

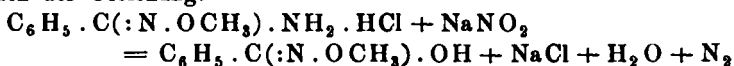
dass wir vorläufig mit der weiteren Hydrogenisirung desselben beschäftigt sind. Durch Einwirkung von Jodwasserstoff und Phosphor verwandelt sich das Pyrrolin in eine bei 82—83° siedende Base, welche die Formel  $C_4H_9N$  besitzt. Wir hoffen über diesen Gegenstand der Gesellschaft bald Näheres mittheilen zu können.

**149. Ferd. Tiemann und Paul Krüger: Ueber die Beziehungen einiger Benzenylamidoximderivate zu der Gruppe der Benzhydroxamsäureverbindungen.**

[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. No. DLXXIX; vorgetragen in der Sitzung vom 26. Januar von Hrn. Tiemann.]

Bei den behufs Feststellung der Constitution der Amidoxime ausgeführten Versuchen sind wir einem Umwandlungsproduct des Benzenylamidoxims begegnet<sup>1)</sup>, welches ein besonderes Interesse insofern beanspruchen darf, als es in naher Beziehung zu der Gruppe der von Lossen entdeckten Benzhydroxamsäureverbindungen steht, deren chemische Natur trotz der umfassenden, sorgfältigen Untersuchungen des genannten Forschers und seiner Schüler noch nicht völlig klargestellt ist.

Die betreffende Verbindung entsteht bei der Einwirkung von salpetrigsaurem Natrium auf das chlorwasserstoffsäure Salz des Benzenylamidoximmethyläthers. Es findet dabei unzweifelhaft zunächst eine nach der Gleichung:



verlaufende Umsetzung statt. Neben Kochsalz und Stickstoff wird ein öliges Reactionsproduct erhalten. Die Bestimmung des Stickstoffs in demselben, sowie die damit angestellte Dampfdichtebestimmung lieferten Zahlen, welche ziemlich genau mit den von der Formel:  $C_6H_5 \cdot C(:N \cdot OCH_3) \cdot OH$  verlangten Werthen übereinstimmten. Das betreffende Oel musste daher zunächst als eine Verbindung von dieser Constitution angesprochen werden. Wir haben den Körper als Benzhydroxamsäuremethyläther bezeichnet, aber Namen und Formel mit Vorbehalt gegeben, da behufs endgültiger Begründung derselben weitere Versuche erforderlich waren.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVII, 1689.

Um die möglichen Beziehungen des sogenannten Benzhydroxamsäuremethyläthers zu der Gruppe der Benzhydroxamsäureverbindungen klarer hervortreten zu lassen, sei es uns gestattet, an einige Ergebnisse der bezüglichen, ausführlichen Arbeiten Lossen's und seiner Schüler zu erinnern.

W. Lossen hat dargethan, dass bei Einwirkung von Benzoylchlorid<sup>1)</sup> oder Anisylchlorid<sup>2)</sup> auf Hydroxylamin leicht die Substitution von einem Atom und von zwei Atomen Wasserstoff des Hydroxylamins durch Benzoyl- bzw. Anisylgruppen erfolgt, indem neben einander Benzhydroxamsäure:  $C_7H_7NO_2$ , und Dibenzhydroxamsäure:  $C_{14}H_{12}NO_3$ , bzw. Anishydroxamsäure:  $C_8H_9NO_3$ , und Dianishydroxamsäure:  $C_{16}H_{15}NO_5$ , entstehen. Die erwähnten Disubstitutionsproducte des Hydroxylamins spalten bei dem Erwärmen mit Barytwasser eine Benzoyl- resp. Anisylgruppe ab und gehen in Benz- bzw. Anishydroxamsäure über. Wenn man auf Benzhydroxamsäure Anisylchlorid wirken lässt, so bildet sich, indem ein Wasserstoffatom der Benzhydroxamsäure durch Anisyl ersetzt wird, Benzanishydroxamsäure,  $C_{15}H_{13}NO_4$ , welche verschieden von der damit isomeren bei der Einwirkung von Benzoylchlorid auf Anishydroxamsäure entstehenden Anisbenzhydroxamsäure ist. Bei dem Erwärmen mit Barytwasser wird die erste Verbindung in Benzhydroxamsäure, die zweite in Anishydroxamsäure zurückverwandelt. Diese Isomerie und diese Zersetzungen sind leicht verständlich, wenn man annimmt, dass bei der Einwirkung der genannten Säurechloride zunächst ein am Stickstoff haftendes Wasserstoffatom und sodann der Wasserstoff der Hydroxylgruppe des Hydroxylamins durch Säureradicale ersetzt werden, und dass demgemäss den erwähnten Verbindungen die nachstehenden Formeln zukommen:

Benzhydroxamsäure:  $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH(OH)$ ,

Dibenzhydroxamsäure:  $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH(O \cdot CO \cdot C_6H_5)$ ,

Anishydroxamsäure:  $CH_3O \cdot C_6H_4CO \cdot NH(OH)$ ,

Dianishydroxamsäure:  $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH(O \cdot CO \cdot C_6H_4OCH_3)$ ,

Benzanishydroxamsäure:  $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH(O \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot OCH_3)$ ,

Anisbenzhydroxamsäure:  $CH_3OC_6H_4 \cdot CO \cdot NH(OCO \cdot C_6H_5)$ .

Die Alkyläther des Hydroxylamins sind, wie sich aus ihren Zersetzungsproducten<sup>3)</sup> und besonders aus der Bildung derselben aus den Alkyläthern des Aldoxime:  $R \cdot CH (:NOR)$ , ergibt<sup>4)</sup>, nach der allgemeinen Formel:  $H_2N \cdot (OR)$  zusammengesetzt. Lässt man Jodäthyl auf die Kaliumverbindung der Benzhydroxamsäure einwirken<sup>5)</sup> oder

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. CLXI, 347.

<sup>2)</sup> Ibid. CLXXV, 284.

<sup>3)</sup> Siehe Gürke, Ann. Chem. Pharm. CCV, 275.

<sup>4)</sup> J. Petraczek, diese Berichte XVI, 827.

<sup>5)</sup> Waldstein, Ann. Chem. Pharm. CLXXXI, 385.

behandelt man den Hydroxylaminäthyläther<sup>1)</sup> (Aethylhydroxylamin) mit Benzoylchlorid<sup>2)</sup>, so gelangt man zu derselben Verbindung, nämlich dem Benzhydroxamsäureäthyläther, dessen Constitution, wie aus den angeführten Bildungsweisen, sowie dem bei dem Erhitzen mit Mineralsäuren eintretenden Zerfall desselben in Benzoëssäure und Hydroxylaminäthyläther erhellt, durch die Formel  $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH(OC_2H_5)$  wiederzugeben ist. Dem entsprechend muss für den aus Anisylchlorid und Hydroxylaminäthyläther dargestellten Anishydroxamsäureäthyläther<sup>3)</sup> die Formel  $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH(OC_2H_5)$  aufgestellt werden. Wenn man das am Stickstoff haftende Wasserstoffatom im Benzhydroxamsäureäthyläther durch Anisyl und im Anishydroxamsäureäthyläther durch Benzoyl ersetzt, so sollte ein und dieselbe Verbindung entstehen, welcher die Formel:  $CH_3O \cdot \overset{C_6H_5 \cdot CO}{C_6H_4 \cdot CO} \cdot N(OC_2H_5)$  zukommen müsste. Thatsächlich aber erhält man, wie Pieper<sup>4)</sup> dargethan hat, bei diesen Reactionen zwei von einander durchaus verschiedene Verbindungen. Diese Isomerie ist unverständlich, so lange man an den oben mitgetheilten Formeln der Benzhydroxamsäure und Anishydroxamsäure festhält und davon absieht, dass bei den erwähnten Processen Atomumlagerungen stattfinden können.

Aehnliche, nicht ohne Weiteres zu deutende Isomerien sind bekanntlich von W. Lossen in der Gruppe der Hydroxamsäureverbindungen vielfach beobachtet worden. Sehr bemerkenswerth ist, dass nebeneinander fast immer mehrere isomere Verbindungen entstehen, sobald in einem direct bereiteten Disubstitutionsproduct des Hydroxylamins das noch an Stickstoff gebundene Wasserstoffatom durch ein Säure- oder Alkoholradical ersetzt wird. So bilden sich bei der weiteren Benzoylirung der Dibenzhydroxamsäure zwei, vielleicht gar drei isomere tribenzoylirte Hydroxylamine<sup>5)</sup> von der Formel  $C_{21}H_{15}NO_4$ ; so sind durch Aethylirung der Dibenzhydroxamsäure zwei isomere Dibenzhydroxamsäureäthyläther von der Formel<sup>6)</sup>  $C_{16}H_{15}NO_3$  erhalten worden. Immer aber sind es sogenannte Trisubstitutionsproducte des Hydroxylamins, bei welchen derartige Isomerien hervortreten. Von besonderem Interesse ist, dass aus den beiden Dibenzhydroxam-

1) Wir nennen die obige Verbindung Hydroxylaminäthyläther und nicht Aethylhydroxylamin, um sie von dem durch die Theorie angezeigten, unseres Wissens bis jetzt nicht dargestellten Aethylhydroxylamin von der Formel  $C_2H_5 \cdot NH(OH)$  zu unterscheiden.

2) Gürke, Ann. Chem. Pharm. CCV, 278.

3) Pieper, Ann. Chem. Pharm. CCXVII, 17.

4) loc. cit.

5) Ann. Chem. Pharm. CLXI, 360. CLXXV, 282. CLXXXVI, 34.

6) Siehe die später angeführten Citate.

säureäthyläthern, durch Austausch eines Benzoyls gegen Wasserstoff in jedem derselben, zwei isomere Aethylbenzhydroxamsäuren<sup>1)</sup> von der Formel  $C_9H_{11}NO_2$  dargestellt werden können, deren Isomerie ohne Weiteres ebensowenig verständlich ist, wie die Isomerie der beiden Dibenzhydroxamsäureäthyläther.

W. Lossen hat die erwähnten, und andere von ihm genau untersuchte isomere Verbindungen der Hydroxamsäure-Gruppe, um für die weitere Erforschung ihrer Constitution kein Praejudiz zu schaffen, zunächst als physikalisch isomere Substanzen bezeichnet. Vor etwa zwei Jahren hat W. Lossen sodann darauf hingewiesen<sup>2)</sup>, dass viele der von ihm beobachteten Isomerien und besonders auch die oben erwähnten, von Pieper untersuchten Fälle sich in einfacher Weise deuten lassen, wenn man die Benzhydroxamsäure nach der Formel:  $C_6H_5 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot OH$  zusammengesetzt, d. h. im Molekül derselben den zweiwerthigen Oximidrest:  $=N(OH)$  annimmt. W. Lossen hat es nicht unterlassen, gleichzeitig auch die Gründe geltend zu machen, welche gegen diese Auffassung sprechen.

Nachdem A. Pinner<sup>3)</sup> dargethan hatte, dass in dem Benzenylimidoäthyläther  $C_6H_5 \cdot C(:NH) \cdot OC_2H_5$  die Imidogruppe sich bei Einwirkung von Hydroxylamin leicht gegen die Oximidogruppe austauschen lässt, indem eine ölige Verbindung von der Zusammensetzung:  $C_6H_5 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot OC_2H_5$  entsteht, wurde von W. Lossen<sup>4)</sup> constatirt, dass aus dem unter etwas veränderten Bedingungen erhaltenen Product dieser Reaction  $\alpha$ - und  $\beta$ -Aethylbenzhydroxamsäure isolirt werden können. Aus diesem Versuch ergibt sich mit grösster Wahrscheinlichkeit, dass wenigstens eine der beiden isomeren Aethylbenzhydroxamsäuren als Benzenyloximidoäthyläther  $C_6H_5 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot OC_2H_5$  aufzufassen ist.

A. Pinner<sup>5)</sup> glaubt, das von ihm beschriebene Reactionsproduct nicht ohne Weiteres als identisch mit einem Gemisch der beiden Aethylbenzhydroxamsäuren ansprechen zu sollen, da er bei seinen Versuchen etwas andere Bedingungen als Lossen innegehalten und dabei namentlich jede Temperaturerhöhung vermieden hat, um Atomumlagerungen nach Möglichkeit vorzubeugen.

Wir selbst haben schon in einer früheren Veröffentlichung<sup>6)</sup> auf die Möglichkeit hingewiesen, dass gewisse Abkömmlinge der Lossenschen Benzhydroxamsäure sich von dem im Ammoniakrest hydroxy-

1) Siehe die später angeführten Citate.

2) Diese Berichte XVI, 873.

3) Ibid. XVII, 184.

4) Ibid. XVII, 1587.

5) Ibid. XVII, 1589.

6) Ibid. XVII, 1691.

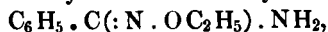
lirten Benzamid:  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}(\text{OH})$ , d. h. einer wahren Benzhydroxamsäure, ableiten, dass aber andere aus der Lossen'schen Benzhydroxamsäure dargestellte Substanzen als Substitutionsproducte einer von uns als Benzhydroximsäure bezeichneten, zunächst noch völlig hypothetischen Verbindung von der Formel  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}(\text{:N} \cdot \text{OH}) \cdot \text{OH}$  anzusprechen sind, und dass die Derivate der Benzhydroxamsäure unter Umständen in damit isomere Abkömmlinge der Benzhydroximsäure übergehen.

Wir hoffen durch die vorstehenden Erläuterungen den derzeitigen Stand der Frage nach der chemischen Constitution der der Hydroxamsäure-Gruppe angehörigen Verbindungen ausreichend gekennzeichnet zu haben, und kehren danach zu dem Umwandlungsproduct des Benzenylamidoxims zurück, welches von uns vorläufig als Benzhydroximsäuremethyläther bezeichnet worden ist.

»Lässt sich durch das weitere Studium dieser Verbindung, bezw. analog dargestellter und gleich constituirter Substanzen ermitteln, ob die Lossen'sche Benzhydroxamsäure den einwerthigen Oxamidrest  $\text{---NH}(\text{OH})$  oder aber den zweiwerthigen Oximidrest  $\text{=N}(\text{OH})$  enthält?« Die auf Beantwortung dieser Frage abzielenden Versuche sollen im Nachstehenden in erster Linie erörtert werden.

Jenachdem der eine oder der andere Fall zutrifft, ist die Zusammensetzung des normalen Methyläthers der Benzhydroxamsäure durch die eine oder andere der beiden folgenden Formeln:  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}(\text{OCH}_3)$  oder  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}(\text{:N} \cdot \text{OCH}_3) \cdot \text{OH}$  auszudrücken. Ein Körper von der durch die letzte Formel veranschaulichten chemischen Constitution ist die Verbindung, welche aus dem Benzenylamidoxim-methyläther,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}(\text{:N} \cdot \text{OCH}_3) \cdot \text{NH}_2$ , durch Austausch des Ammoniakrestes:  $\text{NH}_2$  gegen den Wasserrest:  $\text{OH}$  entsteht und für welche wir den Namen Benzhydroximsäuremethyläther vorgeschlagen haben. Aus der Identität oder Nichtidentität des Benzhydroximsäure- und des Benzhydroxamsäure-Methyläthers muss sich demnach der gewünschte Aufschluss über die Constitution der Benzhydroxamsäure ergeben. Der Benzhydroxamsäuremethyläther ist unseres Wissens bis jetzt nicht dargestellt worden. Genau erforscht aber ist der im vorstehenden Abschnitt bereits mehrfach erwähnte Benzhydroxamsäureäthyläther. Um das zunächst angestrebte Ziel, d. h. die Beantwortung der oben gestellten Frage rascher zu erreichen, sind wir bei den folgenden Versuchen daher nicht mehr von dem Methyläther, sondern dem Aethyläther des Benzenylamidoxims ausgegangen.

#### Benzenylamidoximäthyläther,



wird durch Einwirkung von Jodäthyl auf die Natriumverbindung des Benzenylamidoxims erhalten.

Zu dem Ende wird eine mit äquivalenten Mengen von Natriumalkoholat und Jodäthyl versetzte alkoholische Lösung von Benzenylamidoxim in einem mit Rückflusskühler versehenen Kolben drei Stunden zum Sieden erhitzt. Man verdampft danach den Alkohol, fügt stark verdünnte Natronlauge hinzu und schüttelt die alkalische Flüssigkeit mit Aether aus, welcher beim Verdunsten den Benzenylamidoximäthyläther in nahezu reinem Zustande hinterlässt. Die Ausbeuten sind bei gut geleiteten Operationen nahezu quantitativ und weit besser als diejenigen, welche man bei der Darstellung des Benzenylamidoximmethyläthers auf analogem Wege erhält.

Der Aethyläther des Benzenylamidoxims ist fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform. Die Verbindung wird aus der alkoholischen Lösung durch Wasser in glänzenden, weissen, rhombischen Blättchen gefällt, welche bei 67° schmelzen. Sie ist unlöslich in Alkalilauge und leicht löslich in Säuren. Mit Chlorwasserstoffsäure bildet sie ein gut krystallisirendes Salz.

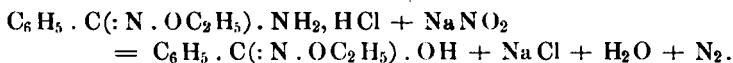
Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch	
C <sub>9</sub>	108	65.85	65.71	—
H <sub>12</sub>	12	7.32	7.38	—
N <sub>2</sub>	28	17.07	—	17.12
O	16	9.76	—	—
	164	100.00.		

Benzenyläthoximchlorid,



Wenn man zu der wässrigen Lösung des salzsauren Benzenylamidoximäthyläthers allmählich und unter Vermeidung jeder erheblichen Temperatursteigerung die Auflösung der äquivalenten Menge Natriumnitrits tropft, so tritt eine gleichmässige Entwicklung reinen Stickstoffs ein, welche von der Ausscheidung eines specifisch schweren, gelben, aromatisch riechenden Oeles begleitet ist. Die Zersetzung verläuft unzweifelhaft in der ersten Phase nach der Gleichung:



Wir haben das erwähnte gelbe Oel daher zunächst als Benzhydroximsäureäthyläther angesprochen. Um unzersetzten Benzenylamidoximäthyläther davon zu trennen, wurde das Reactionsproduct in Aether aufgenommen und die ätherische Lösung wiederholt mit Salzsäure geschüttelt, in welche der Aethyläther des Benzenylamidoxims leicht übergeht. Das bei dem Verdunsten des Aethers aus der so gereinigten ätherischen Lösung zurückbleibende gelbe Oel wurde mit Chlorcalcium getrocknet und darnach direct analysirt. Da die

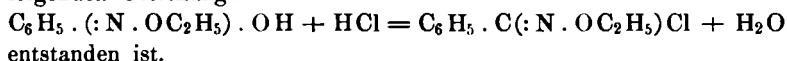
erhaltenen Zahlen weit von den von der Formel des Benzhydroximsäureäthyläthers verlangten Werthen abwichen, wurde die Substanz weiteren Reinigungsprocessen unterworfen, wobei wir sorgfältig darauf Acht gaben, nach Möglichkeit Bedingungen innezuhalten, unter denen Atomverschiebungen ausgeschlossen erscheinen. Es zeigte sich bald, dass das Oel mit Wasserdämpfen unzersetzt flüchtig war. Die durch Destillation im Dampfstrome gereinigte und in geeigneter Weise getrocknete Verbindung gab bei der Bestimmung des Stickstoffs und der Dampfdichte nach dem Luftverdrängungsverfahren zwar Zahlen, welche annähernd mit der Theorie übereinstimmten, der durch oft wiederholte Elementaranalysen ermittelte Gehalt des Körpers an Kohlenstoff und Wasserstoff passte jedoch durchaus nicht zu der Formel  $C_6H_5 \cdot C(:N \cdot OC_2H_5) \cdot OH$ . Noch immer vermuthend, dass diese analytischen Ergebnisse von schwer abtrennbaren Verunreinigungen des Oeles herrührten, und bemüht den vermeintlichen Benzhydroximsäureäthyläther, von welchem man voraussetzen durfte, dass er eine leicht zersetzliche und zu Atomverschiebungen innerhalb des Moleküls sehr geneigte Verbindung sei, nicht gleichzeitig einer höheren Temperatur und stärkerem Drucke auszusetzen, haben wir das gereinigte Reactionproduct der fractionirten Destillation im Vacuumapparat bei einem Druck von 45 mm unterworfen. Dabei wurde constatirt, dass unter dem angegebenen Druck fast die gesammte Menge des Oeles, ohne irgend eine Zersetzung zu erleiden, bei  $125^\circ$  destillirte. Weitere Versuche ergaben, dass das Oel unter Atmosphärendruck unverändert bei  $230^\circ$  (uncorrigirt) siedete. Die Elementaranalysen der im Vacuumapparat und unter Atmosphärendruck destillirten Verbindung führten zu untereinander übereinstimmenden Zahlen, welche jedoch ebenfalls erheblich von den aus der Formel des Benzhydroximsäureäthyläthers berechneten Werthen abwichen. Aus den mitgetheilten Versuchen erhellt, dass die fragliche Verbindung ein chemisches Individuum, aber keinesfalls Benzhydroximsäureäthyläther ist. Andererseits ist der Verlauf der Reaction von Natriumnitrit auf wässrige Lösungen der chlorwasserstoffsäuren Salze von organischen Verbindungen, die den Ammoniakrest  $NH_2$  enthalten, in so vielen Fällen und so sicher nachgewiesen worden, dass an dem bei dieser Reaction zunächst erfolgenden Austausch der Amidogegen die Hydroxylgruppe nicht gezweifelt werden kann. Das Zutreffen dieses Schlusses in dem vorliegenden Falle ergibt sich mit Sicherheit daraus, dass alle Erscheinungen, welche bei der Zersetzung des chlorwasserstoffsäuren Benzenylamidoximäthyläthers eintreten, bis auf die letzten Einzelheiten mit denen übereinstimmen, welche bei analogen Zersetzungen, z. B. der Umwandlung der chlorwasserstoffsäuren Phenylamidoessigsäure in Mandelsäure u. s. f. so häufig beobachtet worden sind. Wenn sich aber aus dem Aethyläther des Benzenylamidoxims zunächst Benzhydroximsäureäthyläther bildet, so kann

die von uns untersuchte Verbindung von anderer Zusammensetzung nur aus diesem entstanden sein. Die chemische Natur dieses Abkömmlings des Benzhydroximsäureäthyläthers muss sich aus dem Studium seiner Umwandlungsproducte ergeben.

Bei den nach dieser Richtung angestellten Versuchen sind wir anfangs auf Schwierigkeiten gestossen. Die ölige Verbindung wird weder durch Säuren noch Alkalien bei kurzem Erhitzen zersetzt. Auch Phosphorpentachlorid und Phosphoroxychlorid wirken darauf bei Temperaturen bis  $160^{\circ}$  nicht bemerkbar ein. Erhitzt man das Oel mit starker Salzsäure oder Jodwasserstoffsäure im geschlossenen Rohr bei hohen Temperaturen,  $180$ — $200^{\circ}$ , so tritt eine theilweise Zersetzung ein; als einziges fassbares Product derselben konnte Benzoësäure constatirt werden.

Wir befanden uns mithin einer Verbindung gegenüber, welche nicht, wie wir erwartet hatten, sich leicht zersetzt, sondern durch eine bemerkenswerthe Beständigkeit ausgezeichnet ist.

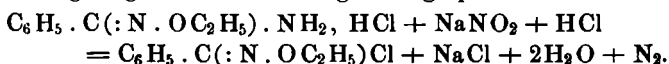
Die Beobachtung, dass die auf mannichfaltige Weise gereinigte Verbindung, auf einen glühenden Kupferstreifen gebracht, immer noch die allerdings fast überempfindliche Chlorreaction zeigte, ergab schliesslich den Schlüssel zur Aufklärung ihrer Bildungsweise und zur Feststellung ihrer chemischen Constitution. Durch erneute Analysen und das Studium von Umwandlungsproducten wurde ermittelt, dass das Oel aus zunächst gebildetem Benzhydroximsäureäthyläther durch Austausch der darin vorhandenen Hydroxylgruppe gegen Chlor nach der folgenden Gleichung:



Der neue Körper ist daher als Benzenyläthoximchlorid zu bezeichnen.

Die von W. Lossen<sup>1)</sup> ausgesprochene Vermuthung, dass eine Verbindung von der Zusammensetzung des Benzenyläthoximchlorids durch Wasser leicht zersetzbar sein möchte, erweist sich nach den mitgetheilten Thatsachen als unzutreffend.

Fasst man die bei der Darstellung des Benzenyläthoximchlorids nacheinander verlaufenden beiden Reactionen in einer Gleichung zusammen, so gelangt man zu dem folgenden graphischen Ausdruck:



Wir hatten bei unseren ersten Versuchen mit genau neutralem, salzsaurem Benzenylamidoximäthyläther gearbeitet. Die zur Bildung des Benzenyläthoximchlorids aus Benzhydroximsäureäthyläther

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVI, 876.



erforderliche Salzsäure wird in diesem Falle von durch Natriumnitrit noch nicht angegriffenen Antheilen des chlorwasserstoffsäuren Benzenylamidoximäthyläthers geliefert. In Folge dessen bleibt ein Theil dieser Base unzersetzt und mischt sich dem öligen Reactionsproduct bei.

In der That haben wir bei dem Arbeiten mit neutralem, salzsaurem Benzenylamidoximäthyläther niemals sehr befriedigende Ausbeuten an Benzenyläthoximchlorid erhalten. Die Ausbeuten wurden aber nahezu theoretische, als wir die durch die zuletzt angeführte Gleichung geforderten Mengen von Salzsäure zur Anwendung brachten.

Elementaranalysen des Benzenyläthoximchlorids:

Theorie		Versuch					
		I.	II.	III.	IV.	V.	
C <sub>9</sub>	108	58.85	58.95	58.74	—	—	—
H <sub>10</sub>	10	5.45	5.49	5.50	—	—	—
N	14	7.63	—	—	7.64	7.56	—
Cl	35.5	19.35	—	—	—	—	19.19
O	16	8.72	—	—	—	—	—
183.5		100.00.					

Die Bestimmungen der Dampfdichte der Verbindung nach dem Luftverdrängungsverfahren haben nur annähernde Werthe geliefert. Um völlig zuverlässige Zahlen zu erlangen, haben wir das Gasvolumgewicht in der Barometerleere mit grossem Vacuum ermittelt und dabei die nachstehenden, auf Wasserstoff bezogenen Resultate erhalten:

Gasvolumgewicht	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
	91.75	93.01	93.52

Das Benzenyläthoximchlorid ist ein Oel, welches, bis zu  $-10^{\circ}$  abgekühlt, noch nicht erstarrt und, wie schon bemerkt, bei  $230^{\circ}$  siedet. Die Verbindung ist fast unlöslich in Wasser und leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol, sowie Ligroin. Ihre Beständigkeit gegen Wasser und Alkohol, sowie Säuren und Basen ist sehr auffallend. Das Benzenyläthoximchlorid unterscheidet sich dadurch von allen bis jetzt bekannten, analog constituirten Imidchloriden<sup>1)</sup>.

Es braucht kaum bemerkt zu werden, dass die früher unter dem Namen Benzhydroximsäuremethyläther beschriebene Verbindung eine analoge Constitution besitzt, d. h. thatsächlich Benzenylmethoximchlorid ( $C_6H_5C(:N.OCH_3)Cl$ ) ist.

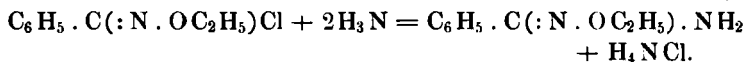
Unter geeigneten Bedingungen lässt sich jedoch das Chloratom auch des Benzenyläthoximchlorids gegen einwerthige Reste anderer Verbindungen austauschen. Wir beschränken uns vorerst darauf, von den nach dieser Richtung angestellten Versuchen einen anzuführen, weil

<sup>1)</sup> Siehe besonders O. Wallach, Ann. Chem. Pharm. CLXXXIV, 82.

aus der dabei constatirten Umsetzung in besonders klarer Weise hervorgeht, dass das Benzenyläthoximchlorid, ungeachtet seines oben erwähnten abweichenden Verhaltens den Imidchloriden genau analog zusammengesetzt ist und dass dasselbe in der bereits erläuterten Beziehung zu den Aethyläthern der Benzhydroximsäure und des Benzenylamidoxims steht.

#### Rückbildung von Benzenylamidoximäthyläther aus Benzenyläthoximchlorid.

Wenn man Benzenyläthoximchlorid 6--8 Stunden mit alkoholischem Ammoniak im geschlossenen Rohre bei 160--180° digerirt, so wird Salmiak gebildet. Die mit Wasser versetzte alkoholische Lösung trübt sich immer mehr beim Abdampfen des Alkohols. Das in der zurückbleibenden wässerigen Flüssigkeit suspendirte Oel erstarrt nach einiger Zeit krystallinisch und wird leicht von Aether aufgenommen. Dieser hinterlässt beim Verdunsten reinen, bei 67° schmelzenden Benzenylamidoximäthyläther. Der Process verläuft nach der Gleichung:



Diese Reaction lässt über die oben erwähnten Beziehungen keinen Zweifel und zeigt, dass aus dem Benzenyläthoximchlorid, ebenso wie aus anderen Imidchloriden nach dem Typus der Amidine zusammengesetzte Verbindungen erhalten werden können.

#### Einwirkung von Natriumnitrit auf schwefelsauren Benzenylamidoximäthyläther.

##### Bildung von Benzhydroximsäureäthyläther, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}(\text{:N} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5) \cdot \text{OH}.$

Da durch Wechselwirkung zwischen Natriumnitrit und salzsaurem Benzenylamidoximäther nicht der Benzhydroximsäureäthyläther selbst, sondern nur ein Umwandlungsproduct desselben zu erhalten ist, haben wir Natriumnitrit alsbald auf ein anderes Salz der betreffenden Verbindung einwirken lassen.

Wenn man Natriumnitritlösung allmählich zu einer wässerigen Lösung von schwefelsaurem Benzenylamidoximäthyläther tropfen lässt, so treten anfangs genau die nämlichen Erscheinungen wie bei der analogen Zersetzung des chlorwasserstoffsäuren Salzes auf. Eine regelmässige Stickstoffentwicklung lässt erkennen, dass auch in diesem Falle in durchaus normaler Weise zunächst der Ammoniakrest ( $\text{NH}_2$ ) des Benzenylamidoximäthyläthers durch den Wasserrest ( $\text{OH}$ ) ersetzt wird. Wenn man bei Temperaturen zwischen 15--30°

arbeitet, so scheidet sich ein Oel ab, das nicht sehr beständig ist, sondern sich nach einiger Zeit unter Bildung eines festen Körpers zusehends zersetzt. Dieser letztere erwies sich als Benzoëssäure. Um festzustellen, was für eine Verbindung neben Benzoëssäure bei der in Berührung mit Wasser erfolgenden Zersetzung des anfänglich abgeschiedenen Oeles entsteht, wurde, nachdem die Zersetzung sich vollzogen hatte, die von der Benzoëssäure durch Ausschütteln mit Aether getrennte wässrige Lösung, welche reichliche Mengen von Natriumsulfat enthielt, behufs Umwandlung der Sulfate in Chloride mit Bariumchlorid versetzt. Die von dem gefällten Bariumsulfat abfiltrirte, bei möglichst niedriger Temperatur eingedampfte, wässrige Lösung hinterliess einen krystallisirten Rückstand, welcher aus Bariumchlorid, Kochsalz und einem in Alkohol leicht löslichen Salz bestand. Das letztere war unschwer als salzsaures Hydroxylaminäthyläther (salzsaures Aethylhydroxylamin) zu erkennen. Wenn Spuren von Benzenylamidoximäthyläther, was meist der Fall ist, der Zersetzung entgangen sind, so mischen sich dieselben dem salzsauren Hydroxylaminäthyläther bei. Andere Verbindungen waren in der wässrigen Lösung nicht aufzufinden.

Die Ergebnisse sind die nämlichen, gleichviel ob zu der beschriebenen Reaction das saure oder neutrale Sulfat des Benzenylamidoximäthyläthers angewendet wird.

Aus diesem Gesamtbefunde erhellt unzweideutig, dass das bei Einwirkung von Natriumnitrit auf schwefelsauren Benzenylamidoximäthyläther sich abscheidende Oel der gesuchte Benzhydroximsäureäthyläther ist und dass dieser durch Wasser nach kurzer Zeit nach der Gleichung:

$$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}(\text{N} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5) \cdot \text{OH} + \text{H}_2\text{O} = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO}_2\text{H} + \text{NH}_2(\text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5)$$

zu Benzoëssäure und Hydroxylaminäthyläther zersetzt wird.

Nach den gegebenen Erläuterungen ist es ohne Weiteres verständlich, dass bei der Wechselwirkung zwischen Natriumnitrit und schwefelsaurem Benzenylamidoximäthyläther eine Abscheidung von Benzhydroximsäureäthyläther überhaupt nicht erfolgt, wenn man das Reaktionsgemisch etwas stärker erhitzt, und dass in diesem Falle aus der heissen Lösung bei dem Erkalten alsbald reine Benzoëssäure krystallisirt. Bei dem Arbeiten mit einigermaassen concentrirten Lösungen darf man die Temperatur über 50° überhaupt nicht steigern, da sonst eine explosionsartige Einwirkung stattfindet, wodurch der Inhalt des Versuchsgefässes herausgeschleudert wird. Nach den mitgetheilten Erfahrungen war nur wenig Aussicht vorhanden, den Benzhydroximsäureäthyläther zu isoliren. Wir haben gleichwohl nicht unterlassen, dies zu versuchen. Die genannte Verbindung scheidet sich in reichlichster Menge aus, wenn man die obige Reaction bei Temperaturen von 18 - 25° verlaufen lässt. Um das Reactionsproduct

möglichst schnell dem zersetzenden Einfluss des Wassers zu entziehen, wurde das wässrige Reaktionsgemisch mit Aether überschichtet und damit wiederholt durchgeschüttelt. Es lässt sich nicht vermeiden, dass trotzdem erhebliche Mengen von Benzoësäure in den Aether übergehen. Um diese abzutrennen und um zu verhindern, dass der ätherischen Lösung gleichzeitig Verbindungen von weniger sauren Eigenschaften entzogen werden, haben wir die ätherische Lösung mit einer wässrigen Lösung von Natriumbicarbonat geschüttelt. Der so behandelte Aether hinterliess beim Verdunsten ein stickstoffhaltiges Oel, von dem sich anfänglich erhebliche Mengen in Alkalilauge lösten, aber dabei immer unter Bildung von Benzoësäure zerfielen. Bei dem Aufbewahren des aus der ätherischen Lösung isolirten, rohen Benzhydroximsäureäthyläthers bildeten sich ebenfalls neue Mengen von Benzoësäure, und wenn man diese abtrennte, hinterblieb schliesslich ein in Alkalilauge unlösliches stickstoffhaltiges Oel, welches nicht mehr unveränderter Benzhydroximsäureäthyläther, sondern ein Condensationsproduct desselben ist und auf das wir später zurückkommen werden.

Der Benzhydroximsäureäthyläther ist mithin eine allem Anschein nach überhaupt nicht vollständig isolirbare Verbindung, welche wir daher auch nicht haben analysiren können. Er ist gleichwohl durch die Art und Weise seiner Bildung und durch seine Umsetzungen mit Salzsäure zu Benzenyläthoximchlorid, sowie mit Wasser zu Benzoësäure und Hydroxylaminäthyläther genügend charakterisirt, um ihn von anderen Körpern gleicher procentischer Zusammensetzung, aber verschiedener chemischer Constitution scharf unterscheiden zu können.

#### Constitution des Benzhydroxamsäureäthyläthers und der Benzhydroxamsäure.

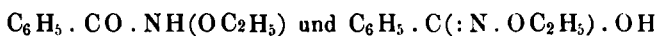
Die unter dem Namen Benzhydroxamsäureäthyläther beschriebene, in dem Lossen'schen Laboratorium wiederholt untersuchte Verbindung ist nach den vorliegenden Beobachtungen eine gut krystallisirende, bei 64—65° schmelzende Substanz. Sie wird durch Wasser und Alkohol, sowie Säuren und Alkalien bei gewöhnlicher Temperatur nicht zersetzt, lässt sich aus Alkohol und Mischungen von Alkohol und Wasser umkrystallisiren, wird von Alkalilauge gelöst und aus dieser Lösung durch Kohlensäure und andere Säuren unverändert, wenn auch zuweilen zunächst als Oel, wieder abgeschieden. Unter der Einwirkung von concentrirter Salzsäure zerfällt der Benzhydroxamsäureäthyläther erst gegen 100° glatt und vollständig in Benzoësäure und salzsauren Hydroxylaminäthyläther. Wir haben den Benzhydroxamsäureäthyläther für die Zwecke einer vergleichenden Prüfung nach der Methode von Waldstein<sup>1)</sup> dargestellt und die obigen

<sup>1)</sup> loc. cit.

Eigenschaften bei den von uns damit angestellten Versuchen sämmtlich bestätigt gefunden. Wir machen noch darauf aufmerksam, dass bei der erwähnten, durch Salzsäure bewirkten Spaltung des Benzhydroxamsäureäthyläthers in Benzoësäure und Hydroxylaminäthyläther keinesfalls Benzenyläthoximchlorid als Zwischenproduct auftreten kann, da dieser Körper bei 100° von Salzsäure kaum angegriffen wird und bei Einwirkung derselben erst um 200° unter Bildung von Benzoësäure theilweise zerfällt.

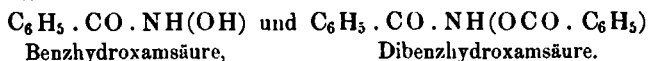
Die Eigenschaften des Benzhydroxamsäure- und des Benzhydroximsäure-Aethyläthers weichen, wie ersichtlich, so weit von einander ab, dass von einer Identität beider Verbindungen nicht die Rede sein kann.

Durch die Ergebnisse unserer Versuche ist mithin dargethan, dass von den beiden für den Benzhydroxamsäureäthyläther in Frage kommenden Formeln:



die zweite als Formel des Benzhydroximsäureäthyläthers auszuschliessen ist. Es ergibt sich daraus indirect der Nachweis, dass in dem Benzhydroxamsäureäthyläther der einwerthige Aethoxamidrest:  $\text{NH} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$  vorkommt.

Die Hydroxylaminderivate, welche einen am Stickstoff gebundenen Wasserrest: OH enthalten, sind nach unseren Erfahrungen durchgängig weniger beständig als die analog zusammengesetzten Abkömmlinge des Hydroxylaminäthyläthers:  $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$ . Die gut charakterisirten Substitutionsproducte des Hydroxylamins, in welchen die Gruppe:  $\cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$  am Stickstoff haftet, sind ebenfalls weniger beständig als die entsprechend zusammengesetzten Derivate des Hydroxylaminäthyläthers. Aus der von uns nachgewiesenen geringen Beständigkeit des Benzhydroximsäureäthyläthers darf daher mit Sicherheit gefolgert werden, dass die Benzhydroximsäure  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}(:\text{N} \cdot \text{OH}) \cdot \text{OH}$  und ihr nach der Formel  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}(:\text{N} \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{OH}$  zusammengesetztes Benzoylderivat noch zersetzlichere Substanzen sind. Für die verhältnissmässig beständigen Verbindungen: Benzhydroxamsäure und Dibenzhydroxamsäure können die soeben angeführten Formeln daher keinesfalls in Frage kommen. Daraus ergibt sich aber, dass die Benzhydroxamsäure und die Dibenzhydroxamsäure dem Benzhydroxamsäureäthyläther genau analog, d. h. ebenfalls nach dem Typus des Benzamids zusammengesetzt wird. Die Constitution der betreffenden beiden Verbindungen ist daher durch die folgenden Formeln wiederzugeben:



Mit diesen Folgerungen völlig im Einklang stehen, wie ebenfalls bereits erwähnt, die bei den direct dargestellten Disubstitutionsproducten

des Hydroxylamins beobachteten Isomerien, sowie die nachstehenden Versuchsergebnisse und Erwägungen:

1) Die genau analoge Constitution von Benzamid und Benzhydroxamsäure vorausgesetzt, muss die letztere ausser auf dem von Lossen eingeschlagenen Wege noch durch andere zu Säureamiden führende Reactionen zu erhalten sein, wenn man dabei an Stelle von Ammoniak Hydroxylamin wirken lässt. Wir haben, um die Richtigkeit auch dieses Schlusses an einem Beispiele zu prüfen, die Einwirkung von Hydroxylamin auf Benzoësäureäthyläther studirt.

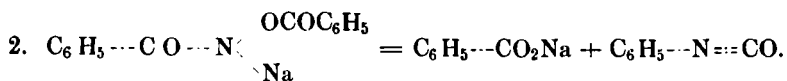
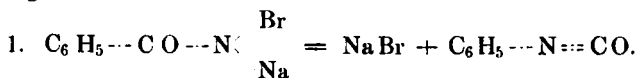
Wenn man zu einer alkoholischen Lösung äquivalenter Mengen von Benzoësäureäthyläther und salzsaurem Hydroxylamin genau die zur Bindung der Salzsäure erforderliche Menge Sodalösung bringt und das Gemisch bei  $100^{\circ}$  in geschlossenen Gefässen digerirt, so ist nach mehreren Tagen eine theilweise Umsetzung in folgender Weise zu constatiren. Der Alkohol und der unzersetzte Benzoësäureäthyläther werden auf dem Wasserbade verjagt. Den Rückstand nimmt man in heissem Wasser auf und trennt die wässrige Lösung von den darin suspendirten, nicht verflüchtigten Antheilen des Benzoësäureäthyläthers durch Filtriren. Aus dem bei dem Verdampfen der wässrigen Lösung bleibenden kochsalzhaltigen Rückstande zieht Alkohol eine stickstoffhaltige Substanz aus, welche sich unschwer im krystallisirten Zustande erhalten lässt. Dieselbe wurde durch Schmelzpunktsbestimmung, die Eisenchloridreaction und Darstellung des charakteristischen, schwer löslichen Bariumsalzes als Benzhydroxamsäure charakterisirt. Die obige Reaction, welche nur geringe Ausbeuten liefert, hat keinerlei Werth als Methode zur Darstellung der Benzhydroxamsäure; sie ist aber von Interesse, weil aus den analogen Bildungsweisen von Neuem hervorgeht, dass Benzamid und Benzhydroxamsäure durchaus analog constituirte Verbindungen sind. Aethyläther von organischen Säuren, welche wie z. B. der isozuckersaure Aethyläther ihr Aethoxyl leicht gegen die Amidgruppe austauschen, geben bei der Wechselwirkung mit Hydroxylamin in grösserer Menge stickstoffhaltige Derivate, deren wässrige Lösung durch Eisenchlorid tiefviolett gefärbt wird. Der eine von uns hofft, auf diese Körper bei einer anderen Gelegenheit zurückkommen zu können.

2) Wäre Benzhydroxamsäure nach der Formel  $C_6H_5 \cdot C(:N.OH).OH$  zusammengesetzt, so dürfte man erwarten, dass der neben der negativen Gruppe  $\equiv N(OH)$  an ein und dasselbe Kohlenstoffatom gebundene Wasserrest sich ähnlich leicht wie die Hydroxylgruppe der Aldehydcyanhydrine  $R \cdot CH(OH) \cdot CN$  gegen den Ammoniakrest  $NH_2$  austauschen liesse. Benzhydroxamsäure würde dabei in das sehr beständige Benzenylamidoxim übergehen. Wenn man Benzhydroxamsäure mit concentrirtem, wässrigem Ammoniak kocht, so scheidet sich beim Erkalten der Lösung eine um  $150^{\circ}$  schmelzende, von uns nicht näher

untersuchte, von dem Benzenylamidoxim jedoch völlig verschiedene Ammoniakverbindung der Benzhydroxamsäure aus, und bei dem Verdampfen der davon abfiltrirten Lösung bleibt reine Benzhydroxamsäure zurück. Das bei 80° schmelzende Benzenylamidoxim haben wir auch in dem Rückstande nicht aufzufinden vermocht.

3) Bereits Lossen<sup>1)</sup> hat darauf hingewiesen, dass die Alkalimetallderivate der im Ammoniakrest monobromirten Säureamide einerseits und der Dibenzhydroxamsäure andererseits bei dem Erhitzen ihrer wässerigen Lösungen in durchaus gleichartiger Weise unter vorübergehender Bildung von Isocyanaten zu Bromnatrium bezw. benzoësaurem Natrium und Kohlensäure sowie Monaminen zersetzt werden. Wir kommen auf diese Umsetzungen zurück, weil sie nach unserer Ansicht in deutlichster Weise für die völlig gleichartige Constitution des Benzamids und der Benzhydroxamsäure sprechen, und um zu betonen, dass die Analogie der beiden obigen Reactionen nach einer Mittheilung, welche der Autor<sup>2)</sup> der erwähnten, nach unseren Erfahrungen ausgiebigsten Methode zur Darstellung von Monaminen uns gütigst privatim gemacht hat, die denkbar vollständigste ist.

Unter der Einwirkung verdünnter Alkalilauge wird das monobromirte Benzamid genau ebenso wie die monobenzoylirte Benzhydroxamsäure in Anilin umgewandelt. Nur bilden sich in Folge secundärer Prozesse im ersteren Falle gleichzeitig Bromsubstitutionsproducte des Anilins. Die erörterten Reactionen verlaufen nach den folgenden Gleichungen:



#### Constitution der Aethylbenzhydroxamsäuren und der Dibenzhydroxamsäureäthyläther.

Die Darstellbarkeit der beiden Aethylbenzhydroxamsäuren aus dem Benzenylimidoäthyläther berechtigt, wie wir bereits erläutert haben, zu der Annahme, dass wenigstens eine derselben als Benzenyloximidoäthyläther aufzufassen ist. Wenn diese Annahme zutrifft, so muss bei einer der Reactionen, welche von der Benzhydroxamsäure zu den

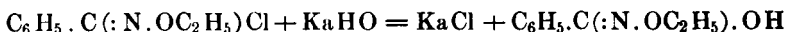
<sup>1)</sup> Diese Berichte XVI, 877.

<sup>2)</sup> Siehe A. W. Hofmann, diese Berichte XV, 407 und die folgenden auf den gleichen Gegenstand bezüglichen, in späteren Jahrgängen derselben Zeitschrift veröffentlichten Abhandlungen des nämlichen Autors.

Aethylbenzhydroxamsäuren führen, eine Atomverschiebung stattfinden. Wir haben versucht, ausgehend von dem Benzenyläthoximchlorid, diese Verhältnisse und damit die chemische Constitution der beiden Aethylbenzhydroxamsäuren, sowie der beiden Dibenzhydroxamsäureäthyläther, aus denen die Aethylbenzhydroxamsäuren zuerst dargestellt worden sind, weiter aufzuklären.

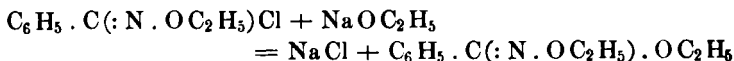
Benzenyläthoximidoäthyläther (Aethylbenzhydroximsäure-äthyläther,  $\alpha$ -Aethylbenzhydroxamsäureäthyläther),  
 $C_6H_5 \cdot C(:N \cdot OC_2H_5) \cdot OC_2H_5$ .

Wenn man das gegen wässrige Säuren und Alkalien sehr beständige Benzenyläthoximchlorid in alkoholischer Kalilauge löst, so viel Wasser hinzufügt, dass die ölige Verbindung soeben noch gelöst bleibt und darnach erhitzt, so tritt nach kurzer Zeit Zersetzung ein, welche sich durch Gelbfärbung der Lösung zu erkennen giebt. Wenn man den bei dem Verdampfen des Alkohols bleibenden krystallinischen Rückstand in Wasser löst und die wässrige alkalische Lösung ansäuert, so wird Benzoëssäure abgeschieden. Unter den angegebenen Bedingungen wird das Benzenyläthoximchlorid mithin im Sinne der Gleichung:



zu Chlorkalium und Benzhydroximsäureäthyläther zersetzt, welcher letzterer unter Aufnahme von Wasser alsbald in Hydroxylaminäthyläther und Benzoëssäure zerfällt. Die beobachtete Gelbfärbung der Flüssigkeit rührt von der Einwirkung der alkoholischen Kalilauge auf Hydroxylaminäthyläther her.

Die Reaction verläuft in einem ganz anderen Sinne, wenn man das Benzenyläthoximchlorid bei Abwesenheit von Wasser und in absolut alkoholischer Lösung auf Natriumalkoholat einwirken lässt. Die alkoholische Lösung verfärbt sich dann bei dem Erhitzen am Rückflusskühler nicht und scheidet nach einiger Zeit Kochsalz ab. Zweistündiges Erhitzen genügt, um die Reaction zu Ende zu führen. Man verdampft sodann den Alkohol, fügt nach einiger Zeit Wasser hinzu und schüttelt die von Alkohol befreite, wässrige Lösung mit Aether aus. Dieser hinterlässt beim Verdunsten ein chlorfreies Oel, welches unter 40 mm Druck bei 128° und unter Atmosphärendruck bei 238° (uncorr.) unzersetzt siedet. Durch die Analyse wurde alsbald constatirt, dass die Verbindung nach der Gleichung:



entstanden und mithin als Benzenyläthoximidoäthyläther zu bezeichnen ist.



## Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch	
			I.	II.
C <sub>11</sub>	132	68.39	68.14	—
H <sub>15</sub>	15	7.77	7.89	—
N	14	7.26	—	7.45
O <sub>2</sub>	32	16.58	—	—
	193	100.00.		

Bestimmung der Dampfdichte in der Barometerleere mit grossem Vacuum auf Wasserstoff bezogen:

Berechnet	Gefunden
96.5	96.75.

Der Benzenyläthoximidoäthyläthyläther ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol sowie Aether und zersetzt sich bei dem Erwärmen seiner verdünnten, alkoholischen, mit etwas Salzsäure versetzten Lösung nach der Gleichung:



in Benzoësäureäthyläther und Hydroxylaminäthyläther, welche Spaltungsproducte nach bekannten Methoden ohne Schwierigkeit aus der Flüssigkeit abzuschneiden sind. Diese Zersetzung erfolgt genau in derselben Weise wie die bekannte, durch die Gleichung:



veranschaulichte Umwandlung des Benzenylimidoäthyläthers in Benzoësäureäthyläther und Ammoniak, nur dass es im letzteren Falle der Mitwirkung von Salzsäure und einer Steigerung der Temperatur nicht bedarf. Wie das Benzenyläthoximchlorid gegenüber den bekannten Imidchloriden, so erweist sich auch der Benzenyläthoximidoäthyläther gegenüber den bisher dargestellten Imidoäthern als die weitaus beständigere Verbindung.

Um den Benzenyläthoximidoäthyläther mit Sicherheit als einen substituirten Imidoäther zu charakterisiren, haben wir daraus das zugehörige Amidin dargestellt und zu dem Ende alkoholisches Ammoniak darauf einwirken lassen. Die Reaction vollzieht sich nicht ganz leicht, und um sie zu Ende zu führen, ist es nothwendig, das Gemisch im geschlossenen Rohre acht bis zehn Stunden auf 160—180° zu erhitzen. Verdampft man danach den Alkohol, so bleibt das betreffende Amidin, d. i. der bereits beschriebene Benzenylamidoximäthyläther,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{:NOC}_2\text{H}_5)\text{NH}_2$ , im chemisch reinen Zustande zurück.

Der Benzenyläthoximidoäthyläther ist nun, wie aus seinen Eigenschaften unzweifelhaft erhellt, identisch mit dem  $\alpha$ -Aethylbenzhydr-

oxamsäureäthyläther<sup>1)</sup>, dessen chemische Constitution auf diese Weise festgestellt ist. Der  $\alpha$ -Aethylbenzhydroxamsäureäthyläther,  $C_6H_5 \cdot C(:N \cdot OC_2H_5) \cdot OC_2H_5$ , ist ein Substitutionsproduct der hypothetischen Benzhydroximsäure,  $C_6H_5 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot OH$ , und kann demnach auch als Aethylbenzhydroximsäureäthyläther bezeichnet werden.

Die Annahme, dass bei dem Austausch von Wasserstoffatomen in dem Oxyamidrest der Benzhydroxamsäure gegen andere Atomgruppen unter Umständen Atomverschiebungen stattfinden, durften wir nach der Charakterisirung der Benzhydroxamsäure als im Ammoniakrest hydroxyliertes Benzamid bereits aus der mehrfach erwähnten Bildung der beiden isomeren Aethylbenzhydroxamsäuren aus Benzenylimidoäthyläther und Hydroxylamin herleiten. Durch die Ergebnisse unserer Versuche wird diese Annahme vollständig bestätigt, zugleich eine bestimmte der Benzhydroxamsäuregruppe angehörige Verbindung mit Sicherheit als Substitutionsproduct der hypothetischen Benzhydroximsäure charakterisirt und so dargelegt, dass die in Frage kommende Atomverschiebung in der That auf einer Umwandlung von Benzhydroxamsäurederivaten in Abkömmlinge der Benzhydroximsäure beruht. Es ergibt sich daraus unmittelbar, dass die Isomerie von zwei Verbindungen, welche bei dem Austausch von Wasserstoffatomen in der Oxyamidgruppe der Benzhydroxamsäure gegen andere Atomgruppen gleichzeitig entstehen, in der Weise zu deuten ist, dass unter den innegehaltenen Versuchsbedingungen die betreffende Atomverschiebung nur theilweise erfolgt, und dass von den isomeren Producten dieser Reactionen die eine Art als Substitutionsproducte der Benzhydroxamsäure, die andere Art als Substitutionsproducte der Benzhydroximsäure aufzufassen ist.

Um Aufschluss über die chemische Constitution der Aethylbenzhydroxamsäuren und ihrer Benzoylderivate, der Dibenzhydroxamsäureäthyläther zu erhalten, muss man die Beziehungen dieser Körper zu dem Benzenyläthoximidoäthyläther weiter verfolgen. Die diesem Aether entsprechende Säure, die sogenannte  $\alpha$ -Aethylbenzhydroxamsäure entsteht, wie durch die Untersuchungen von Eiseler,<sup>2)</sup> Lossen und Zanni,<sup>3)</sup> sowie von Gürke<sup>4)</sup> dargethan worden ist, aus dem  $\alpha$ -Dibenzhydroxamsäureäthyläther. Wären bei diesen Reactionen Atomverschiebungen vollständig ausgeschlossen, so würde aus der Umwandlung des  $\alpha$ -Dibenzhydroxamsäureäthyläthers in  $\alpha$ -Aethylbenzhydroxamsäure und  $\alpha$ -Aethylbenzhydroxamsäureäthyläther, d. h. Benzenyläthoximidoäthyl-

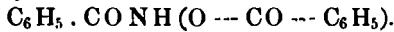
<sup>1)</sup> Lossen und Zanni, Ann. Chem. Pharm. CLXXXII, 221 und Gürke, ebendaselbst CCV, 273.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. CLXXV, 330.

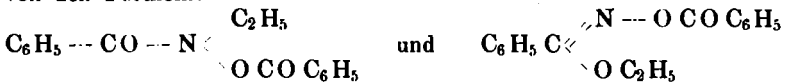
<sup>3)</sup> Ibid. CLXXXII, 220.

<sup>4)</sup> Ibid. CCV, 279.

äther ohne Weiteres folgen, dass die beiden ersteren Körper ebenso wie der zuletzt genannte in die Reihe der Benzhydroximsäureverbindungen gehören. Nachdem aber Atomverschiebungen einmal in dieser Gruppe von Substanzen constatirt worden sind, bedarf diese Schlussfolgerung der weiteren Bestätigung. Diese Bestätigung ist durch den von Gürke<sup>1)</sup> geführten Nachweis erbracht worden, dass bei der Einwirkung von Jodäthyl auf dibenzhydroxamsaures Silber neben  $\alpha$ -Dibenzhydroxamsäureäthyläther ein Isomeres, nämlich der  $\beta$ -Dibenzhydroxamsäureäthyläther, entsteht, welcher bei der Behandlung mit Kalilauge nicht mehr, wie der  $\alpha$ -Dibenzhydroxamsäureäthyläther unter analogen Bedingungen  $\alpha$ -Aethylbenzhydroxamsäure, sondern eine damit isomere Verbindung, die  $\beta$ -Aethylbenzhydroxamsäure, liefert. Die Dibenzhydroxamsäure ist, wie früher erläutert, ein normales Benzoylderivat der Benzhydroxamsäure von der Formel:



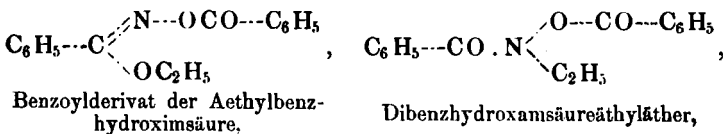
Der Theorie nach können aus dieser Substanz, eine theilweise Atomverschiebung vorausgesetzt, zwei isomere Aethylverbindungen von den Formeln:



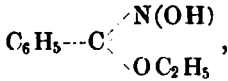
entstehen. Die Bildung beider wie ersichtlich, von Gürke nachgewiesen worden. Es liegt nun kein Grund vor, diejenige dieser beiden Aethylverbindungen, welche leicht in ein wohlcharakterisirtes Benzhydroximsäurederivat umzuwandeln ist, für etwas anderes, als ein Substitutionsproduct der Benzhydroximsäure, die damit isomere, sich abweichend verhaltende  $\beta$ -Verbindung aber für etwas anderes als ein normales Substitutionsproduct der Benzhydroxamsäure anzusprechen.

Dasselbe gilt von der  $\alpha$ - und der  $\beta$ -Aethylbenzhydroxamsäure.

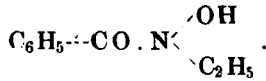
Die  $\alpha$ -Aethylbenzhydroxamsäure ist mithin als Aethylbenzhydroximsäure bezw. Benzenyloximidoäthyläther und der Dibenzhydroxamsäureäthyläther einfach als Benzoylderivat der Aethylbenzhydroximsäure bezw. des Benzenyloximidoäthyläthers zu bezeichnen, während für den  $\beta$ -Dibenzhydroxamsäureäthyläther und die  $\beta$ -Aethylbenzhydroxamsäure die früheren Namen unter Weglassung des Präfix  $\beta$  zweckmässig beibehalten werden. Die Verschiedenheit der Constitution der genannten Verbindungen erhellt auch aus den folgenden Formeln:



<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. CCV, 282.



Aethylbenzhydroximsäure  
(Benzenyloximidoäthyläther).



Aethylbenzhydroxamsäure.

Die erörterten Atomverschiebungen erfolgen nach den vorliegenden Beobachtungen mit grösster Leichtigkeit. So bildet sich bei der Einwirkung von Jodäthyl auf in Aether vertheiltes dibenzhydroxamsaures Silber das Benzoylderivat der Aethylbenzhydroximsäure als Hauptproduct, während der Dibenzhydroxamsäureäthyläther, das normale Aethylsubstitutionsproduct der Dibenzhydroxamsäure, nur in ungeordneter Menge entsteht. Umgekehrt geht die Aethylbenzhydroximsäure beim Schütteln ihrer alkalischen Lösung mit Benzoylchlorid in Dibenzhydroxamsäureäthyläther, d. h. ein normales Derivat der Benzhydroxamsäure über.

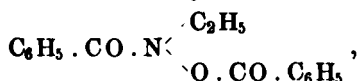
Bei dieser Sachlage kann es nicht Wunder nehmen, dass die genannten isomeren Verbindungen vielfach die nämlichen Zersetzungsproducte liefern. Von Lossen und seinen Schülern sind bislang nur die Producte der trocknen Destillation dieser Körper, sowie die bei der Spaltung derselben mit Salzsäure erhaltenen Verbindungen eingehender studirt worden.

Dass die trockne Destillation über die Gruppierung der Atome in Verbindungen, deren Isomerie sich so zuspitzt wie in den vorliegenden Fällen, nicht wohl Aufschluss geben kann, ist ohne Weiteres verständlich. Die von Lossen als Dibenzhydroxamsäureäthyläther bezeichneten Substanzen sind einfache Benzoylderivate des Benzenyloximidoäthyläthers und der Aethylbenzhydroxamsäure, welche dem entsprechend bei Wasserzufuhr zunächst in Benzoëssäure und diese Substanzen zerfallen. Sowohl der Benzenyloximidoäthyläther als auch die Aethylbenzhydroxamsäure liefern unter der Einwirkung von Salzsäure die normalen Spaltungsproducte eines Oximidoäthers, nämlich benzoësauren Aethyläther und Hydroxylamin, woraus nach unserer Ansicht zur Zeit nur gefolgert werden darf, dass unter den bei der obigen Spaltung bislang innegehaltenen Bedingungen die Aethylbenzhydroxamsäure zunächst in Benzenyloximidoäthyläther umgewandelt wird.

Durch die aus den Beobachtungen Lossen's und seiner Schüler und den Ergebnissen unserer Versuche gezogenen, im Vorstehenden erläuterten Schlüsse findet die Isomerie der bisher als Dibenzhydroxamsäureäthyläther und Aethylbenzhydroxamsäuren bezeichneten Verbindungen eine befriedigende Erklärung. Wir wollen gleichwohl nicht unterlassen, zu untersuchen, ob es völlig eigenartige Reactionen sind, bei denen die erörterte Umwandlung von Benzhydroxamsäure- in Benzhydroximsäureverbindungen eintritt, oder ob analoge Vorgänge auf anderen Gebieten der Chemie ebenfalls beobachtet worden sind.

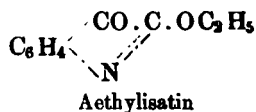
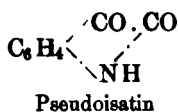
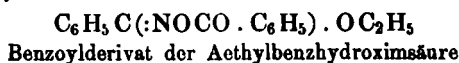
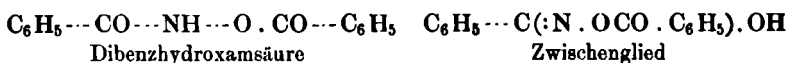
Bei der Darstellung des Benzenyläthoximidoäthyläthers,  $C_6H_5C(:N.OC_2H_5).OC_2H_5$ , aus der Benzhydroxamsäure,  $C_6H_5CO.NH(OH)$ , werden Dibenzhydroxamsäure:  $C_6H_5.CO.NH.CO.C_6H_5$ , das Benzoylderivat der Aethylbenzhydroximsäure:  $C_6H_5.C(:N.OCOC_6H_5).OC_2H_5$ , sowie die Aethylbenzhydroximsäure bezw. Benzenyloximidoäthyläther:  $C_6H_5C(:N.OH).OC_2H_5$ , als Zwischenproducte erhalten. Die erste nach dem Typus der Benzhydroximsäure zusammengesetzte Verbindung, welcher man auf diesem Wege begegnet, ist das Benzoylderivat der Aethylbenzhydroximsäure.

Bei der Umwandlung der Dibenzhydroxamsäure in diese Verbindung kann entweder ein Körper von der Formel  $C_6H_5C(:N.OCO.C_6H_5).OH$  als Zwischenglied entstehen und dieses den Wasserstoff des Hydroxyls gegen Aethyl austauschen, oder das zunächst gebildete normale Aethylderivat der Dibenzhydroxamsäure,



sich zu dem Benzoylderivat der Aethylbenzhydroximsäure  $C_6H_5.C(:N.OCOC_6H_5).OC_2H_5$  umlagern. Die Atomverschiebung würde im ersteren Falle durch Wanderung eines Wasserstoffatoms, im zweiten Falle durch Wanderung einer Aethylgruppe von Stickstoff an Sauerstoff erfolgen.

Aus den nachstehenden Formelbildern:



ist ohne weiteres ersichtlich, dass der erste Vorgang genau der von A. Baeyer<sup>1)</sup> zuerst dargethanen und später häufig beobachteten Umwandlung der Lactame in Lactime und speciell dem als Beispiel gewählten Uebergang von Pseudoisatin in Isatin und Aethylisatin entspricht.

Die Bildung des Benzenyläthoximchlorids,  $C_6H_5.( :N.OC_2H_5)Cl$ , aus dem Benzhydroximsäureäthyläther,  $C_6H_5C(:N.OC_2H_5).OH$ , zeigt, dass Substitutionsproducte der Benzhydroximsäure von der allgemeinen Formel  $C_6H_5C(:N.OR)OH$  immerhin beständig genug sind,

<sup>1)</sup> Baeyer und Oekonomides. Diese Berichte XV, 2093.

um derartige Reactionen einzugehen. Es ist daher nicht unwahrscheinlich, dass die obige Reaction in dem soeben erläuterten Sinne verläuft.

Die in zweiter Linie in Frage kommende Wanderung einer Alkylgruppe von Stickstoff an Sauerstoff ist unseres Wissens auf anderen Gebieten der Chemie bis jetzt in keinem Falle mit Sicherheit constatirt worden. Wir erinnern jedoch daran, dass bei der Bildung sowohl der Methylammonchelidonsäure, d. i. einer methylirten Oxypyridindicarbonsäure<sup>1)</sup>, aus Methylamin und Chelidonsäure, als auch der Methyloxynicotinsäure<sup>2)</sup> aus Methylamin und Cumalinsäure vielleicht eine derartige Verschiebung einer Alkylgruppe von Stickstoff an Sauerstoff stattfindet<sup>3)</sup>.

Bei der mehrfach erwähnten Umwandlung von Benzenyloximidoäthyläther,  $C_6H_5 \cdot C(:N \cdot OH)OC_2H_5$ , in Aethylbenzhydroxamsäure,  $C_6H_5 \cdot CO \cdot N \cdot C_2H_5(OH)$ , findet umgekehrt eine Wanderung der Aethylgruppe von Sauerstoff an Stickstoff statt. Eine völlig analoge Verschiebung einer Aethylgruppe von Sauerstoff an Stickstoff tritt bei dem von A. W. Hofmann und O. Olshausen<sup>4)</sup> nachgewiesenen Uebergang des Cyansäuremethyläthers,  $CN \cdot OCH_3$ , bzw. Cyanursäuremethyläthers,  $(CN \cdot OCH_3)_3$ , in den gewöhnlichen Isocyanursäuremethyläther,  $(CON \cdot CH_3)_3$ , ein.

1) Siehe Ad. Lieben und L. Haitinger, diese Berichte XVII, 1507.

2) Siehe H. v. Pechmann und W. Welsch, *ibid.* XVII, 2394.

3) H. v. Pechmann hat neuerdings (diese Berichte XVIII, 317) dargegan, dass die von ihm aus Methylamin und Cumalinsäure dargestellte, unter dem Namen Methoxynicotinsäure beschriebene Verbindung bei dem Kochen mit Wasser und Natriumamalgam unter Bildung von Methylamin wieder zerfällt. Er stellt auf Grund dieser Beobachtung eine neue Constitutionsformel für die Methoxynicotinsäure bzw. Oxynicotinsäure auf. Nach unserem Dafürhalten ist der betreffende Versuch für den aus dem Ergebniss desselben gezogenen Schluss nicht beweiskräftig. Nach den derzeitigen Ansichten ordnen sich die Atome innerhalb des Moleküls einer Verbindung in bestimmter Weise, weil unter den Bedingungen, welche während der Bildung und des Bestehens der bezüglichen Verbindung obwalten, dadurch alle im Molekül derselben wirkenden Anziehungskräfte der Atome am vollständigsten zum Ausgleich kommen. Der Fall ist mithin durchaus nicht ausgeschlossen, dass eine bei Herstellung eines derartigen Gleichgewichtszustandes eingetretene Atomverschiebung bei Störung desselben im entgegengesetzten Sinne erfolgt. Aus dem Wiederauftreten einer bei der Bildung eines Körpers betheiligten Verbindung bei der Zersetzung desselben ist daher an und für sich keinerlei Rückschluss auf die chemische Constitution des betreffenden Körpers zu ziehen.

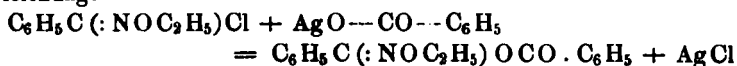
4) Diese Berichte III, 272.

Die angeführten Beispiele dürften genügen, um darzuthun, dass es keineswegs allein stehende, sondern allgemeinere Reactionen sind, bei denen die von W. Lossen und seinen Mitarbeitern aus der Benzhydroxamsäure dargestellten, im Vorstehenden erörterten isomeren Verbindungen entstehen.

### Einwirkung von Benzenyläthoximchlorid auf Salze organischer Säuren.

Bei der Aethylirung der Dibenzhydroxamsäure bildet sich das Benzoylderivat der Aethylbenzhydroximsäure als Hauptproduct. Es lässt sich daher voraussehen, dass bei der Substitution des noch an Stickstoff gebundenen Wasserstoffs in Benzhydroxamsäurederivaten von der allgemeinen Formel:  $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot OR$  vielfach Benzhydroximsäureabkömmlinge entstehen werden. Die Annahme gewinnt mithin sehr an Wahrscheinlichkeit, dass die Isomerie der von Pieper<sup>1)</sup> dargestellten Verbindungen, nämlich des Benzoyläthylanisylhydroxylamins und des Anisäthylbenzhydroxylamins, wie dies W. Lossen<sup>2)</sup> bereits vorgesehen hat, in der That darauf beruht, dass in dem ersten Körper der anisylirte Benzhydroximsäureäthyläther,  $C_6H_5 \cdot C(:NO C_2H_5)OCO \cdot C_6H_4 \cdot OCH_3$ , und in dem zweiten der benzoylirte Anishydroximsäureäthyläther,  $CH_3 \cdots O \cdots C_6H_4 \cdots C(:NOCH_3)O \cdot CO \cdot C_6H_5$ , vorliegt. In diesem Falle aber sind fast alle in der Hydroxamsäuregruppe bislang beobachteten Isomeren in einfacher Weise zu deuten und nur die nach Lossen mit Sicherheit nachgewiesene  $\gamma$ -Modification des Tribenzhydroxylamins lässt sich nicht ohne Weiteres in den durch den Nachweis substituierter Hydroximsäuren erweiterten Rahmen der Derivate des Hydroxylamins einfügen.

Um zu prüfen, ob bei der Einwirkung von Säurechloriden auf Benzhydroxamsäureäthyläther wirklich Benzhydroximsäurederivate entstehen, haben wir die Einwirkung des Benzenyläthoximchlorids auf benzoesaure Salze studirt. Wir erwarteten mittelst eines nach der Gleichung:



verlaufenden Processes zu dem benzoylirten Benzhydroximsäureäthyläther zu gelangen und diesen eventuell identisch mit dem von Lossen<sup>3)</sup> zuerst dargestellten und von Pieper<sup>4)</sup> näher untersuchten Benzäthylbenzhydroxylamin zu finden. Es ist uns bislang trotz mannichfaltig

1) l. c.

2) Diese Berichte XVI, 875.

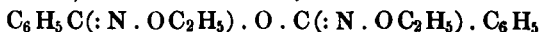
3) Diese Berichte X, 2223.

4) Ann. Chem. Pharm. CCXVII, 8.

variirter Versuchsbedingungen nicht gelungen, diese Umsetzung vollständig zu bewirken und dabei krystallisirte Körper zu erhalten. Etwas leichter als gegen den Rest der Benzoësäure  $O\text{---}CO\text{---}C_6H_5$  lässt sich das Chlor des Benzenyläthoximchlorids gegen die Acetoxygruppe  $O\text{---}CO\text{---}CH_3$  austauschen.

Wenn man äquivalente Mengen von Natriumacetat und Benzenyläthoximchlorid in Eisessig löst und die Lösung 6—8 Stunden bei  $160\text{---}180^\circ$  in geschlossenen Röhren digerirt, so lässt sich eine Abspaltung von Chlornatrium constatiren. Um die Umsetzung zu Ende zu führen, haben wir das Digeriren zwei Tage lang fortgesetzt. Der Inhalt der Röhren wurde darnach in Wasser gegossen, die wässrige Lösung mit Natriumcarbonat neutralisirt und das darin suspendirte Oel in Aether aufgenommen. Die wiederholt mit Sodalösung geschüttelte ätherische Lösung hinterliess bei dem Verdunsten des Aethers ein in Wasser unlösliches, in Alkohol und Aether leicht lösliches, stickstoffhaltiges Oel, welches wir bislang nicht absolut chlorfrei erhalten und in einen für die Analyse völlig geeigneten Zustand bringen konnten.

Das betreffende Oel ist voraussichtlich der acetylirte Benzhydroximsäureäthyläther,  $C_6H_5 \cdot C(:N \cdot OC_2H_5)O \cdot CO \cdot CH_3$ , verunreinigt mit etwas unzersetztem Benzenyläthoximchlorid. Wenn man das Oel bei 40 mm Druck der Destillation unterwirft, so spaltet sich daraus Essigsäureanhydrid ab. Setzt man das Erhitzen fort, so beginnt das Destillat nach Carbanil zu riechen, und es tritt augenscheinlich eine weitgehende Zersetzung ein. Wenn man die Destillation unterbricht, sobald Essigsäureanhydrid aufhört, überzugehen, so bleibt ein öliger Rückstand, welchem, wie aus dem Chlorgehalt desselben gefolgert werden muss, noch Spuren von Benzenyläthoximchlorid anhaften. Dieses Oel ist stickstoffhaltig und zeigt abgesehen von dem erwähnten geringen Chlorgehalt alle Eigenschaften der aus dem Benzhydroximsäureäthyläther in äusserst geringer Menge erhaltenen, stickstoffhaltigen, öligen, indifferenten Substanz. Berücksichtigt man die Bildungsweise dieses Körpers durch Abspaltung von Essigsäureanhydrid aus dem voraussichtlich zunächst gebildeten acetylirten Benzhydroximsäureäthyläther, so erhellt, dass derselbe wahrscheinlich das nach der Formel:



zusammengesetzte Anhydrid des Benzhydroximsäureäthyläthers bzw. Benzoësäureanhydrid ist, in welchem der Sauerstoff beider CO-Gruppen durch den Rest:  $N(OC_2H_5)$  des Hydroxylaminäthyläthers ersetzt ist. Die mit dem beschriebenen Oel angestellten Elementaranalysen haben begreiflicher Weise zu scharfen Zahlen nicht führen können. Die bis jetzt ermittelten Werthe stützen gleichwohl die bezüglich der chemischen Natur der beschriebenen Substanz soeben ausgesprochene Ansicht. Die Bildung des erwähnten Anhydrids aus Benzhydroxim-



säureäthyläther ist leicht verständlich. Wenn von aussen Wasser nicht zugeführt wird, so condensirt sich ein Theil dieser Verbindung zu dem beschriebenen Anhydrid, während ein anderer Theil unter der Einwirkung des abgespaltenen Wassers in der früher erläuterten Weise in Benzoësäure und Hydroxylaminäthyläther zerfällt. Wir beabsichtigen, die Einwirkung von Benzenyläthoximchlorid auf Salze organischer Säuren weiter zu studiren.

Durch eine Reihe von Arbeiten, welche Victor Meyer allein und im Verein mit seinen Schülern ausgeführt und in diesen Berichten veröffentlicht hat, ist festgestellt worden, dass der Sauerstoff in Ketonen und Aldehyden, d. h. in den Atomgruppen  $C.CO.C$  und  $COH$ , sich schon bei directer Einwirkung von Hydroxylamin unschwer gegen den Oximidrest  $N(OH)$  austauschen lässt. Die so gebildeten Verbindungen werden durch verdünnte Säuren leicht unter Rückbildung der Körper, aus welchen sie entstanden sind, zersetzt. Aus den mehrfach citirten Versuchen von Pinner und Lossen erhellt, dass indirect der in der Carbonylgruppe von Säureäthern vorhandene Sauerstoff ebenfalls durch Oximid ersetzt werden kann. Die von uns in der Benzoësäurereihe ausgeführten Versuche lassen ersehen, dass man indirect eine Substitution des Sauerstoffs auch in der Carbonylgruppe von Säureamiden durch die Oximidgruppe, von Säuren, Säurechloriden, Säureamiden und Säureäthern durch die Aethoximidgruppe  $NOC_2H_5$  herbeiführen kann. Die bezüglichen Hydroxylaminderivate des Benzoylchlorids und Benzamids sind durch eine sehr bemerkenswerthe Beständigkeit ausgezeichnet. Der Aethoximidabkömmling der Benzoësäure ist äusserst leicht zersetzlich und das Oximid- sowie das Aethoximderivat des Benzoësäureäthyläthers werden ebenfalls, zumal durch verdünnte Säuren, unschwer zerlegt. Die angeführten Derivate des Hydroxylamins sind aber sämmtlich beständiger als die analog constituirten Abkömmlinge des Ammoniaks, von denen die nach der allgemeinen Formel:  $R.C(:NH).OH$  zusammengesetzten Repräsentanten überhaupt nicht existenzfähig zu sein scheinen. Schliesslich wollen wir nicht unterlassen, auf die Beziehungen hinzuweisen, in welchen die Amidoxime zu den Nitrolsäuren stehen. Ein Blick auf die Formeln der von V. Meyer<sup>1)</sup> dargestellten Aethylnitrolsäure,  $CH_3C(:N.OH)NO_2$ , und des von E. Nordmann<sup>2)</sup> beschriebenen Aethenylamidoxims,  $CH_3C(:N.OH)NH_2$ , zeigt, dass beide zueinander in dem nämlichen Verhältniss wie Nitroäthan und Aethylamin stehen. Die Nitrolsäuren sollten daher unter geeigneten Bedingungen

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. CLXXV, 98.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XVII, 2748.

bei der Reduction in Amidoxime übergehen. Die Amidoxime der aliphatischen Reihe und unter ihnen zumal die kohlenstoffarmen sind wenig beständige Verbindungen; auf Umwandlung der Aethylnitrosäure in Aethenylamidoxim abzielende Versuche bieten daher nur wenig Aussicht auf Erfolg. Es soll daher bei phenylirten aliphatischen Verbindungen der Versuch gemacht werden, die zuletzt erwähnten Beziehungen experimentell zu begründen.

Wir haben die vorstehende Mittheilung absichtlich frei von allen auf die erörterten Fragen nicht unmittelbar bezüglichen Experimenten gehalten. Der eine von uns wird über die bis jetzt untersuchten und noch nicht eingehend beschriebenen Derivate des Benzenylamidoxims in einer besonderen Mittheilung berichten.

#### 150. A. Pinner: Ueber eine bequeme Darstellungsmethode der Tartronsäure.

(Vorgetragen vom Verfasser in der Sitzung vom 23. Februar 1885.)

Die Tartronsäure oder Oxymalonsäure  $\text{CO}_2\text{H} \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CO}_2\text{H}$  ist seit ihrer Entdeckung durch Dessaignes im Jahre 1852 von verschiedenen Forschern auf die mannigfaltigste Art erhalten worden. So entsteht sie ausser durch Zersetzung der sogenannten Nitroweinsäure durch Wasser bei niederer Temperatur (Dessaigues<sup>1)</sup>) bei der Reduction der Mesoxalsäure mittelst Natriumamalgam (Deichsel<sup>2)</sup>); bei der Oxydation einer alkalischen Traubenzuckerlösung durch Kupferoxyd (Claus<sup>3)</sup>); bei der Zersetzung der Dibrompyrotraubensäure mit Barytwasser (Grimaux<sup>4)</sup>); bei der Behandlung von Dibrommalonsäure mit Natriumamalgam oder von Monobrommalonsäure mit Silberoxyd, ferner von Dibromessigsäure mit Cyankalium und Verseifen des Cyanids (Petrieff<sup>5)</sup>); beim Verseifen des Chlormalonsäureäthers mit Kalilauge (Conrad und Bischoff<sup>6)</sup>); bei der Zersetzung des Additions-

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 82, 362.

<sup>2)</sup> Journ. pr. Chem. 93, 205.

<sup>3)</sup> Ann. Chem. Pharm. 147, 114 und Journ. pr. Chem. [2] 4, 63.

<sup>4)</sup> Diese Berichte X, 903.

<sup>5)</sup> Diese Berichte XI, 414.

<sup>6)</sup> Diese Berichte XIII, 600.