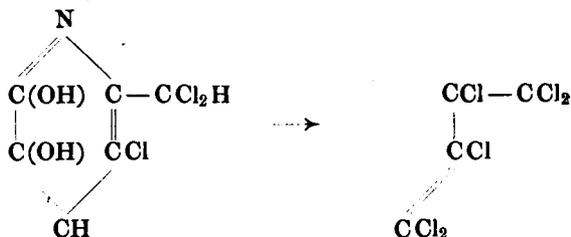


	Ber. für C <sub>4</sub> Cl <sub>6</sub>	Gefunden
C	18.43	18.06 pCt.
Cl	81.57	81.55 „

Man wird denselben wohl anzusprechen haben als ein

Perchlorbutin,  $\text{CCl}_2 = \text{CCl} - \text{CCl} = \text{CCl}_2$ ,  
dessen Entstehung sich folgendermaassen andeuten liesse:



und ist die hieraus ersichtliche Abspaltung der beiden hydroxylierten Kohlenstoffatome vielleicht auch die Veranlassung, dass ein chlorirtes Picolin nicht erhalten werden konnte.

Zürich. Laboratorium des Prof. A. Hantzsch.

#### 254. A. Jeanrenaud: Ueber die Einwirkung des Hydroxylamins auf Säureäther.

(Eingegangen am 4. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Ueber die Einwirkung des Hydroxylamins auf Säureäther sind bereits vom Entdecker der erstgenannten Substanz einige Versuche angestellt worden. Aus Oxaläther und Hydroxylamin erhielt Lossen »Oxalohydroxamsäure«<sup>1)</sup>; d. i. das Hydroxylamin wirkte wie Ammoniak und erzeugte ein hydroxyliertes Säureamid, welches jedoch wegen seines sauren Charakters nicht als Oxyamid, sondern eben als Hydroxamsäure bezeichnet wurde<sup>2)</sup>. Indessen ist dieser erste und

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 180, 314.

<sup>2)</sup> Es wird hier und in folgendem die ältere, neuerdings von Tiemann und Krüger (diese Berichte XVIII, 727) eingehend begründete Auffassung der Hydroxamsäuren als wirklicher hydroxyliertes Säureamide  $\text{R} - \text{CO} - \text{N} \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{H} \end{smallmatrix}$  bevorzugt vor der zur Erklärung der bekannten eigenthümlichen Isomerie-

ursprünglichste Weg zur Darstellung von Hydroxamsäuren bald wieder verlassen worden, jedenfalls in Folge der unbefriedigenden Resultate bei Anwendung anderer Ester. Man fand bald eine vortheilhaftere Methode, Säureradiale in das Molekül des Hydroxylamins einzuführen, in der Einwirkung von Hydroxylamin auf Säurechloride. Allein auch bei dieser Darstellung von Hydroxamsäuren zeigen sich häufig gewisse Uebelstände: man erhält in der Regel ein Gemenge von Mono- und Di-Hydroxamsäure mit regenerirter ursprünglicher Säure, welches nur auf etwas umständliche Weise in seine Bestandtheile getrennt werden kann.

Zur erneuten Untersuchung über die Einwirkung des Hydroxylamins auf Säureäther wurde ich durch Hrn. Prof. Hantzsch veranlasst, und zwar auf Grund einiger auffallender Reactionen des Hydroxylamins gegenüber Estern, welche zur Gruppe des Succinylobernsteinsäureäther gehören.

A. Hantzsch und Zeckendorf<sup>1)</sup> hatten nämlich gefunden, dass einige hierher gehörige Ester bei der Einwirkung von Hydroxylamin stickstoffhaltige Producte, andere dagegen Wasserstoffadditionsproducte ergaben, noch andere schliesslich gar nicht reagirten.

Es sollte deshalb zuerst

### I. Die Einwirkung von Hydroxylamin auf Säureäther überhaupt

und besonders auf Oxy-carbonsäureäther näher studirt und sodann schliesslich mit Hilfe dieser Reactionen versucht werden, aus dem Chinonhydrodicarbonsäureäther = Dioxyterephthalsäureäther und aus dem Succinylobernsteinsäureäther stickstoffhaltige Körper darzustellen, resp. deren Constitution zu ermitteln.

Hierbei wurde zunächst festgestellt, dass die Einwirkung von Hydroxylamin auf Säureäther im Allgemeinen eine viel bessere Methode zur Gewinnung von Hydroxamsäuren darstellt, als man den oben angeführten Beobachtungen erwarten sollte; erforderlich für das Gelingen der Reaction ist allerdings die Anwesenheit von Alkali.

verhältnisse herangezogenen Constitutionsformel  $R - C \begin{array}{l} \nearrow OH \\ \searrow NOH \end{array}$ , nach welcher

dieselben als Säuren erscheinen würden, deren Carbonylsauerstoff durch Oximid ersetzt wäre. Es bleibe übrigens dahingestellt, ob nicht auch die Hydroxamsäuren zu den tautomeren Substanzen gehören, da sich die betreffenden Atomgruppen  $CO.NH(OH)$  und  $C(OH):NOH$  nur durch die verschiedene Vertheilung des Wasserstoffs und der Bindungen von einander unterscheiden.

A. Hantzsch.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XX, 2796.

## Einwirkung von Hydroxylamin auf Benzoëäther.

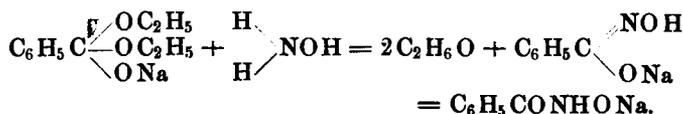
Weder salzsaures noch freies Hydroxylamin wirkt auf Benzoësäureäther bei gewöhnlicher Temperatur ein. Wurde 1 Molekül Hydroxylaminchlorhydrat in alkoholischer Lösung genau mit einem Molekül Natriumäthylat zersetzt, und dem Filtrat ein Molekül Aethylbenzoat hinzugefügt, so schied sich unter allen Umständen nach dem Verdunsten des Alkohols nur der unveränderte Ester aus; dieses Ergebniss stimmt mit dem von Tiemann und Krüger<sup>1)</sup> ermittelten insofern überein, als dieselben erst beim Erhitzen des ähnlich bereiteten Gemisches auf 110° und nur in sehr geringer Menge Benzhydroxamsäure erhielten.

Indess ganz anders verhält sich das Gemisch bei Gegenwart von Natriumäthylat; ein grosser Ueberschuss desselben begünstigt allerdings die Bildung von Benzoëssäure; die äquivalente Menge dagegen liefert gute Ausbeuten an Hydroxamsäure. Man verfährt hiernach zur Darstellung von Benzhydroxamsäure am besten folgendermassen:

Zur alkoholischen Lösung von 1 Molekül salzsaurem Hydroxylamin setzt man zuerst 1 Molekül Natriumalkoholat, also nur soviel, als nöthig ist, um die Salzsäure zu binden, fügt dem Filtrate vom ausgeschiedenen Kochsalz alsdann 1 Molekül Aethylbenzoat und hierauf erst wieder ein zweites Molekül Natriumäthylat hinzu. Alsdann fällt ein Gemisch zweier Natriumverbindungen, einer gelatinösen und einer krystallinischen nieder; letztere ist das Natronsalz der Benzhydroxamsäure; dieselbe bleibt beim Auswaschen des Niederschlages mit Alkohol so gut wie vollständig zurück, und liefert, in Wasser gelöst, durch Salzsäurezusatz die fast reine Benzhydroxamsäure in Form weisser Blättchen, die nur einen leichten Stich in's Rothe besitzen. Die Säure wird durch Umkrystallisiren aus Alkohol vollständig weiss und besitzt alsdann den Schmelzpunkt von 124° und die charakteristische Eisenchloridreaction der Benzhydroxamsäure.

Die gelatinöse, in Alkohol lösliche Natriumverbindung ist das durch Claisen's Condensationen zu bedeutender Wichtigkeit gelangte Natriumderivat des Benzoëäthers  $C_6H_5C \begin{matrix} (OC_2H_5)_2 \\ ONa \end{matrix}$ .

Man wird hiernach die Bildung der Benzhydroxamsäure aus Benzoësäureäther, weil sie sich eben nur unter dem Einfluss des Natriumäthylates vollzieht, nicht einfach auf den Ester selbst, sondern vielmehr auf dessen Natriumadditionsproduct zurückzuführen haben:



<sup>1)</sup> Diese Berichte XVIII, 740.

Die so gewonnene Benzhydroxamsäure enthält, wenn ihr Natronsalz vorher gehörig mit Alkohol ausgewaschen worden ist, nur Spuren von Benzoësäure und jedenfalls nie Dibenzhydroxamsäure, welche bei ihrer Darstellung stets zugleich entsteht.

Da die geringe Menge verunreinigender Benzoësäure leicht entfernt werden kann, und auch die Ausbeute eine befriedigende ist, — es entsteht über 40 pCt. der theoretisch berechneten Menge Benzhydroxamsäure, — so dürfte ihre Gewinnung aus Benzoësäureäther wohl als die bequemste Darstellungsmethode derselben bezeichnet werden.

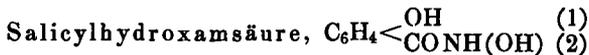
Weit weniger glatt, resp. gar nicht wirkt dagegen Hydroxylamin auf Ester von Dicarbonsäuren unter ähnlichen Bedingungen. So wurde aus Phtalsäureäther trotz mehrfacher Aenderung des Verfahrens in allen Fällen nur regenerirte Phtalsäure vom Schmelzpunkt 184° gewonnen.

Ein ähnlich negatives Resultat ergab sich auch bei der Einwirkung von Hydroxylamin auf Bernsteinsäureäther. Zwar entstand beim Zusammenbringen des Bernsteinsäureäthers mit der alkalischen Hydroxylaminlösung ein stickstoffhaltiger Niederschlag, vielleicht das Hydroxylaminsalz der Bernsteinhydroxamsäure. Derselbe lieferte aber in Wasser gelöst und mit Salzsäure angesäuert, nur Bernsteinsäure vom Schmelzpunkt 180° zurück.

Diese Versuche wurden daher nicht weiter verfolgt.

Ganz anders steht es mit der Einwirkung von Hydroxylamin auf Oxybenzoësäureäther.

Die Salicylsäureäther und zwar sowohl der Methylester, das Gaultheriöl, als auch der Aethyläther, liefern fast quantitativ die noch nicht bekannte



In Folge der Alkalilöslichkeit der Oxycarbonsäureäther kann man hier in wässriger Lösung arbeiten. Zu einer bekannten Menge von salzsaurem Hydroxylamin wird einfach verdünnte Natronlauge im Ueberschuss gesetzt und in dieser stark alkalischen Hydroxylaminlösung so viel Methylsalicylat aufgelöst, dass immer noch ein gewisser Ueberschuss an Hydroxylamin vorhanden ist. Zu grosse Concentration der Natronlauge oder deren Ersatz durch Kalilauge wirkt nicht günstig, da sich in diesem Falle die in Natronlauge schwer lösliche Natriumverbindung, resp. das an sich schwer lösliche Kaliumsalz des Esters ausscheidet und alsdann einfach verseift wird, ohne durch das Hydroxylamin angegriffen zu werden.

Vermeidet man indess die Abscheidung dieser Salze, so fällt nach mehrstündigem Stehen durch Zusatz von Salzsäure die Salicylhydroxamsäure als krystallinischer, weisser Niederschlag aus, dessen Menge erst nach einiger Zeit sich nicht weiter vermehrt.

Die Säure ist bereits fast chemisch rein; die Ausbeute nahezu quantitativ.

Ber. für $C_7H_7O_3N$	Gefunden
N 9.15	9.25 pCt.

Die Salicylhydroxamsäure bildet weisse, aber beim Stehen an der Luft und auch beim Umkrystallisiren röthlich werdende Nadeln; sie schmilzt bei  $169^{\circ}$  unzersetzt, ist wenig löslich in kaltem, leichter in warmem Wasser, Alkohol und Aether und reagirt deutlich sauer. Aus ihrer Lösung in Alkalien wird sie durch verdünnte Mineralsäuren unverändert wieder gefällt. Sie sublimirt bei vorsichtigem Erwärmen, zersetzt sich aber schon wenige Grade über ihrer Schmelztemperatur. Mit Eisenchlorid giebt sie die, wie es scheint, für alle Monohydroxamsäuren charakteristische Reaction: zuerst entsteht ein röthlicher Niederschlag, der sich im Ueberschuss des Fällungsmittels mit rothvioletter Farbe auflöst, und bei weiterem Zusatz von Eisenchlorid eine tiefrothe Färbung erzeugt. Wässrige Lösungen von Salicylhydroxamsäure färben Haut und Papier röthlich.

Die Salze der Säure sind theilweise schwer löslich und krystallinisch. Mit Silbernitrat giebt eine neutrale Lösung von Salicylhydroxamsäure einen weissen, sich aber bald schwärzenden Niederschlag; mit Bleiacetat, Mercurichlorid, Zinksulfat und Cadmiumsulfat werden ebenfalls weisse Fällungen, mit Kupfersulfat und Nickelsulfat grüne Salze erhalten.

Untersucht wurde das

Bleisalz der Salicylhydroxamsäure,  $(C_7H_6O_3N)_2Pb + 4H_2O$ , welches zwischen  $110 - 115^{\circ}$  zu einem weissen Pulver verwittert und an der Luft sowie am Licht sehr beständig ist.

Ber. für $C_{14}H_{12}O_6N_2Pb + 4H_2O$	Gefunden
$H_2O$ 12.35	12.52 pCt.
Ber. für $C_{14}H_{12}O_6N_2Pb$	Gefunden
Pb 40.50	39.72 pCt.

Während Hydroxylamin die Ester der Salicylsäure glatt in Salicylhydroxamsäure überführt, lässt es die freie Säure unter denselben und auch unter mehrfach abgeänderten Bedingungen vollständig unverändert. Damit ist von Neuem dargethan, dass nicht die Säuren selbst, sondern nur ihre Ester resp. deren Natriumverbindungen in Hydroxamsäuren verwandelt werden können.

Ein ganz anderes Resultat als bei den Orthooxybenzoësäureäthern ergab sich bei Einwirkung von Hydroxylamin auf Meta- und Paraoxybenzoësäureäther.

Je 1 Mol. dieser beiden Ester, welche aus den entsprechenden Säuren durch Sättigung ihrer alkoholischen Lösungen mit Salzsäuregas und Fällen mit Wasser gewonnen wurden, lieferte unter genau denselben Bedingungen, — beim Stehenlassen mit überschüssiger, alkalischer Hydroxylaminlösung bis zur vollständigen Lösung — durch Ansäuern anfangs überhaupt keine Fällung; dagegen krystallisirten aus den ätherischen Extrakten der sauren Lösung zwei stickstofffreie Körper von den Schmelzpunkten 189—190°, resp. 205—207°, also die regenerirte Meta- und Paraoxybenzoësäure.

Auch als zur Beschleunigung der Reaction die beiden Aether vorher in wenig Natronlauge gelöst und dann rasch zu einer neutralen Hydroxylaminlösung zugegeben wurden, erhielt man nur die unveränderten Säuren zurück. Zum Ueberfluss wurde der ziemlich bedeutende Niederschlag der Paraverbindung analysirt und als reine *p*-Oxybenzoësäure erwiesen.

Somit scheint bei den hydroxylirten aromatischen Säuren die Bildung von Hydroxamsäuren aus Oxysäureäthern auf die Orthoderivate beschränkt zu sein — wenigstens in der Benzolreihe.

Dass für die Naphtalinreihe ähnliche Verhältnisse vorliegen, zeigte sich bei der Untersuchung der Einwirkung von Hydroxylamin auf Oxynaphtoësäureäther.

Oxynaphtoësäuren sind in ziemlicher Anzahl bekannt; besonders geeignet für die Hydroxylaminreaction mussten indess diejenigen Isomeren sein, welche Hydroxyl und Carboxyl in Orthostellung enthielten, also diejenigen, welche entsprechend der modifizirten Salicylsäuresynthese Schmitt's von Schmitt und Burkard<sup>1)</sup> aus  $\alpha$ - resp.  $\beta$ -Naphtolnatrium durch Digestion mit Kohlendioxyd erhalten worden sind.

Hr. Prof. Schmitt hatte die Freundlichkeit, Hrn. Prof. Hantzsch auf dessen Bitte um Uebersendung einiger Proben sogleich die Aether dieser drei Säuren zu übermitteln, wofür ihm auch an dieser Stelle bestens gedankt sei.

In der That gaben zwei von diesen Aethern, der bei 78° schmelzende  $\alpha$ -Naphtol- $\beta$ -carbonsäuremethylester und der bei 69° schmelzende  $\beta$ -Naphtol- $\alpha$ -carbonsäuremethyläther, Hydroxamsäuren, während der dritte isomere, ebenfalls aus  $\beta$ -Naphtol erhaltene  $\beta$ -Naphtol- $\beta$ -carbonsäuremethylester vom Schmelzpunkt 76° mit Hydroxylamin gar nicht reagirte.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XX, 2699.

Die Einwirkung von Hydroxylamin auf  $\alpha$ -Naphthol- $\beta$ -carbonsäuremethylester vollzieht sich am besten, wenn man den fein gepulverten Ester in eine stark alkalisch gemachte Lösung von salzsaurem Hydroxylamin einträgt und unter öfterem Schütteln längere Zeit stehen lässt. Die Reaction verläuft auch so, wie bekanntermaassen in der Naphtalinreihe, ziemlich träge; selbst nach mehreren Tagen war nur ein Theil des Esters gelöst, dieser aber wenigstens in Reaction getreten; denn Salzsäure fällt aus dem Filtrate einen gelblichen stickstoffhaltigen Körper. Die so erhaltene Hydroxamsäure war indess noch nicht rein; sie hielt zunächst hartnäckig bis zu 2 pCt. Natron zurück, und selbst als dasselbe durch Umkrystallisiren aus Aether entfernt wurde, ergaben die Stickstoffbestimmungen einen Mindergehalt an Stickstoff von etwa 2 pCt. Erst als dieses erste Einwirkungsproduct noch einmal in derselben Weise mit alkalischem Hydroxylamin behandelt wurde, wobei es sich viel leichter auflöste als der ursprüngliche Aether, erhielt man die Hydroxamsäure ziemlich rein. Dieses aus salzsaurer Lösung abgeschiedene Product enthielt nur noch eine Spur Natron, welche beim Ausäthern zurückblieb; die aus Aether umkrystallisirte Säure war alsdann zufolge des Stickstoffgehaltes die reine



Ber. für  $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{O}_3\text{N}$   
N 6.89

Gefunden  
6.95 pCt.

Diese Hydroxamsäure stellt mikrokristallinische, farblose, Octäeder ähnliche Krystalle dar, welche nach kurzer Zeit gelbbraun werden. Im Schmelzröhrchen erhitzt, fängt sie schon bei  $160^{\circ}$  an sich zu zersetzen, schmilzt aber erst bei  $174^{\circ}$ . Sie ist äusserst schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und in Aether; auch von Alkalien und Ammoniak wird sie aufgenommen, färbt sich aber dabei grün und scheidet beim Stehen grüne Salze aus. Mit Eisenchlorid giebt die wässrige Lösung eine violette Färbung und die neutrale Lösung mit den meisten Metallsalzen schwer lösliche Fällungen.

Es könnte noch bemerkt werden, dass es für die Darstellung dieser  $\alpha$ -Oxynaphthhydroxamsäure, trotz der langsam und unvollständig erfolgenden Lösung des ursprünglichen Aethers in der alkalischen Hydroxylaminlösung, nicht thunlich ist, den Ester vorher in Natronlauge aufzulösen oder den Process durch Erwärmen zu beschleunigen, da alsdann beim Ansäuern nur rothbraune, schmierige und kaum zu reinigende Producte niederfallen. Ebenso wenig darf man, um den Natrongehalt der gefällten Säure vermeiden zu wollen, die Natronlauge durch Ammoniak ersetzen, da alsdann das Hydroxylamin über-

haupt nicht reagirt, während bei der nochmaligen Behandlung der rohen Hydroxamsäure mit Ammoniak dieselbe in das oben erwähnte grüne Ammoniaksalz verwandelt wird und sich in dieser Form sehr leicht zu verändern scheint.

Die Einwirkung von Hydroxylamin auf  $\beta$ -Naphthol- $\alpha$ -carbonsäuremethylester wird unter denselben Bedingungen vorgenommen. Dieser Aether hat sich in der Reactionsmischung schon nach 12 Stunden vollständig unter grünlich-gelber Färbung aufgelöst. Auch hier fällt alsdann durch Salzsäure ein gelber, stickstoffhaltiger Körper aus, der ebenfalls einen Mindergehalt von etwa 2 pCt. Stickstoff aufweist. Erst nach der nochmaligen Behandlung mit alkalischem Hydroxylamin ist die Umwandlung vollständig. Auch diese Säure enthält indess stets noch 1—2 pCt. Natron, von dem sie bei ihrer Schwerlöslichkeit in Aether nicht durch Umkrystallisiren aus Aether befreit werden kann; wohl aber kann man hier bei der nochmaligen Behandlung der zuerst gefällten Hydroxamsäure mit Hydroxylamin in ammoniakalischer Lösung arbeiten und so den Natrongehalt erheblich herabdrücken.

Die Stickstoffbestimmung des aus Alkohol umkrystallisirten und über Schwefelsäure getrockneten Körpers ergab alsdann den für die erwartete Hydroxamsäure berechneten Stickstoffgehalt:

Ber. für $C_{11}H_9O_3N$	Gefunden
N 6.89	6.81 pCt.

$\beta$ -Oxy- $\alpha$ -naphthhydroxamsäure



stellt einen gelblichen amorphen Körper dar, welcher bei  $178^{\circ}$  schmilzt, sich aber schon vorher zu zersetzen beginnt. Sie ist schwer löslich in Wasser und in Aether, dagegen leicht löslich in Alkohol. Die wässrige Lösung giebt mit Eisenchlorid eine violette Färbung, die ammoniakalische Lösung mit Silbernitrat eine weisse, an der Luft und am Licht beständige Fällung. Bleizucker und Mercuronitrat werden ebenfalls sofort, Mercurichlorid, Kupfersulfat und Nickelsulfat dagegen erst allmählich gefällt.

Die Einwirkung von Hydroxylamin auf den  $\beta$ -Naphthol- $\beta$ -carbonsäuremethylester ergab auffallenderweise ein negatives Resultat, obwohl die betreffende Säure nach Schmitt und Burkard ebenfalls eine Orthooxysäure darstellt.

$\beta$ -Naphthol- $\beta$ -carbonsäureäther löste sich in der stark alkalischen Hydroxylaminlösung zwar viel rascher auf, als seine beiden Isomeren, fiel indess beim Ansäuern fast unverändert vom Schmelzpunkt  $73-76^{\circ}$  und ohne eine Spur Stickstoffgehalt zu zeigen, wieder aus.

Auch unter etwas veränderten Bedingungen, z. B. durch vorheriges Lösen des Esters in Natronlauge und nachherigen Zusatz von Hydroxylamin, sowie durch längeres Verweilen in der Hydroxylaminlösung, wurde nie die Bildung einer Hydroxamsäure beobachtet; die gefällten Producte zeigten nur je nach den Umständen einen wechselnden Schmelzpunkt, und bestanden allem Anscheine nach z. Th. aus unverändertem Ester, z. Th. aus  $\beta$ -Naphthol, welches sich aus der freien Säure im Entstehungszustande gebildet haben wird, z. Th. vielleicht auch aus etwas  $\beta$ -Naphthol- $\beta$ -carbonsäure.

Wahrscheinlich versagt die Hydroxylaminreaction bei diesem Orthooxysäureäther theils wegen seiner relativ grossen Beständigkeit in alkalischer Lösung, (welche durch besonderen Versuch bestätigt wurde), theils wegen des bereits von Schmitt und Burkard hervorgehobenen leichten Zerfalls der Säure in  $\beta$ -Naphthol und Kohlendioxyd.

## II. Einwirkung von Hydroxylamin auf Ester der Gruppe des Succinylbernsteinsäureesters.

### a) auf Chinonhydrodicarbonsäureäther = Dioxyterephthalsäureäther.

Es braucht kaum wiederholt zu werden, weil es eben eine Angabe v. Baeyer's ist, dass dieser Ester durch freies Hydroxylamin direct nicht angegriffen wird. Alkoholische Lösungen beider Substanzen bleiben neben einander unverändert bestehen; auch in stark alkalischer Lösung erfolgt selbst bei Anwesenheit von Hydroxylamin nur Verseifung und keine Bildung einer stickstoffhaltigen Substanz. Man erhält alsdann aus ziemlich concentrirter Natronlauge nur unter Verseifung das neutrale Natriumsalz,  $C_6H_4O_2(COONa)_2$ , welches Herrmann bereits beschrieben hat; dasselbe krystallisirte indess hier nicht mit 2 Molekülen, sondern mit 4 Molekülen Wasser und wurde daher, zur Beseitigung von Zweifeln an der Identität, vollständig analysirt.

Ber. für $C_6H_2(OH_2)(COONa)_2 + 4H_2O$	Gefunden
C 30.57	30.15 pCt.
H 3.82	3.95 „
Na 14.65	14.51 „

Auch aus der Mutterlauge dieses Natronsalzes wird durch Anäuern nur Chinonhydrodicarbonsäure ausgeschieden.

Ganz anders verhält sich dagegen Hydroxylamin bei Vermeidung eines starken Ueberschusses von Alkali. Bringt man zu einer Lösung des Chinonhydrodicarbonsäureesters in Alkali unmittelbar nach der Lösung eine sehr schwach alkalisch gemachte Hydroxylaminchlor-

hydratlösung, so fällt ein Gemisch eines stickstoffhaltigen Körpers und des eben erwähnten Natronsalzes nieder.

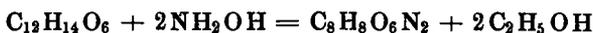
Man vermeidet aber die Bildung des Natronsalzes vollständig, wenn man den Ester in der gerade hinreichenden Menge Natronlauge auflöst und alsdann nicht eine alkalische, sondern eine wässrige Lösung von Hydroxylaminchlorhydrat im Ueberschusse hinzufügt. Es fällt alsdann nach kurzer Zeit die erwähnte gelbe stickstoffhaltige Substanz krystallinisch aus. Aus der Mutterlauge wird durch Ansäuern mit verdünnter Salzsäure noch ein zweiter, ebenfalls gelblicher Körper abgeschieden, welcher aber stickstofffrei ist.

Die Analyse dieser stickstoffhaltigen, schon vollständig reinen Substanz führte zu der Formel:  $C_8H_8O_6N_2 + 2H_2O$ .

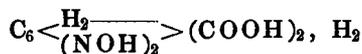
Ber. für $C_8H_8O_6N_2 + 2H_2O$		Gefunden	
		I.	II.
C	36.36	36.16	— pCt.
H	4.54	4.76	— »
N	10.60	—	10.62 »

Der Krystallwassergehalt des bei gewöhnlicher Temperatur gefällten und getrockneten, bei 110—115° entwässerten Körpers betrug 13.74 pCt.; die Formel  $C_8H_8O_6N_2 + 2H_2O$  erfordert 13.63 pCt.; übrigens wird das Wasser bereits langsam an trockener Luft, rasch über Schwefelsäure abgegeben, indem die durchsichtigen Krystalle verwitern.

Diese Substanz ist somit im Sinne der Gleichung:



entstanden, und könnte der empirischen Zusammensetzung nach als das Dioxim der Chinonhydrodicarbonsäure



aufgefasst werden, welches in willkommener Weise die Tautomerie dieser Substanz bestätigt hätte. In der That glaubten wir anfangs diese Auffassung acceptiren zu sollen, besonders da die vor diesem Abschnitte mitgetheilte Wirkungsweise des Hydroxylamins auf einfachere Oxycarbonsäureäther damals noch nicht bekannt war, sondern erst in Folge dessen studirt wurde. Es musste iness schon an sich auffallen, dass der »Chinonhydrodicarbonsäureäther« nicht als solcher, sondern nur unter gleichzeitiger Verseifung ein »Dioxim« lieferte und als hierauf gefunden wurde, dass fast alle Orthooxycarbonsäureäther unter ganz denselben Bedingungen in Hydroxamsäuren übergehen, unter welchen dieses stickstoffhaltige Product entsteht, so wird wohl auch dieser Aether, welcher je ein Hydroxyl zu je einem Carbäthoxyl

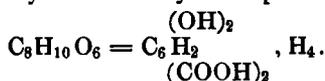
in Orthostellung enthält, analog der Umwandlung des Salicylsäureäthers in Salicylhydroxamsäure, eine Dihydroxamsäure liefern.

Der stickstoffhaltige Körper ist also kein Dioxim, sondern vielmehr Dioxyterephaldihydroxamsäure,  $C_6H_2 \left\langle \begin{matrix} (OH)_2 \\ (CO.NHOH)_2 \end{matrix} \right\rangle + 2H_2O$ .

Diese Dihydroxamsäure stellt wohlausgebildete sechsseitige Prismen dar, welche entwässert, sich bei  $165^\circ$  zu bräunen beginnen und bei  $260^\circ$  verkohlen. Sie ist in allen Lösungsmitteln ziemlich leicht löslich; eine wässrige Lösung wird durch Eisenchlorid zuerst blau-violett, durch einen Ueberschuss desselben dunkelgrün gefärbt. Sie bildet mit vielen Metallsalzen schwerlösliche Salze, die meistens gelblich gefärbt sind; das Silbersalz wird sehr bald reducirt. Beim Erwärmen mit verdünnter Salzsäure verwandelt sie sich leicht in Chinonhydrodicarbonsäure; eine Unbeständigkeit gegen Mineralsäuren, welche bekanntlich für alle Hydroxamsäuren charakteristisch ist. Aus alkalischen Lösungen wird sie dagegen durch Salzsäure unverändert wieder ausgefällt. Hierdurch, sowie durch die leichte Abstossung der 2. Mol. Wasser wird der Körper entschieden als eine Hydroxamsäure, und nicht etwa als das Hydroxylaminsalz der Dioxyterephalsäure charakterisirt.

In der alkalischen Mutterlauge dieser Dihydroxamsäure ist, wie schon angegeben, noch ein zweiter und zwar stickstofffreier Körper enthalten. Derselbe ist durch Salzsäure fällbar und enthält der Analyse gemäss 4 Wasserstoffatome mehr als die dem Ester entsprechende Säure, und 2 Wasserstoffatome mehr als die Succinylornsteinsäure; er ist also:

Tetrahydrodioxyterephalsäure,



Ber. für $C_8H_{10}O_6$		Geunden
C	47.52	47.12 pCt.
H	4.95	4.90 »

Diese Säure stellt zu Büscheln vereinigte, gelbbraune Prismen dar, die in kaltem Wasser schwer löslich sind, leichter in warmem und ungemein leicht in Alkohol und Aether. Gegen  $179^\circ$  beginnt sie sich zu zersetzen, schmilzt aber erst unter vollständiger Verkohlung bei  $189-191^\circ$ . Die wässrige Lösung wird mit Eisenchlorid braun gefärbt. Sie giebt mit den meisten Schwermetallsalzen schon in neutraler Lösung, mit den Erdalkalisalzen erst bei Ueberschuss von Ammoniak weisse krystallinische Fällungen. Die Salze entsprechen im Allgemeinen der Formel  $C_8H_2(OH)_2(COO Me)_2, H_4$ .

Das Ammonsalz,  $C_6H_2(OH)_2(COONH_4)_2, H_4,$   
 durch Verdunsten der ammoniakalischen Lösung über Schwefelsäure  
 erhalten, krystallisirt in Nadeln und ist das einzige Salz, welches  
 eine schwach gelbliche Farbe besitzt.

	Berechnet	Gefunden
N	11.86	12.11 pCt.

Das Baryumsalz,  $C_6H_2(OH)_2 \begin{matrix} \text{COO} \\ \text{COO} \end{matrix} \text{Ba}, H_4,$

aus überschüssig ammoniakalischer Lösung der Säure durch Chlor-  
 baryum gefällt, bildet ein weisses, mikrokrystallinisches, wasserfreies  
 Pulver.

Die Verbrennung ergab zwar keine sonderlich guten Resultate,  
 schliesst jedoch eine andere Formel trotzdem entschieden aus.

	Ber. für $C_8H_8O_8 Ba$	Gefunden
C	28.48	26.30 pCt.
H	2.37	1.98 »
Ba	40.65	39.76 »

Merkwürdig und abnorm zusammengesetzt ist dagegen

das Silbersalz,  $C_6H_2(OAg)_2(COOAg)_2, H_4 + 2H_2O.$

Dasselbe wird durch Doppelzersetzung zwischen Ammoniaksalz  
 und Silbernitrat als weisse, krystallinische Fällung erhalten, und lässt  
 sich durch Umkrystallisiren aus Wasser leicht in langen farblosen  
 Nadeln erhalten.

0.1191 g Substanz gaben 0.0586 g Kohlensäure, 0.0177 g Wasser und  
 0.0767 g Silber.

Oder in Procenten:

	Ber. f. $C_8H_8O_8 Ag_4 + 2H_2O$	Gefunden
C	14.41	13.49 pCt.
H	1.50	1.65 »
Ag	64.86	64.40 »

Die abnorme Zusammensetzung dieses Silbersalzes liess den Ver-  
 dacht rege werden, es könnte dasselbe vielleicht nur die halb so grosse  
 Formel besitzen und nichts anderes als bernsteinsaures Silber dar-  
 stellen. Allein abgesehen davon, das Silbersuccinat, zum Vergleich  
 bereitet, unter denselben Umständen stets amorph war, erhält man  
 aus diesem Silbersalz durch Salzsäure wieder die ursprüngliche gelbe  
 Säure zurück.

Der Ester dieser Tetrahydro-Säure ist jedenfalls der von Hantzsch  
 und Zeckendorf aus dem Hydrate des Chinonhydrocarbonsäureesters  
 durch Hydroxylamin erhaltene »Hydrochinontetrahydrocarbonsäure-

äther <sup>1)</sup> vom Schmelzpunkt 128°. Dagegen ist diese Tetrahydrodixyterephthalsäure  $C_8H_{10}O_6$  sicher nur isomer mit derjenigen Säure, welche Herrmann als Zersetzungsproduct des Succinylobernsteinsäureäthers in alkalischer Lösung bei Abschluss der Luft erhielt <sup>2)</sup>. — Diese letztere krystallisirt in farblosen glänzenden Blättchen oder in rhombischen Tafeln vom Schmelzpunkt 139° und wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt, — zeigt also ein ganz anderes Verhalten.

Im Anschluss an die Einwirkung von Hydroxylamin auf »Chinonhydrodicarbonsäureäther« in alkalischer Lösung wurde noch diejenige auf dessen Dichlorsubstitutionsproduct, den Dichlorhydrochinondicarbonsäureäther <sup>3)</sup> untersucht, allein unter allen Umständen gänzlich ohne Resultat. Wahrscheinlich hängt dieses negative Ergebniss mit der viel schwierigeren Verseifbarkeit des chlorirten Esters zusammen, welcher durch Natronlauge bei gewöhnlicher Temperatur nicht verändert wird.

#### b) Die Einwirkung von Hydroxylamin auf Succinylobernsteinsäureäther

ist, wie erwähnt, durch v. Baeyer zwar bereits nachgewiesen, indess nur in alkalifreier Lösung vorgenommen worden; hiernach verwandelt freies Hydroxylamin den in Alkohol suspendirten Ester in eine farblose, krystallinische Substanz, deren Stickstoffgehalt nur qualitativ nachgewiesen wurde.

Nach dem Vorgehenden musste hier zunächst die Einwirkung von Hydroxylamin in wässerig alkalischer Lösung besonders interessieren.

Succinylobernsteinsäureäther<sup>4)</sup>, in sehr verdünnter Natronlauge gelöst und mit alkalischem Hydroxylamin versetzt, wird bei Luftabschluss  $\frac{1}{2}$ —1 Stunde stehen gelassen. Alsdann fällt durch Salzsäure fast die Gesamtmenge als ein stickstoffhaltiges Product nieder,

<sup>1)</sup> Diese Berichte XX, 2801.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 211, 325.

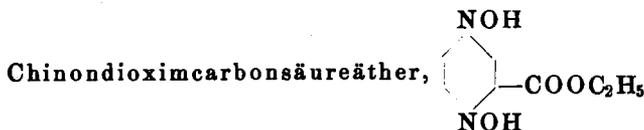
<sup>3)</sup> Diese Berichte XX, 1313.

<sup>4)</sup> Die Ausbeute an Succinylobernsteinsäureäther hängt nach meiner Erfahrung auch wesentlich von der Schnelligkeit der Reaction des fein zertheilten Natriums auf den Bernsteinsäureäther und diese wieder von der Menge des zum Einleiten der Reaction zugesetzten Alkohols ab. So z. B. wurden aus 100 g Aethylsuccinat und 27 g Natrium, nachdem statt 3—4 Tropfen Alkohol etwa die doppelte bis dreifache Menge zugesetzt worden war, unter anfänglich sehr starker, durch gute Kühlung zu mässiger Reaction bereits nach 10tägiger Einwirkung 65—70 g roher, aber bereits fast reiner und farbloser, nicht röthlicher Succinylobernsteinsäureester vom Schmelzpunkt 125—126° gewonnen, also 92 pCt. der theoretisch berechneten Ausbeute.

welches bei unvorsichtigem Säurezusatz braun bis schwarz, bei guter Kühlung aber hellgelb erhalten wird, und durch Lösen in Alkohol und Verdunsten im Vacuum über Schwefelsäure in gelblich-bräunliche Blättchen übergeht, dagegen aus heissem Wasser in fast farblosen dünnen Prismen krystallisirt.

Dasselbe beginnt bei 160° sich zu zersetzen und verkohlt bei höherer Temperatur plötzlich unter lebhafter Verpuffung. Wegen dieser letzteren Eigenschaft musste die Analyse im Bajonetrohr und sehr vorsichtig ausgeführt werden.

Hierbei erwies es sich durch mehrere Bestimmungen, dass allerdings ein Dioxim vorlag; dasselbe ist indess nicht das erwartete normale Dioxim des Succinylobernsteinsäureäthers, sondern enthält auffallender Weise nur noch eine Carbäthoxylgruppe und 4 Wasserstoffatome weniger und ist somit zu bezeichnen als



	Berechnet für C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> O <sub>4</sub> N <sub>2</sub>	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	51.43	51.04	51.18	— pCt.
H	4.76	4.42	4.91	— „
N	13.33	—	—	13.70 „

Das Hydroxylamin musste also hier, abgesehen von der Abspaltung einer Carbäthoxylgruppe, welche ihr Analogon findet in der Bildung von »Succinylopropionsäureäther« aus Succinylobernsteinsäureäther<sup>1)</sup>, zugleich die 4 Wasserstoffatome aboxydirt haben, ganz ähnlich, wie es nach Nietzki und Kehrmann<sup>2)</sup> auch aus Hydrochinon Chinondioxim, nach Nietzki und Benckiser<sup>3)</sup> aus Krokonsäure das Pentoxim der Leukonsäure und nach E. v. Meyer<sup>4)</sup> aus Anthranol Anthraquinon erzeugt.

Das abnorme Verhalten des Succinylobernsteinsäureäthers gegen Hydroxylamin in alkalischer Lösung musste es auch zweifelhaft erscheinen lassen, ob das durch Hydroxylamin bei Abwesenheit von Alkali nach v. Baeyer erhaltene Produkt das wirkliche Dioxim des Succinylobernsteinsäureäthers, oder nicht vielmehr das des Chinoncarbonsäureäthers darstelle. Diese letztere Vermuthung ist in der That richtig; der aus freiem Hydroxylamin und Succinylobernstein-

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 211, 323.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XX, 613.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XIX, 305.

<sup>4)</sup> Journ. f. prakt. Chem. 29, 494.

säureäther, indess nur in ungenügender Ausbeute entstehende Körper besitzt gereinigt den Schmelzpunkt und alle übrigen Eigenschaften des Chinondioximcarbonsäureäthers.

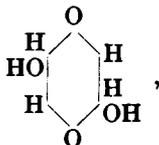
Somit liefert also der Succinylobernsteinsäureäther überhaupt gar kein direkt von ihm ableitbares Oxim, und die ketonartige Natur dieses Esters wäre durch das Eintreten der Hydroxylaminreaction nicht bewiesen, wenn sie nicht durch die Existenz eines normalen Phenylhydrazons gestützt würde.

Zürich. Laboratorium des Hrn. Prof. A. Hantzsch.

**255. M. Böniger: Zur Kenntniss des Dioxychinondicarbonsäureäthers und dessen Hydroderivates.**

(Eingegangen am 4. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Durch Oxydation des Chinonhydrodicarbonsäureäthers (= Dioxyterephthalsäureäthers) hat K. Löwy<sup>1)</sup> den Dioxychinondicarbonsäureäther, durch Reduction des letzteren ein Dihydroderivat, den Dioxychinondihydrodicarbonsäureäther (= Tetraoxyterephthalsäureäther) dargestellt und aus ersterem durch Verseifung das *p*-Dioxychinon erhalten. Auch der letztere, wasserstoffreichere Ester verhielt sich ähnlich; er wurde durch wässriges Alkali, obgleich nur schwierig, in eine vom Ausgangskörper verschiedene Substanz verwandelt, welche der Analyse zufolge als das symmetrische Tetraoxybenzol angesprochen wurde. Auffallender Weise war dasselbe gelb gefärbt, weshalb dann A. Hantzsch und F. Herrmann<sup>2)</sup> den gelbgefärbten Körper als ein dem für farblos zu erachtenden Tetraoxybenzol desmotropes Dioxychinondihydrür,



ansahen. In jüngster Zeit haben nun R. Nietzki und Friedrich Schmidt<sup>3)</sup>, ausgehend vom Diamidoresorcin Typke's, ebenfalls ein Dioxychinon und durch Reduction desselben ein Tetraoxybenzol dar-

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIX, 2385.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XX, 2801.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XXI, 2374.