

242. W. Lossen: Ueber die Struktur der Hydroxylaminderivate.

(Vorgetragen vom Verfasser in der Sitzung vom 13. April.)

Ferd. Tiemann und Paul Krüger haben in mehreren Abhandlungen¹⁾ Versuche über Derivate des Hydroxylamins beschrieben, welche unsere Kenntnisse dieser Körper in sehr schätzenswerther Weise erweitern. Den an diese Versuche namentlich in der letzten Abhandlung angeknüpften Betrachtungen über die Struktur der Hydroxylaminderivate kann ich indessen — soweit sich dieselben nicht ohnehin mit früher von mir ausgesprochenen Anschauungen decken — keineswegs zustimmen.

Tiemann und Krüger vertreten die Ansicht, dass der Benzhydroxamsäure und Dibenzhydroxamsäure die Formeln $N(\text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5)$ $\text{H} \cdot \text{OH}$ und $N(\text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5)\text{H}(\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5)$ zukommen. Vor nahezu zehn Jahren hatte auch ich diese Formeln als definitiv festgestellt betrachtet.²⁾ Aus der Annahme derselben folgt, dass Dibenzanishydroxylamin $N(\text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5)(\text{CO} \cdot \text{C}_7\text{H}_7\text{O})(\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5)$ und Anisdibenzhydroxylamin $N(\text{CO} \cdot \text{C}_7\text{H}_7\text{O})(\text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5)(\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5)$ identisch sein müssen. Der Versuch ergab aber, dass diese beiden Verbindungen verschieden von einander, und dass jede von ihnen verschieden von dem gleich. zusammengesetzten Benzanisbenzhydroxylamin $N(\text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5)(\text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5)(\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_7\text{H}_7\text{O})$ ist.

Bei Besprechung dieser ganz unerwarteten Metamerie habe ich hervorgehoben, dass man entweder annehmen müsse, die genannten Verbindungen enthalten die in dieselben eingeführten Säureradikale wenigstens zum Theile nicht mehr unverändert, oder aber dass die nämlichen Radikale mit einem und demselben Stickstoffatom in mehr als einer Weise verbunden sein können. Ich war anfänglich mehr geneigt, der letzteren Ansicht den Vorzug zu geben, weil es mir allzu künstlich, auch dem Zweck und Nutzen der Radikaltheorie widersprechend erschien, anzunehmen, dass eine Verbindung, welche in einfachster Weise aus unzweifelhaften Benzoylverbindungen entsteht, und in ebenso einfacher Weise wieder Benzoylverbindungen liefert, doch nicht Benzoyl enthalte; weil diese Verbindungen überdies aus dem Hydroxylamin durch Reaktionen entstehen, welche, bei Anwendung anderer Stickstoffbasen anstatt des Hydroxylamins, Verbindungen liefern, in welchen ebenfalls das unveränderte Säureradikal angenommen wird.

¹⁾ Diese Berichte XVII, 1685 und XVIII, 727.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 175, 280 und 181, 389.

Mit der Zeit habe ich indessen meine Anschauung geändert. Liefert schon das längst bekannte Hydrobenzamid den Beweis dafür, dass eine Verbindung, welche unmöglich Benzoyl enthalten kann, in einfachster Weise aus Benzoylverbindungen entstehen und ebenso einfach unter Rückbildung derselben zersetzt werden kann, so befestigte sich die Ansicht, dass die Benzhydroxamsäure keine Benzoylverbindung ist, bei mir besonders durch verschiedene in neuerer Zeit ausgeführte Arbeiten, namentlich durch die Untersuchungen von Wallach, Pinner, Victor Meyer u. A.

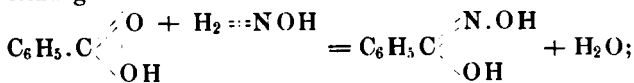
Vor etwa zwei Jahren habe ich hervorgehoben¹⁾, dass die Metamerie und die Umsetzungen der amidartigen Derivate des Hydroxylamins sich in genügender Weise erklären lassen, wenn man der Benzhydroxamsäure die Formel $C_6H_5 \cdot C \cdot (N \cdot OH) \cdot OH$ beilegt. Ich verweise auf die am angeführten Ort gegebenen Formeln der übrigen Verbindungen.

Als eine Bestätigung dieser Auffassung betrachte ich die Beobachtung von Pinner, dass durch die Einwirkung von Hydroxylamin auf Benzimidoäther $C_6H_5 \cdot C \cdot (NH) \cdot OC_2H_5$, Aethylbenzhydroxamsäure $C_6H_5 \cdot C \cdot (NOH) \cdot OC_2H_5$ entsteht.²⁾

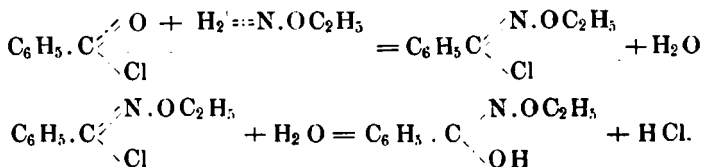
Ich halte auch heute noch trotz der theils von mir selbst angeführten, theils von Tiemann und Krüger erhobenen Einwände die in diesen Berichten XVI, 873 gegebenen Formeln für diejenigen, welche zur Zeit die Structur der Hydroxylaminderivate am besten erklären.

Nur die Hypothese, dass die Bildung der Hydroxamsäuren derjenigen der Aldoxime analog verlaufe, scheint mir jetzt nicht mehr wahrscheinlich.

Ich habe hervorgehoben, dieselbe erfolge vielleicht entsprechend der Gleichung:



diejenige des benzhydroxamsauren Aethyls aus Chlorbenzoyl und Aethoxylamin³⁾ nach folgenden Gleichungen:



¹⁾ Diese Berichte XVI, 873.

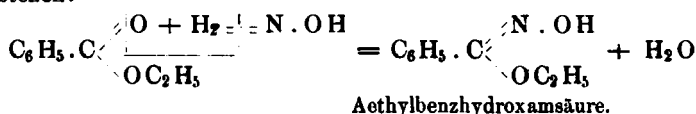
²⁾ Diese Berichte XVII, 184 und 1587.

³⁾ Tiemann und Krüger nennen diesen Körper Hydroxylaminäthyläther. Waldstein, der ihn zuerst beschrieb, gab ihm schon die jetzt als richtig betrachtete Strukturformel mit der Bemerkung, derselbe sei »streng

Dagegen spricht zunächst, dass das von Tiemann und Krüger inzwischen dargestellte Chlorid $C_6H_5 \cdot C \cdot (N \cdot O \cdot C_2H_5)Cl$ ein sehr beständiger Körper ist, der sich mit Wasser nicht umsetzt; sodann die Bildung der Hydroxamsäuren aus Säureestern und Hydroxylamin.

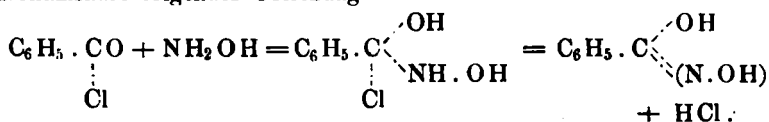
Tiemann und Krüger haben gezeigt, dass Benzhydroxamsäure auch durch Einwirkung von Hydroxylamin auf benzoësaures Aethyl entsteht. Es ist dies nicht die erstmalige Beobachtung einer solchen Reaktion; vielmehr ist die überhaupt zuerst beschriebene Hydroxamsäure, die Oxalohydroxamsäure¹⁾, durch Einwirkung von Hydroxylamin auf oxalsaures Aethyl erhalten worden.

Wäre die Bildung der Hydroxamsäuren derjenigen der Aldoxime analog, so müssten bei Einwirkung von Hydroxylamin auf Säureester nicht die Hydroxamsäuren selbst, sondern äthylirte Hydroxamsäuren entstehen:



Das ist aber nicht der Fall. Auch Aethoxylamin reagirt nach neuerdings angestellten Versuchen auf Oxalester, aber nicht unter Bildung einer vierfach, sondern einer zweifach äthylirten Oxalohydroxamsäure.

Vielleicht entspricht der Vorgang bei der Bildung der Benzhydroxamsäure folgender Gleichung:



genommen als Aethoxylamin zu bezeichnen.« (Ann. Chem. 181, 392.) Als Zweifel an der Richtigkeit der angenommenen Formel auftauchten, nannte ich denselben schlechtweg Aethylhydroxylamin, weil dieser Name in weiterem Sinne ein Hydroxylamin bedeutet, in welchem irgend ein Wasserstoffatom durch Aethyl ersetzt ist, sei es im Amid, sei es im Hydroxyl der Muttersubstanz. Ich halte den Waldstein'schen Namen für besser als den von Tiemann und Krüger gewählten, weil er die basische Natur der Verbindung deutlicher ausspricht. — Ich möchte bei dieser Gelegenheit die Bitte aussprechen, dass den von mir benannten Körpern ihre Namen belassen werden, selbst wenn dieselben nicht als der vollkommenste Ausdruck für die ihnen augenblicklich zugeschriebene Structur erscheinen. Wenn eine Verbindung einmal seit mehr als 10 Jahren unter einem bestimmten Namen in Zeitschriften, Registern, Lehr- und Handbüchern zu finden ist, so schafft eine Namensänderung leicht Verwirrung. Allgemeiner üblich ist eine solche Aenderung auch nicht; wir behalten z. B. den Namen Phthalylchlorid bei, wenn wir auch den Körper nicht mehr als den Chloriden anderer zweibasischen Säuren analog constituirt betrachten.

¹⁾ H. Lossen, Ann. Chem. 150, 314.

Die Leichtigkeit, mit welcher Hydroxylamin sich an Nitrile addirt¹⁾, lässt die in der ersten Phase angenommene Addition desselben an CO als möglich erscheinen. — Die Einwirkung auf den Ester kann in analoger Weise aufgefasst werden.

Giebt man der Benzhydroxamsäure die Formel $N(\text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{H} \cdot \text{OH}$, so ist ihre Bildung leicht verständlich. Allein die anscheinend beseitigte Schwierigkeit kehrt dafür an einer anderen Stelle wieder. Die Verschiedenheit von Benzäthylanishydroxylamin und Anisbenzäthylhydroxylamin wissen Tiemann und Krüger auch nicht anders zu erklären als ich. Wie ich geben sie denselben die Formeln $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C} \cdot (\text{N} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5) (\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_7\text{H}_7\text{O})$ und $\text{C}_7\text{H}_7\text{O} \cdot \text{C} \cdot (\text{N} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5) (\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{O})$, nehmen also an, dass bei ihrer Bildung die Abkömmlinge der Verbindungen $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C} (\text{N} \cdot \text{OH}) \cdot \text{OH}$ und $\text{C}_7\text{H}_7\text{O} \cdot \text{C} (\text{NOH}) \cdot \text{OH}$ anstatt derjenigen der Verbindungen $N(\text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{H} \cdot \text{OH}$ und $N(\text{CO} \cdot \text{C}_7\text{H}_7\text{O}) \cdot \text{H} \cdot \text{OH}$ entstehen. Die nämliche Hypothese müssen sie machen, um die Verschiedenheit von Anisidibenzhydroxylamin und Dibenzanishydroxylamin zu erklären. Die Bildung von $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C} \cdot (\text{N} \cdot \text{OH}) \cdot \text{OH}$ aus Hydroxylamin und Chlorbenzoyl scheint mir mindestens ebenso erklärlich, als der von Tiemann und Krüger angenommene Verlauf der letzteren Reaktionen.

Ich wende mich nun zu den Versuchen, durch welche Tiemann und Krüger ihre von den meinigen abweichenden Ansichten begründen.

I.

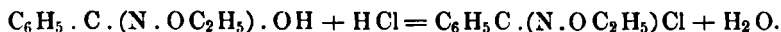
Tiemann und Krüger haben versucht, NH_2 durch OH in dem von ihnen dargestellten Benzenylamidoximäthyläther, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C} \cdot (\text{N} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5) \cdot \text{NH}_2$, zu ersetzen. Diese Reaktion muss zu einer Verbindung $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C} \cdot (\text{N} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5) \cdot \text{OH}$ führen, d. h. zu einem Körper, welcher die von mir dem benzhydroxamsauren Aethyl beigelegte Structur besitzt. Tiemann und Krüger treten meiner Ansicht bei, wenn der von ihnen gesuchte Körper identisch mit dem benzhydroxamsauren Aethyl ist; ist er dagegen verschieden von demselben, so muss dem benzhydroxamsauren Aethyl eine andere Formel, und zwar die Formel $N(\text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{H} \cdot (\text{OC}_2\text{H}_5)$, zukommen.

Tiemann und Krüger glauben bewiesen zu haben, dass bei der von ihnen ausgeführten Reaktion eine von dem benzhydroxamsauren Aethyl verschiedene Verbindung entsteht. Sie haben aber den von ihnen gesuchten Körper nicht darzustellen vermocht, haben vielmehr nur Zersetzungsprodukte und Derivate desselben erhalten; diese sind aber nichts Anderes als die Zersetzungsprodukte und Derivate des Benzhydroxamsäureesters, wie sich aus Nachstehendem ergibt.

¹⁾ Tiemann, diese Berichte XVII, 126.

1. Als Tiemann und Krüger Natriumnitrit auf schwefelsauren Benzylamidoximäthyläther einwirken liessen, beobachteten sie Stickstoffentwicklung, konnten aber als einzige wohlcharakterisirte Produkte nur Benzoësäure und Aethoxylamin isoliren, d. h. diejenigen Verbindungen, welche aus dem benzhydroxamsauren Aethyl unter dem Einfluss von Säuren durch Wasseraufnahme entstehen. Fertig gebildeter Benzhydroxamsäureester wird durch so verdünnte Säuren, wie zur Anwendung kamen, bei niedriger Temperatur allerdings schwerlich zersetzt. Es erscheint aber keineswegs unmöglich, dass Benzhydroxamsäureester im Entstehungsmoment viel leichter zersetzt wird, dass derselbe also thatsächlich bei dem ausgeführten Versuch entstanden ist. Diese Annahme erscheint mir um so mehr zulässig, weil es bekannt ist, dass sich der Ersatz von Amid durch Hydroxyl vermittelt salpetriger Säure zwar sehr oft, aber doch keineswegs immer glatt vollzieht.

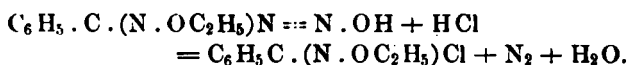
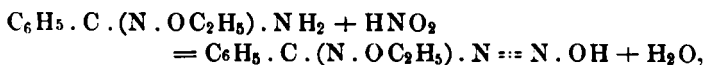
2. Als Tiemann und Krüger Benzenylamidoximäthyläther auf Natriumnitrit in salzsaurer Lösung einwirken liessen, erhielten sie anstatt der erwarteten Hydroxylverbindung ein Chlorid $C_6H_5.C.(N.O C_2H_5)Cl$. Sie sind der Ansicht, dasselbe könne sich nur aus der zuerst entstandenen Hydroxylverbindung gebildet haben nach der Gleichung:



Da nun Benzhydroxamsäureester nicht durch Salzsäure in ein solches Chlorid übergeht, so muss die Hydroxylverbindung von demselben verschieden sein.

Darauf ist zu erwidern, dass es durchaus nicht erwiesen ist, dass das Chlorid sich aus einer Hydroxylverbindung gebildet hat. Mir scheint es nicht sehr wahrscheinlich, dass der nämliche Körper, der sich unter dem Einfluss von Wasser oder sehr verdünnter Schwefelsäure leicht zersetzt, durch verdünnte Salzsäure in ein äusserst beständiges Chlorid verwandelt werden sollte.

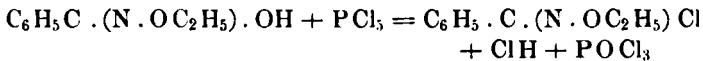
Ich halte die Annahme für zulässig, dass der Bildung des Chlorids diejenige einer Diazoverbindung vorausgeht, dass die Reaktion sich also ungefähr nach folgenden Gleichungen vollzieht:



3. Wie dem auch sein mag, wichtiger ist, dass bei Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Benzhydroxamsäureester ein Chlorid entsteht, welches die Zusammensetzung und, soweit unsere Beobach-

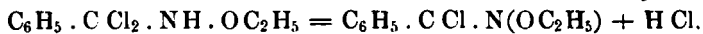
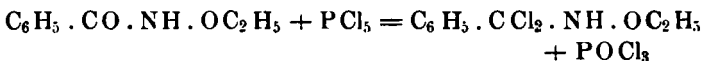
tungen¹⁾ reichen, alle Eigenschaften des von Tiemann und Krüger erhaltenen Chlorids besitzt. Die Einwirkung vollzieht sich mit grösster Leichtigkeit; Nebenprodukte entstehen entweder überhaupt nicht, oder doch nur in geringen Mengen. Der Siedepunkt des Chlorids lag uncorrectirt bei 232° (230° nach Tiemann und Krüger); als das Thermometer ganz im Dampf war, bei 239°. Das Chlorid ist sehr beständig gegen Wasser, Alkohol, Alkalien; bei längerem Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak entsteht Salmiak und eine in Säuren lösliche, in Alkalien unlösliche Verbindung, welche aus alkoholischer Lösung durch Wasserzusatz in Blättchen gefällt wird, die nach oberflächlicher Reinigung den Schmelzpunkt 65—66° zeigten. Ich zweifle nicht daran, dass dieselbe Benzenylamidoximäthyläther ist²⁾.

Die Bildung des Chlorids aus Benzhydroxamsäureester erklärt sich am einfachsten durch die Annahme, dass die Reaktion gemäss der Gleichung



verläuft.

Man kann dieselbe aber auch mit Zugrundelegung der von Tiemann und Krüger bevorzugten Formel des Benzhydroxamsäureesters als folgenden Gleichungen entsprechend auffassen:



In analoger Weise wird bekanntlich die Bildung des Benzanilidimidchlorids erklärt³⁾. Ob aber letztere Erklärung und die bisher angenommene Strukturformel des Benzanilidimidchlorids richtig sind, das scheint mir gerade durch die Beobachtung von Tiemann und Krüger einigermaassen in Frage gestellt zu sein. Dieselben haben bereits hervorgehoben, dass ihr Chlorid viel beständiger ist, als die bis jetzt bekannten Imidchloride. Ich kann das nur bestätigen; bei stundenlangem Erhitzen des Chlorids mit alkoholischem Ammoniak auf 180° war dasselbe noch nicht vollständig zersetzt.

¹⁾ Die in dieser Abhandlung beschriebenen Versuche habe ich meistens gemeinschaftlich mit Herrn G. Hamilton gemacht.

²⁾ Dass dieser Körper sich, wie Tiemann und Krüger hervorheben, nicht bei Einwirkung von wässrigem Ammoniak auf Benzhydroxamsäureester bildet, scheint mir nicht das mindeste gegen die Benzhydroxamsäureesterformel $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C} \cdot (\text{N} \cdot \text{O} \text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{OH}$ zu beweisen. In dieser Formel erscheint das Hydroxyl ähnlich wie in einem Alkohol oder einem Phenol gebunden; es wäre meines Erachtens auffallend, wenn eine solche Verbindung beim Eindampfen mit Ammoniakflüssigkeit OH gegen NH_2 austauschte.

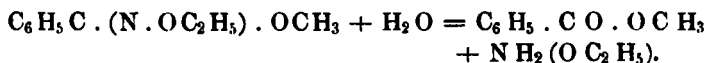
³⁾ Wallach, Ann. Chem. Pharm. 184, 81.

Man wird zugeben, dass es schwer verständlich ist, dass einerseits eine Verbindung $C_6H_5 \cdot C \cdot (N \cdot OC_2H_5)Cl$ so beständig sein soll, während andererseits die völlig analog constituirte $C_6H_5 \cdot C \cdot (NC_6H_5)Cl$ äusserst leicht durch Alkohol und Wasser zersetzt wird, sogar schon beim Liegen an feuchter Luft ¹⁾. Bei der Einwirkung von Wasser bleiben gerade diejenigen Theile der Molekeln, in welchen beide Verbindungen verschieden zusammengesetzt sind, ganz unbetheiligt. — Das widersprechende Verhalten der beiden Chloride fordert deshalb zu neuen Untersuchungen auf.

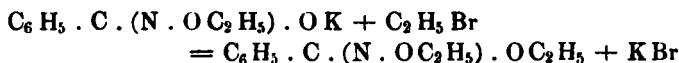
4. Aus ihrem Chlorid erhielten Tiemann und Krüger durch Einwirkung von Natriumalkoholat äthylbenzhydroxamsaures Aethyl. Nach meiner Anschauung muss äthylbenzhydroxamsaures Aethyl, $C_6H_5 \cdot C \cdot (N \cdot OC_2H_5) \cdot OC_2H_5$, sowohl durch Aethylirung der Aethylbenzhydroxamsäure, $C_6H_5 \cdot C \cdot (N \cdot OH) \cdot OC_2H_5$, als auch durch Aethylirung des benzhydroxamsauren Aethyls, $C_6H_5 \cdot C \cdot (N \cdot OC_2H_5) \cdot OH$ entstehen.

Ich habe zwar die auf beiden Wegen dargestellten Verbindungen nie sorgfältig mit einander verglichen, nehme aber ihre Identität an auf Grund folgender Beobachtungen.

Schon Waldstein ²⁾ stellte die Methylverbindung des benzhydroxamsauren Aethyls aus der Silberverbindung desselben und Jodmethyl dar und constatirte, dass dieselbe durch starke Salzsäure unter Ausscheidung eines Oels vom Geruch eines Benzoesäureesters zersetzt wird:



Bei Darstellung des benzhydroxamsauren Aethyls aus dem Kaliumsalz und Jodäthyl oder Bromäthyl wird als Nebenprodukt eine Flüssigkeit erhalten, welche durchaus dem äthylbenzhydroxamsauren Aethyl gleicht. Da der Benzhydroxamsäureester selbst noch fähig ist, sich mit Basen zu verbinden, so ist eine Nebenreaktion nach der Gleichung



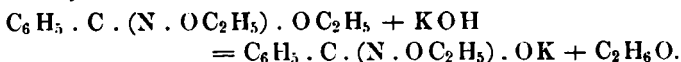
leicht verständlich. Dieses Produkt benutze ich zur Darstellung von Aethoxylamin, welches sich aus demselben neben Benzoesäureester bei Behandlung mit Salzsäure bildet.

Wird äthylbenzhydroxamsaures Aethyl — aus α -Aethylbenzhydroxamsäure erhalten — mit alkoholischer Kalilauge im Einschlussrohr erhitzt, so erfolgt erst bei ziemlich hoher Temperatur eine Einwirkung, welche theils zu tieferegreifender Zersetzung unter Bildung

¹⁾ Wallach, Ann. Chem. Pharm. 184, 82.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 181, 393.

von Benzoësäure führt, theils aber bei der Bildung von benzhydroxamsaurem Aethyl stehen bleibt:



Fasst man das Vorstehende zusammen, so ergibt sich, dass Tiemann und Krüger nicht bewiesen haben, dass bei Einwirkung von salpetriger Säure auf Benzenylamidoximäthyläther eine von benzhydroxamsauren Aethyl verschiedene Verbindung entsteht, dass vielmehr viele Beobachtungen dafür sprechen, dass das, was durch Ersatz von NH_2 in $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C} \cdot (\text{N} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5) \cdot \text{NH}_2$ durch OH entsteht, benzhydroxamsaures Aethyl ist.

II.

Bei Darstellungen von Hydroxylaminderivaten, bei welchen man die Bildung von nur einer Verbindung erwarten sollte, werden öfter mehrere von der nämlichen Zusammensetzung erhalten, welche physikalisch von einander verschieden sind, in allen wesentlichen chemischen Reaktionen dagegen übereinstimmen, allerdings auch kleine Unterschiede im chemischen Verhalten zeigen, beispielsweise verschieden leicht von Alkalien gelöst oder von Säuren zersetzt werden. Ich habe dieselben als physikalisch verschiedene Modificationen der nämlichen chemischen Verbindung aufgefasst. Es kommt auch vor, dass zwei Modificationen derselben Substanz bei einer bestimmten Zersetzung wieder zwei entsprechende Modificationen desselben Zersetzungsproduktes liefern; α -Dibenzhydroxamsäureäthylester giebt α -Aethylbenzhydroxamsäure, β -Dibenzhydroxamsäureäthylester β -Aethylbenzhydroxamsäure. Dass das Verhalten dieser Körper in einzelnen Beziehungen an dasjenige solcher Verbindungen erinnert, die wir allgemein als chemisch metamere betrachten, habe ich auch hervorgehoben.¹⁾

Tiemann und Krüger erklären diese Modification bestimmt als chemisch metamere Körper. Sie geben der α -Aethylbenzhydroxamsäure die Formel $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C} \cdot (\text{N} \cdot \text{OH}) \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$, der β -Aethylbenzhydroxamsäure die Formel $\text{N}(\text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot (\text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{OH}$, ersterer also diejenige Formel, die ich neuerdings, letzterer diejenige, die ich früher der Aethylbenzhydroxamsäure beigelegt habe. In ähnlicher Weise nehmen sie an, dass α -Dibenzhydroxamsäureester $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C} \cdot (\text{N} \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$, β -Dibenzhydroxamsäureester $\text{N}(\text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot (\text{C}_2\text{H}_5) \cdot (\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5)$, dass eine Modification des Tribenzhydroxylamins $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C} \cdot (\text{N} \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5)(\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5)$, eine zweite dagegen $\text{N}(\text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5)$ sei.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 205, 291.

Auch mit dieser Auffassung kann ich mich aus folgenden Gründen nicht einverstanden erklären.

1. Beide Modificationen der Aethylbenzhydroxamsäure zersetzen sich unter dem Einfluss wässeriger Säuren in Hydroxylamin und Benzoeester. Während eine solche Reaktion leicht verständlich ist bei einer Verbindung $C_6H_5 \cdot C \cdot (N \cdot OH) \cdot (OC_2H_5)$, scheint es mir sehr wenig wahrscheinlich, dass eine Verbindung $N(CO \cdot C_6H_5) \cdot (C_2H_5) \cdot OH$ durch Wasseraufnahme Benzoeester und Hydroxylamin liefert. Schon damals, als ich der Aethylbenzhydroxamsäure noch die letztere Formel beilegte, habe ich wiederholt hervorgehoben, dass dieselbe nicht recht im Einklang mit der gedachten Zersetzung des Körpers ist¹⁾. Ich betrachte es gerade als einen wesentlichen Vorzug meiner jetzigen Anschauung, dass dieselbe die Umsetzung der Aethylbenzhydroxamsäure einfach erklärt.

Tiemann und Krüger behaupten nun streng genommen nicht, dass die β -Aethylbenzhydroxamsäure sich unter Bildung von Benzoeester zerlegt; sie nehmen vielmehr an, dass dieselbe sich vor der Zersetzung durch eine Atomverschiebung in $C_6H_5 \cdot C \cdot (N \cdot OH) \cdot (OC_2H_5)$ verwandelt. Aber auch eine solche Atomverschiebung erscheint mir vorläufig sehr unwahrscheinlich; ich will jedoch mein Urtheil über diesen Punkt suspendiren, bis ich eine Untersuchung über äthylirte und methylirte Aethoxylamine, mit der ich gerade beschäftigt bin, weiter geführt habe²⁾.

Die β -Aethylbenzhydroxamsäure zeigt indessen auch unter Umständen, unter welchen eine Verwandlung in α -Aethylbenzhydroxamsäure ausgeschlossen ist, ein Verhalten, welches der Formel $N(CO \cdot C_6H_5) \cdot (C_2H_5) \cdot OH$ nicht entspricht. Dieselbe wird dargestellt durch Einwirkung von Kalilauge auf β -Dibenzhydroxamsäureester, und zwar kochender Kalilauge, welche 1 Theil Aetzkali auf 1 Theil Wasser enthält. Trotzdem entweicht kein Stickstoff in Form von Ammoniak

1) Ann. Chem. Pharm. 175, 328 u. 333; 181, 391.

2) Schon Gürke hat einen Versuch gemacht, Aethoxylamin weiter zu äthyliren; er erhielt auch eine Base, deren Platinsalz dem des Aethoxyläthylamins entsprach. Beim Erhitzen dieser Base mit Salzsäure entstand Chloräthyl und eine Verbindung, die Gürke für Aethylamin hält. (Dissertation, pag. 70.) Ich habe diese Versuche in grösserem Maassstab aufgenommen. Aethoxylamin lässt sich leicht weiter äthyliren und methyliren; es ist auch nicht schwer, nachzuweisen, dass bei der Aethylirung Aethoxyläthylamin und Aethoxydiäthylamin neben einander entstehen. Die Trennung und vollständige Reinigung der einzelnen Basen in solchen Mengen, dass die gleichzusetzenden genau mit einander verglichen werden können, erfordert indessen Zeit. Es liegt auf der Hand, dass das Studium dieser Körper Aufschluss darüber geben kann, ob ein an Stickstoff gebundenes Aethyl sich so leicht lostrennt, wie Tiemann und Krüger vermuthen.

oder Ammoniakbase; das wäre sehr auffallend, wenn die Verbindung dem Benzamid analog constituirt wäre und Benzoyl enthielte.

2. Tiemann und Krüger schliessen folgendermassen: Das Chlorid $C_6H_5 \cdot C \cdot (N \cdot OC_2H_5)Cl$ giebt mit Natriumäthylat α -äthylbenzhydroxamsaures Aethyl; folglich ist α -Aethylbenzhydroxamsäure $C_6H_5C \cdot (N \cdot OH) \cdot (OC_2H_5)$; für β -Aethylbenzhydroxamsäure bleibt nur die Formel $N(CO \cdot C_6H_5)(C_2H_5) \cdot OH$ übrig.

Dagegen lässt sich zunächst einwenden, dass Tiemann und Krüger nicht berechtigt sind, den von ihnen erhaltenen Ester als α -Aethylbenzhydroxamsäureester anzusehn. Bis jetzt ist nur festgestellt, dass α -Aethylbenzhydroxamsäureester dem β -Aethylbenzhydroxamsäureester zum Verwechseln ähnlich ist; es ist zweifelhaft, ob sie überhaupt von einander verschieden sind. Gürke fand eine kleine Differenz im specifischen Gewicht, lässt es aber dahingestellt, ob dieselbe nicht nur zufällig ist¹⁾. Der von Tiemann und Krüger erhaltene Ester kann also ebenso gut als derjenige der β -Aethylbenzhydroxamsäure angesprochen werden; einen Beweis für die Structur der beiden Aethylbenzhydroxamsäuren liefert er nicht.

Sodann habe ich bereits oben mitgetheilt, dass aus α -Aethylbenzhydroxamsäure bereiteter Aethylbenzhydroxamsäureester bei Einwirkung von alkoholischer Kalilauge benzhydroxamsaures Aethyl liefert. Will man den Unterschied zwischen α - und β -Aethylbenzhydroxamsäure so fassen, wie Tiemann und Krüger es thun, so liegt demnach viel mehr Berechtigung vor zu schliessen: Da α -äthylbenzhydroxamsaures Aethyl benzhydroxamsaures Aethyl bei der Verseifung giebt, so ist es das Aethylderivat des benzhydroxamsauren Aethyls, da aber letzteres — nach Tiemann und Krüger — $N(CO \cdot C_6H_5)H(O \cdot C_2H_5)$ ist, so ist α -Aethylbenzhydroxamsäure $N(CO \cdot C_6H_5)(C_2H_5) \cdot OH$, und für die β -Aethylbenzhydroxamsäure bleibt nur die Formel $C_6H_5C \cdot (N \cdot OH) \cdot OC_2H_5$ übrig.

Nun bleibt also nur die von Tiemann und Krüger aufgestellte Hypothese, dass α - und β -Aethylbenzhydroxamsäure chemisch metamere Verbindungen sind, deren eine die Formel hat, die ich früher der Aethylbenzhydroxamsäure beilegte, während der anderen die von mir neuerdings für die Aethylbenzhydroxamsäure aufgestellte Formel zukommt. Unentschieden bleibt, welcher Verbindung die eine, welcher die andere Formel zugeschrieben werden muss.

3. Tiemann und Krüger nehmen an, zwei Modificationen des Tribenzhydroxylamins seien die Formeln $C_6H_5 \cdot C \cdot (N \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5)(O \cdot CO \cdot C_6H_5)$ und $N(CO \cdot C_6H_5)_2(O \cdot CO \cdot C_6H_5)$ beizulegen. Sie lassen es unentschieden, welche Formel der α -, welche der β -Modification zukommt. Ich will der ersteren die erste, der letzteren die

¹⁾ Dissertation, pag. 47.

letzte Formel willkürlich zuweisen; für die folgende Betrachtung ist es einerlei, welche Wahl getroffen wird.

Ist α -Tribenzhydroxylamin $C_6H_5 \cdot C \cdot (N \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5)(O \cdot CO \cdot C_6H_5)$, so sind α -Dibenzanishydroxylamin und α -Anisidibenzhydroxylamin $C_6H_5 \cdot C \cdot (N \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5)(O \cdot CO \cdot C_7H_7O)$ und $C_7H_7O \cdot C \cdot (N \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot (O \cdot CO \cdot C_6H_5)$; ihre Verschiedenheit liegt auf der Hand.

Ist β -Tribenzhydroxylamin $N(CO \cdot C_6H_5)_2(O \cdot CO \cdot C_6H_5)$, so ist β -Dibenzanishydroxylamin $N(CO \cdot C_6H_5) \cdot (CO \cdot C_7H_7O)(O \cdot CO \cdot C_6H_5)$, β -Anisidibenzhydroxylamin $N(CO \cdot C_7H_7O) \cdot (CO \cdot C_6H_5) \cdot (O \cdot CO \cdot C_6H_5)$. Diese Formeln drücken nicht mehr verschiedene Struktur aus; beide Körper müssten nach Tiemann und Krüger identisch sein, sind aber in Wirklichkeit durchaus verschieden von einander.

Mit anderen Worten, die Metamerie derjenigen Triverbindungen, welchen Tiemann und Krüger die neuerdings von mir vorgeschlagenen Formeln beilegen, bleibt erklärt; mit der Erklärung der Metamerie derjenigen, für welche sie meine früheren Formeln beibehalten, sind wir dagegen wieder genau auf dem Punkt, an welchem die Schwierigkeiten überhaupt anfangen.

4. Aus einer Stelle, an welcher ich meine Ansicht über das Verhältniss der physikalisch verschiedenen Modifikationen zu den chemisch metameren Verbindungen ausgesprochen habe, mögen hier einige Sätze wiederholt werden, bezüglich deren weiterer Ausführung ich auf das Original verweise:

»Die im Vorstehenden beschriebenen 12 Verbindungen¹⁾ liefern einen deutlichen Beweis für die schon hinreichend hervorgehobene Thatsache, dass man zweierlei Art von Isomerie unterscheiden kann. Drei verschiedene Darstellungen haben 7 isomere Verbindungen geliefert, indem bei einer Darstellung 3, bei den beiden anderen je 2 Isomere erhalten würden; drei weitere verschiedene Darstellungen haben 5 Isomere geliefert, von welchen je 2 bei derselben Darstellung entstehen. Isomere entstehen demnach sowohl bei verschiedener, als auch bei einer und derselben Darstellungsweise. Der Unterschied zwischen den bei derselben Darstellung entstehenden Isomeren ist aber ein anderer, als der zwischen den bei verschiedenen Darstellungen entstehenden.«²⁾

Den letzten Satz halte ich auch heute noch für richtig. Tiemann und Krüger berücksichtigen bei ihrer Erklärung diesen thatsächlichen, scharf ausgeprägten Unterschied zwischen chemischer Metamerie und

¹⁾ D. h. die sämmtlichen Modifikationen der Hydroxylaminderivate, in welche 2 Mal Benzoyl und 1 Mal Anisyl oder 2 Mal Anisyl und 1 Mal Benzoyl eingeführt ist.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 186, 31.

physikalischer Isomerie nicht, und wenn ihre Erklärung deshalb auch eine grössere Anzahl von Thatsachen umfasst, so passt sie sich meines Erachtens den Thatsachen nicht mehr ungewungen genug an.

III.

Um ihre Ansicht durchzuführen, nehmen Tiemann und Krüger an, dass bei Bildung und Zersetzung vieler Hydroxylaminderivate sogenannte Atomverschiebungen mit der grössten Leichtigkeit erfolgen. Vorgänge, bei welchen sie solche annehmen, werden durch folgende Gleichungen ausgedrückt:

1. $N(CO . C_6H_5)Ag(O . CO . C_6H_5) + C_2H_5J . . . = C_6H_5 . C . (N . O . CO . C_6H_5) (O . C_2H_5) + AgJ$
Dibenzhydroxamsaures Silber, α -Dibenzhydroxamsäureester.
2. $N(CO . C_6H_5)Ag(O . CO . C_6H_5) + C_6H_5CO . Cl = C_6H_5 . C . (N . O . CO . C_6H_5) (O . CO . C_6H_5) + AgCl$
Dibenzhydroxamsaures Silber, α -Tribenzhydroxylamin¹⁾,
3. $N(CO . C_6H_5)H(OC_2H_5) + C_6H_5 . CO . Cl . . . = C_6H_5 . C . (N . O . C_2H_5) (O . CO . C_6H_5) + HCl$
Benzhydroxamsäureester, Benzäthylbenzhydroxylamin,
4. $N(CO . C_6H_5) . C_2H_5 . OH = C_6H_5 . C . (N . OH) . OC_2H_5$, bei Einwirkung von Säuren,
 β -Aethylbenzhydroxamsäure, α -Aethylbenzhydroxamsäure,
5. $C_6H_5 . C . (N . O . CO . C_6H_5) . (O . CO . C_6H_5) + H_2O = N(CO . C_6H_5)H(O . CO . C_6H_5) + C_6H_5 . CO . OH$
 α -Tribenzhydroxylamin¹⁾, Dibenzhydroxamsäure,
6. $C_6H_5 . C . (N . OC_2H_5) (O . CO . C_6H_5) + H_2O = N(CO . C_6H_5)H(OC_2H_5) + C_6H_5 . CO . OH$
Benzäthylbenzhydroxylamin, Benzhydroxamsäureester,
7. $C_6H_5 . C . (N . OH) (OC_2H_5) + C_6H_5 . CO . Cl = N(CO . C_6H_5)C_2H_5(O . CO . C_6H_5) + HCl$
 α -Aethylbenzhydroxamsäure, β -Dibenzhydroxamsäureester.

Bleiben Tiemann und Krüger bei ihrer Meinung stehen, dass dem Benzhydroxamsäureester die Formel $N(CO . C_6H_5)H(OC_2H_5)$ zukommt, so fordern meine Beobachtungen noch folgende Gleichungen:

8. $N(CO . C_6H_5)K(OC_2H_5) + C_2H_5J = C_6H_5 . C . (N . OC_2H_5) (OC_2H_5) + KJ$
Kaliumverbindung des Benzhydroxamsäureesters, Aethylbenzhydroxamsaures Aethyl,
9. $C_6H_5 . C . (N . OC_2H_5) (OC_2H_5) + H_2O = N(CO . C_6H_5)H(OC_2H_5) + C_2H_5 . OH$
Aethylbenzhydroxamsaures Aethyl, Benzhydroxamsäureester.

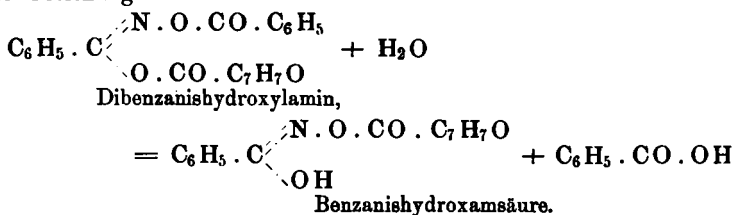
¹⁾ Nach der oben gemachten Annahme.

Angesichts der Annahme so zahlreicher mit grösster Leichtigkeit stattfindender Atomverschiebungen müssen Tiemann und Krüger mir schon die Frage gestatten, woher sie denn wissen, dass solche Atomverschiebungen ausschliesslich bei den zuerst von mir und meinen Schülern beobachteten Reaktionen vorkommen, dass dieselben dagegen bei den von ihnen selbst beschriebenen Umsetzungen völlig ausgeschlossen sind. Sobald sie zugeben, dass letzteres nicht der Fall ist, so ziehen sie ihrer eigenen Beweisführung den festen Boden unter den Füssen weg; von derselben bleibt nichts übrig als die Hypothese, dass die Derivate der Benzhydroxamsäure sich theils von einer Verbindung $\text{N}(\text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{H} \cdot \text{OH}$, theils von der metameren $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}(\text{N} \cdot \text{OH}) \cdot \text{OH}$ ableiten. Woran man aber erkennt, dass ein bestimmtes Derivat sich von der einen oder von der anderen Muttersubstanz ableitet, das bleibt noch zu untersuchen.

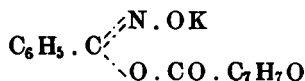
Demgegenüber verweise ich nochmals auf die früher¹⁾ von mir aufgestellten Formeln der betreffenden Verbindungen. Dieselben geben meiner Ansicht nach hinreichend Rechenschaft von der Metamerie und dem Verhalten der ganzen Körperklasse, erklären auch in ungezwungener Weise die neuerdings von Tiemann, Pinner, mir und unsern Schülern gemachten Beobachtungen.

Einen einzigen Vorgang, bei welchem sich die Annahme einer sogenannten Atomverschiebung nicht umgehen lässt, habe ich mit aller Bestimmtheit nachgewiesen.²⁾ Bei Zersetzung von Dibenzanishydroxylamin durch Kalilauge entsteht Benzanishydroxamsäure, und nicht, wie man erwarten könnte, eine mit derselben metamere Verbindung

$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{N} \cdot \text{OH} \\ \diagdown \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_7\text{H}_7\text{O} \end{array}$. Der Vorgang entspricht also der Gleichung:



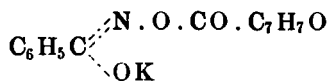
Es scheint mir indessen wohl zulässig anzunehmen, dass bei diesem Vorgang eine zuerst entstandene Verbindung



¹⁾ Diese Berichte XVI, 873.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 186, 23.

sich umsetzt in



Ein ähnlicher Austausch von Metall gegen Säureradical wird ja öfter beobachtet.

Königsberg i./Pr., den 26. April 1885.

243. C. A. Bischoff und C. Bach: Ueber die symmetrische Dimethylbernsteinsäure (Hydropyrocinchonsäure).

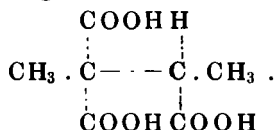
[Vorläufige Mittheilung aus dem Universitäts-Laboratorium in Würzburg.]

(Eingegangen am 25. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

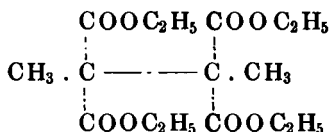
Der Umstand, dass die Herren Otto und Beckurts in ihren interessanten Abhandlungen über Pyrocinchonsäure ¹⁾ weitere Mittheilungen in Aussicht stellen, veranlasst uns aus einer für die Annalen der Chemie fertig gestellten Publikation den folgenden Auszug schon jetzt zu bringen.

Wir haben die Hydropyrocinchonsäure als symmetrische Dimethylbernsteinsäure erkannt, indem wir dieselbe auf folgenden Wegen darstellten:

1. Durch Methylierung des Propenyltricarbonsäureesters und Erhitzen der daraus gewonnenen dreibasischen Säure:



2. Durch Methylierung des Acetylentetracarbonsäureesters und Spaltung des so erhaltenen Dimethylacetylentetracarbonsäureesters:



¹⁾ Diese Berichte XVIII, 825 ff.