

5. Es ergab sich, die angeführte Constitutionsformel unterstützend, dass genau mit Alkali neutralisirte, wässrige Lösungen des Oxydationsproductes Fällungen geben. Mit Blei, Kupfer und Zinksalz, nicht mit Chlorbaryum und Silbernitrat. — Blei-, Kupfer- und Zinkverbindung (unter gewissen Bedingungen) sind umkrystallisirbar. Die Formel des Bleisalzes, umkrystallisirt, stimmte auf $(C_9H_6O_4)_2PbO + H_2O$.

6. Das dimethylirte Oxydationsproduct lässt sich zu Paramethoxysalicylsäure $C_6H_3(OCH_3)(OH)(COOH)$ oxydiren. Ausbeute gut.

7. Der Dimethyläther des Oxydationsproductes löst sich nicht in Natriumbisulfidlösung (verbindet sich auch nicht damit) Hydroxylamin, Phenylendiamin, Orthotoluylendiamin sind ohne Einwirkung, ebenso verändert kochende, verdünnte Salpetersäure wohl die Farbe, aber nicht den Schmelzpunkt.

8. Ein Nebenproduct bei Darstellung des Dibromoxydationsproductes konnte als $C_6H_3(OH)_2(C_3HO_2) + 2BrH$ (der Analyse nach) aufgefasst werden. Bei 210° sich bräunend, bei $225-227^\circ$ erweichend.

Zürich und Wädensweil, im December 1891.

2. Alfred Wernér: Ueber Stereoisomerie bei Derivaten der Benzhydroxamsäure.

(Eingegangen am 21. December.)

Die Frage nach der Natur der Hydroxamsäuren, besonders der Benzhydroxamsäure und ihrer mannigfaltigen Derivate ist schon wiederholt Gegenstand der wissenschaftlichen Untersuchung und Discussion gewesen. Die Constitution der Hydroxamsäuren wird nach

Lossen's letzten Untersuchungen durch die Formel $R-C \begin{matrix} OH \\ \diagup \\ NOH \end{matrix}$ wiedergegeben, während neuerdings Tiemann die tautomere Formel

$R-C \begin{matrix} O \\ \diagup \\ NH(OH) \end{matrix}$ trotzdem für wahrscheinlicher erachtet. Die Frage,

welcher dieser beiden tautomeren Zustände der begünstigte sei, also die reellen Hydroxamsäuren repräsentire, ist indessen für eine zweite, viel merkwürdigere Erscheinung in der Benzhydroxamsäure-Reihe ohne Belang, nämlich dafür, dass verschiedene Derivate dieser Gruppe von eindeutiger und einwurfsfrei bestimmter Identität der Constitution in zwei bezw. mehreren Isomeren auftreten.

Diese Isomerie hat bisher nicht erklärt werden können. Lossen, welchem wir ebenfalls die Kenntniss dieser räthselhaften Erscheinungen verdanken, bezeichnet die betreffenden Substanzen als »physikalisch isomere«, schliesst indess seine letzte grössere Abhandlung¹⁾ mit den Worten: »Vielleicht lässt sich ihre Verschiedenheit als auf stereometrischer Isomerie beruhend auffassen.«

Das wichtigste, obgleich nicht einzige Ergebniss dieser Arbeit besteht in der That in dem Nachweise, dass die sogenannten physikalisch-isomeren Benzhydroxamsäurederivate, entsprechend der von A. Hantzsch und mir in unserer ersten Abhandlung über Stereochemie des Stickstoffs ausgesprochenen Ansicht, geometrisch isomere Stickstoffverbindungen sind.

Ehe indessen hierauf eingegangen werden kann, ist es dringend nöthig, die Nomenclatur der »Hydroxamsäuren« und ihrer Derivate umzugestalten. Bis jetzt werden z. B. alle von der Benzhydroxamsäure abgeleiteten Substanzen, trotzdem dieselben wenigstens zwei verschiedenen Verbindungsreihen angehören, mit entsprechenden Namen

bezeichnet. So heisst z. B. die Verbindung
$$\text{C}_6\text{H}_5 - \text{C} - \text{OC}_2\text{H}_5$$

$$\parallel$$

$$\text{N} - \text{OH}$$

»Aethylbenzhydroxamsäure«, und die ihr keineswegs analoge Ver-

bindung
$$\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 - \text{C} - \text{OH}$$

$$\parallel$$

$$\text{N} - \text{O} \text{CO} \text{C}_6\text{H}_5$$
 »Anisbenzhydroxamsäure«,

trotzdem beide durchaus verschiedene Constitution besitzen und sich nicht einmal von ein und derselben Hydroxamsäure ableiten. Diese und ähnliche Inconsequenzen in der Benennung machen das Studium dieser Gruppe zu einem der mühseligsten in der ganzen organischen Chemie.

Zur Beseitigung dieses Uebelstandes und für Aufstellung einer einheitlichen Nomenclatur ist Folgendes zu berücksichtigen:

Die eigentlichen, einfachen Hydroxamsäuren und ein Theil ihrer Derivate lassen sich auf den ihnen früher ausschliesslich beigelegten Typus der echten hydroxylierten Säureamide $\text{R}-\text{CO}-\text{N} < \begin{matrix} \text{H} \\ \text{OH} \end{matrix}$ beziehen, gleich-

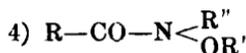
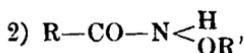
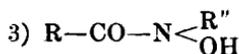
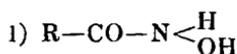
viel ob sie in dieser Form oder in der tautomeren Form $\text{R}-\text{C}$

$$\begin{matrix} \text{OH} \\ \text{NOH} \end{matrix}$$
 wirklich existiren. Für diese Körper und ihre Derivate sei der Name »Hydroxamsäuren« beibehalten. Dagegen entstehen unter Umständen aus den Hydroxamsäuren, bezw. aus ihrer letzt erwähnten tautomeren Form durch Substitution des »beweglichen« Wasserstoffs

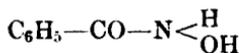
¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 252, 210.

der Gruppe C(OH) Verbindungen, welche nunmehr nur in dieser letzteren »Oximform« $R-C \begin{matrix} \text{OR}' \\ \diagup \\ \text{N.OH} \end{matrix}$ bestehen können. Für diese werde der zuerst von Tiemann eingeführte Name »Hydroximsäuren« gebraucht.

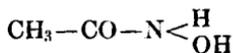
I. Danach können die Hydroxamsäuren und ihre Derivate folgenden vier Formeln entsprechen:



Die Verbindungen der Formel 1) sind die einfachen Hydroxamsäuren; ihre Namen werden von dem in ihnen enthaltenen Säureradical abgeleitet, z. B.:

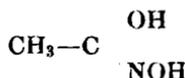
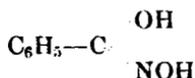


Benzhydroxamsäure



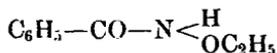
Acethydroxamsäure

wobei es nicht ausgeschlossen, ja nach Lossen wahrscheinlich ist, dass dieselben auch in ihrer tautomeren Hydroximsäureformel



reagiren können. Die für dieselben gebräuchlichen Namen abzuändern, ist indess deshalb unzuweckmässig, weil hier Hydroxamsäure- und Hydroximsäureformel meist gleich berechtigt sind.

In den Verbindungen der Formel 2) ist das »saure« Wasserstoffatom der Hydroxamsäuren durch andere Radicale ersetzt; dieselben repräsentiren hiernach, je nachdem R_1 ein Alkyl oder ein Acyl ist, entweder Aether oder Ester der Hydroxamsäuren und sind dem entsprechend zu benennen; z. B.

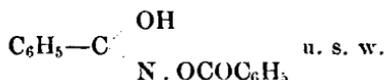
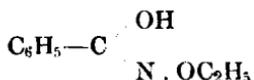


Benzhydroxamsäure-Aethyläther



Benzhydroxamsäure-Benzoyl ester

Diese Körper können natürlich ebenfalls in der tautomeren Hydroximsäureformel reagiren und formulirt werden:

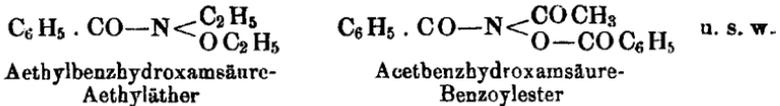


Die Verbindungen der Formel 3), ohne Tautomerie, erscheinen als Substitutionsproducte der Hydroxamsäuren und werden dem entsprechend bezeichnet:



Dass diese Körper als substituirte Hydroxylamine auch anders benannt werden können, liegt auf der Hand; doch ist dies mit Rücksicht auf die genetischen Beziehungen sämtlicher Benzhydroxamsäure-Derivate nicht wünschenswerth.

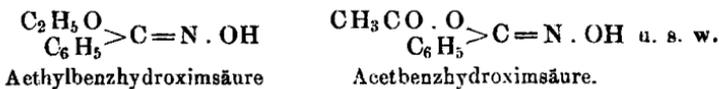
Die Verbindungen der Formel 4 — ebenfalls ohne Tautomerie — sind Aether bez. Ester dieser substituirten Hydroxamsäuren und auch demgemäss zu benennen; z. B.:



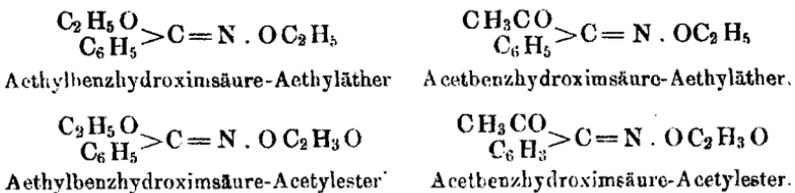
II. Zu der Gruppe der »Hydroximsäuren«, welche sich also überhaupt nicht mehr auf den Typus der Hydroxamsäuren beziehen lassen, gehören die den folgenden Schemen entsprechenden Verbindungen:



Die Verbindungen der ersten Formel sind substituirte Hydroximsäuren und folgendermaassen zu benennen:



Die Verbindungen der zweiten Formel sind endlich die Aether, bezw. Ester dieser substituirten Hydroximsäuren; ihre Namen also



Zur besseren Orientirung über die Gruppe der Benzhydroxamsäure sind in Folgendem die wichtigsten Verbindungen mit ihren alten und neuen Namen zusammengestellt:

Formel:	Alter Name:	Neuer Name:
$\begin{array}{l} \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{N} \begin{array}{l} \diagup \text{H} \\ \diagdown \text{OCOC}_6\text{H}_5 \end{array} \quad ^1) \\ \text{oder tautomer} \\ \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{OH} \\ \diagdown \text{NOCOC}_6\text{H}_5 \end{array} \end{array}$	Dibenzhydroxam- säure,	Benzhydroxamsäure- Benzoyl ester.
$\begin{array}{l} \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{N} \begin{array}{l} \diagup \text{H} \\ \diagdown \text{OCOC}_7\text{H}_7\text{O} \end{array} \quad ^1) \\ \text{oder } \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{OH} \\ \diagdown \text{N} \cdot \text{OCOC}_7\text{H}_7\text{O} \end{array} \end{array}$	Benzanishydroxam- säure,	Benzhydroxamsäure- Anisylester.
$\begin{array}{l} \text{C}_7\text{H}_7\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{N} \begin{array}{l} \diagup \text{H} \\ \diagdown \text{OCOC}_6\text{H}_5 \end{array} \quad ^1) \\ \text{oder } \text{C}_7\text{H}_7\text{O} \cdot \text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{OH} \\ \diagdown \text{N} \cdot \text{OCOC}_6\text{H}_5 \end{array} \end{array}$	Anisbenzhydroxam- säure,	Anishydroxamsäure- Benzoyl ester.
$\begin{array}{l} \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{OCH}_3 \quad ^2) \\ \diagdown \text{NOH} \end{array} \end{array}$	Methylbenzhydroxam- säure,	Methylbenzhydroxim- säure.
$\begin{array}{l} \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{OCH}_3 \quad ^2) \\ \diagdown \text{N} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5 \end{array} \end{array}$	Methylbenzhydroxam- saurer Aethyl,	Methylbenzhydroxim- säure-Aethyläther.
$\begin{array}{l} \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{OC}_2\text{H}_5 \quad ^2) \\ \diagdown \text{N} \cdot \text{OCH}_3 \end{array} \end{array}$	Aethylbenzhydroxam- saurer Methyl,	Aethylbenzhydroxim- säure-Methyläther.
$\begin{array}{l} \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{OC}_2\text{H}_5 \quad ^3) \\ \diagdown \text{N} \cdot \text{OCOC}_6\text{H}_5 \end{array} \end{array}$	Dibenzhydroxamsäure- Aethyläther,	Aethylbenzhydroximsäure- Benzoyl ester.
$\begin{array}{l} \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{OC}_2\text{H}_5 \quad ^4) \\ \diagdown \text{N} \cdot \text{OCOC}_7\text{H}_7\text{O} \end{array} \end{array}$	Benzanishydroxam- säure-Aether,	Aethylbenzhydroximsäure- Anisylester.
$\begin{array}{l} \text{C}_7\text{H}_7\text{O} \cdot \text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{OC}_2\text{H}_5 \quad ^4) \\ \diagdown \text{N} \cdot \text{OCOC}_6\text{H}_5 \end{array} \end{array}$	Anisbenzhydroxam- saurer Aethyl,	Aethylanishydroximsäure- Benzoyl ester.
$\begin{array}{l} \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{OCOC}_6\text{H}_5 \quad ^4) \\ \diagdown \text{N} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5 \end{array} \end{array}$	Benzäthylbenzhydroxyl- amin,	Dibenzhydroximsäure- äthyläther.
$\begin{array}{l} \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{OCOC}_7\text{H}_7\text{O} \quad ^4) \\ \diagdown \text{N} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5 \end{array} \end{array}$	Benzäthylanishydroxyl- amin,	Anisbenzhydroximsäure- äthyläther.
$\begin{array}{l} \text{C}_7\text{H}_7\text{O} \cdot \text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{OCOC}_6\text{H}_5 \quad ^4) \\ \diagdown \text{N} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5 \end{array} \end{array}$	Anisäthylbenzhydroxyl- amin,	Benzanishydroximsäure- äthyläther.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 175, 288 ff.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 182, 224 ff.

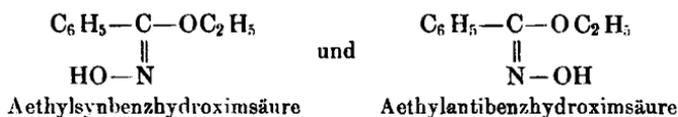
³⁾ Ann. Chem. Pharm. 205, 279 ff.

⁴⁾ Ann. Chem. Pharm. 217, 2 ff.

In einer jüngst erschienen Mittheilung schlägt F. Tiemann¹⁾ für die von mir »Hydroximsäuren« genannten Verbindungen den auch bereits vorhandenen Namen »Oximidoäther« und für die betreffenden Derivate die Namen »Alkyloximidoäther, Acyloximidoalkyläther oder -säureester« vor. Diese Nomenclatur hat gewiss vor der bisherigen ebenfalls bedeutende Vorzüge, obgleich sie die Beziehung der betreffenden Substanzen zu den »Hydroxamsäuren« nicht wiedergibt. Durch ein Zusammentreffen verschiedener Umstände, beispielsweise deshalb, weil meine bereits Anfang October vollendete Arbeit gar nicht in meinen Händen sich befand, sondern von Prof. Hantzsch zur Veröffentlichung eingesandt wurde, konnten diese Vorschläge nicht mehr im Text eingehend berücksichtigt werden.

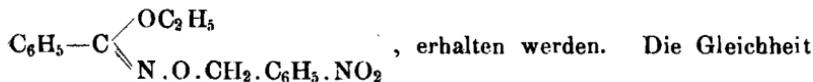
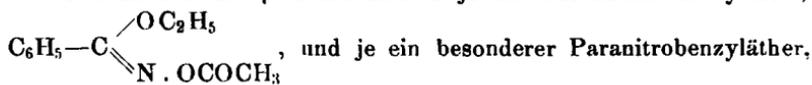
Ehe über die Constitution der sogen. Triacylhydroxylamine (Tri-benzhydroxylamin u. s. w.) ein abschliessendes Urtheil gefällt werden kann, müssen dieselben einer nochmaligen Untersuchung unterworfen werden.

Die bisher als α - und β -Modificationen bezeichneten Substanzen, z. B. α - und β -Aethylbenzhydroximsäure $C_6H_5-C \begin{array}{l} \nearrow OC_2H_5 \\ \searrow N.OH \end{array}$ sind aber sicher stereoisomere Oxime und seien nach dem Vorschlage von A. Hantzsch²⁾ durch die Präfixe »Syn« und »Anti« unterschieden; also z. B. die beiden (sogen. α - und β -) Aethylbenzhydroximsäuren als



Der Beweis, dass die »physikalisch« isomeren Derivate der Benzhydroxamsäure in Wahrheit Stereoisomere sind, ist durch Untersuchung der beiden Aethylbenzhydroximsäuren, und zwar folgendermaassen erbracht worden:

Zunächst wurde die chemische Individualität der α - und β -Säure durch Darstellung isomerer Derivate festgestellt. Sowohl aus der α - als auch aus der β -Säure konnte je ein besonderer Acetylcster,

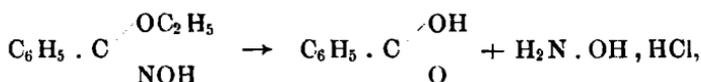


der Structur von α - und β -Aethylbenzhydroximsäure wurde durch

¹⁾ Diese Berichte XXIV, 3453.

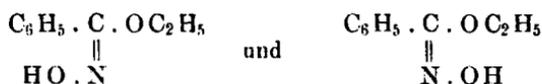
²⁾ Diese Berichte XXIV, 3479.

quantitativ verlaufende Spaltung beider in Benzoësäure und salzsaures Hydroxylamin erwiesen:



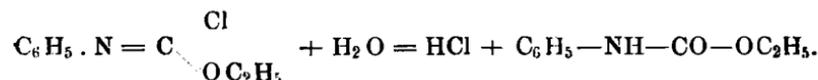
und die Gleichheit ihrer Moleculargrösse nach Raoult-Beckmann dargethan.

Musste somit den beiden Aethylbenzhydroximsäuren die gleiche Structurformel zugewiesen werden, so musste ihre Verschiedenheit, in Anbetracht, dass sie entsprechend der Formel $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CNOH} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$ asymmetrische Oxime darstellen, höchst wahrscheinlich auf Stereoisomerie im Sinne der Raumformeln



beruhen; es war also zu untersuchen, ob ihr Verhalten dieser Auffassung entspreche, bez. welche der beiden obigen Configurationen der α -, und welche der β -Aethylbenzhydroximsäure zukomme. Dies gelang mit Hilfe der von A. Hantzsch aufgefundenen Methode zur Configurationsbestimmung stereoisomerer Ketoxime: durch das Verhalten gegen Phosphorpentachlorid und nachher gegen Wasser bei niederer Temperatur.

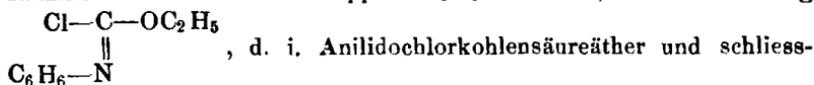
Hierbei entsteht aus sogen. α -Aethylbenzhydroximsäure zuerst ein chlorhaltiges Oel, welches als Anilidochlorkohlensäureäther, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} = \text{C} \begin{array}{l} \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{Cl} \end{array}$, aufzufassen ist, da es durch Säuren in Anilin, Kohlensäure und Salzsäure gespalten wird. Durch Stehen an feuchter Luft, schneller durch Schütteln mit Wasser geht es in Phenylurethan über:



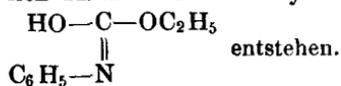
Die Bildung von Anilidochlorkohlensäureäther, bez. von Phenylurethan aus α -Aethylbenzhydroximsäure führt dazu, letzterer Säure die Raumformel der Aethylsynbenzhydroximsäure, $\text{C}_6\text{H}_5\text{—C} \begin{array}{l} \text{—OC}_2\text{H}_5 \\ \parallel \\ \text{HO—N} \end{array}$

zuzusprechen; denn alsdann muss durch Phosphorchlorid zuerst die Verbindung $\text{C}_6\text{H}_5\text{—C} \begin{array}{l} \text{—OC}_2\text{H}_5 \\ \parallel \\ \text{Cl—N} \end{array}$ und aus dieser, unter Platzwechsel der

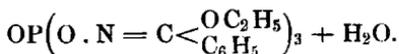
räumlich benachbarten Gruppen C_6H_5 und Cl , die Verbindung



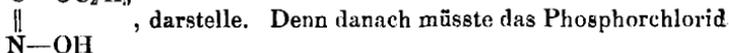
lich durch Wasser Phenylurethan, zuerst in seiner tautomeren Form



Zu einem ganz anderen Resultat kommt man unter gleichen Bedingungen bei der sogen. β -Aethylbenzhydroximsäure: Durch Phosphorchlorid und Wasser entsteht ein Phosphorsäureäther der unveränderten Hydroximsäure:

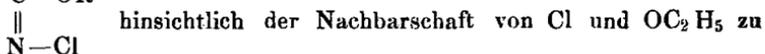


Dieser auf den ersten Blick abnorm scheinende Verlauf der Reaction wird indess doch einfach erklärt durch die Annahme, dass die sogen. β -Aethylbenzhydroximsäure die Aethylantibenzhydroximsäure $C_6H_5-C-OC_2H_5$



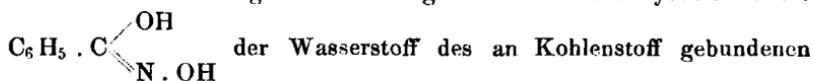
zuerst eine Substanz von der Configuration $\begin{array}{c} C_6H_5-C-OC_2H_5 \\ || \\ N-Cl \end{array}$ bilden,

welcher den von Sandmeyer entdeckten Chlorimidokohlensäureäthern $R'-C-OR''$



vergleichen wäre, und daher ebenso wenig wie diese umgelagert werden würde. Ueberhaupt wird aber die Neigung zur Bildung dieses Chlorstickstoff-Derivates viel geringer sein, als die, aus Phosphorchlorid und der Hydroximsäure unter Entwicklung von Salzsäure einen Phosphorsäureäther hervorzubringen; auch deshalb, weil, wie schon Lossen gezeigt hat, die sogen. β -Säure sich viel mehr wie ein Alkohol als wie eine Säure verhält.

Nach der Configurationsbestimmung der α - und β -Aethylbenzhydroximsäure sollte weiterhin festgestellt werden, unter welchen Umständen, d. i. bei welchen Derivaten der Benzhydroxamsäure überhaupt Stereoisomerie auftritt. Bereits aus den von Lossen aufgefundenen Thatsachen konnte mit grosser Wahrscheinlichkeit geschlossen werden, dass dies nur dann möglich ist, wenn in der nach Lossen folgendermaassen geschriebenen Benzhydroxamsäure



Hydroxyls durch ein weniger bewegliches Radical ersetzt ist. Diese

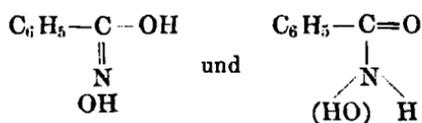
Vermuthung habe ich selbst durch zahlreiche Versuche der Gewissheit so nahe gebracht, als dies überhaupt für derartige negative Beweisführungen möglich ist. Weder bei der Benzhydroxamsäure selbst, noch bei ihrem Benzoyl-ester (der sogen. Dibenzhydroxamsäure), Acetyl- und Propionylester, ihrem Aethyläther und ihrem krystallisirenden Paranitrobenzyläther, also allgemein bei keinem Körper von der

Form $C_6H_5-C \begin{array}{l} \text{OH} \\ \diagdown \\ \text{N. OR} \end{array}$, konnten Stereoisomere aufgefunden

werden. Stereoisomerie ist überhaupt nur bei Körpern von der Form $C_6H_5-C \begin{array}{l} \text{OR}' \\ \diagdown \\ \text{NOH} \end{array}$ und $C_6H_5-C \begin{array}{l} \text{OR}'' \\ \diagdown \\ \text{N. OR}' \end{array}$, also nur bei Derivaten der Hydroximsäuren, und noch nie bei den eigentlichen Hydroxamsäurederivaten beobachtet worden.

Diese merkwürdige Thatsache scheint durch die folgende Ueberlegung erklärt werden zu können.

Da bei der Alkyllirung der Benzhydroxamsäure, wie bei fast allen Oximen, ausser den normalen »Sauerstoffäthern« $C_6H_5-C \begin{array}{l} \text{OH} \\ \diagdown \\ \text{N. OR} \end{array}$, häufig noch Nebenproducte entstehen, welche sich wie »Stickstoffäther« $C_6H_5-C \begin{array}{l} \text{O} \\ \diagdown \\ \text{NR(OH)} \end{array}$, verhalten, so dürfte die Benzhydroxamsäure tautomer sein im Sinne der beiden Structurformeln

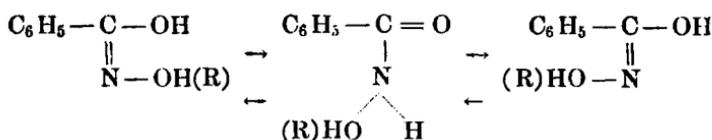


Dieses »bewegliche«, bald am Sauerstoff, bald am Stickstoff reagirende Wasserstoffatom kann nun aber gerade die Veranlassung sein, weshalb die Benzhydroxamsäure und diejenigen ihrer Derivate, welche dieses Wasserstoffatom noch enthalten, nicht in den beiden denkbaren stereoisomeren Configurationen bestehen; denn wenn z. B.

die Gruppe $C \begin{array}{l} \text{OH} \\ \diagdown \\ \text{N. OH(R)} \end{array}$ in ihrer unbegünstigten Configuration vorhanden wäre, so könnte sie sofort die tautomere Gruppierung

$-C \begin{array}{l} \text{O} \\ \diagup \\ \text{N} \end{array} \begin{array}{l} \text{H} \\ \diagdown \\ \text{OH(R)} \end{array}$ herstellen und aus dieser wieder die ursprüngliche

Gruppe, aber mit der entgegengesetzten, begünstigten Configuration erzeugen:

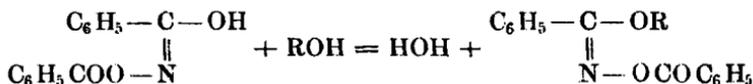


Bei den eigentlichen »Hydroximsäuren« $\text{C}_6\text{H}_5-\text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{OR} \\ \searrow \text{N.OH}(\text{R}) \end{array}$

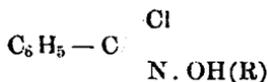
ist aber mit dem Verschwinden des beweglichen Wasserstoffatoms auch die Bildung der Uebergangsform unmöglich und damit umgekehrt die Existenz der zwei Stereoisomeren möglich gemacht.

Für diese Auffassung der Sachlage spricht auch folgender Umstand:

Selbst aus reinstem Benzhydroximsäurebenzylester (Dibenzhydroxamsäure) erhält man durch Aethylierung des aus dem Kalisalz dargestellten Silbersalzes neben weitaus überwiegendem » α -Aethyläther« regelmässig eine bestimmte Menge des stereoisomeren β -Aethyläthers (etwa 1 pCt.), d. i. in irgend einer Phase des Prozesses, beispielsweise bei der Bildung der Kaliumsalze, muss etwas Benzhydroxamsäurebenzylester in die isomere, in Form von Salzen etwas begünstigtere Configuration übergehen:

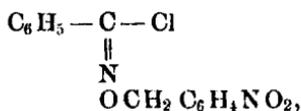


Zum Schlusse habe ich untersucht, ob die durch Ersatz des an Kohlenstoff gebundenen Hydroxyls der Benzhydroxamsäure durch Chlor entstehenden Derivate des Benzenylchloroxims

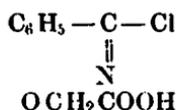


in zwei Stereoisomeren aufzutreten vermögen.

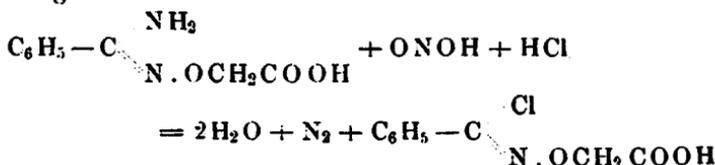
Zunächst ausgehend vom Benzhydroxamsäurebenzylester; allein hier deshalb ohne Erfolg, weil die sogen. Dibenzhydroxamsäure durch Phosphorpentachlorid und Wasser nicht in das Chlorid übergeht, sondern in Benzoylchlorid und Benzhydroxamsäure gespalten wurde; sodann beim Benzenylchloroxim-Paranitrobenzyläther:



welcher einerseits aus Benzhydroxamsäure-Paranitrobenzyläther und Phosphorpentachlorid, und andererseits aus Benzenylamidoxim-Paranitrobenzyläther $\text{C}_6\text{H}_5 > \text{C} = \text{N} \cdot \text{O} \text{CH}_2 \text{C}_6\text{H}_4 \text{NO}_2$ durch Diazotirung in salzsaurer Lösung erhalten wurde. Allein die wenig ausgeprägten Eigenschaften dieser Producte gestatteten vorläufig nicht, die Frage nach dem Vorhandensein zweier Stereoisomere sicher zu beantworten. Endlich lieferte die Untersuchung der Benzenylchloroxim-Glycolsäure



das gewünschte Resultat: Diese Verbindung wird aus Benzenylamidoxim-Glycolsäure durch salpetrige Säure in salzsaurer Lösung nach der Gleichung



zuerst und ausschliesslich in einer leicht löslichen Modification erhalten, geht aber unter den später zu beschreibenden Bedingungen allmählich in eine äusserst schwer lösliche Modification über.

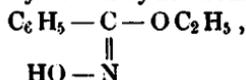
Diese beiden isomeren Körper können nur den folgenden Configurationsformeln entsprechen:



und obgleich jedem derselben noch nicht die ihm zugehörige Raumformel hat zugewiesen werden können, so ist doch damit dargethan, dass nicht nur die Hydroximsäuren, sondern auch ihre »Chloride« in zwei Stereoisomeren aufzutreten vermögen.

Experimenteller Theil.

Aethylsynbenzhydroximsäure,



(bisherige α -Aethylbenzhydroxamsäure), ist von Lossen und seinen Schülern bereits so eingehend untersucht worden, dass zur näheren Charakteristik nur Folgendes hinzugefügt werde: Ihr salzsaures Salz fällt beim Einleiten trockenen Chlorwasserstoffs in ihre absolut äthe-

rische Lösung als weisses Krystallmehl aus, welches bei 90—91° unter Zersetzung schmilzt, und durch Sodalösung die ursprüngliche Säure zurückbildet. Ihr Natriumsalz krystallisirt aus der Lösung in mässig concentrirter Lauge in perlmutterglänzenden Blättchen; ein Silbersalz lässt sich nicht darstellen, da die Säure sofort unter Harzbildung metallisches Silber abscheidet. Bei der Bestimmung der Moleculargrösse nach Raoult im Beckmann'schen Apparate ergab sich:

Eisessig: 10.152 g. Erstarrungspunkt 2.97° an einer willkürlichen, in $\frac{1}{100}$ Grade getheilten Thermometerskala.

Angewandte Substanz	Erstarrungspunkt	Erniedrigung	Mol. Gewicht gefunden	berechnet
0.2057	2.478	0.492	160	165
0.2310	2.410	0.560	158	

Der Aethylsynbenzhydroximsäure kommt somit die einfache Moleculargrösse zu. Zur Bestätigung ihrer Constitutionsformel wurde eine gewogene Menge derselben mit Salzsäure eine Stunde lang am Rückflusskühler erwärmt und die Flüssigkeit hierauf fünfmal mit Aether ausgezogen. Das aus dem Extracte zurückbleibende Gemisch von Benzoëäther und Benzoësäure wurde mit alkoholischem Kali völlig verseift und die Benzoësäure aus der eingedampften und angesäuerten Lösung wieder mit Aether ausgezogen und gewogen. Die ursprüngliche saure Lösung ergab beim Eindampfen und Trocknen das salzsaure Hydroxylamin.

0.985 g Aethylsynbenzhydroximsäure ergaben 0.716 g Benzoësäure statt 0.728 g und 0.416 g Hydroxylaminchlorhydrat statt 0.412 g; die Spaltung verläuft also vollkommen glatt.

Bestimmung der Configuration. Die auf 0° abgekühlte absolute ätherische Lösung der Säure wird allmählich mit überschüssigem Phosphorpentachlorid versetzt, etwa eine Stunde lang im Kältegemisch gelassen und dann langsam bis auf 20° erwärmt, wobei sich das zuerst ausgeschiedene salzsaure Salz löst. Man giesst hierauf in Wasser, wäscht rasch mit verdünnter Sodalösung und erhält beim Verdunsten der ätherischen Schicht ein esterartig riechendes und zugleich die Nasenschleimhäute stark angreifendes, chlorhaltiges Oel. Dasselbe verwandelt sich beim anhaltenden Schütteln mit Soda- oder Natronlösung langsam, durch alkoholisches Natron rasch, beim Stehen an feuchter Luft in einigen Tagen vollständig in eine feste, chlorfreie Masse. Der weitaus grösste Theil derselben ist leicht in Aether löslich, krystallisirt aus verdünntem Alkohol in langen Nadeln, schmilzt bei 49—50° und ist Phenylurethan: $C_6H_5NH-COOC_2H_5$.

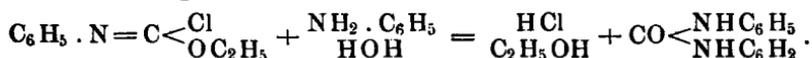
Ber. für $C_9H_{11}NO_2$		Gefunden		
		I.	II.	III.
C	65.45	65.30	65.42	— pCt.
H	6.66	6.82	6.85	— „
N	8.48	—	—	8.7 „

Daneben ist stets noch eine kleine Menge eines in Aether äusserst schwer löslichen Körpers vom Schmp. 237° vorhanden:

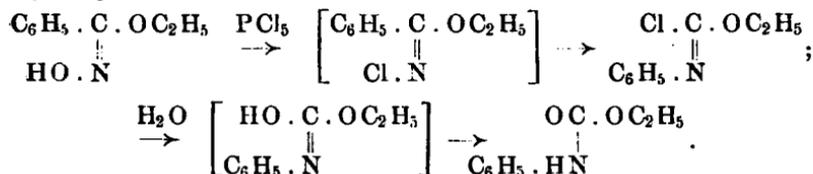
Diphenylharnstoff,

Ber. für C ₁₃ H ₁₀ NO	Gefunden
N 13.30	13.65 pCt.

welcher seine Bildung wahrscheinlich der Gegenwart von etwas Anilin (entstanden aus Anilidochlorkohlen säureäther durch Salzsäure) und dessen Wirkung auf diesen Ester verdankt:

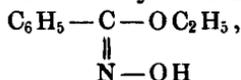


Nach alledem muss das ursprüngliche chlorhaltige Oel Anilidochlorkohlen säureäther sein, welcher als Umlagerungsproduct derjenigen Aethylbenzhydroximsäure zu erwarten war, in welcher Phenyl und Hydroxyl benachbart sind:



Die sogenannte α -Aethylbenzhydroxamsäure ist also danach »Aethylsynbenzhydroximsäure«.

Aethylantibenzhydroximsäure,



(bisherige β -Aethylbenzhydroxamsäure), von Gürke¹⁾ entdeckt und auch von Pieper²⁾ untersucht, liefert, auf dieselbe Weise wie ihr Stereoisomeres mit Salzsäuregas behandelt, ein bei 90° sinterndes, bei 95° unter starker Gasentwicklung schmelzendes Chlorhydrat. Dasselbe wird durch Wasser grösstentheils unter Abscheidung der ursprünglichen Hydroximsäure zersetzt, zum kleineren Theil aber dadurch in Benzoäther und Hydroxylamin gespalten.

Ein Silbersalz ist ebenfalls nicht zu erhalten; es verharzt bez. reducirt sich augenblicklich.

Auch die sogenannte β -Aethylbenzhydroxamsäure besitzt das einfache Moleculargewicht, bez. die einfache Formel C₉H₁₁NO₂.

Eisessig 10.664 g. Erstarrungspunkt 2.97°.

Angewandte Substanz	Erstarrungs-Punkt	Erniedrigung	Moleculargewicht	
			gefunden	berechnet
0.2971 g	2.33°	0.64°	169	165.

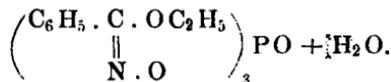
¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 205, 286.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 217, 5.

Die Spaltung durch wässrige Salzsäure, in der früher beschriebenen Weise ausgeführt, ergab aus 0.8850 g Aethylantibenzhydroximsäure 0.618 g Benzoësäure statt 0.621 g und 0.368 g salzsaures Hydroxylamin statt 0.367 g, verläuft also ebenfalls quantitativ entsprechend ihrer Constitutionsformel.

Bestimmung der Configuration. Aethylantibenzhydroximsäure, unter den bei der isomeren Säure angegebenen Bedingungen erst mit Phosphorpentachlorid und dann mit Wasser behandelt, scheidet aus der ätherischen Lösung schon beim Waschen mit Wasser und nachher mit Sodalösung in grosser Menge Krystalle ab, welche nunmehr von demselben Volum Aether, in welchem sie vorher gelöst werden, nicht mehr aufgenommen werden, also wohl das Product der Einwirkung von Wasser auf die in Aether gelöste, ursprünglich gebildete Substanz darstellen. Die Krystalle werden aus Alkohol in centimeterlangen, schönen Prismen vom Schmp. 130–131° erhalten, enthalten kein Chlor, wohl aber Phosphor und sind der

Phosphorsäureäther der Aethylantibenzhydroximsäure,

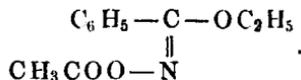


Ber. für C ₂₇ H ₃₂ N ₃ O ₈ P	Gefunden				
	I.	II.	III.	IV.	V.
C 58.1	57.8	58.0	—	—	— pCt.
H 5.7	6.0	5.9	—	—	— „
N 7.5	—	—	7.9	8.0	— „
P 5.6	—	—	—	—	5.9 „

Genau dieser Auffassung entsprechend wird die Substanz durch Erhitzen mit bei 0° gesättigter Salzsäure im Wasserbade gespalten: es scheidet sich öliger Benzoëäther ab, und in der wässrigen Schicht ist Phosphorsäure und Hydroxylamin nachzuweisen.

Das Verhalten dieser Aethylantibenzhydroximsäure weist mit dem ihrer Isomeren verglichen, aus den in dem allgemeinen Theil entwickelten Gründen der ersteren die Raumformel mit Gegenstellung von Phenyl und Hydroxyl, also die Configuration der Aethylantibenzhydroximsäure zu.

Acetylerster der Aethylsynbenzhydroximsäure,



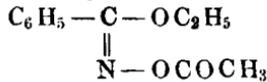
Aethylsynbenzhydroximsäure löst sich schon bei gewöhnlicher Temperatur leicht in Essigäther auf und hinterlässt beim Verdunsten dieser Lösung an der Luft den Acetylkörper in grossen, läng-

lichen Blättern. Derselbe wird durch Fällen seiner alkoholischen Lösung mit Wasser gereinigt und schmilzt bei 38—39°.

Ber. für C ₁₁ H ₁₃ NO ₃	Gefunden
N 6.76	6.90 pCt.

Aus der Lösung des Acetates in alkoholischem Natron wird durch Kohlensäure die ursprüngliche Säure vom Schmelzpunkt 53.5° zurückgebildet. Beim Erhitzen bis auf 140° bleibt das Acetat ebenfalls unverändert vom Schmelzpunkt 38—39°.

Acetylesther der Aethylantibenzhydroximsäure,



auf dieselbe Weise dargestellt, fällt aus alkoholischer Lösung durch Wasser als ein Krystallbrei, der aus langen Nadeln vom Schmelzpunkt 57° besteht.

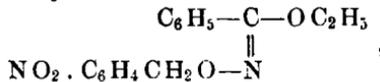
Ber. für C ₁₁ H ₁₃ NO ₂	Gefunden
N 6.76	6.80 pCt.

Er verseift sich ebenfalls zur ursprünglichen Antisäure vom Schmelzpunkt 68° zurück, und bleibt auch beim Erhitzen intact.

Die beiden Acetate der stereoisomeren Aethylbenzhydroximsäuren lassen sich also ebensowenig wie die freien Säuren selbst, und im Gegensatz zu vielen anderen stereoisomeren Oximen weder durch Erhitzen noch durch chemische Reactionen in einander überführen.

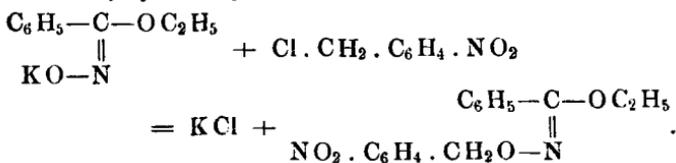
Die beiden stereoisomeren Aethylbenzhydroximsäuren liefern aber nicht nur verschiedene Ester, sondern auch verschiedene Aether. Dies lässt sich freilich nicht an den einfacheren Alkyläthern, welche zum Theil von Lossen untersucht worden sind, direct nachweisen, weil dieselben ölig sind; wohl aber an den krystallisirenden Paranitrobenzyläthern.

Aethylsynbenzhydroximsäure-Paranitrobenzyläther,



wird erhalten sowohl durch Behandlung von äthylsynbenzhydroximsäuren Salzen mit Paranitrobenzylchlorid, als auch durch Behandlung des Silbersalzes vom Paranitrobenzyläther der Benzhydroximsäure mit Jodäthyl.

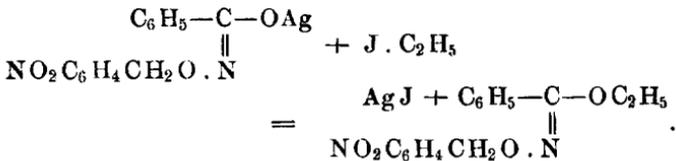
1. Aus Aethylsynbenzhydroximsäure:



Die Säure wird in der genau berechneten Menge alkoholischer Kalilauge gelöst und mit der molecularen Menge von Paranitrobenzylchlorid eine halbe Stunde lang auf 60—70° erwärmt, wobei sich Chlorkalium abscheidet. Man verdampft den Alkohol, versetzt mit Wasser und krystallisirt den erst ölig niederfallenden, langsam erstarrenden Aether aus siedendem Alkohol unter Zusatz von etwas Thierkohle um, wobei eine kleine Menge eines unlöslichen Nebenproductes entfernt wird. Der reine Aether bildet lange flache Nadeln vom Schmelzpunkt 55—56°.

Ber. für C ₁₆ H ₁₆ NO ₃		Gefunden
C	64.00	63.80 pCt.
H	5.33	5.60 »
N	9.33	9.40 »

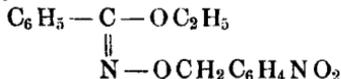
2. Aus Benzhydroxamsäure-Paranitrobenzyläther:



Benzhydroxamsäure-Paranitrobenzyläther wird beim Erwärmen mit alkoholischem Kali und Jodäthyl nicht äthylirt, sondern nur in Form seines Silbersalzes, welches aus der Lösung in der molecularen Menge von alkoholischem Kali durch Silbernitrat als amorpher weisser Niederschlag gefällt wird. Das getrocknete Silbersalz wird mit entwässertem Aether überschichtet und mit etwas überschüssigem Jodäthyl etwa 4 Tage lang im Dunkeln stehen gelassen.

Der ätherische Rückstand, aus Alkohol umkrystallisirt, ergiebt denselben bei 55—56° schmelzenden Paranitrobenzyläther, welcher aus Aethylsynbenzhydroxamsäure erhalten wird. Er krystallisirt in flachen, centrisch angeordneten Nadeln.

Aethylantibenzhydroxamsäure-Paranitrobenzyläther,



wird aus 1 Mol. Antisäure, 1 Mol. Kali und 1 Mol. Paranitrobenzylchlorid in alkoholischer Lösung auf die bei der isomeren Synverbindung angegebene Weise erhalten, indess, wegen der schwächer sauren Natur der Antisäure, nur unter gleichzeitiger Bildung grösserer Mengen von in Alkohol schwer löslichen Nebenproducten. Der durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigte Nitrobenzyläther der Aethylantibenzhydroxamsäure bildet gelbe Blättchen und schmilzt 11° höher als sein Isomeres, nämlich bei 66—67°. Die Analyse hat gut stimmende

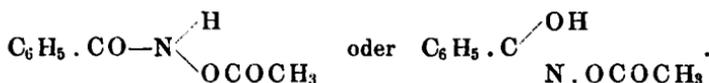
Zahlen ergeben; dieselben sind indess durch Zufall abhanden gekommen und können gegenwärtig leider nicht durch Wiederholung der Analyse ersetzt werden.

Wie bereits erwähnt, sind im Gegensatz zu den bisher besprochenen Derivaten der Benzhydroxamsäure diejenigen Derivate der Benzhydroxamsäure nicht in Stereoisomeren bekannt, bei welchen das bewegliche Wasserstoffatom, bez. die tautomere Gruppe



noch vorhanden ist, weil dadurch die begünstigte Configuration ohne Hinderniss aus der minder begünstigten entstehen kann. Diese bereits durch Lossen's Untersuchungen wahrscheinlich gemachte Thatsache wurde durch genaueres Studium des Acetyl- und Benzoylesters der Benzhydroxamsäure, sowie ihres Paranitrobenzyläthers bekräftigt.

Acetylcster der Benzhydroxamsäure,



Wird aus Benzhydroxamsäure und Essigäthydrat bei gewöhnlicher Temperatur ohne Schwierigkeit gebildet und aus Alkohol in seideglänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 125° erhalten.

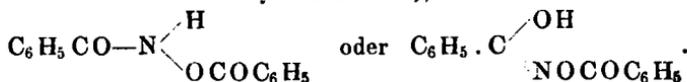
Ber. für $\text{C}_9\text{H}_9\text{NO}_3$
N 7.8

Gefunden
8.1 pCt.

Das Acetat ist in kaltem Alkohol und Aether schwer, in heissem Alkohol leicht und auch in heissem Wasser ziemlich leicht, aber nur unter theilweiser Zersetzung löslich. Die heiss gesättigte wässrige Lösung erstarrt beim Erkalten zu einem Brei von Krystallnadeln. Mit Eisenchlorid giebt es, gleich dem bereits bekannten Benzoylcster (Dibenzhydroxamsäure), keine Färbung, aber nach dem Erwärmen mit Alkali und nachherigem Ansäuern sofort die intensiv violette Farbenreaction der Benzhydroxamsäure.

Trotz vielen Bemühens konnte kein Anzeichen für die Existenz eines geometrisch isomeren Acetylcsters gefunden werden.

Benzoylcster der Benzhydroxamsäure (sogen. Dibenzhydroxamsäure),



Nach dem Verfahren von Lossen aus Benzoylchlorid und Hydroxylamin erhalten, schmilzt in reinem Zustande nicht, wie bisher angegeben, bei 153° , sondern bei 161° . Auch ich konnte, ebenso wenig

Ber. für $C_{14}H_{12}N_2OH$
N 10.3

Gefunden
10.5 pCt.

Benzhydroxamsäure-Paranitrobenzyläther lässt sich selbst durch kochendes Essiganhydrid nicht acetylire; in neutraler Lösung giebt er mit Quecksilber- und Silbersalzen weisse, pulverige Niederschläge. — Auch dieser Aether wurde nur in einer einzigen Form beobachtet.

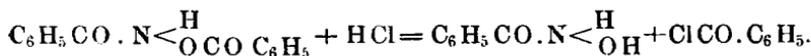
Die Versuche zum Nachweis von Stereoisomerie bei Derivaten des Benzenylchloroxims, $C_6H_5-C \begin{matrix} \diagup Cl \\ \diagdown N \cdot OR \end{matrix}$, wurden begonnen mit der

Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Benzhydroxamsäure-Benzoyl ester (Dibenzhydroxamsäure),

in der Absicht, das Chlorid, $C_6H_5 \cdot C \begin{matrix} \diagup Cl \\ \diagdown NO \cdot CO C_6H_5 \end{matrix}$, darzustellen und auf Isomerie zu prüfen.

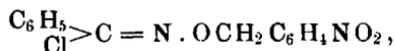
Durch Destillation von Benzhydroxamsäure-Benzoyl ester mit Phosphorpentachlorid entsteht nach Lossen Phenylcyanat und Benzoylchlorid. In ätherischer Verdünnung wird der Ester erst bei etwa 10^0 von dem langsam hinzugefügten Phosphorchlorid angegriffen, wobei der Geruch nach Benzoylchlorid auftritt. Nachdem alles in Lösung gegangen war, wurde mit Sodalösung bis zum Verschwinden dieses Geruches gewaschen, wobei im Aether nur Spuren einer gegen 97^0 schmelzenden Substanz zurückblieben. Aus der concentrirten Sodalösung wurde beim Ansäuern Benzoësäure abgeschieden; die Mutterlauge enthielt Benzhydroxamsäure, die in Form ihres Baryumsalzes isolirt wurde und die Eisenchlorid-Reaction zeigte. Ein anderes Product konnte nicht aufgefunden werden.

Der Benzhydroxamsäure-Benzoyl ester wird also, wahrscheinlich durch die aus Phosphorchlorid gebildete Salzsäure, in Benzoylchlorid und Benzhydroxamsäure gespalten:



Die Versuche wurden sodann fortgesetzt am

Benzenylchloroxim-Paranitrobenzyläther,



welcher erstens aus Benzhydroxamsäure-Paranitrobenzyläther und Phosphorchlorid und zweitens aus Benzamidoxim-Paranitrobenzyläther durch Diazotirung in salzsaurer Lösung erhalten wurde.

1. Benzhydroxamsäure-Paranitrobenzyläther wird mit Phosphorpentachlorid unter stetigem Umrühren erwärmt, bis die anfangs verflüssigte Masse wieder fest geworden ist. Sie wird alsdann vorsichtig in Wasser eingetragen, abfiltrirt und aus Alkohol umkrystallisirt, wobei der reine Aether in kleinen, zu Drusen vereinigten Nadelchen vom Schmp. 92° und nahezu quantitativ gewonnen wird.

Ber. für $C_{14}H_{11}N_2O_6Cl$		Gefunden		
C	57.90	57.9	—	— pCt.
H	3.78	4.8	—	— »
Cl	12.07	—	12.2	— »
N	9.65	—	—	9.9 »

In den Mutterlaugen ist ein gegen 65° schmelzender Körper enthalten, indess in so geringer Menge, dass nicht einmal eine Analyse ausgeführt werden konnte.

2. Aus Benzamidoxim-Paranitrobenzyläther,

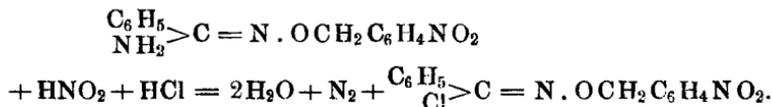


Dieser bisher noch unbekannte Aether entsteht durch einstündigen Erwärmen berechneter Mengen von Benzamidoxim, Nitrobenzylchlorid und Kali in wässerig-alkoholischer Lösung. Man dampft ein, zieht den basisch sich verhaltenden Aether mit Salzsäure aus, fällt ihn aus dem Filtrate durch Kali, krystallisirt aus Alkohol unter Zusatz von Thierkohle um und erhält ihn so in derben, schwefelgelben Tafeln vom Schmelzpunkt $105-106^{\circ}$.

Ber. für $C_{14}H_{13}N_3O_3$		Gefunden
N	15.5	15.8 pCt.

Das salzsaure Salz scheidet sich aus der Lösung in warmer Salzsäure in farblosen Nadeln aus, und bildet durch Alkali den ursprünglichen gelben Aether wieder zurück.

Wird dieser Amidoximäther in stark salzsaurer Lösung tropfenweise mit der berechneten Menge Natriumnitrit versetzt, so scheiden sich alsbald weisse Flocken des Benzenylchloroximäthers ab:



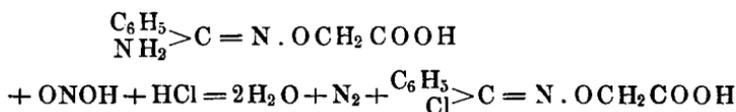
Dieselben schmolzen direct bei 65° unter starker Gasentwicklung, gaben bei der Analyse ungenügend stimmende Werthe, erhöhten aber durch Umkrystallisiren aus Alkohol ihren Schmelzpunkt auf 92° , und erwiesen sich nunmehr auch sonst vollständig mit dem oben beschriebenen Aether aus Benzhydroxamsäure als identisch.

Während somit hier die Frage nach der Existenz zweier stereoisomerer Derivate des Benzenylchloroxims offen blieb, wurde sie in bejahendem Sinne entschieden durch Untersuchung der

Benzenylchloroxim-Glycolsäure,



Löst man die nach Koch dargestellte Benzenylamidoxim-Glycolsäure in Wasser, fügt überschüssige Salzsäure und dann berechnetes Natriumnitrit tropfenweise hinzu, es fällt nach der Gleichung



die erste Modification der Benzenylchloroxim-Glycolsäure in perlmutterglänzenden Blättchen aus. Dieselbe krystallisirt aus Alkohol in ebensolchen Formen vom Schmelzpunkt 134—135° und ist äusserst leicht in Alkohol und Aether, leicht in Chloroform, wenig in Wasser, und gar nicht in Ligroin löslich:

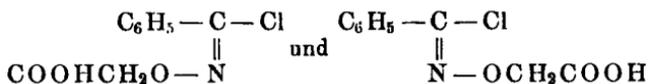
Ber. für $\text{C}_9\text{H}_8\text{NClO}_2$		Gefunden
C	50.58	50.5 pCt.
H	3.74	3.9 »
N	6.56	6.7 »
Cl	16.60	16.4 »

In mässig concentrirtem Natron löst sie sich zunächst, wird aber bald als seideglänzendes Natronsalz abgeschieden.

Die durch Umkrystallisiren aus dem Rohproducte gewonnene Säure lässt sich wochenlang unverändert aufbewahren; auch die aus dem Natronsalz gefällte Säure zeigt zunächst stets denselben Schmelzpunkt 134—135°. Lässt man sie aber in dieser angesäuerten Flüssigkeit einige Tage stehen, so zerfallen die durchsichtigen Blättchen allmählich zu einem weissen Pulver. Alsdann ist nur noch der kleinste Theil der Substanz in Alkohol leicht löslich und die unveränderte Säure; der grösste Theil bleibt als nahezu unlöslich zurück, schmilzt erst bei 195°, ist aber zufolge der Analyse ebenfalls eine Benzenylchloroxim-Glycolsäure, stellt also die zweite Modification derselben dar:

Ber. für $\text{C}_9\text{H}_8\text{NClO}_2$		Gefunden
C	50.58	50.5 pCt,
H	3.64	3.8 »
N	6.56	6.8 »
Cl	16.60	16.5 »

Dieses Isomere ist in allen Lösungsmitteln sehr schwer löslich; am besten kann es aus Eisessig in gut ausgebildeten Krystallen erhalten werden. Es ist ferner eine stärkere Säure als die leicht lösliche Form; denn aus einem Gemisch der alkalischen Lösungen beider wird bei fractionirtem Ansäuern stets zunächst die leicht lösliche, niedrig schmelzende Säure gefällt. Dass diese beiden »Modificationen« ebenfalls Stereoisomere sind entsprechend den Configurationen



ist zwar so gut wie sicher, soll indess durch eingehendere Untersuchung genau nachgewiesen werden.

Zürich, Chemisches Laboratorium des Eidgenöss. Polytechnikums.

3. A. Bertram: Zur Kenntniss des Monophenylthioharnstoffs und der Imidocarbaminthiosäureester ¹⁾.

(Aus dem Berliner Univ.-Laborator. No. DCCCLXXXVIII.)

(Eingegangen am 15. December.)

Nachdem Claus 1874 die Eigenartigkeit der Reaction zwischen Thioharnstoff und Halogenalkylen erkannt hatte²⁾, wurde dieselbe besonders an disubstituirten Thioharnstoffen eingehend studirt, namentlich von Bernthsen, Will, Rathke, Bielschowsky, Reimarus, Evers, Förster³⁾. Ich habe zunächst unternommen einen einfach substituirten Thioharnstoff der Claus'schen Reaction zu unterwerfen und zwar den Monophenylthioharnstoff.

Man erhält Monophenylthioharnstoff leicht nach der von Clermont⁴⁾ angegebenen Methode. Es dürfen ziemlich concentrirte Lösungen des salzsauren Anilins und Rhodanammoniums angewendet werden, jedoch darf man mit der Concentration nicht zu weit

¹⁾ Auszug aus des Verfassers Inaug.-Diss. Berlin 1890.

²⁾ Claus, diese Berichte VII, 236; VIII, 41.

³⁾ Diese Berichte XI, 492; XII, 574; XIV, 1485; XV, 338; XIV, 1774; XV, 1309; XIX, 1348; XX, 962; XXI, 1857; (ferner kürzlich von G. Noah diese Berichte XXIII.

⁴⁾ Clermont, diese Berichte IX 446.