

In den »Schlussbemerkungen«¹⁾ werden von Hrn. Bamberger auf mich und meine Arbeiten ohne jede sachliche Begründung fast alle überhaupt nur möglichen Anschuldigungen gehäuft. Auf dieselben zu erwidern, ist deshalb nicht möglich, aber auch nicht nöthig. Die Entscheidung darüber, auf wessen Seite, namentlich auch betr. der Diazo-hydrate, Diazoäther und der Diazobenzolsäure, Irrthum und Vorwürfe schliesslich verbleiben werden, hat weder Hr. Bamberger noch irgend einer der Betheiligten zu treffen.

Wie das sachliche Urtheil ausfallen wird, ist mir, trotz aller Einwendungen von den verschiedensten Seiten, nicht zweifelhaft.

155. A. Hantzsch und A. Lucas: Ueber die Oxime des symmetrischen Trimethylbenzaldehyds.

(Eingegangen am 23. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. S. Gabriel.)

Wie zahlreiche Untersuchungen ergeben haben, ist der Einfluss²⁾ von Substituenten am Benzolring auf das Verhalten, bezw. auf die Existenzfähigkeit aromatischer Aldoxime sehr bedeutend. Die Substituenten begünstigen fast durchweg die Anti-Configuration $\begin{matrix} R \cdot C_6H_4 \cdot C \cdot H \\ | \\ HO \cdot \ddot{N} \end{matrix}$; vom

p-Oxybenzaloxim und fast allen monosubstituirten Orthoaldoximen hat die Synconfiguration $\begin{matrix} R \cdot C_6H_4 \cdot C \cdot H \\ | \\ \ddot{N} \cdot OH \end{matrix}$ überhaupt noch nicht her-

gestellt werden können, und nur beim *o*-Chlor und *o*-Nitrooxim ist die letztere, in sehr labilem Zustande, fixirt worden. Es hatte deshalb ein besonderes Interesse, Diorthoaldoxime in dieser Hinsicht zu untersuchen, um zu sehen, ob und in welcher Weise das zweite in Orthostellung eingetretene Radical die Wirkung des ersten Orthosubstituenten beeinflusst. Da aber Aldehyde dieser Form sehr schwer zugänglich sind, wandten wir uns der Untersuchung eines leichter erhältlichen, zugleich noch in Parastellung substituirt Aldoxims zu, nämlich des symmetrischen Trimethylaldoxims oder Mesitylaldoxims, welches zugleich mit dem Aldehyd selbst durch die Arbeit von E. Feit²⁾ bekannt geworden ist.

Als wichtigstes Ergebniss ist hierbei gefunden worden, dass im Gegensatz zu dem einfach orthomethylirten Oxim (Orthotolylaldoxim) bei dem doppelt orthomethylirten Körper beide Isomere bekannt sind, dass also die zweite Orthomethylgruppe den der Antifiguration so günstigen Einfluss der ersten nahezu paralysirt. Das hier

¹⁾ Diese Berichte 28, 243.

²⁾ Diese Berichte 24, 3544.

leicht erhältliche Synoxim zeigt aber, wie übrigens auch das Antioxim, einige bemerkenswerthe Abweichungen im Verhalten von den bisher bekannten Aldoximen. Beide Stereoisomere sind erheblich stabiler, also weniger leicht in einander umzuwandeln, als z. B. die Benzaldoxime. Da beide Isomere fest sind und die hohen Schmelzpunkte von 125° und 179° besitzen, lassen sich beide leicht auch neben einander nachweisen. So hat festgestellt werden können, dass bei der Behandlung des Aldehyds mit alkalischem Hydroxylamin nicht nur das Antioxim, sondern auch das Synoxim, obgleich nur in geringer Menge, entsteht; dass jedes der Oxime ein besonderes Chlorhydrat bildet, dass ätherische Salzsäure das eine Isomere aus dem anderen langsam durch Umdrehung bildet; weiter, dass, entsprechend der grösseren Beständigkeit auch des Antialdoxims gegen trocknen Chlorwasserstoff, dieses Isomere zum Theil als solches durch Phosphorpentachlorid die Beckmann'sche Umlagerung erfährt, also nicht nur wie die übrigen aromatischen Aldoxime das Nitril liefert, sondern in Formmesidid $C_6H_2(CH_3)_3 \cdot NH \cdot CHO$ bezw. ein eigenartiges weiteres Reactionsproduct dieses letzteren verwandelt wird.

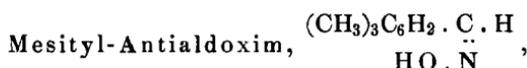
Ebenso besitzt das Mesitylsynaldoxim im freien Zustande nicht die bekannte grosse Neigung des festen Benzsynaldoxims, sich in das flüssige Antioxim umzulagern. Dafür ist die typische Reaction der Synaldoxime, in Nitrile zu zerfallen, hier besonders ausgesprochen; während diese Reaction bei den bisher bekannten Synaldoximen nur in Form der Acetate durch Behandlung mit Natriumcarbonat, erfolgt, zerfällt das Mesitylsynaldoxim schon beim Erwärmen seiner alkalischen Lösung direct in Trimethylbenzonitril. Die Tendenz zur Nitrilbildung ist auch sonst bei diesen Trimethylderivaten besonders ausgesprochen — man kann aus beiden Oximen durch Erwärmen mit wässriger Salzsäure überhaupt nicht den Aldehyd regeneriren, sondern erhält statt dessen quantitativ das Nitril — kurz, man ersieht aus Allem, dass die in Orthostellung eingeführten Methylgruppen die Eigenschaften der Körperklasse sehr wesentlich beeinflussen, wie dies, freilich in ganz anderem Sinne, durch die Untersuchungen V. Meyer's für die Diorthosubstituirten Benzoësäuren bekannt geworden.

Zunächst über die Gewinnung des Aldehyds und die hierzu dienenden Substanzen einige Bemerkungen.

Mesitylen wurde nach bekannten Methoden in Trimethylacetophenon $C_6H_2(CH_3)_3 \cdot CO \cdot CH_3$ und dieses in Mesitylgyoxylsäure $C_6H_2(CH_3)_3 \cdot CO \cdot COOH$ verwandelt, wobei beide Producte zu rund 90 pCt. der theoretischen Menge entstanden. Die Destillation der Mesitylgyoxylsäure führt bekanntlich nicht nur zum Trimethylbenzaldehyd unter Abspaltung von Kohlensäure, sondern gleichzeitig

auch zur Trimethylbenzoësäure unter Abspaltung von Kohlenoxyd. Aber es muss hinzugefügt werden, dass auch erhebliche Mengen der Glyoxylsäure unverändert mit übergehen, weshalb man das Säuregemisch nach Abtrennung des Aldehyds durch Alkali zweckmässig nochmals destillirt. Selbst die wiederholt destillirten Partien zeigten sich nicht frei von der Ketonsäure. Auch war noch eine andere Säure vorhanden, über deren Trennung und Isolirung der Eine von uns später berichten wird.

Der Trimethylbenzaldehyd war selbst durch wiederholtes Fractioniren des in Alkali unlöslichen Antheiles nicht von einem ganz scharfen Siedepunkte zu erhalten; Feith giebt 235—240° an, was wir für die Hauptfraction bestätigen können. Wir zogen es deshalb vor, den unreinen Aldehyd direct zu oximiren.



ist identisch mit dem von Feith erhaltenen Oxim, wurde auf die übliche Weise gewonnen, und bildet, aus der Alkalilösung durch Kohlendioxyd gefällt und aus Aether umkrystallisirt, schöne, anscheinend rhombische Prismen. Der Schmelzpunkt wurde stets bei 124° gefunden; der von Feith zu 127° angegebene konnte nicht erreicht werden.

Analyse: Ber. Procente N 8.58.

Gef. » » 8.55.

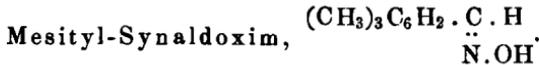
Als Antialdoxim charakterisirt es sich durch sein mittelst Essig-anhydrid leicht zu gewinnendes Acetat, $(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2 \cdot \overset{\cdot\cdot}{\text{C}} \cdot \overset{\cdot\cdot}{\text{H}}$,
 $\text{CH}_3\text{COO} \cdot \overset{\cdot\cdot}{\text{N}}$,
 welches gut krystallisirt, bei 68° schmilzt und von Natriumcarbonat beim Erwärmen wieder in das ursprüngliche Oxim zurückverwandelt wird.

Ber. Procente: N 6.83 pCt.

Gef. » » 6.80, 6.92 »

Das Antioxim bleibt beim Erhitzen in wässriger und auch in alkalischer Lösung (im Gegensatz zum Synoxim) ganz unverändert. Dagegen wurde, als versucht werden sollte, aus dem reinen Oxim durch Erwärmen mit Salzsäure den reinen Aldehyd darzustellen, ausschliesslich Trimethylbenzonnitril gebildet, welches im Anschluss an das Synoxim besprochen werden soll. Diese Reaction ist bei einem Antialdoxim nur nach vorheriger Umwandlung in das Synoxim möglich, und kann dem Umstande verglichen werden, dass auch die Acetate der Antireihe beim Erwärmen in Säurenitrile übergehen. Aus diesem Anlass wurde, was noch nicht bekannt zu sein scheint, constatirt, dass auch das gewöhnliche Benzaldoxim beim Erwärmen mit wässriger Salzsäure nicht ausschliesslich Benzaldehyd regenerirt, sondern nicht ganz unerhebliche Mengen von Benzonnitril

liefert; denn das mit Wasserdampf übergegangene Oel liess sich nicht wieder vollständig oximiren, sondern liess ein unangreifbares, in Alkali nicht lösliches Liquidum zurück, das mit Benzonitril identificirt werden konnte.



Wie schon oben erwähnt, ist nicht nur die Existenz und die erhebliche Beständigkeit dieses diorthomethylirten Oxims von Interesse, sondern auch die Umstände, unter denen es gebildet wird.

Es bildet sich zunächst in kleinen Mengen schon aus dem Aldehyd direct. Löst man, wie bei der Darstellung des Antioxims stets verfahren wurde, 1 Mol. Aldehyd in einer Lösung von 1 Mol. Hydroxylaminchlorhydrat und 2 Mol. Natron, so wird der klaren alkalischen Flüssigkeit durch Aether eine geringe Menge eines Gemisches von Synaldoxim und Antialdoxim entzogen, aus dem man das erstere durch Umkrystallisiren aus Aether oder Benzol, als schwerer löslich, isoliren kann. Diese Erscheinung erklärt sich dadurch, dass beide Oxime ihrer alkalischen Lösung zum Theil entzogen werden können, da sie beide nicht ausgesprochen sauer fungiren; dass aber speciell das Synoxim noch erheblich schwächer ist, als das Antiderivat.

Bei der Umwandlung des Antioxims in das Synoxim durch Salzsäuregas in ätherischer Lösung und nachherige Behandlung des ausgefallenen Chlorhydrats mit Soda zeigen sich ebenfalls einige neue Phänomene. Die beim Einleiten der Salzsäure zuerst ausfallenden Krystalle regeneriren hierbei nämlich das ursprüngliche Oxim, wenn auch meist schon in Begleitung von etwas Synoxim; denn der Schmelzpunkt ist meist unscharf und höher als 125°. Sie bestehen also vorwiegend aus Antialdoximchlorhydrat. Leitet man weiterhin Chlorwasserstoff in die ätherische Suspension des zuerst ausgefallenen Krystallmagma's so lange ein, bis derselbe unabsorbirt entweicht, so erhält man aus der Carbonatlösung das reine Synoxim vom Schmp. 179°; alle vorher entnommenen Proben erwiesen sich durch den unscharfen und wechselnden Schmelzpunkt als Gemische der beiden Isomeren. Setzt man das Einleiten von Salzsäure noch weiter fort, so geht das Synaldoximchlorhydrat allmählich wieder in Lösung, ergab aber beim Behandeln des Verdunstungsrückstandes mit Soda merkwürdiger Weise wieder ein Gemisch beider Oxime.

Was also zuerst von dem Einen von uns festgestellt ¹⁾ und sodann von Dunstan und Luxmoore ²⁾ für die Benzaldoxime speciell scharf nachgewiesen wurde, zeigt sich hier besonders prägnant: das Antialdoxim erzeugt erst ein ihm zugehöriges Chlorhydrat und ver-

¹⁾ Diese Berichte 26, 929.

²⁾ Diese Berichte 27, Ref. 599.

wandelt sich als solches durch überschüssige Salzsäure in das stereoisomere Synchlorhydrat. Merkwürdig ist freilich, dass beim längeren Einleiten des Salzsäuregases hier wieder Gemische entstehen. Da sich aber bei der Verarbeitung dieser stark sauren und rauchenden Lösungen die Anziehung von Wasser nie ganz vermeiden lässt, könnte das rückgebildete Antialdoxim vielleicht auch durch den Einfluss des Wassers entstanden sein; analog wie Benzsynaldoximchlorhydrat durch wässrige Säuren zum Theil zum Antioxim isomerisirt wird.

Mesitylsynaldoxim krystallisirt in feinen weissen Nadeln vom Schmp. 179° und ist in allen üblichen Lösungsmitteln bedeutend schwerer löslich als das Stereoisomere.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{17}NO$.

Procente: N 8.58.
Gef. » » 8.50.

Ein Acetat konnte trotz Bemühens nicht erhalten werden. Essig-anhydrid lieferte stets nur direct Trimethylbenzonitril.

Die grosse Tendenz, in Nitril überzugehen, zeigt sich in letzterem Falle nur qualitativ von den übrigen Synaldoximen verschieden. Allein was bisher noch bei keinem Synaldoxim beobachtet wurde, tritt hier ein: das Oxim löst sich zunächst bei seiner sehr wenig ausgesprochenen sauren Natur nur in viel überschüssigem Natron auf; die so erhaltene klare Lösung trübt sich aber schon bei gelindem Erwärmen und hat beim Sieden quantitativ das Nitril abgeschieden.

Hiermit ist das erste Beispiel dafür gegeben, dass ein Synaldoxim als solches, nicht als Acetat, in wässriger Lösung direct in ein Säurenitril übergeht. Bei Abwesenheit von Alkali lässt sich die wässrige Lösung übrigens zum Sieden erhitzen, ohne Nitril oder auch Antioxim zu liefern; sie bleibt völlig unverändert.

Trimethylbenzonitril, $(CH_3)_3C_6H_2.CN$.

ist, während wir ihm bei dieser Arbeit wiederholt begegneten, inzwischen bereits von Küster und Stallberg¹⁾ beschrieben worden, deren Angaben wir, namentlich hinsichtlich seiner grossen Beständigkeit gegen Verseifungsversuche, nur bestätigen können. Erst durch anhaltendes Digeriren mit alkoholischem Kali bei 100° entstand Trimethylbenzamid vom Schmp. 189° . Nur den Siedepunkt des eigenartig unangenehm riechenden Nitrils fanden wir nicht bei $225-230^{\circ}$, sondern bei $235-238^{\circ}$.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{11}N$.

Procente: N 9.65.
Gef. » » 9.66.

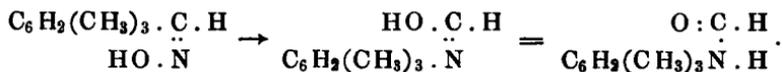
Beim Behandeln mit Phosphorpentachlorid wird das Säureamid wieder in das Nitril zurückverwandelt, was mit Bezug auf die so gleich zu besprechenden Erscheinungen hervorzuheben ist.

¹⁾ Ann. d. Chem. 278, 207.

Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf die Trimethylbenzaloxime.

Diese Reaction führt bekanntlich bei allen bisher bekannten aromatischen Aldoximen direct zum Säurenitril; Anti- und Synoxime verhalten sich hier gleichartig, d. i. erstere werden vorher in letztere umgelagert. Anders die fetten Aldoxime, die nach Dunstan und Dymond ¹⁾ erhebliche Mengen von Säureamid erzeugen. Noch anders endlich die Trimethylbenzaloxime.

Das Synoxim reagirt allerdings, wie kaum anders zu erwarten, normal, es liefert Trimethylbenzonitril. Dagegen verhält sich das Antioxim, wenigstens zum Theil, gegen Phosphorchlorid so, wie jedes Antioxim als solches die Beckmann'sche Umlagerung erleiden würde, wenn es sich nicht hierbei (vorher oder gleichzeitig) in das Synoxim umlagerte: es entsteht nämlich das den Aldoximen isomere Formmesidid, $\text{CHO} \cdot \text{NHC}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$. Diese Reaction lässt sich folgendermaassen darstellen (wobei die intermediär gebildeten Chloride ausgelassen worden sind):



Sie erfolgt danach genau so wie die Beckmann'sche Umlagerung bei den Ketoximen, und zeigt, da eben alle anderen aromatischen Antialdoxime unter diesen Reactionsbedingungen nur Nitrile liefern, wiederum die Sonderstellung und grössere Stabilität dieses trimethylirten Benzaloxims. Uebrigens lässt sich diese letztere Reaction auch hier nie vermeiden; es bilden sich im Gegentheil nebenbei stets noch erhebliche Mengen von Trimethylbenzonitril. Endlich begegnet man stets, wenn auch in wechselnder Menge, einem höchst eigenthümlichen Körper, der sich durch seine intensiv gelbe Farbe sofort bemerkbar macht. Auch diese Substanz liefert ihre specifischen Zersetzungsproducte, so dass diese in den bisher bekannten Fällen sehr einfache Reaction hier eine ganze Reihe von Körpern erzeugt und zu trennen nöthigt.

Formmesidid, $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{NH} \cdot \text{COH}$, entsteht nur dann in einigermassen erheblicher Menge, wenn man bei niederer Temperatur arbeitet und einen Ueberschuss von Phosphorpentachlorid vermeidet. Den gleichzeitig entstandenen anderen Producten wird es durch Auskochen des Rückstandes mit Wasser entzogen, worin es in der Hitze leicht, in der Kälte schwer löslich ist. Es schmilzt bei 176° , entsteht auch beim Kochen von Ameisensäure mit Mesidin und wird im Einschmelzrohre schon bei 100° durch rauchende Salzsäure wieder in seine Componenten gespalten. Lässt man dagegen das Phosphor-

¹⁾ Diese Berichte 27, Ref. 461.

pentachlorid vorwalten, d. i. lässt man die ätherische Lösung des Oxims zu überschüssigem, mit etwas Aether überschichtetem Pentachlorid so rasch hinzufliessen, dass der Aether andauernd gelinde siedet, so erscheint neben Trimethylbenzonitril, als Hauptproduct der erwähnte gelbe Körper, welcher bei der Behandlung mit kaltem Alkohol oder auch mit Wasserdampf fast intact zurückbleibt und aus Aether oder Benzol ohne Schwierigkeit, aus Alkohol nur mit Vorsicht umkrystallisirt werden kann und prachtvoll citronengelbe Nadeln vom Schmp. 178° bildet. Die Analyse führte zu der Verhältnissformel $C_{10}H_{12}NCl$.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{12}NCl$.

Procente: C 65.9, H 6.6, Cl 19.5.

Gef. » » 65.8, » 7.1, » 19.2.

Die Verbindung, welche bisher ohne jedes Analogon dasteht, erscheint danach empirisch entweder als Trimethylbenzaldoxim, in welchem das Hydroxyl durch Chlor ersetzt ist, oder als ein analoges Derivat des in der tautomeren Nebenform gedachten Formmesidids, $C_6H_2(CH_3)_3 \cdot N : C < \begin{smallmatrix} OH \\ H \end{smallmatrix}$. Letztere Auffassung ist die richtige; denn die Verbindung entsteht auch aus Formmesidid und Phosphorpentachlorid, und da hierbei die Rückbildung des isomeren Trimethylbenzaldoxims ausgeschlossen ist, ist diese Entstehungsart die directe, diejenige aus dem Oxim also die indirecte, d. i. auf die intermediäre Bildung von Formmesidid zurückzuführen. Diese erstere Reaction ist sogar der letzteren weit vorzuziehen, da sie völlig glatt verläuft; die Substanz wurde daher von nun ab stets aus Formmesidid gewonnen.

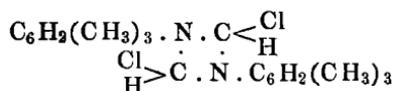
Diese gelbe Verbindung besitzt indess, wie schon nach ihren Eigenschaften zu erwarten, nicht die einfache Molecular- bzw. Constitutionsformel $C_6H_2(CH_3)_3 \cdot N : C < \begin{smallmatrix} Cl \\ H \end{smallmatrix}$, sondern das doppelte Moleculargewicht.

Durch Gefrierpunktsbestimmung in Benzollösung wurde ermittelt:

Ber. für $(C_{10}H_{12}NCl)_2$: Mol.-Gew. 363,

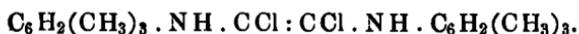
Gef. » 343.

Als mögliche Constitutionsformeln kommen nur zwei in Betracht: entweder liegt ein möglichst einfach verdoppeltes Molekül, $(C_6H_2(CH_3)_3 \cdot N : C < \begin{smallmatrix} Cl \\ H \end{smallmatrix})_2$, vor, welches alsdann wohl die folgende Strukturformel erhalten muss:



oder ein unter Kohlenstoffbindung durch Verdoppelung der Gruppe

$C_6H_2(CH_3)_3 \cdot NH \cdot CCl$ erzeugtes Molekül, welches danach folgendermaassen constituirt wäre:



Durch das sogleich zu besprechende Verhalten der Substanz, wonach sie in letzter Instanz immer wieder in Ameisensäure und Mesidin übergeht, wird indess die letztere Formel sehr unwahrscheinlich; die erstere trägt demselben besser Rechnung. Daher mag die Verbindung als dimoleculares Formmesididchlorid bezeichnet werden.

Dimoleculares Formmesididchlorid ist in Wasser gar nicht, in Alkohol schwer, in Aether leicht und in Benzol und Chloroform sehr leicht und mit stark gelber Farbe löslich. Es wird selbst von siedendem Wasser, von Ammoniak und wässrigen Alkalien so gut wie gar nicht angegriffen. Auch verdünnte Säuren wirken kaum ein. Dagegen wird die alkoholische Lösung beim Erwärmen unter Zersetzung langsam entfärbt und nimmt saure Reaction an. Ebenso löst sich die Substanz in concentrirter Schwefelsäure auf; die anfangs blau-rothe Lösung wird unter Entwicklung von Salzsäure rasch hellgelb. In beiden Fällen entsteht ein und dasselbe farblose Umwandlungsproduct, welches durch Zusatz von Wasser gefällt wird und sich durch noch grössere Indifferenz auszeichnet. Dasselbe besitzt die Zusammensetzung des ursprünglichen Formmesidids bezw. Trimethylbenzaldoxims oder Trimethylbenzamid. Die aus siedendem Toluol umkrystallisirte Substanz ergab:

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{13}NO$.

Procente: C 73.6, H 7.97, N 8.58.

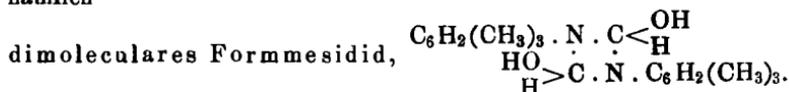
Gef. » » 73.5, » 7.8, » 8.4

Der Körper ist aber ebenfalls zufolge der Moleculargewichtsbestimmung, die bei seiner Schwerlöslichkeit in den üblichen Lösungsmitteln nur in Phenol ausgeführt werden konnte, dimolecular:

Ber. für $C_{20}H_{26}N_2O_2$: Mol.-Gew. 326,

Gef. » » 308,

er ist daher wohl das dem obigen Chlorid analoge Hydroxylderivat, nämlich



Es findet also durch Einwirkung des Alkohols oder der Schwefelsäure auf das gelbe Chlorid ein directer Ersatz von Chlor durch Hydroxyl statt. Uebrigens ist es bemerkenswerth, dass bei dieser Reaction, namentlich bei Anwendung von Alkohol, sehr häufig eine kleine Menge Formmesidid zugleich entsteht, die alsdann in der Mutterlauge zurückbleibt und aus heissem Wasser vom Schmp. 176° erhalten wurde.

Dimoleculares Formmesidid ist selbst in siedendem Alkohol schwer und nur in Phenol, sowie in concentrirter Schwefelsäure leicht löslich. Es schmilzt bei 285° und sublimirt bei noch höherer Temperatur unzersetzt. Von Alkalien und Säuren wird es selbst bei 100° nicht verändert; auch nicht von alkoholischen Lösungen derselben.

Von concentrirter Salzsäure im Einschmelzrohre wird es bei 150° noch nicht, wohl aber bei 200° zersetzt. Als einzige Spaltungsproducte waren wiederum mit Leichtigkeit Mesidin und Ameisensäure nachweisbar. Durch Erwärmen mit Phosphorpentachlorid unter Mitwirkung von Phosphoroxychlorid wird das weisse dimoleculaire Formmesidid wieder in das gelbe dimoleculaire Chlorid zurückverwandelt.

Endlich wurde bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Mesitylantialdoxim häufig, obgleich immer nur in sehr kleiner Menge, als Begleiter des dimolecularen Formmesidids, eine ihm sehr ähnliche Substanz aufgefunden, die sich von jenem durch ihre Unlöslichkeit in siedendem Benzol trennen lässt und noch indifferent zu sein scheint. Sie schmilzt nicht beim Erhitzen, sondern sublimirt sehr charakteristisch, das Reagenzrohr wie mit einem Spinnengewebe durchsetzend. Wegen der geringen zu Gebote stehenden Menge konnte nur festgestellt werden, dass sie mit Salzsäure bei 200° ebenfalls Mesidin und Ameisensäure, und mit Phosphorchlorid ebenfalls dimoleculares Formmesididchlorid liefert. Sie ist sonach dem dimolecularen Formmesidid entweder polymer oder stereoisomer.

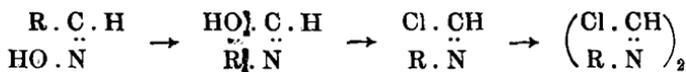
Somit bestehen, unter der Annahme, dass der letzterwähnte Körper ebenfalls ein polymerisirtes Formmesidid ist, nicht weniger als sechs Körper von der Formel $C_6H_2(CH_3)_3.CNOH_2$, welche sämmtlich aus Trimethylbenzaldehyd und Hydroxylamin wenigstens indirect erhalten worden sind. Es sind dies also:

1. Trimethylbenzantialdoxim.
2. Trimethylbensynaldoxim.
3. Trimethylbenzamid.
4. Formmesidid.
5. Dimoleculares Formmesidid.
6. Hochmoleculares Formmesidid.

Das merkwürdige Verhalten des trimethylirten Benzaldoxims bezw. des formylirten Trimethylanilins (Formmesidids) gegenüber Phosphorchlorid legte die Frage nahe, ob auch bei anderen Aniliden Aehnliches zu Tage trete. Dass das Acetanilid mit Phosphorpentachlorid ganz anders reagirt, geht aus Wallach's¹⁾ Untersuchungen hervor. Auch Acetmesidid giebt keinen analogen Körper, ja nicht einmal eine gelbe Lösung. Dagegen entsteht aus Formanilid und Phosphorpentachlorid wenigstens eine intensiv citronengelbe Lösung, die danach wahrscheinlich das dem gelben dimolecularen Formmesididchlorid

¹⁾ Ann. d. Chem. 184, 86.

analoge Formanilidderivat enthält. Freilich scheiterten die Versuche zur Isolirung desselben an seiner grossen Zersetzlichkeit. Immerhin scheint danach der Formylgruppe diese Specialreaction eigenthümlich zu [sein; vielleicht, dass sie mit deren Reaction als »Oxymethylen«, zufolge den schönen Untersuchungen von Claisen und W. Wislicenus,] zusammenhängt. Endlich ist zu bemerken, dass auch viele Antialdoxime, z. B. Benzantialdoxim und *o*-Anisantialdoxim, mit Phosphorpentachlorid je nach den Einwirkungsbedingungen mehr oder minder stark gelb gefärbte Lösungen erzeugen, die freilich sehr unbeständig sind, die aber doch vielleicht darauf hindeuten, dass sehr viele Antialdoxime der aromatischen Reihe, wenn auch wohl nur in minimaler Menge, als solche durch Phosphorchlorid im Sinne der Reaction:



in formylirte Anilide bzw. deren dimoleculare Chloride verwandelt werden.

156. A. Hantzsch und J. Urbahn: Zur Kenntniss der Hydroxamsäuren und Oxyfurazanderivate.

(Eingegangen am 27. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. S. Gabriel.)

Wie wir in einer ersten Mittheilung¹⁾ angeführt haben, entstehen nicht nur aus Oxalester, sondern auch aus Malonsäureäther durch Einwirkung von Hydroxylamin in alkalischer Lösung Verbindungen, welche die Hydroxamsäuregruppe zweimal enthalten, also Dihydroxamsäuren.

Wir haben unsere Versuche seitdem auch auf den Bernsteinäther ausgedehnt, und obgleich wir dabei die reine Bernsteinhydroxamsäure nicht gewonnen haben, konnten wir doch diese Substanz wenigstens in Form eines eigenthümlichen Tetracetates isoliren, und dabei constatiren, dass auch die Oxaldihydroxamsäure leicht, die Malondihydroxamsäure nur schwierig ein analoges Product liefert.

Bernsteinäther und Hydroxylamin wirken sowohl bei Anwesenheit von Ammoniak als auch von Natron oder Kali nur sehr langsam auf einander ein; im ersteren Falle erhält man zudem durch Umkrystallisiren des durch überschüssiges Ammoniakgas langsam entstehenden Niederschlages Gemische, in denen sich nachweislich Succinamid neben den Ammonsalzen der Succinaminhydroxamsäure

¹⁾ Diese Berichte 27, 799.