

Mononitroderivat, welches, verseift, Benzoësäure und (bei 115° schmelzendes) Mononitroresorcin giebt.

Wenn man aber dasselbe Dibenzoölresorcin in Salpetersäure (1.50) löst, bildet sich ein Trinitroderivat, bei 123° schmelzend, welches verseift Metanitrobenzoësäure und Mononitroresorcin (115°) giebt.

Wir überlassen also das Studium des Dinitroresorcins völlig Hr. Typke, welcher schon einige Salze und Derivate desselben studirt hat, und behalten uns dagegen die Studien über das Mononitroderivat vor.

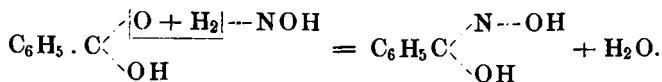
Universität Turin. Laboratorium der General-Chemie. März 1883.

174. W. Lossen: Ueber die Struktur der Hydroxylamin-derivate.

(Eingegangen am 2. April; verlesen in der Sitzung von Hr. A. Pinner.)

Die Untersuchungen von Victor Meyer¹⁾ und seinen Schülern zeigen, dass bei Einwirkung von Hydroxylamin auf Aldehyde oder Ketone die beiden Wasserstoffatome der Amidgruppe des Hydroxylamins sich mit dem Sauerstoffatom der Carbonylgruppe des Aldehyds oder Ketons verbinden.

Vor Kurzem zog ein Fachgenosse im Gespräche mit mir die Hypothese in Betracht, dass bei der Bildung der Hydroxamsäuren eine analoge Reaktion stattfinden könne. Diese Hypothese ist wohl einer näheren Beleuchtung werth; sie kommt darauf hinaus, dass die Benzhydroxamsäure, in welcher bisher das unveränderte Radical Benzoyl angenommen wurde, kein eigentliches Amid ist, sondern eine der Formel $C_6H_5 \cdot C \begin{matrix} \nearrow N \text{---} OH \\ \searrow OH \end{matrix}$ entsprechende Benzenylverbindung, die nach der folgenden oder einer ähnlichen Gleichung entsteht:



Den Satz, dass jedes einzelne Wasserstoffatom des Hydroxylamins sich verschieden von den beiden anderen verhält, habe ich als eine Schlussfolgerung aus meinen Versuchen hingestellt mit der ausdrücklich hervorgehobenen Einschränkung, dass er nur dann gelte, wenn die Säureradicale, welche die Wasserstoffatome des Hydroxylamins substituiren, unverändert als einwerthige Radicale in dasselbe eintreten²⁾. Das ist aber nicht der Fall, sobald man die Benzhydroxamsäure als

¹⁾ Vergl. besonders Victor Meyer, diese Berichte XVI, 167.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 186, 48.

eine Benzenylverbindung auffasst; mit dieser Auffassung fällt also auch der angeführte Satz.

Giebt man der Benzhydroxamsäure die Formel $C_6H_5C \begin{smallmatrix} \text{NOH} \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$, so erklären sich in einfacher Weise:

- 1) Die Metamerie der chemisch wesentlich von einander verschiedenen amidartigen Derivate des Hydroxylamins.
- 2) Zahlreiche Umsetzungen derselben, namentlich diejenigen, bei welchen die eingeführten Säure- oder Alkoholradicale unverändert wieder ausgeschieden werden.

Die im Folgenden aufgestellten Formeln gehen aus von der Annahme, dass das von mir und Zanni¹⁾ erhaltene Aethylhydroxylamin der Formel $H_2N \text{---} OC_2H_5$ entspricht, also richtiger als Aethoxylamin zu bezeichnen ist. Für diese Annahme spricht die Beobachtung Gürke's²⁾, dass die Verbindung beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure Chloräthyl und Hydroxylamin, resp. die Umsetzungsprodukte des letzteren liefert.

Unter den gemachten Voraussetzungen werden die nachfolgenden Formeln ohne weitläufigere Erklärung leicht verständlich sein.

Benzhydroxamsäure, $C_6H_5C \begin{smallmatrix} \text{NOH} \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$.

Benzhydroxamsaures Aethyl³⁾, $C_6H_5C \begin{smallmatrix} \text{NOC}_2H_5 \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$; spaltet sich durch wässrige Salzsäure in Benzoesäure und Aethylhydroxylamin.

Aethylbenzhydroxamsäure⁴⁾, $C_6H_5C \begin{smallmatrix} \text{NOH} \\ \text{OC}_2H_5 \end{smallmatrix}$; spaltet sich durch wässrige Salzsäure in benzoësaures Aethyl und Hydroxylamin.

Benz-äthyl-benzhydroxylamin⁵⁾, $C_6H_5C \begin{smallmatrix} \text{NOC}_2H_5 \\ \text{O} \text{---} \text{CO} \cdot C_6H_5 \end{smallmatrix}$; entsteht durch Benzoyliren von benzhydroxamsaurem Aethyl.

Dibenzhydroxamsaures Aethyl⁶⁾, $C_6H_5C \begin{smallmatrix} \text{NO} \cdot \text{CO} \cdot C_6H_5 \\ \text{OC}_2H_5 \end{smallmatrix}$; entsteht durch Benzoyliren von Aethylbenzhydroxamsäure.

Dibenzhydroxamsäure⁷⁾, $C_6H_5C \begin{smallmatrix} \text{NO} \cdot \text{CO} \cdot C_6H_5 \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$; liefert durch Aethylirung benzhydroxamsaures Aethyl.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 182, 223.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 205, 275.

³⁾ Waldstein, Ann. Chem. Pharm. 181, 384. — Gürke, Ebendas. 205, 278 und 290.

⁴⁾ Eiseler, Ann. Chem. Pharm. 175, 330.

⁵⁾ Pieper, Ann. Chem. Pharm. 217, 8.

⁶⁾ Eiseler, Ann. Chem. Pharm. 175, 327. — Gürke, Ebendas, 205, 282.

⁷⁾ Eiseler, Ann. Chem. Pharm. 175, 324.

Benz-äthyl-anishydroxylamin ¹⁾, $C_6H_5C \begin{smallmatrix} \text{NO}C_2H_5 \\ \text{O}C_2H_5 \end{smallmatrix}$; giebt mit Kalilauge benzhydroxamsaures Aethyl und Anissäure.

Anis-äthyl-benzhydroxylamin ²⁾, $CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4C \begin{smallmatrix} \text{NO}C_2H_5 \\ \text{O}C_2H_5 \end{smallmatrix}$; giebt mit Kalilauge anishydroxamsaures Aethyl und Benzoesäure.

Benz-anis-äthyl-hydroxylamin ³⁾, $C_6H_5 \cdot C \begin{smallmatrix} \text{NO}C_2H_5 \\ \text{O}C_2H_5 \end{smallmatrix}$; giebt mit Kalilauge Aethylbenzhydroxaminsäure und Anissäure.

Anis-benz-äthyl-hydroxylamin ⁴⁾, $CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4C \begin{smallmatrix} \text{NO}C_7H_5O \\ \text{O}C_2H_5 \end{smallmatrix}$; giebt mit Kalilauge Aethylanishydroxamsäure und Benzoesäure.

Dibenz-anis-hydroxylamin ⁵⁾, $C_6H_5C \begin{smallmatrix} \text{NO}C_7H_5O \\ \text{O}C_2H_5 \end{smallmatrix}$.

Benz-anis-benz-hydroxylamin ⁵⁾, $C_6H_5C \begin{smallmatrix} \text{NO}C_8H_7O_2 \\ \text{O}C_7H_5O \end{smallmatrix}$.

Anis-dibenzhydroxylamin ⁵⁾, $CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4C \begin{smallmatrix} \text{NO}C_7H_5O \\ \text{O}C_7H_5O \end{smallmatrix}$ u. s w

Die Vortheile der entwickelten Betrachtungsweise liegen auf der Hand. Dem gegenüber braucht nicht verschwiegen zu werden, dass dieselbe für manche andere Versuchsergebnisse eine weniger gute Erklärung abgiebt. Sie nöthigt z. B. dazu, die Bildung der Amide des Hydroxylamins als eine von der Bildung der Amide des Ammoniaks und anderer Monamine verschieden verlaufende Reaktion aufzufassen, obwohl ein analoger Verlauf beider Reaktionen von vornherein viel wahrscheinlicher erscheint.

Hydroxamsäure stellt man durch Einwirkung von Säurechloriden auf eine wässerige, mit Soda versetzte Hydroxylaminsalzlösung dar; nimmt man Aethylhydroxylaminsalz, so erhält man die Aethylester der Hydroxamsäuren. Es kann zweifelhaft erscheinen, ob dabei, wie man gewöhnlich annimmt, das Säurechlorid direkt wirkt, oder zuerst in Säure resp. Natriumsalz übergeht. Um den Einfluss des Lösungswassers auszuschliessen, liess ich Chlorbenzoyl (1 Molekül) und Aethylhydroxylamin (2 Moleküle), in trockenem Benzol gelöst, auf einander wirken. Der Verlauf der Reaktion war ebenso wie in wässriger Lösung; es entstanden benzhydroxamsaures Aethyl und salzsaures Aethylhydroxylamin:



¹⁾ Pieper, Ann. Chem. Pharm. 217, 10.

²⁾ Pieper, Ann. Chem. Pharm. 217, 15.

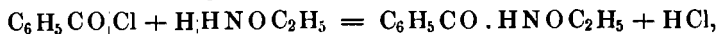
³⁾ Eiseler, Ann. Chem. Pharm. 175, 336.

⁴⁾ Eiseler, Ann. Chem. Pharm. 175, 337.

⁵⁾ Lossen, Ann. Chem. Pharm. 186, 1 ff.

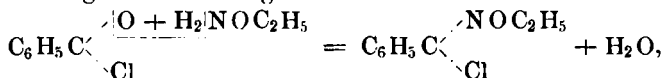
Dieser Versuch beweist nur eines, nämlich, dass der Sauerstoff des Chlorbenzoyls in dem entstandenen Benzhydroxamsäureester enthalten ist.

Es liegt zunächst, die Reaktion dahin zu interpretieren, dass das Radical Benzoyl ein Atom Wasserstoff im Aethylhydroxylamin ersetzt, gemäss der Gleichung:



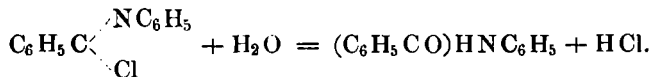
dass also keine Benzenylverbindung entsteht.

Man kann aber auch annehmen, dass zunächst eine Einwirkung im Sinne folgender Gleichung stattfindet:

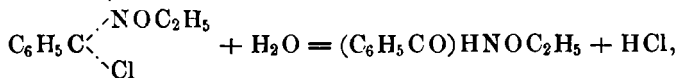


dass aber die gebildete Verbindung $\text{C}_6\text{H}_5\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{NOC}_2\text{H}_5 \\ \diagdown \text{Cl} \end{array}$ sich sofort mit dem entstandenen Wasser umsetzt.

Dass eine solche Umsetzung stattfinden wird, ist sehr wahrscheinlich; denn wir kennen bereits eine ganz analog zusammengesetzte Verbindung und deren Verhalten gegen Wasser, nämlich das Benzenylphenylimidchlorid, $\text{C}_6\text{H}_5\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{NC}_6\text{H}_5 \\ \diagdown \text{Cl} \end{array}$. Dieser, auch Benzanilidimidchlorid genannte Körper giebt nach Wallach und Hoffmann¹⁾ durch Umsetzung mit Wasser Benzanilid und Salzsäure:



Demnach stände zu erwarten, dass die analog zusammengesetzte Verbindung $\text{C}_6\text{H}_5\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{NOC}_2\text{H}_5 \\ \diagdown \text{Cl} \end{array}$, welche man Benzenyläthoxyimidchlorid nennen könnte, sich mit Wasser umsetzen würde nach der Gleichung:

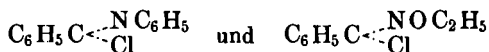


dass also auch bei diesem Verlauf der Reaktion schliesslich die nämliche Verbindung entstände, welche auch durch einfachen Ersatz eines Wasserstoffatoms des Aethylhydroxylamins durch Benzoyl unter Austritt von Salzsäure entstehen müsste.

Will man annehmen, dass durch Einwirkung von Wasser auf $\text{C}_6\text{H}_5\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{NOC}_2\text{H}_5 \\ \diagdown \text{Cl} \end{array}$ die Benzenylverbindung $\text{C}_6\text{H}_5\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{NOC}_2\text{H}_5 \\ \diagdown \text{OH} \end{array}$ entsteht, dass mit anderen Worten dem benzhydroxamsauren Aethyl die weiter oben erörterte Formel zukommt, so erscheint ein solcher Verlauf der

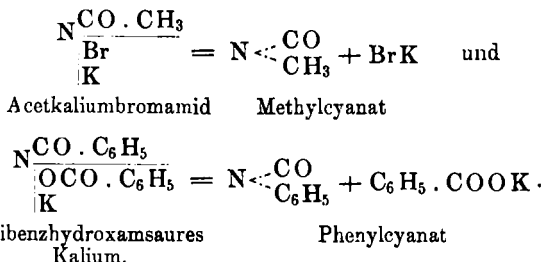
¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 184, 79.

Reaktion ja auch nicht unmöglich. Man muss sich dann aber zu der Hypothese bequemen, dass Wasser auf die beiden analog constituirten Verbindungen

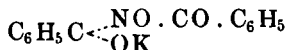


in verschiedener Weise einwirkt, was von vornherein nicht gerade wahrscheinlich ist.

Eine sehr bemerkenswerthe Analogie zeigt sich zwischen einer Zersetzung der Dihydroxamsäuren und einer solchen der Monobromamide, deren Kenntniss wir den schönen Untersuchungen A. W. Hofmann's ¹⁾ verdanken. Die Monobromamide zerfallen in alkalischer Lösung leicht unter Bildung der Cyanate der Alkoholradikale; da sie ein durch Metall vertretbares Wasserstoffatom enthalten, so darf man annehmen, dass diesem Zerfall die Bildung von Metallderivaten vorausgeht. Auch die Metallderivate der Dihydroxamsäuren zerfallen in wässriger Lösung leicht unter Bildung von Cyanaten ²⁾. Die analogen Zersetzungen finden einen einfachen Ausdruck durch die Gleichungen:



Die Analogie der Reaktion ist aber nicht mehr zum Ausdruck gebracht, sobald man mit Beibehaltung der Formel des Acetmonobromamids diejenige des dibenzhydroxamsauren Kaliums in



verwandelt.

Auch das Verhalten der Hydroxamsäuren und vieler Derivate derselben in höherer Temperatur verdient Beachtung. Nach Petraczek ³⁾ lässt sich das Benzylaldoxim, $\text{C}_6\text{H}_5\text{C} \begin{array}{l} \text{NOH} \\ \text{H} \end{array}$, destilliren, wenn auch unter partieller Zersetzung. Darnach erscheint es wenig wahrscheinlich, dass eine Verbindung, welcher die oben der Aethylbenzhydroxamsäure zugeschriebene Formel $\text{C}_6\text{H}_5\text{C} \begin{array}{l} \text{NOH} \\ \text{OC}_2\text{H}_5 \end{array}$ zukommt,

¹⁾ Diese Berichte XV, 407.

²⁾ Steiner, Ann. Chem. Pharm. 178, 236.

³⁾ Diese Berichte XV, 2785.

sich so wie die gedachte Säure beim Erhitzen verhält. Dieselbe erleidet, wenn sie auf 180° erhitzt wird, eine stürmische Zersetzung, welche sich auch nach dem Entfernen der Flamme von selber fortsetzt¹⁾. Aehnlich verhalten sich die meisten Derivate der Hydroxamsäuren.

Ich will durchaus nicht behaupten, dass die vorgebrachten Einwendungen, welche sich durch andere vermehren liessen, die Hypothese, dass die Benzhydroxamsäure eine Benzenylverbindung sei, widerlegen. Ich bin vielmehr der Ansicht, dass dieselbe viele, aber doch nicht alle Beobachtungen ungezwungen erklärt. Weitere Untersuchungen werden wohl die scheinbaren Widersprüche beseitigen.

Die Frage, ob jedes einzelne Wasserstoffatom des Hydroxylamins sich verschieden von den beiden anderen verhält, hoffe ich durch Untersuchung solcher Trisubstitutionsprodukte desselben, welche nur Alkoholradicale enthalten, entscheiden zu können.

Königsberg i. Pr., 31. März.

175. M. C. Traub: Berichtigung.

(Eingegangen am 3. April; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die in Heft IV dieser Berichte (S. 513) befindliche Notiz von Jacobsen und Reimer veranlasst mich, darauf hinzuweisen, dass dem von mir kürzlich (S. 297) beschriebenen Chinophtalon nicht, wie Jacobsen und Reimer vermuthen, Leucolin, sondern Cinchoninchinolin, welches ich einfach als Chinolin bezeichnen zu dürfen glaubte, zu Grunde liegt. Wie Jacobsen und Reimer erhielt auch ich aus Leucolin und anderen Steinkohlentheerbasen dem Chinophtalon ähnliche Körper, welche sich jedoch durch die Resultate der Analyse wie auch durch die färbenden Eigenschaften von den aus Cinchoninchinolin und Lepidin erhaltenen Verbindungen unterscheiden.

Ich theilte diese Verhältnisse auch sofort Jacobsen privatim mit; derselbe war jedoch nicht mehr in der Lage seinen bereits im Satz befindlichen Bericht demgemäss abändern zu lassen.

Die weitere Untersuchung der hier in Betracht kommenden Körper wurde, soweit sie in die mir erst nach dem Erscheinen meiner ersten Mittheilung bekannt gewordenen Rechte Jacobsen und Reimer's eingreift, sofort unterbrochen, auf die aus Cinchonin: Chinolin und Lepidin erhaltenen Verbindungen unter Umständen zurückzukommen, behalte ich mir jedoch vor.

Bern, Laboratorium des Prof. Perrenouđ.

¹⁾ Gürke, Ann. Chem. Pharm. 205, 285; ausführlicher in der Inauguraldissertation.