

nicht fähig sind, nämlich diejenigen, welche keine Amino-Gruppe in Para-Stellung zum Azin-Stickstoff enthalten und wozu vielleicht das Phensafranin¹⁾ gehört.

Es scheint nun, als ob die Untersuchung der nach Formel II constituirten Azonium-Base einen Schritt zur Lösung der Phensafranin-Frage in sich schliesse. Diese Base liefert nämlich durch Verseifen mit concentrirter Schwefelsäure ein grünes Sulfat, welches sich durch längeres Kochen mit verdünnter Säure in ein rothes umwandelt. Die letzterem entsprechende blaugefärbte Base verwandelt sich in freiem Zustande sehr schnell in ein dem Safranól ähnliches Product.

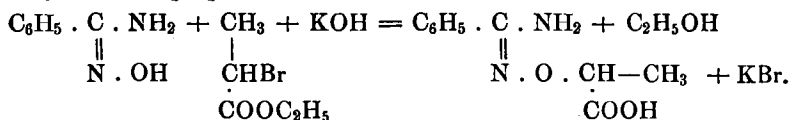
Mit der eingehenden Untersuchung der beiden aus 4-Acetamino-1,2-Naphtochinon hervorgehenden Reihen von Azonium-Verbindungen bin ich im Verein mit Herrn Hertz beschäftigt.

Genf, Universitätslaboratorium.

616. A. Werner und E. Sonnenfeld: Ueber Hydroxylamin-essigsäure und α -Hydroxylaminpropionsäure.

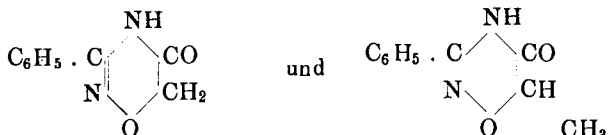
(Eingegangen am 6. December.)

In einer früheren Mittheilung (diese Berichte 26, 1567) hat der Eine von uns eine Reihe von Verbindungen beschrieben, die vom Benzenylamidoxim aus zur Hydroxylaminessigsäure geführt haben. Da damals nur das salzsaure Salz der letzteren Verbindung erhalten worden war, die Verbindung jedoch, als erster Repräsentant der Hydroxylaminfettsäuren einiges Interesse beansprucht, haben wir ihre Untersuchung eingehender durchgeführt. Die, die Darstellung der Hydroxylaminessigsäure vermittelnden Reactionen haben wir sodann auf das nächst höhere Homologe übertragen und die α -Hydroxylaminpropionsäure dargestellt. Der eingeschlagene Weg ist kurz folgender: Als Ausgangsproduct wird Benzenylamidoxim verwendet; durch Einwirkung von Chloressigäther resp. α -Chlor- oder α -Brompropionsäureäther werden Benzenylamidoximessigsäure und α -Benzenylamidoximpropionsäure gewonnen, nach folgender, die Bildung der α -Benzenylamidoximpropionsäure darstellenden Reaction:



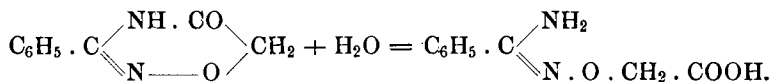
¹⁾ Man kann nur wünschen, dass die von Nietzki ausgesprochene Hoffnung, die Frage durch neue Versuche definitiv zu entscheiden, in Erfüllung gehen möge.

Die Reactionen verlaufen glatt, doch entstehen stets als Nebenproduct Anhydride der Säuren, das Benzenylamidoximessigsäure-esoanhydrid und das α -Benzenylamidoximpropionsäure-esoanhydrid.



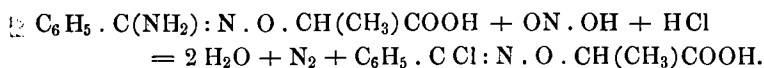
Diese Anhydride bilden sich in um so grösserer Menge, je wasserärmer die Lösung ist, in der die Reaction durchgeführt wird. In der Propionsäurereihe erhält man unter diesen Umständen bis 40 pCt. der Ausgangsmaterialien an Esoanhydrid. Um diese Esoanhydride in Verbindungen überzuführen, die im weiteren Verlauf der Untersuchung noch Verwendung finden konnten, haben wir mit Erfolg versucht, dieselben durch Anlagerung von Wasser in die Amidosäuren zurückzuverwandeln.

Die Reaction geht in der Essigsäurereihe nach folgender Gleichung vor sich:

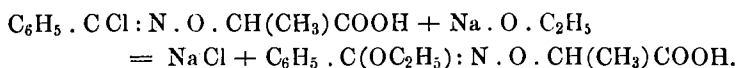


Der Process wird durch Erhitzen der Esoanhydride mit conc. Salzsäure in geschlossenen Röhren durchgeführt.

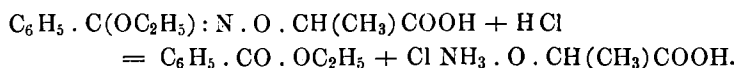
Sowohl die direct als auch die so gewonnenen Amidosäuren lassen sich durch Diazotiren in salzsaurer Lösung in die entsprechenden Chlorverbindungen überführen, nach folgender Gleichung:



Die Chlorosäuren werden dann weiter durch Einwirkung von Natriumäthylat in die zugehörigen Aethylbenzhydroximfettsäuren übergeführt, was durch folgende Formulirung klargelegt wird.



Aus diesen Verbindungen erhält man durch Spaltung mit Säuren die Salze der Hydroxylaminfettsäuren



Die eingehende Beschreibung der erhaltenen Verbindungen soll später im Zusammenhang mit derjenigen homologer Verbindungen, deren Untersuchung fast beendet ist, erfolgen. Im Folgenden sei nur eine Charakteristik der neuen Verbindungen gegeben.

Experimenteller Theil.

Salzsaure Hydroxylaminessigsäure, $\text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{NH}_3\text{Cl}$.
COOH

Die Verbindung krystallisirt aus Alkohol in derben weissen Nadeln, deren Schmelzpunkt etwas höher liegt, als früher angegeben wurde, nämlich bei 156° statt bei $147 - 148^\circ$.

Analyse: Ber. für $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_3\text{NCl}$.

Procente: C 18.8, H 4.7,
Gef. » » 18.3, » 4.9.

Hydroxylaminessigsäures Silber, $\text{NH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOAg}$.

Salzsaure Hydroxylaminessigsäure wird in wässriger Lösung mit 2 Molekülen Silberoxyd behandelt, und vom Chlorsilber und überschüssigen Silberoxyd, abfiltrirt. Die Lösung wird vor Licht geschützt über Schwefelsäure eingedunstet. Es setzen sich derbe weisse Krystalldrusen ab. Die Verbindung ist sowohl gegen Licht als Wärme sehr empfindlich, indem sie sich unter Silberabscheidung schwärzt. Eine Analyse der direct gewonnenen Krystalle ergab.

Analyse: Ber. für $\text{C}_2\text{H}_{16}\text{O}_3\text{NAg}$.

Procente: Ag 54.—,
Gef. » » 53.12.

Hydroxylaminessigsäure, $\text{NH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$.

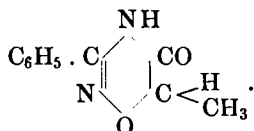
Aus einer Lösung von hydroxylaminessigsäurem Silber wird durch Schwefelwasserstoff das Silber ausgefällt und das Filtrat vom Schwefelsilberniederschlag auf dem Wasserbad eingedunstet. Der Rückstand ist ein fast farbloser Syrup, der beim Stehen über Schwefelsäure gummiartig eintrocknet.

Analyse: Ber. für $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_3\text{N}_2$.

Procente: C 26.4, H 5.5.
Gef. » » 26.2, » 5.6.

Die Hydroxylaminessigsäure löst sich leicht in Wasser, die Lösung zeigt stark saure Reaction. Die Verbindung ist unlöslich in Aether, Benzol, Ligroin.

Das Nitrat der Hydroxylaminessigsäure, durch doppelten Umsatz aus salzsaurer Hydroxylaminessigsäure und Silbernitrat gewonnen, bildet aus Wasser krystallisirt, weisse kugelige Krystallaggregate. Es schmilzt unter Gasentwicklung bei 128° . Das schwefelsaure Salz, analog dargestellt, krystallisirt nur langsam. Es bildet scharf zugespitzte Nadeln, die unscharf zwischen 107 bis 108° schmelzen.

α -Benzenylamidoxim-propionsäuresoanhydrid,

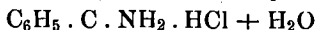
Diese Verbindung wird durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt und stellt dann seidenglänzende, centriscb gruppirte, lange Nadeln vom Schmelzpunkt 129° dar.

Leicht löslich in Aether, Benzol und Alkohol. Schwer löslich in kaltem, viel mehr in heissem Wasser, fast unlöslich in Ligroin.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2$.

Procente: C 36.2, H 5.3, N 14.1.

Gef. » » 63.1, » 5.4, » 14.3.

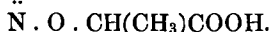
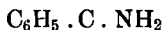
Salzsaure α -Benzenylamidoxim-propionsäure,

Aus Wasser umkrystallisirt, in dem die Verbindung leicht löslich ist, zeigt sie in der Capillare erhitzt bei 125° eine Veränderung, während ein Schmelzen erst bei 168° eintritt. Die Analyse hat gezeigt, dass die Verbindung mit einem Molekül Wasser krystallisirt.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{O}_3\text{Cl} + \text{H}_2\text{O}$.

Procente: C 45.07, H 5.7, N 10.7, Cl 13.5.

Gef. » » 45.44, » 5.9, » 10.7, » 13.2, 13.7.

 α -Benzenylamidoxim-Propionsäure,

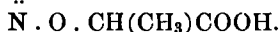
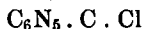
Aus verdünntem Alkohol in flachen seidenglänzenden Nadeln, vom Schmelzpunkt 129°. Der Schmelzpunkt ist identisch mit demjenigen des Soanhydrids, wahrscheinlich geht die Amidosäure vor dem Schmelzen in dieses über.

Schwer löslich in Wasser, in Ligroin, leicht in Aether, Alkohol und Benzol.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{O}_3$.

Procente: N 13.45.

Gef. » » 13.51.

 α -Benzenylchloroxim-propionsäure,

Wird durch Diazotiren der α -Benzenylamidoxim-Propionsäure in salzsaurer Lösung erhalten.

Aus heissem Wasser umkrystallisirt, bildet sie centriscb vereinigte Nadeln vom Schmelzpunkt 102°.

