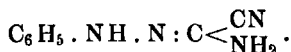


also auch die Deutung des Reactionsverlaufs bei der Einwirkung des Acetylurethans auf Phenylhydrazin, welche Andreocci gegeben hat, die richtige sein. Daraus folgt aber, dass die Bladin'schen Formeln für die von ihm untersuchten sowohl Triazol- als Tetrazolverbindungen in Uebereinstimmung mit den oben mit II bezeichneten abgeändert werden müssen und dass das Dicyanphenylhydrazin selbst folgende Zusammensetzung besitzt:



Wenn das Cyan auf Phenylhydrazin reagirt, wird es mithin nicht, wie Bladin angenommen hat, von der α -Gruppe des Phenylhydrazins, sondern von der β -Gruppe aufgenommen, was übrigens in vollem Einklang mit der von vielen Seiten gemachten Beobachtung steht, dass die β -Gruppe viel reactionsfähiger ist als die α -Gruppe.

500. Ernst Beckmann: Zur Kenntniss des Salicylaldoxims.

[Mittheilung aus dem Laboratorium für angewandte Chemie an der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 28. October.)

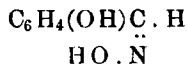
Als ich die mit Benzantialdoxim angestellten Umlagerungsversuche, welche zum Benzsynaldoxim geführt hatten, mit Salicylaldoxim wiederholte, zeigte sich, dass in diesem Falle eine Umlagerung nicht eintrat. Auch andere in der Orthostellung substituirte Benzaldoxime, z. B. *o*-Anisaldoxim¹⁾ werden unter Bedingungen nicht umlagert, welche bei den stellungsisomeren Verbindungen, z. B. *p*-Anisaldoxim²⁾ leicht zu Umlagerungen führen. Später ist allerdings von Behrend am *o*-Chlorbenzaldoxim und von H. Goldschmidt am *o*-Nitrobenzaldoxim gezeigt worden, dass auf anderen Wegen sehr wohl auch Isomere der orthosubstituirtten Aldoxime entstehen können.

Für mich hatte es seiner Zeit besonderes Interesse, das Verhalten des Salicylaldoxims näher zu studiren, um zu sehen, wie gross dessen Beständigkeit sei, zu welchem Typus der Aldoxime es gehöre und welche Eigenschaften diesem im Gegensatze zur isomeren Form zukommen. Die Labilität der Benzaldoxime liess vielfach im Unklaren, ob nicht vor Eintritt einer Reaction bereits Umlagerung stattgefunden habe.

¹⁾ H. Goldschmidt, diese Berichte 23, 2741.

²⁾ Beckmann, diese Berichte 23, 1688.

Inzwischen hat Hantzsch ¹⁾ vermittelst Essigsäureanhydrid und Sodalösung nachgewiesen, dass das Salicylaldoxim der Antiform:



entsprechen müsse. Im Nachfolgenden sind die Producte beschrieben, welche aus Salicylaldoxim durch Säurechloride und Säureanhydride hervorgehen. Auch ist mit Erfolg versucht worden, Säureradicale nach Belieben in das Oximhydroxyl oder in das Phenolhydroxyl oder in beide einzuführen. Weiterhin ist aus der Analogie mit den betreffenden Benzaloximderivaten der Nachweis erbracht, dass die bereits früher von mir beschriebenen Benzylverbindungen, welche als Salicylaldoximsauerstoff- bzw. stickstoffbenzyläther angesehen worden sind, die betreffende Constitution wirklich besitzen. Besonders interessant gestaltete sich der Versuch einer Einführung von Säureradicale in die vorstehenden Benzylverbindungen. Während dieselbe bei Sauerstoffbenzyläther stets glatt gelang, lieferte der Stickstoffbenzyläther bei Ausschluss von Wasser sein Umlagerungsproduct Benzylsalicylamid, bei dem Versuche der Benzoylirung nach Schotten und Baumann dagegen ein in der α -Stellung (am Sauerstoff) benzoylirtes Benzylhydroxylamin, welches bisher durch directe Benzoylirung nicht erhalten werden konnte.

Einwirkung von Acetylchlorid und Essigsäureanhydrid.

Nach Versuchen von Claisen ²⁾ geht Salicylaldoxim beim Erhitzen mit Acetylchlorid im geschlossenen Rohr in Salicylamid über. Eine Wiederholung des Versuchs bestätigte Claisen's Angaben vollkommen. Nach 3-stündigem Erhitzen von 6 g Salicylaldoxim mit 10 g Acetylchlorid auf 100° und folgender Behandlung mit Aether und kohlensaurem Natron resultirte ein in Aether schwer löslicher gelber krystallinischer Körper, welcher aus Chloroform umkrystallisirt, weisse Nadeln vom Schmp. 143° lieferte. Die Analyse stimmte nicht genügend auf Salicylamid. Zur Entfernung vermuthlich beigemischter Salicylsäure wurde deshalb die Substanz in Natronlauge gelöst und durch völliges Sättigen mit Kohlensäure wieder abgeschieden. Das aus Aether umkrystallisirte Präparat erwies sich nun als reines Salicylamid, welches bei 140°, unter vorherigem Erweichen bei 137°, schmolz (nach Claisen 138—139°).

Analyse: Ber. für $\text{C}_7\text{H}_7\text{O}_2\text{N}$.

Procente: N 10.22.

Gef. » » 10.51.

Die Bildung des Amids tritt nicht ein, wenn man mit Acetylchlorid am Rückflusskühler auf dem Wasserbade kocht, so dass die

¹⁾ Diese Berichte 24, 33.

²⁾ Diese Berichte 24, 138.

bei der Reaction entstehende Salzsäure entweichen kann. Schüttelt man die ätherische Lösung des resultirenden Oels mit Sodalösung, so hinterbleibt nach Verdunsten des Aethers ein mit Krystallnadeln durchsetztes Oel, welches auf Thon gebracht, Salicylnitril vom Schmelzpunkt 92° hinterlässt.

In Uebereinstimmung mit Lach ¹⁾ bildet sich ebenfalls die Acetverbindung des Salicylnitrils, wenn man das Oxim mit der 4-fachen Menge Essigsäureanhydrid 5 Stunden am Rückflusskühler kocht. Aus dem zunächst durch Behandlung mit kohlensaurem Natron und Aether erhaltenen Oel gewinnt man das Nitril, wenn man mit etwas mehr als der berechneten Menge Natriumalkoholat in Alkohol versetzt, und nach Zusatz von Schwefelsäure mit Aether extrahirt. Schmp. 95° (John A. Miller 95° ²⁾)

Analyse: Ber. für $C_7H_5O.N$.

Procente: N 11.76.

Gef. » » 11.97.

Die Versuche zeigen, dass auch in diesem Falle, wo eine sehr beständige Antiform vorliegt, die Bildung von Nitril relativ leicht eintritt.

Einwirkung von Benzoylchlorid.

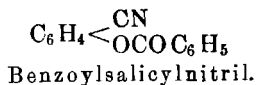
Wird Salicyldoxim mit Benzoylchlorid über der Flamme erhitzt, so erfolgt lebhaftere Reaction und aus der fest werdenden Masse lassen sich durch Behandlung mit Natronlauge und Aether Nadeln vom Schmelzpunkt 105° gewinnen, welche sich als Benzoylsalicylnitril ausgewiesen haben. Aus Eisessig, worin es in der Wärme reichlich löslich ist, scheiden sich beim Erkalten prachtvolle, lange, dünne Nadeln aus.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_9O_2N$.

Procente: C 75.34, H 4.04, N 6.28,

Gef. » » 74.89, » 3.91, » 6.49.

Mit Eisenchlorid giebt die Substanz keine Färbung, woraus folgt, dass die Hydroxylgruppe des Kerns benzoylirt ist, entsprechend folgender Formel:



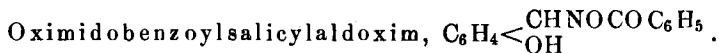
Gegen wässrige Natronlauge erweist sich die Verbindung ziemlich beständig. Natriumalkoholat spaltet sofort den Beuzoësäurerest unter Ersatz gegen Natrium als Aethylbenzoat ab. Nach dem Ansäuern extrahirt Aether Salicylnitril vom Schmp. 94° .

Zu dem vorstehend beschriebenen Product gelangt man auch durch Lösen von Salicylnitril in Natronlauge und Schütteln mit

¹⁾ Diese Berichte 17, 1572.

²⁾ Diese Berichte 22, 2797.

Benzoylchlorid. Wird der krystallinische Niederschlag mit Aether aufgenommen, so krystallisiren beim Eindunsten die zarten Nadeln vom Schmp. 105° aus.



Bei etwas grösserer Vorsicht gelingt es die Reaction zwischen Benzoylchlorid und Salicylaldoxim auf einer früheren Stufe festzuhalten. Salicylaldoxim löst sich in Benzoylchlorid zunächst klar auf. Die sodann sich reichlich abscheidenden Krystalle des Salicylaldoximchlorhydrats (Schmp. $152-153^{\circ}$) lösen sich bei gelindem Erwärmen bis etwa 60° wieder auf, während reichlich Salzsäure entweicht. Wird nun mit Aether aufgenommen, so liefert derselbe beim Abdunsten schwer lösliche Nadeln vom Schmp. 117° . Diese besitzen die Zusammensetzung und Eigenschaften des in der Oximidogruppe benzoylirten Salicylaldoxims.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{11}O_3N$

Procente: 5.81.

Gef. » 6.07.

Moleculargewicht in Eisessig.

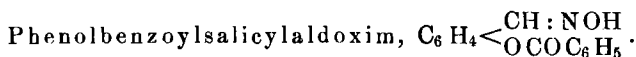
Ber. f. $C_{14}H_{11}O_3N$: 241

Gef. 253, 243, 249.

Die Substanz krystallisirt aus Eisessig unverändert in Form von starkglänzenden, glimmerartigen, gradabgeschnittenen dünnen Blättchen.

In alkoholischer Lösung entsteht durch Eisenchlorid eine blaugrüne Färbung, welche durch Wasserzusatz braunroth wird. Natronlauge löst die Substanz erst bei gelindem Erwärmen. Durch Behandlung mit Natriumalkoholat in der oben angegebenen Weise wird Salicylaldoxim regenerirt. Erhitzen der Substanz für sich liefert Salicylnitril, Erhitzen mit Benzoylchlorid das obige benzoylirte Salicylnitril.

Aus diesen Versuchen geht hervor, dass bei der obigen Nitrilbildung nicht dem Salicylaldoxim einfach Wasser entzogen wird, sondern zunächst eine Benzoylirung der Oximidogruppe statthat und das Nitril durch Austritt von Benzoësäure entsteht. Ob die Benzoylirung des Phenolhydroxyls vor oder nach der Nitrilbildung erfolgt, mag dahingestellt bleiben.



Die dem vorhin beschriebenen benzoylirten Oxim isomere Verbindung mit Benzoyl in dem Phenolhydroxyl wird aus Benzoylsalicylaldehyd und Hydroxylamin gewonnen.

Die Benzoylirung des Salicylaldehyds geschieht am einfachsten durch Lösen desselben mit etwas mehr als der berechneten Menge Natronlauge und Schütteln mit der molecularen Menge Benzoylchlorid.

Die Verbindung scheidet sich als schweres Oel ab. Zur Ueberführung in das Oxim wird dasselbe in alkoholischer Lösung mit molecularer Menge salzsauren Hydroxylamins und Natriumbicarbonat einige Zeit auf dem Wasserbad erwärmt. Eingiessen in Wasser, Extrahiren mit Aether und Krystallisiren aus Aether und Petroläther giebt röthliche Krystallnadeln, welche auf Thon gebracht durch Waschen mit Benzol vollkommen weiss werden und bei 130° schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{11}O_3N$.

Procente: N 5.81.

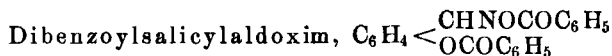
Gef. » » 6.14.

Moleculargewichtsbestimmung in Eisessig.

Ber. f. $C_{14}H_{11}O_3N$: 241

Gef. 251, 252.

Beim Erhitzen mit Benzoylchlorid liefert natürlich auch diese Substanz Benzoylsalicylnitril.



Wird Salicylaldoxim (1 Th.) in 10 procentiger Natronlauge (10 Th.) gelöst, mit Benzoylchlorid (2 Th.) geschüttelt, so scheidet sich die zweifach benzoylirte Verbindung fest ab und wird durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol in zarten Nadelchen erhalten, welche bei 126° schmelzen. Dieselbe Verbindung entsteht auch aus den vorbeschriebenen einfach benzoylirten Salicylaldoximen durch Behandlung in alkalischer Lösung mit Benzoylchlorid.

Moleculargewichtsbestimmung in Benzol.

Ber. 345

Gef. 373, 376, 371.

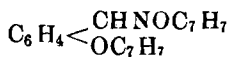
Die Substanz giebt mit Eisenchlorid keine Färbung. Durch Erhitzen geht sie unter Abspalten von Benzoëssäure in Benzoylsalicylnitril über.

Benzyllirung.

Früher¹⁾ ist angegeben worden, dass die Benzyllirung in gewöhnlicher Weise auch bei der Anwendung von 2 Molekülen Natriumalkoholat und Benzoylchlorid auf 1 Mol. Oxim nur zu dem einfach benzoylirten Product $C_6H_4 < \begin{matrix} \text{CHNOC}_7\text{H}_7 \\ \text{OH} \end{matrix}$ führt. Eine Benzyllirung nach Japp und Klingemann²⁾ gab indess ausser diesem eine aus der Mutterlauge allmählich fest werdende Substanz, welche bei 34° schmilzt und nach ihrem Molecular-Gewichte sowie der Analyse als dibenzoylirte Substanz anzusehen ist.

¹⁾ Diese Berichte 23, 3320.

²⁾ Ann. d. Chem. 247, 201.



Dibenzylsalicylaldoxim.

Moleculargewicht. Lösungsm. Benzol.

Ber. f. 317

Gef. 303, 313.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{O}_2\text{N}$.

Procente: N 4.42.

Gef. » » 4.59.

Verhalten des Oximidobenzylsalicylaldoxims gegen Benzoylchlorid.

Auf *o*-Benzylsalicylaldoxim wirkt Benzoylchlorid wenig energisch ein und erst beim Erhitzen entweicht Salzsäure. Kocht man mehrere Stunden mit einem geringen Ueberschuss des Chlorids, so bilden sich nach dem Erkalten concentrisch angeordnete Nadeln, welche bei 47° schmelzen. Dieselbe Substanz wird erhalten, wenn man den Benzyläther in alkalischer Lösung mit Benzoylchlorid behandelt.

Moleculargewicht und Analyse stimmen auf die einfach benzoylirte Verbindung.

Moleculargewicht in Benzollösung.

Ber. f. 331

Gef. 325, 330.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{21}\text{H}_{17}\text{O}_3\text{N}$.

Procente: N 4.23.

Gef. » » 4.48.

Eine Umlagerung des Benzyläthers ist weder in der Siedehitze noch bei Gegenwart von Alkali bewirkt worden. Erwärmen mit Natrium in alkoholischer Lösung und Fällen der mit Wasser verdünnten Flüssigkeit durch Kohlensäure liefert den Benzyläther vom Schmelzpunkt 62—63° zurück. Die Benzoylverbindung ist entsprechend der folgenden Formel zusammengesetzt:

*O*-Benzyläther des Phenolbenzoyl-Salicylaldoxims.*Stickstoffbenzyläther des Salicylaldoxims.*

Wie bereits angegeben,¹⁾ lässt sich der Stickstoffbenzyläther des Salicylaldoxims durch Condensation von Salicylaldehyd und β -Benzylhydroxylamin darstellen und krystallisirt je nach den Bedingungen in hellgelben Nadelchen oder sechseckigen Täfelchen vom Schmelzpunkt 101—102°. Eisenchlorid färbt die alkoholische Lösung violett bis schmutzig-grün.

¹⁾ Beckmann, diese Berichte 23, 3321.

Concentrirte Salzsäure zerlegt denselben schon beim Erwärmen auf dem Wasserbade alsbald wieder in Salicylaldehyd und β -Benzylhydroxylamin. Die Zersetzung erfolgt leichter als beim analogen Benzaldoximstickstoffäther.

1. Verhalten gegen Benzoylchlorid.

Nach Analogie der früheren Versuche mit Stickstoffbenzylbenzaldoxim¹⁾ durfte erwartet werden, dass beim Salicylaldoximderivat Benzylsalicylamid bezüglich dessen Benzoylverbindung entstehe, wofern nicht eine Wasserabspaltung bei der Benzoylirung des Phenolhydroxyls eine Aenderung hervorbrachte.

Bringt man Stickstoffbenzyläther mit einem Ueberschuss (4 Mol.) Benzoylchlorid zusammen, so findet Lösung unter Erwärmung und Abscheidung von augenscheinlich Chlorhydrat statt. Gelindes Erwärmen hat lebhaftere Reaction unter Aufschäumen und Salzsäureentwicklung zur Folge. Aus der ätherischen Lösung des Reactionproductes scheidet Petroläther einen weissen Körper ab, welcher direct bei 109° schmilzt und durch Umkrystallisiren aus Eisessig in Nadelchen vom Schmp. 114° übergeht. Moleculargewichtsbestimmung und Analyse stimmen auf Benzoylbenzylsalicylamid, $C_6H_4 \begin{matrix} \text{CONHC}_7\text{H}_7 \\ \text{OCOC}_6\text{H}_5 \end{matrix}$.

Moleculargewichtsbestimmung.

Ber. 331

Gef. in Eisessig 341, 356

» » Benzol 351, 362.

Analyse: Ber. für $C_{21}H_{17}O_3N$.

Procente: N 4.32

Gef. » » 4.39.

Benzylsalicylamid, $C_6H_4 \begin{matrix} \text{CONHC}_7\text{H}_7 \\ \text{OH} \end{matrix}$.

Dass bei obiger Reaction wirklich Umlagerung stattgefunden hat, ergibt sich aus der Behandlung mit Natronlauge und den dabei entstehenden Producten. Auf Zusatz von Natrium in Alkohol tritt Geruch nach Aethylbenzoat auf und aus der alkalischen Flüssigkeit fällt verdünnte Schwefelsäure Blättchen, welche nach dem Aufnehmen mit Aether daraus in rechteckigen Täfelchen vom Schmp. 134° wiedergewonnen werden. Dieselben zeigen Salicylreaction (rothviolette Färbung mit Eisenchlorid), während die Benzoylverbindung sich dagegen indifferent verhält.

Moleculargewichtsbestimmung.

Ber. 227

Gef. in Eisessig 239, 248

» » Benzol 243.

¹⁾ Beckmann, diese Berichte 26, 2272.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{13}O_2N$.

Procente: N 6.17.

Gef. » » 6.51.

In Uebereinstimmung mit der Vermuthung, dass Benzylsalicylamid vorliegt, giebt der gegen alkalische Flüssigkeit recht beständige Körper mit der 10fachen Menge cocentrirter Salzsäure auf 180° erhitzt. Phenol (als Zersetzungsproduct von Salicylsäure), welches durch Aether der Salzsäure mit einigen harzigen Verunreinigungen entzogen wird und salzsaures Benzylamin, das nach Abdunsten der Lösung mit Platinchlorid die charakteristischen fettglänzenden Blättchen des Benzylaminplatinchlorids liefert.

2. Behandlung mit Acetylchlorid und Essigsäureanhydrid.

Acetylchlorid giebt mit Stickstoffäther in Benzollösung eine dem obigen Körper analoge Acetylverbindung, Acetylbenzylsalicylamid, $C_6H_4 \begin{matrix} C:O \cdot N \cdot HC_7H_7 \\ \swarrow \\ OCOCH_3 \end{matrix}$.

Dasselbe Product lässt sich mit Hülfe von Essigsäureanhydrid darstellen. Werden 2 g des Stickstoffäthers mit 1 g Essigsäureanhydrid im Oelbad auf etwa 107° erhitzt, so beginnt eine mit Erwärmung auf 150° verbundene Reaction. Lässt man Essigsäureanhydrid abdunsten, nimmt den Rückstand mit Aether auf, so scheiden sich bei langsamem Verdampfen weisse watteartige Nadelchen ab, welche, einmal fest geworden, in Aether schwer löslich sind, und nach Umkrystallisiren aus Benzoläthermischung bei 102° schmelzen.

Moleculargewichtsbest. Lösungsm. Eisessig.

Ber. 269

Gef. 296, 286, 293.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{15}O_3N$.

Procente: N 5.20.

Gef. » » 5.48.

Durch Behandlung mit Natrium in alkoholischer Lösung wird in der beim Benzoylderivat angegebenen Weise Benzylsalicylamid erhalten, welches Salicylreaction mit Eisenchlorid und den Schmp. 134° zeigt.

3. Darstellung des Benzoylderivates des Stickstoffbenzylsalicylaldoxims.

Zum Benzoylderivat des Stickstoffbenzylsalicylaldoxims gelangt man durch Behandlung des oben beschriebenen Benzoylsalicylaldoxims mit β -Benzylhydroxylamin in alkoholischer Lösung bei gewöhnlicher Temperatur unter Zusatz der genügenden Menge Natriumdicarbonat. Das Reactionsproduct schmilzt nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol oder Benzol in weissen Nadeln bei 150° , welche mit Eisenchlorid keine Salicylreaction zeigen. 15 Minuten dauerndes Kochen mit

10procentiger wässriger Natronlauge und Fällen durch Kohlensäure führt, neben Benzoëssäure, zum ursprünglichen Stickstoffbenzylsalicylaldoxim vom Schmp. 102°.

Moleculargewicht in Eisessig.

Ber. 331

Gef. 315, 327.

Analyse: Ber. $C_{21}N_{17}O_3N$.

Procente: N 4.23.

Gef. » » 4.36.

Behandelt man dieses Benzoylderivat des Stickstoffbenzylsalicylaldoxims mit Benzoylchlorid bei Siedehitze, so erfolgt auch hier Umlagerung unter Entstehung des früher erwähnten Benzoylderivats des Benzylsalicylamids. Die Reinigung des Products gelingt beim partiellen Fällen der ätherischen Lösung des Reactionsproducts durch Petroläther. Schmelzpunkt 114°. Daraus geht hervor, dass in dem früher beschriebenen Körper sich wirklich das Benzoyl im Hydroxyl des Kerns befindet.

4. Versuch einer Benzoylirung des Stickstoffäthers in alkalischer Lösung.

Um die Phenolhydroxylgruppe des Stickstoffäthers ohne dessen gleichzeitige Umlagerung zu benzoyliren, war vor der Darstellung des vorbeschriebenen Benzoylderivats die Methode von Schotten und Baumann zur Anwendung gekommen. Das auf Zusatz von Benzoylchlorid zur Alkalilösung resultirende Oel geht nach Aufnahme mit Aether allmählich beim Abdunsten desselben in drusenförmig angeordnete Täfelchen über, die bei 96—97° schmelzen. Dieselben besitzen die gleiche procentische Zusammensetzung und Moleculargrösse wie das Benzoylproduct, sind aber bei der weiteren Untersuchung als Di-benzoyl- β -benzylhydroxylamin, $C_6H_5 \cdot CO \cdot N(C_7H_7)^1$ erkannt worden.
 $OCOC_6H_5$

Moleculargewichtsbestimmung. Lösungsmittel Benzol.

Ber. 331

Gef. 311, 322.

Analyse: Ber. für $C_{21}H_{17}O_3N$.

Procente: N 4.23.

Gef. » » 4.42.

Zunächst hatte es den Anschein, als ob bei der Benzoylirung ein einfaches Benzoylderivat des *N*-Benzylsalicylaldoxims entstanden sei, da bei der vorgenommenen Verseifung mit Natrium in Alkohol ein Benzoyl austrat, die resultirende Verbindung in Zusammensetzung und

¹⁾ Diese Verbindung findet sich bereits in meiner letzten Mittheilung erwähnt, indessen wurde dieselbe zuerst bei der vorliegenden Untersuchung erhalten und näher studirt (vergl. folgende Abhandlung).

enthält hauptsächlich Benzoylsalicylaldehyd, denn sie gab beim Behandeln mit Hydroxylamin 1.3 g des Benzoyl-Stickstoffbenzylsalicylaldoxims und 3.1 g eines Gemisches der beiden erwähnten Körper.

Aus diesen Versuchen geht hervor, dass *O*-Benzylsalicylaldoxim sich in alkalischer Lösung glatt benzoyliren lässt, während der Stickstoffäther durch Benzoylchlorid bei Gegenwart von Alkalilauge Spaltung in den Aldehyd und ein Hydroxylaminderivat erfährt.

In der vorigen Mittheilung¹⁾ habe ich gezeigt, dass in analoger Weise aus *N*-Benzylbenzaloxim neben Benzaldehyd das α -Benzoyl- β -benzylhydroxylamin entsteht, wenn bei Gegenwart von Benzoylchlorid Luftfeuchtigkeit einwirkt.

Den Herren Dr. E. Voit und Dr. H. Pfeiffer spreche ich für die eifrige Unterstützung bei dieser Arbeit und den folgenden Versuchen meinen verbindlichen Dank aus.

501. Ernst Beckmann: Darstellung einiger Säurederivate des β -Benzyhydroxylamins²⁾.

[Ergänzung zur vorigen Abhandlung.]

(Eingegangen am 28. October.)

A. Benzoylderivate.

I. Dibenzoyl- β -benzylhydroxylamin,



Das in der vorigen Abhandlung erwähnte dibenzoylirte β -Benzylhydroxylamin lässt sich in einfachster Weise gewinnen, wenn man bei Gegenwart von wässriger Alkalilauge β -Benzylhydroxylamin und Benzoylchlorid in gewöhnlicher Weise auf einander wirken lässt. Das sofort weiss erhaltene Reactionsproduct liefert beim Umkrystallisiren aus Aether die beschriebenen Blättchen vom Schmp. 96—97°. Der

¹⁾ Diese Berichte 26, 2282.

²⁾ Freies β -Benzyhydroxylamin (Schmp. 56—58°) besitzt in Eisessig das normale Moleculargewicht.

Ber. 123

Gef. 127, 127, 128.

Freies β -Benzyhydroxylamin ist schon vor langer Zeit dargestellt worden (vgl. Beckmann, diese Berichte 22, 516, sowie Behrend und Leuchs, Ann. d. Chem. 257, 214). Die von C. Kjellin im letzten Hefte dieser Berichte S. 2377 ausgesprochene Behauptung, dass »von den Monalkylhydroxylaminen bis jetzt kein einziges im freien Zustande bekannt ist«, trifft also keineswegs zu.