

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 Mittheilung<sup>1)</sup> habe ich gezeigt, dass in analoger Weise aus *N*-Benzylbenzaloxim neben Benzaldehyd das  $\alpha$ -Benzoyl- $\beta$ -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 $\beta$ -Benzylhydroxylamins<sup>2)</sup>.

[Ergänzung zur vorigen Abhandlung.]

(Eingegangen am 28. October.)

##### A. Benzoylderivate.

##### I. Dibenzoyl- $\beta$ -benzylhydroxylamin,



Das in der vorigen Abhandlung erwähnte dibenzoylirte  $\beta$ -Benzylhydroxylamin lässt sich in einfachster Weise gewinnen, wenn man bei Gegenwart von wässriger Alkalilauge  $\beta$ -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

<sup>1)</sup> Diese Berichte 26, 2282.

<sup>2)</sup> Freies  $\beta$ -Benzylhydroxylamin (Schmp. 56—58°) besitzt in Eisessig das normale Moleculargewicht.

Ber. 123

Gef. 127, 127, 128.

Freies  $\beta$ -Benzylhydroxylamin 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.



mit Sodalösung. Dasselbe ist nicht löslich in verdünnter Natronlauge und giebt in der Kälte keine Reaction mit Eisenchlorid. Salzsäure liefert kein Chlorhydrat.

Analyse: Ber. für  $C_{11}H_{13}O_3N$ .

Procente: C 63.77, H 6.28.

Gef. » » 63.43, 63.49, » 6.11, 6.23.

## II. $\beta$ -Acetyl- $\beta$ -benzylhydroxylamin,



entsteht aus der vorigen Verbindung durch Behandeln mit einer Lösung von Natrium in Alkohol. Dasselbe bildet wie die früher beschriebene Substanz briefcouvertähnliche Tafeln vom Schmp. 124°, welche sich in Natronlauge lösen und durch Eisenchlorid in wässriger Lösung blutroth werden. Mit Salzsäure findet keine Vereinigung statt.

## III. $\alpha$ -Acetyl- $\beta$ -benzylhydroxylamin,



bildet sich ebenfalls in analoger Weise wie das Benzoylderivat. Eisenchlorid giebt mit der Substanz keine Farbenreaction.

Salzsäure fällt aus der ätherischen Lösung sofort das Chlorhydrat. Schmp. 102—103°.

## Benzoylderivate des $\alpha$ -Benzylhydroxylamins.

Der Vollständigkeit halber sind vorläufig einige Versuche zur Darstellung der Benzoylverbindungen des  $\alpha$ -Benzylhydroxylamins angestellt worden.

Fügt man zu einer ätherischen Lösung von 2 Mol.  $\alpha$ -Benzylhydroxylamin 1 Mol. Benzoylchlorid, so scheidet sich alsbald das Chlorhydrat des ersteren ab. Die filtrirte Lösung giebt rhombisch begrenzte Täfelchen vom Schmp. 102—103°, deren alkoholische Lösung durch Eisenchlorid nicht gefärbt wird (im Gegensatz zu dem Product mit Benzyl in der  $\beta$ -Stellung). Vermuthlich liegt  $\alpha$ -Benzyl- $\beta$ -benzoylhydroxylamin vor:



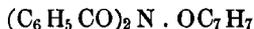
## Moleculargewicht in Eisessig.

Ber. 227

Gef. 209, 225.

Die Substanz ist wenig löslich in Wasser, löslich dagegen in Natronlauge und den meisten organischen gebräuchlichen Lösungsmitteln mit Ausnahme des Petroläthers. Durch Erhitzen mit Benzoylchlorid entstehen schwer rein zu erhaltende rhombische Tafeln

vom Schmp. 60—65°, welche sich in Natronlauge nicht lösen und vermuthlich das  $\alpha$ -Benzylidibenzoylhydroxylamin darstellen.



Ob labiler Wasserstoff in obigen Verbindungen zu einer tautomeren, Hydroxyl enthaltenden Form führt, wird erst durch fernere Versuche entschieden werden können. Diese sollen sich auch auf analoge Verbindungen erstrecken.

### 502. Ira Remsen: Ueber die Einwirkung von Phosphor- pentachlorid auf Benzoësauresulfid.

(Eingegangen am 26. October.)

Die Abhandlung von J. A. Jesurun in No. 14 der Berichte veranlasst mich zu folgender Erklärung. Die Versuche von Brackett<sup>1)</sup> wurden später von mir in Gemeinschaft mit Hrn. A. R. L. Dohme wiederholt, und die Resultate sind in demselben Journal<sup>2)</sup> zu lesen, in dem die Versuche von Brackett beschrieben wurden. Von diesen späteren Versuchen scheint Hr. Jesurun keine Kenntniss zu haben.

Wir haben gezeigt, dass das Product der Einwirkung von Phosphorpentachlorid und Methylalkohol auf Benzoësauresulfid der Methyläther der *o*-Sulfaminbenzoësaure ist, und dass mit Aethylalkohol die Reaction in derselben Weise verläuft; und diese Thatsachen sind jetzt von Hrn. Jesurun bestätigt. Wir haben ferner gezeigt, dass beim Erhitzen von Phosphorpentachlorid mit Benzoësauresulfid auf 160° in einem verschlossenen Rohr das *o*-Chlorcyanbenzol von Henry gebildet wird, und diese Thatsache wird auch von Hrn. Jesurun bestätigt. Die anderen Producte, welche jetzt von Hrn. Jesurun beschrieben werden, sind uns allerdings damals entgangen, und später sind keine Versuche über diesen Gegenstand in diesem Laboratorium unternommen worden.

Um unnöthige Wiederholung von Versuchen soweit als möglich zu vermeiden, möchte ich auf einige Arbeiten aufmerksam machen, welche gegenwärtig hier im Gange sind.

HH. C. E. Coates und E. P. Kohler haben ganz klar gezeigt, dass, wenn das Chlorid der *o*-Sulfobenzoësaure mit Anilin behandelt wird, zwei gut charakterisirte isomere Anilide gebildet werden, und diese Anilide sind schon ziemlich vollständig studirt worden. Später haben Arbeiten von HHrn. H. H. Ballard und A. P. Saunders es sehr wahrscheinlich gemacht, dass das Chlorid der *o*-Sulfobenzoësaure

1) Amer. Chem. Journ. 9, 407.

2) Ibid. 11, 332.