

benutzten Aether in Bromaldehyd verwandelt. Dieses ist anfangs als solches vorhanden, condensirt sich aber durch den gleichzeitig gebildeten Bromwasserstoff sodann mit regenerirtem Urethan. In Uebereinstimmung mit dieser Auffassung steht der Umstand, dass Natrium oder Natriumamalgal auf eine Lösung des Dibromamids in Schwefelkohlenstoff oder Chloroform überhaupt nicht einwirkt. — Auch der freie Dibromamidocarbonsäureäther zersetzt sich in feuchtem Zustand langsam in ähnlicher Weise, entwickelt Bromwasserstoff und liefert eine weisse, der obigen ähnliche Substanz vom Schmp.  $120^{\circ}$ , die jedenfalls Dibromäthylidendiurethan,  $\text{CHBr}_2 \cdot \text{CH}(\text{NHCOO C}_2\text{H}_5)_2$ , ist. Auch das entsprechende Dichlorderivat schmilzt bei derselben Temperatur. — Auf eine genaue Verfolgung dieses Processes, der nunmehr erheblich an Interesse verloren hatte, wurde verzichtet.

Auch alle übrigen, zahlreich angestellten und sehr verschiedenartigen Versuche, das Dibromamid in irgend welche einfachen Umwandlungsproducte überzuführen, scheiterten vollkommen; insbesondere können die an Stickstoff gebundenen Bromatome ebenso wenig wie die des Acetdibromamids direct substituirt werden.

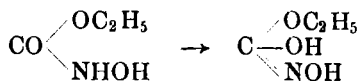
### 236. A. Hantzsch: Ueber Oxyurethan und einige Reactionen der Benzhydroxamsäure.

(Eingegangen am 2. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. S. Gabriel.)

Nach meiner neulich erschienenen Mittheilung werden Fettsäureäther durch Hydroxylamin in alkalischer Lösung leicht und glatt in Hydroxamsäuren übergeführt. Dieser Reaction folgt auch der Kohlensäureäther; derselbe verwandelt sich hierdurch gemäss der Gleichung



in Oxy carbaminsäureäther oder Oxyurethan. Dieser Körper dürfte jedoch vielmehr in seiner begünstigten tautomeren Form als Oximidoätherkohlen säure beständig sein.



Die erwähnte Reaction vollzieht sich beim Kohlensäureäther schwieriger als bei den echten Fettsäureäthern. Kohlensäureäther wird beim Schütteln von 1 Molekül Hydroxylamin mit 2 Molekülen Natron in wässriger Lösung nur langsam und unter gleichzeitig erfolgender partieller Verseifung zu Carbonat gelöst. Immerhin ist in der wässrigen Lösung die Hydroxamsäure durch die

Eisenchloridreaction und das schleimige grüne Kupfersalz nachweisbar, auch der angesäuerten Flüssigkeit durch Aether, freilich schwierig und unvollständig, zu entziehen. Vollständiger gelingt die Reaction in alkoholischer Lösung. Man versetzt die alkoholische Lösung von 1 Molekül salzsaurem Hydroxylamin mit 2 Molekülen Natriumäthylat und das Filtrat vom Kochsalz mit 1 Molekül Kohlensäureäther. Nach längerem Stehen bei gelinder Wärme wird das Oxyurethan aus seinem Natriumsalz durch Einleiten von Kohlendioxyd in Freiheit gesetzt, und hinterbleibt im Filtrate vom Natriumbicarbonat nach dem Abdestilliren des Alkohols von den unten beschriebenen Eigenschaften. Am bequemsten jedoch entsteht die Substanz aus Chlorkohlensäureäther; derselbe löst sich schon bei gewöhnlicher Temperatur beim Schütteln in einer mit Soda übersättigten conc. Hydroxylaminlösung unter so lebhafter Erwärmung, dass man ihn nur in kleinen Portionen hinzufügen soll. Hierbei bleibt meist eine dem käuflichen Chlorkohlensäureäther beigemengte kleine Menge von Kohlensäureäther nach Beendigung der Reaction intact zurück. Man säuert die klar filtrirte Lösung mit mässig starker Schwefelsäure an, und zieht wiederholt mit viel Aether aus. Der mit entwässertem Glaubersalz getrocknete Aetherrückstand, im Vacuum über Phosphorpenoxyd getrocknet, ist das reine Oxyurethan.

Analyse: Ber. für  $C_3H_7NO_3$ .

Procente: C 34.3, H 6.7, N 13.3.

Gef. » » 33.9, » 6.6, » 13.2.

Oxyurethan ist eine farb- und geruchlose, bisher auch nicht im Kältegemisch zum Erstarren zu bringende Flüssigkeit; in jedem Verhältniss mit Wasser, Alkohol und Aether mischbar. Mit Eisenchlorid giebt es eine dunkelviolette Färbung. Gegen Säuren ist es beständiger als die eigentlichen Hydroxamsäuren: es reducirt Fehling's Lösung erst nach anhaltendem Kochen und Eindampfen mit Salzsäure.

Bei dieser Gelegenheit mögen noch einige Versuche angeführt werden, welche in der Absicht unternommen wurden, Hydroxam-

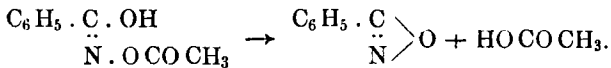
säuren  $\begin{array}{c} R \cdot C \cdot OH \\ \vdots \\ N \cdot OH \end{array}$  intramolecular zu anhydrisiren, d. i. in Ver-

bindungen von der Formel  $\begin{array}{c} R \cdot C \\ \vdots \\ N \end{array} > O$  zu verwandeln.

Oxyurethan erzeugt nach anhaltendem Erwärmen mit Phosphorpentachlorid, nicht aber mit Phosphorpenoxyd, beim Eingiessen in Eiswasser ein gelbliches, durch längere Berührung mit Wasser wieder verschwindendes Oel: dasselbe ist jedoch chlorhaltig und dürfte eher die Verbindung  $C_2H_5O \cdot CNOH \cdot Cl$ , als die gesuchte anhydridähnliche Substanz darstellen.

Die Versuche wurden deshalb auf Benzhydroxamsäure übertragen, und zwar, nachdem einfache Entziehung von Wasser ebenso wenig gelungen war, speciell auf das zu diesem Zwecke bereitete

Benzhydroxamsäure-Acetat,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}(\text{OH}) : \text{N} \cdot \text{O} \cdot \text{COCH}_3$ ; denn unter Berücksichtigung der Umstände, dass sich die analog configurierten Acetate der Aldoxime viel leichter als die Aldoxime selbst intramolecular zersetzen, d. i. in Essigsäure und Nitrile übergehen, hätte auch das Acetat der Hydroxamsäure leichter als die Hydroxamsäure zerfallen und alsdann unter Abspaltung von Essigsäure das gewünschte Anhydrid liefern können:



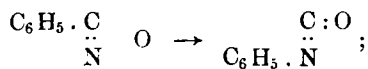
Benzhydroxamsäure-Acetat (nach Lossen's ursprünglicher Bezeichnung Benzacethydroxamsäure) entsteht aus Benzhydroxamsäure sowohl durch Digestion mit Acetylchlorid als auch mit Essiganhydrid, und wird durch Umkrystallisiren aus Alkohol oder Aether gereinigt. Es schmilzt zwar nur 1° höher als Benzhydroxamsäure, unterscheidet sich jedoch von ihr scharf dadurch, dass es Eisenchlorid nicht färbt und kein Kupfersalz erzeugt.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_9\text{H}_9\text{NO}_3$ .

Procente: N 7.8,  
Gef. » » 7.8.

Benzhydroxamsäureacetat ist recht beständig; es lässt sich z. B. völlig unverändert aus heissem Wasser umkrystallisiren. Beim stärkeren Erhitzen entsteht, wie aus der Säure selbst, Phenylisocyanat. Bemerkenswerth ist jedoch, im Sinne der obigen Erörterungen, dass das Acetat, welches durch gelindes Erwärmen mit Kalilauge glatt zu Benzhydroxamsäure verseift wird, durch Kaliumcarbonat in ganz anderer Weise zersetzt wird. Die in der Kälte bereitete Lösung trübt sich bei gelindem Erwärmen, und scheidet alsdann massenhaft Diphenylharnstoff ab, während zugleich etwas Anilin nachgewiesen werden kann. Diese Reaction tritt bei der freien Benzhydroxamsäure selbst beim Kochen mit Pottaschelösung nicht ein; sie kann danach wohl nur so erklärt werden, dass das Benzhydroxamsäureacetat in der That wie das Benzaldoximacetat durch Alkaliencarbonate zuerst intramolecular Essigsäure abspaltet und dass hierdurch wirklich die oben ge-

suchte Verbindung  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \begin{array}{c} \text{C} \text{---} \text{N} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \end{array}$  entsteht. Letztere erfährt dann gewissermaassen eine Beckmann'sche Umlagerung, indem das Kohlenwasserstoffradical vom Kohlenstoff zum Stickstoff wandert und der letztere seine Bindung an Sauerstoff völlig preisgibt.



d. i. es entsteht Phenylisocyanat bezw. dessen Umsetzungsproduct mit Wasser, Diphenylharnstoff.

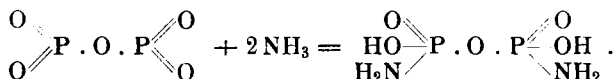
Für die Unterstützung, welche mir Hr. Dr. van Rietschoten bei dieser, sowie bei der vorhergehenden Arbeit gewährt hat, sage ich demselben meinen besten Dank.

Würzburg, im April 1894.

### 237. H. Biltz: Ueber Phosphorpentoxyd.

(Eingegangen am 26. April.)

Untersuchungen von Shenstone und Beck <sup>1)</sup> und Threlfall <sup>2)</sup> über Phosphorpentoxyd veranlassen mich, einige Versuche, die ich mit derselben Substanz vor zwei Jahren angestellt habe, zu veröffentlichen. Ich machte die Beobachtung, dass bei verschiedenen Reactionen des Phosphorpentoxyds ein mehr oder weniger deutlicher Geruch nach gelbem Phosphor auftritt; es interessirte mich, festzustellen, in welchen Fällen dies geschieht, und worauf die Erscheinung beruht. Veranlasst wurden die Versuche durch die Bemerkung, dass Phosphorsäureanhydrid mit Ammoniakgas unter lebhafter Reaction und starker Erwärmung eine rothbraune Masse giebt, die beim Uebergiessen mit Wasser sich nach einiger Zeit bis auf eine sich in Flocken abscheidende, wie rother Phosphor aussehende Masse auflöst, wobei ein Geruch nach Phosphor in ganz hervorragendem Maasse auftritt. Bei dem Zusammentreffen von Phosphorpentoxyd und Ammoniak vereinigen sich beide Körper nach der Gleichung



Das Reactionsproduct, die Phosphaminsäure, ist von H. Schiff <sup>3)</sup> entdeckt und näher untersucht worden, auch die Abscheidung von rothen Flocken ist von ihm beobachtet und als auf Bildungen von rothem Phosphor beruhend erklärt worden; da seine Arbeit der Erforschung des Hauptproductes der Reaction gewidmet war, so untersuchte er die rothe Masse nicht näher, auch erwähnt er das Auf-

<sup>1)</sup> Journ. chem. soc. 63, 475 1893.

<sup>2)</sup> Phil. Mag. 35, 14 1893.

<sup>3)</sup> Ann. d. Chem. 103, 168, 1857. Graham Otto, Anorganische Chemie, 5. Auflage, 2, 2 404.