteten Weise gearbeitet wurde. Da dieser Befund von gewissem Interesse ist, so seien die experimentellen Thatsachen mitgetheilt. Von einer Discussion des Resultates sei vorläufig abgesehen.

Wie erwähnt, wird beim Eindunsten der absolut alkoholischen Lösung, die nach der Abtrennung des Ammoniumbromids resultirt, ein Oel erhalten, das nach der Behandlung mit Petroläther ein Gemisch des schon bekannten und des sogenannten neuen Methylbenzaloxims liefert. Als zwecks Erhöhung der Ausbeute der Petroläther eingedunstet wurde, blieb nun ebenfalls ein Oel zurück, das aber in Wasser unlöslich war und schliesslich als O-Methylbenzaloxim erkannt wurde. Eine Sicherstellung des Befundes war unter Benutzung der erstmalig von E. Bamberger und Kaufler zur Analyse von O-Methylaloximderivaten²⁸⁾ herangezogenen Methoxylbestimmung nach Zeisel leicht durchzuführen.

1. Reinstes O-Methylbenzaloxim wurde nach der Zeisel'schen Methode analysirt:

0,3202 g gaben 0,5330 AgJ.

Ber. für $C_7H_9N(OCH_3)$	Gef.
(OCH_3) 22,96	21,96

2. Das zur Freimachung des N-Aethers (bezw. eventuell entstehenden O-Aethers) benutzte Hydrobromid (Schmelzp. 67°) wurde im Zeisel'schen Apparat

²⁸⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 35, 753 (1902).

untersucht. Mehrföche Versuche ergaben übereinstimmend ein negatives Resultat.

3. Das untersuchte Bromhydrat wurde in der oben angegebenen Weise mit Ammoniak behandelt und das schliesslich resultirende Oel tüchtig mit Petroläther gewaschen, in welchem der N-Aether fast unlöslich ist. Der Petroläther wurde dann verdampft und der Rückstand noch eine halbe Stunde lang auf dem Wasserbade erhitzt, um die letzten Alkoholspuren zu verjagen. Das schliesslich erhaltene Oel war unlöslich in Wasser, reducirte Fehling'sche Lösung nicht und roch nicht nach Benzaldehyd. Im Zeisel'schen Apparat ergab es binnen kürzester Zeit eine Abscheidung grosser Mengen Jodsilber.

Das Ergebniss kann nur so gedeutet werden, dass bei der Behandlung von N-Methylbenzaloximbromhydrat mit Ammoniak in alkoholischer Lösung eine theilweise Umwandlung von N-Aether in O-Aether stattfindet. Bemerket sei übrigens, dass bei der Regeneration des N-Aethers in einer absolut benzolischen Suspension des Bromhydrats kein O-Aether erhalten wurde.

D. Versuche zur Darstellung eines zweiten vom N-Methylbenzaloxim derivirenden Hydrobromids.

Nachdem die Identität des von Luxmoore aus dem Goldschmidt-Kjellin'schen N-Aether erhaltenen Hydrobromids mit dem von ihm auf anderem Wege dargestellten Product erwiesen war, erschien es nothwendig, ein zweites, isomeres N-Methylbenzaloximhydrobromid aufzusuchen. Thatsächlich gelang es, ein zweites Bromhydrat zu isoliren, als man mit einer absolut benzol-ätherischen Lösung arbeitete. Als vortheilhaft erwies sich dabei starke Kühlung. Die neue Substanz schied sich aus der mit trockenem Bromwasserstoff behandelten Lösung des hoch schmelzenden N-Aethers allmählich ab und zeigte gleich nach scharfem Absaugen und einigem Trocknen

auf Thon im Exsiccator den Schmelzp. 85° . Umkrystallisiren aus Alkohol und Aether lieferte ein bei 67 bis 68° schmelzendes Product, welches sich als identisch mit Luxmoore's Bromhydrat erwies. Um deshalb das wahre Hydrobromid des bei 83 — $83,5^{\circ}$ schmelzenden N-Methylbenzaloxims zu erhalten, war die Anwendung von Alkohol streng auszuschliessen. Die durch Umkrystallisiren aus Alkohol-Aether zu bewirkende anscheinende Umwandlung trat übrigens sehr schnell auch beim Liegen an der Luft, beim Aufbewahren im Präparatengläschen u. s. w. ein, so dass der Schmelzp. 85° überhaupt schwer zu fixiren war und nur unter Vorbehalt angenommen wurde.

Die Analyse bestätigte das Vorliegen eines N-Methylbenzaloxim-hydrobromids:

0,3136 g gaben	0,2748 AgBr.	
	Ber. für C_8H_9NO, HBr	Gef.
Br	37,0	37,3

Stammte das neue Product wirklich von dem hoch schmelzenden N-Aether ab, dann durfte es bei der Behandlung mit Ammoniak nur diesen liefern. Anwendung alkoholischer Lösungen war aus dem angegebenen Grunde ausgeschlossen; die Freimachung des N-Aethers geschah daher in einer Suspension des Bromhydrats in absolutem Benzol. Von dem sogenannten labilen, reducirenden N-Methylbenzaloxim wurde keine Spur erhalten. Bei gleicher Behandlung des Bromhydrats vom Schmelzp. 67° resultirte hingegen eine reichliche Menge des reducirenden Oeles.

Dieser erste Befund konnte später bestätigt und erweitert werden. Es zeigte sich nämlich, dass alle irgend wie gewonnenen Hydrobromide vom Schmelzp. ca. 67 — 68° beim Liegen im Vacuumexsiccator allmählich ihren Habitus veränderten, indem die langen Nadeln, die man bisweilen erhält, nach und nach zu einem Pulver zerfallen. Nimmt man eine kleine Probe dieses Pulvers zwecks Schmelzpunktsbestimmung aus dem Exsiccator

heraus und füllt nach dem Abpressen auf Thon in ein Capillarröhrchen, dann findet man den Schmelzpunkt ca. 68° . Füllt man das Röhrchen aber innerhalb des Exsiccators, ohne die Substanz länger als unbedingt nothwendig mit der Luft in Berührung zu lassen, und schmilzt es sofort zu, dann kann man Schmelzpunkte bis zu 124° fixiren. Letzterer dürfte der wahre Schmelzpunkt des Bromhydrates sein.

Dieser wechselseitige und beliebig oft zu realisirende Uebergang aus der einen Form in die andere unter dem Einfluss einer verschieden feuchten Atmosphäre legte die Vermuthung nahe, dass es sich nicht um Isomere handele, sondern um eine wasserfreie und eine hydratische Verbindung. Die Analysen hatten dem ja widersprochen. Es war aber zu berücksichtigen, dass sie jedes Mal mit Substanzen ausgeführt waren, die längere Zeit im Exsiccator verweilt hatten. Als verschleiend war hierzu noch der nicht bekannte und in Folge dessen nicht besonders gewürdigte Einfluss der Luftfeuchtigkeit auf die mit den üblichen kleinen Substanzmengen angestellte Schmelzpunktsbestimmung gekommen. Eine Veränderung der Producte während ihres Aufenthaltes im Exsiccator war deshalb der Beobachtung entgangen.

Nachdem nun die bis dahin unbekannte Existenz von wasserhaltigen Hydrobromiden beim N-Methylanisaldoxim (s. u.) festgestellt war, wurde eine nochmalige Untersuchung der vermeintlich isomeren N-Methylbenzaloximbromhydrate unter besonderer Berücksichtigung eventueller Hydratisirungsvorgänge in Angriff genommen.

Dabei zeigte sich dann thatsächlich, dass in dem Bromhydrat vom Schmelzpunkt $67-68^{\circ}$ die monohydratische Form der bei 124° schmelzenden Verbindung vorliegt.

Frisch dargestelltes, bei 68° schmelzendes Hydrobromid wurde auf Thon abgepresst und dann im Exsiccator ca. 2 Stunden lang aufbewahrt. Der unter den nothwendigen Vorsichtsmaassregeln fixirte Schmelzpunkt zeigte nach dieser Zeit keine Aenderung. Da unter

diesen Bedingungen also noch keine Abgabe eventuell chemisch gebundenen Wassers statt hatte, so wurden alle analysirten Präparate in gleicher Weise vorbereitet. Analysirt wurden dabei Producte verschiedener Darstellungsart:

0,1566 g gaben	0,1256	AgBr	
0,2849 g	„	0,2320	„
0,1624 g	„	0,1294	„
0,1864 g	„	0,1494	„
Ber. für C_8H_9NO , HBr, H_2O			Gef.
Br	34,17		34,13; 34,6; 33,91; 34,10

Das Bromhydrat vom Schmelzp. 124° gab dagegen die für das eigentliche N-Methylbenzaloximhydrobromid berechneten Werthe:

0,7186 g gaben	0,6196	AgBr	
0,1426 g	„	0,1244	„
Ber. für C_8H_9NO , HBr			Gef.
Br	37,0		36,68; 37,11

Die vermeintliche Isomerie der beiden Bromhydrate ist damit hinfällig geworden. Auf die sich daraus ergebenden Folgerungen bezüglich des Nachweises isomerer N-Methylbenzaloxime ist schon früher hingewiesen worden.

E. Ueber N-Methylbenzaloximchlorhydrat.

Im Anschluss an die im vorhergehenden Abschnitt mitgetheilten Thatsachen wurde versucht, ob sich vom N-Methylbenzaloximchlorhydrat ebenfalls eine hydratische Form würde nachweisen lassen. Anzeichen für die Existenz einer solchen lagen vor, indem E. Beckmann und Netscher beobachtet hatten, dass frisch bereitetes N-Methylbenzaloximchlorhydrat binnen kurzer Zeit im Exsiccator eine auffallende Schmelzpunktserhöhung zeigt, als deren Ursache sie das allmähliche Trockenwerden der Verbindung ansahen.²⁹⁾ Eine genauere Unter-

²⁹⁾ Vergl. die vorstehende Mittheilung von E. Beckmann. Die Schmelzpunktserhöhung betrug ca. 75° .

suchung erbrachte den Beweis für die Richtigkeit dieser Vermutung.

Das N-Methylbenzaloximchlorhydrat wurde entweder durch Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff in die ätherische Lösung des N-Methylbenzaloxims dargestellt oder auch durch kurzes Erwärmen einer alkoholischen Auflösung von molekularen Mengen Benzaldehyd und Methylhydroxylaminchlorhydrat.³⁰⁾ Die direct abgesaugten bezw. durch Aether abgeschiedenen Producte wurden auf Thon abgepresst. Sie zeigten verschiedenartige Schmelzpunkte, indem diese von 50—100° variirten. Nach längerer Beschäftigung mit den Substanzen gelang es indess, einheitliche Präparate zu erhalten, die einen genügend scharfen Schmelzpunkt aufwiesen.

Das Chlorhydrat mit dem höchsten Schmelzpunkt, nämlich 140°, stellt das eigentliche wasserfreie N-Methylbenzaloximhydrochlorid dar. Man gewinnt es durch längeres Aufbewahren reiner, niedriger schmelzender Hydrate im Exsiccator:

0,1099 g	gaben	0,0916	AgCl	
0,1472 g	„	0,1240	„	
	Ber. für	C ₉ H ₉ NO, HCl		Gef.
Cl		20,67		20,60; 20,82

Es ist ausserordentlich hygroscopisch, so dass Analyse und Schmelzpunktsbestimmung nur unter Beachtung dieses Umstandes exacte Werthe geben. Schon ganz kurzes Liegen an der Luft erniedrigt den Schmelzpunkt auf 45—50°; die aufgenommene Feuchtigkeit wird beim Liegen im Exsiccator allmählich wieder abgegeben.

In dem Product vom Schmelzp. ca. 50°, auf das man leicht stösst, liegt eine ziemlich wasserreiche Verbindung vor. Die Analyse ergab 12,94% Cl, ein Monohydrat würde hingegen 18,70% Cl erfordern. Presst man diesen Stoff indess scharf auf Thon ab, so schmilzt er schon etwas höher, nämlich bei 55—75°. Es ist das

³⁰⁾ Vergl. die vorstehende Mittheilung.

ein Zeichen dafür, dass es sich nicht nur um chemisch gebundenes Wasser, sondern auch um anhaftende Feuchtigkeit handelt. Nach ca. 1 stündigem Liegen im Exsiccator resultirt dann auch eine Verbindung, die ziemlich scharf bei 95—100° schmilzt und ein Monohydrat darzustellen scheint:

0,1428 g gaben 0,1066 AgCl		
	Ber. für C_8H_9NO, HCl, H_2O	Gef.
Cl	18,70	18,45

Die Thatsache des Bestehens einer hydratischen Form dürfte damit auch für das N-Methylbenzaldoximchlorhydrat erwiesen sein.

II. Versuche mit N-Benzylbenzaldoxim.

Die Untersuchungen über den eventuellen Nachweis einer zweiten Modification des N-Benzylbenzaldoxims verliefen durchaus negativ. Die Auffindung eines hydratischen N-Aethers, sowie von verschiedenen hydratischen Halogenwasserstoffverbindungen war ebenfalls ohne Erfolg. Eine Mittheilung der Versuchsdetails kann daher unterbleiben.³¹⁾

III. Versuche mit N-Methylanisaldoxim.

A. Ueber das N-Methylanisaldoxim und sein Hydrat.

Ueber die Darstellung des N-Methylanisaldoxims aus seinem durch Erhitzen molekularer Mengen Methylhydroxylaminchlorhydrat und Anisaldehyd in alkoholischer Lösung erhältlichen Chlorhydrat ist das Nöthige in der vorstehenden Abhandlung von E. Beckmann gesagt. Es seien an dieser Stelle daher nur einige Bemerkungen über das Verhalten dieses bei 76° schmelzenden N-Aethers gestattet.

In seinem Habitus gleicht er dem N-Methylbenzaldoxim, ebenso in Bezug auf die Löslichkeit. Auffallend

³¹⁾ Ueber alles Nähere vergl. die Dissertation von H. Fleischmann, Leipzig-Weida i. Th. 1907.

ist die grosse Hygrosopicität. Die Analyse bestätigt die angenommene Zusammensetzung:

0,2000 g gaben 15,4 ccm Stickgas bei 13° und 759 mm Druck.
 0,2057 g „ 0,4960 CO₂ und 0,1190 H₂O.

	Ber. für C ₉ H ₁₁ NO ₂	Gef.
N	8,48	8,78
C	65,45	65,78
H	6,66	6,48

Beim Liegen an der Luft erniedrigt sich der Schmelzpunkt des N-Aethers bis ca. 45°. Bringt man das hierbei resultirende Product auf Thon und bewahrt es einige Stunden lang im Exsiccator auf, dann ist der Schmelzpunkt noch unverändert. Anhaftende Feuchtigkeit ist daher nicht die Ursache der beobachteten Schmelzpunktsdepression gewesen. Es ist vielmehr Wasser chemisch gebunden worden, wobei ein Hydrat entstanden ist, wie die Analyse beweist:

0,2002 g gaben 13,1 ccm Stickgas bei 14,5° und 760 mm Druck.
 0,1817 g „ 0,3928 CO₂; 0,1243 H₂O.
 0,1734 g „ 0,3770 CO₂; 0,1133 H₂O.

	Ber. für C ₉ H ₁₁ NO ₂ , H ₂ O	Gef.
N	7,65	7,66
C	59,01	58,96; 58,76
H	7,13	7,38; 7,32

Mehrwöchentliches Aufbewahren des Hydrates im Exsiccator wandelt es wieder in den wasserfreien N-Aether um.

Das Hydrat kann in sehr bequemer Weise dargestellt werden, wenn man das N-Methylanisaldoximchlorhydrat in alkoholischer Lösung mit Ammoniak zerlegt und die nach dem Abtrennen des Chlorammons verbleibende Lösung verdunstet. Man erhält es dann in langen, gut ausgebildeten Nadeln, die luftbeständig sind und wohl das gleiche Product darstellen, welches H. Goldschmidt kurz beschrieben, aber nicht weiter untersucht hat.

Bezüglich der Löslichkeit des Hydrates sei erwähnt, dass es von fast allen organischen Lösungsmitteln auf-

genommen wird; Petroläther und Ligroin lösen es nicht und mit Benzol entstehen trübe Lösungen infolge Abspaltung von Wasser.

B. Ueber die N-Methylanisaldoximbromhydrate.

Die Darstellung von N-Methylanisaldoximbromhydrat geschah durch kurzes Erhitzen molekularer Mengen Methylhydroxylaminbromhydrat und Anisaldehyd in alkoholischer Lösung, sowie durch Einleiten von trockenem Bromwasserstoff in Lösungen des wasserfreien oder hydratischen N-Methylanisaloxims. Hierbei konnten zwei Bromhydrate erhalten werden, von denen das eine bei 170° schmolz, während sich das andere bei 136° verflüssigte. Ersteres entstand fast stets, letzteres hingegen nur bei Behandlung alkoholischer N-Aetherlösungen mit Bromwasserstoff. Wie schon angedeutet, stellt die eine Verbindung eine wasserfreie Form dar (Schmelzp. 170°), die andere hingegen ist ein Monohydrat (Schmelzp. 136°). Das in dieser enthaltene Molekül Wasser wird übrigens sehr leicht abgespalten, weshalb die Hygroscopicität des normalen Hydrobromids nur sehr gering ist. In ihrem Aeusseren bieten beide Producte nichts Besonderes, ebenso wenig in ihren Löslichkeitsverhältnissen.

Die Analyse des Präparats vom Schmelzp. 170° lieferte folgende Werthe:

0,1711 g gaben	0,1315 AgBr.	
	Ber. für $C_9H_{11}NO_2, HBr$	Gef.
Br	32,52	32,70

Die Brombestimmung des Stoffes vom Schmelzp. 136° führte zu nachstehendem Ergebnis:

0,1102 g gaben	0,0752 AgBr	
0,0876 g	„ 0,0622 „	
	Ber. für $C_9H_{11}NO_2, HBr, H_2O$	Gef.
Br	30,30	29,9; 30,20

Bei Versuchen zur Isolirung der den Bromhydraten entsprechenden N-Aether entstanden stets die vorhin beschriebenen, bekannten Producte. Anzeichen für die

Existenz einer isomeren Modification des Methylanisaldoxims waren nicht aufzufinden.

C. N-Methylanisaldoximchlorhydrat.

Versuche zur Darstellung isomerer oder sonst verschiedener Chlorhydrate vom N-Methylanisaldoxim mißlingen. Es resultirte vielmehr stets — gleichgültig wie man arbeitete — das bei 183° schmelzende, wasserfreie wahre N-Methylanisaldoximhydrochlorid, welches schon von E. Beckmann und H. Netscher erhalten ist.

0,1844 g gaben 0,1312 AgCl.

0,1638 g „ 0,3202 CO₂; 0,0932 H₂O.

	Ber. für C ₉ H ₁₁ NO ₂ , HCl	Gef.
Cl	17,59	17,59
C	53,59	53,54
H	5,95	6,37

Die Substanz zeigte durchaus die Löslichkeitsverhältnisse ihrer Artgenossen und bot auch sonst nichts Bemerkenswerthes. Bei der Regeneration des N-Aethers entstanden lediglich die bekannten Formen des N-Methylanisaldoxims.