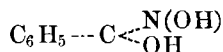


379. W. Lossen: Ueber die Struktur der Hydroxylamin- derivate.

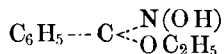
(Eingegangen am 5. Juli; vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Tiemann.)

In einer im vergangenen Jahre der Gesellschaft gemachten Mittheilung ¹⁾ habe ich hervorgehoben, dass die Schwierigkeit, welche die Erklärung der Metamerie vieler Trisubstitutionsprodukte des Hydroxylamins macht, wegfällt, wenn man annimmt, dass Säurechloride wesentlich anders auf Hydroxylamin einwirken als auf Ammoniak, dass z. B. die durch Einwirkung von Chlorbenzoyl auf Hydroxylamin erhaltene Benzhydroxamsäure nicht mehr das unveränderte Radikal Benzoyl enthält, sondern der Formel



entspricht.

Unter dieser Voraussetzung habe ich der Aethylbenzhydroxamsäure die Formel



beigelegt.

Vor einiger Zeit hat A. Pinner ²⁾ bei seinen sehr interessanten Arbeiten über Imidoäther und Amidine eine mit der Aethylbenzhydroxamsäure gleich zusammengesetzte Verbindung erhalten. Dieselbe entsteht durch Einwirkung von Hydroxylaminchlorhydrat auf Benzimidäther; Pinner nennt dieselbe Benzoximidoäther, legt ihr die nämliche rationelle Formel bei, welche ich in der oben angeführten Mittheilung der Aethylbenzhydroxamsäure gegeben habe, scheint aber die Möglichkeit, dass beide Verbindungen identisch sind, nicht ins Auge gefasst zu haben.

Ich habe Pinner's Versuch wiederholt, um seinen Benzoximidoäther mit der Aethylbenzhydroxamsäure zu vergleichen; beide Verbindungen sind identisch.

Ich verfuhr im wesentlichen nach Pinner's Angaben, habe aber den Benzimidäther, ohne Alkohol zuzusetzen, in eine concentrirte Auflösung von Hydroxylaminchlorhydrat gegossen. Beim Umschütteln tritt lebhaftere Erwärmung ein; nachdem dieselbe nachgelassen und das Reaktionsgemisch unter öfterem Umschütteln noch etwa $\frac{1}{4}$ Stunde lang gestanden hatte, wurde mit Aether ausgeschüttelt. Beim Verdunsten desselben hinterblieb die Aethylbenzhydroxamsäure anfangs ölig, bald krystallinisch erstarrend.

¹⁾ Diese Berichte XVI, 873.

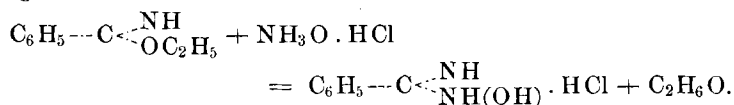
²⁾ Diese Berichte XVII, 184.

Die gebildete Säure erwies sich als ein Gemisch von α -Aethylbenzhydroxamsäure und β -Aethylbenzhydroxamsäure. Dasselbe wurde mit einer zur völligen Lösung unzureichenden Menge von Kalilauge versetzt; beim Ausschütteln mit Aether ging in den letzteren hauptsächlich die β -Modification über, während die α -Modification in der alkalischen Lösung blieb und daraus durch Kohlensäure abgeschieden wurde.¹⁾ Beide Verbindungen zeigten nach dem Umkrystallisiren die der Formel entsprechende Zusammensetzung und das früher beschriebene Verhalten. Um jeden Zweifel auszuschliessen, habe ich meinen Freund, Hrn. Prof. C. Klein in Göttingen, gebeten, beide Verbindungen krystallographisch zu untersuchen; er constatirte, dass dieselben auch krystallographisch nicht verschieden sind von den früher in seinem Institute gemessenen Verbindungen.

Während bisher die α -Aethylbenzhydroxamsäure nur aus dem α -Dibenzhydroxamsäureester, die β -Aethylbenzhydroxamsäure nur aus dem β -Dibenzhydroxamsäureester erhalten wurden, entstehen bei der von Pinner beobachteten Bildungsweise beide Modificationen neben einander.

Aethylbenzhydroxamsäure ist aber, wenigstens bei der von mir eingehalteneren Bereitungsweise, nicht das einzige Produkt der Einwirkung von Benzimidoäther auf Hydroxylaminchlorhydrat. Neben derselben entsteht in bedeutender Menge eine Verbindung von der Zusammensetzung $C_7H_8N_2O$.²⁾ Dieselbe bleibt in der sauren Lösung, von welcher die Aethylbenzhydroxamsäure durch Ausschütteln mit Aether getrennt wurde, gelöst, kann aus derselben durch kohlen-saures Alkali abgeschieden und durch Umkrystallisiren in wohlausgebildeten, prismatischen Krystallen erhalten werden.

Ihre Bildung und Constitution mag wohl durch folgende Gleichung ausgedrückt werden:



Diese Verbindung ist der von Tiemann³⁾ durch Addition von Hydroxylamin zu Benzonitril, sowie der von Pinner⁴⁾ durch Einwirkung von Hydroxylamin auf Benzamidin erhaltenen sehr ähnlich; vielleicht sind alle drei Verbindungen identisch. Den Schmelzpunkt fand ich bei 76—77°, habe indessen nicht untersucht, ob er sich bei öfterem Umkrystallisiren ändert.

¹⁾ Vergl. Gürke, Ann. Chem. Pharm. 205, 289.

²⁾ Gefunden C = 62.1 pCt., H = 6.0 pCt., N = 21.1 pCt.; berechnet C = 61.7 pCt., H = 5.9 pCt., N = 20.6 pCt.

³⁾ Diese Berichte XVII, 128.

⁴⁾ Diese Berichte XVII, 185.

Genauer untersucht habe ich den Körper $C_7H_8N_2O$ nicht, da es mir nur darauf ankam, festzustellen, dass bei Einwirkung von Hydroxylamin auf Benzimidoäther Aethylbenzhydroxamsäure entsteht. Die neue Bildungsweise der letzteren spricht nach meiner Meinung sehr zu Gunsten der von mir zuletzt vertretenen Ansicht über die Struktur der Hydroxylaminderivate.

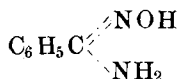
Königsberg, den 4. Juli 1884.

380. A. Pinner: Bemerkung zu der vorhergehenden Mittheilung des Hrn. W. Lossen.

(Vorgetragen von Hrn. Tiemann.)

In meiner kurzen vorläufigen Mittheilung über die Einwirkung von Hydroxylamin auf die Imidoäther, in welcher ich mit wenigen Worten einen ölförmigen »Benzoximidoäther« $C_6H_5 \cdot C \begin{matrix} \nearrow NOH \\ \searrow OC_2H_5 \end{matrix}$ erwähnt habe,

habe ich thatsächlich nicht an die Möglichkeit gedacht, dass dieser Körper identisch sein könnte mit der Aethylbenzhydroxamsäure von Lossen. Bei der grossen Erfahrung, welche Hr. Lossen in Betref der Darstellung und Untersuchung der Hydroxylaminderivate besitzt, würde ich nicht anstehen, die von ihm ausgesprochene Identität der beiden Verbindungen ohne Weiteres anzuerkennen, wenn in der vorhergehenden Mittheilung nicht ein Passus mich zu dieser Bemerkung veranlasste. Hr. Lossen hat nämlich auf concentrirte Hydroxylaminlösung den Benzimidoäther einwirken lassen und dabei Erwärmung beobachtet. Ich selbst habe vor einiger Zeit in gleicher Weise den Oximidoäther darzustellen versucht, habe ebenfalls starke Erwärmung beobachtet, war aber erstaunt über die geringe Ausbeute an Oximidoäther, den ich bei meinem ersten Versuche in fast berechneter Menge erhalten hatte. Ebenso war ich überrascht, dass neben dem Oximidoäther in grosser Menge das Oxamidin oder Amidoxim



sich gebildet hatte und dass endlich der Oximidoäther allmählich krystallisirte. Ich habe leider damals, da ich mit einer anderen Reaktion, mit der Darstellung von Glyoxalderivaten aus Trichlormilchsäure, beschäftigt war, die Weiterverfolgung der erwähnten Beobachtungen auf-