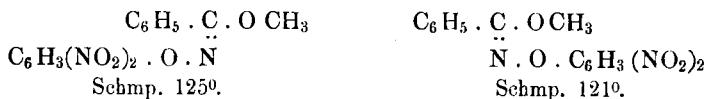
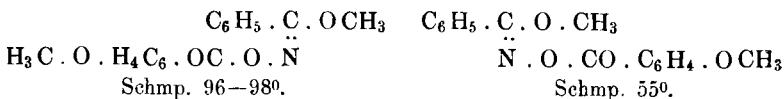


2. *o-p*-Dinitrophenyläther.

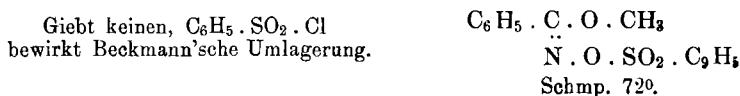
3. Anisylester.



4. Carbanilidoderivate.



5. Benzolsulfonester.



Zürich, Universitätslaboratorium, März 1896.

210. A. Werner und A. Gemseus: Ueber Aethylen-dihydroxylamin.

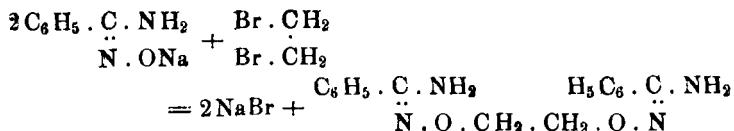
(Eingegangen am 2. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Reissert.)

Eine von C. M. Luxmoore¹⁾ veröffentlichte Notiz über α -Aethylendihydroxylamindihydrobromid, nach welcher diese Verbindung durch Einwirkung von Aethylenbromid auf freies Hydroxylamin entstehen soll, eine Bildungsweise, die nicht in Uebereinstimmung ist mit der bis jetzt beobachteten Wirkungsweise des Hydroxylamins auf Halogen-kohlenwasserstoffverbindungen²⁾), veranlasst uns, über die vorläufigen Resultate einer Untersuchung über das Aethylendihydroxylamin zu berichten.

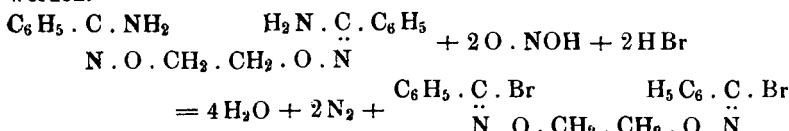
Der Gang der Untersuchung ist kurz folgender. Als Ausgangsproduct dient Benzenylamidoxin. Dieses wird durch Einwirkung von Aethylenbromid in alkalischer Lösung in den Aethylenäther übergeführt.

¹⁾ Journ. Chem. Soc., London 67, 1018—19.

²⁾ Schramm, diese Berichte 16, 2183; Strassmann, diese Berichte 22, 419; A. Hantzsch und W. Wild, Ann. Chem. Pharm. 289, 285.

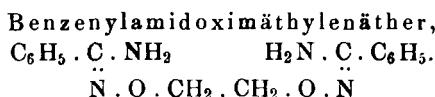


Durch Behandeln mit Natriumnitrit in salzsaurer oder bromwasserstoffsaurer Lösung kann dieser Aethylenäther in Dibenzylchloroxim- resp. in Dibenzylbromoximäthylenäther übergeführt werden.



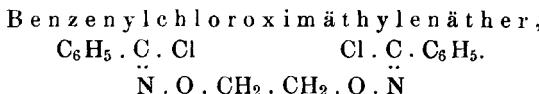
Nicht ohne Interesse ist die Beobachtung, dass die so entstehende Bromverbindung in 2 Modificationen erhalten wird. Durch Einwirkung von Natriumalkoholat entsteht aus diesen Verbindungen der Aethylenäther einer Aethylbenzhydrosäure, der durch Einwirkung von Mineralsäuren in Benzoäther und das Salz des Aethylendihydroxylamins gespalten wird.

Im Folgenden mögen kurz die Eigenschaften der so erhaltenen Verbindungen beschrieben werden.



100 g Benzylamidoxim werden zu einer Auflösung von 16 g Natrium in absolutem Alkohol gegeben und mit 69 g Aethylenbromid drei bis vier Stunden auf dem Wasserbade am Rückflusskübler erwärmt. Der Alkohol wird hierauf abdestillirt und der Rückstand zur Entfernung des unveränderten Benzylamidoxims mit verdünnter Natronlauge behandelt. Die mit Wasser gewaschene Masse wird dann in Salzsäure aufgenommen, filtrirt und mit Natronlauge ausgefällt. Zur weiteren Reinigung wird der gut mit Wasser ausgewaschene und getrocknete Niederschlag in Alkohol gelöst, heißfiltrirt und mit Wasser ausgespritzt.

Der so erhaltene, in prachtvollen glänzenden Blättchen auftretende Aethylenäther schmilzt bei 161° , während er nach früheren Angaben¹⁾ den Schmp. $155-156^\circ$ zeigen soll.



Der Aethylenäther des Benzylamidoxims wird in überschüssiger Salzsäure gelöst und unter schwacher Kühlung langsam Natriumnitrit

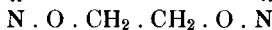
¹⁾ Diese Berichte 19, 1485.

zugegeben. Der Chlorkörper scheidet sich kleinkristallinisch, etwas gelblich gefärbt, ab. Man krystallisiert aus Eisessig um und erhält so schöne prismatische Krystalle vom Schmp. 59—60°.

Analyse: Ber. Procente: Cl 21.06, N 8.30.

Gef. » » 20.84, • 8.50.

Benzylbromoximäthylenäther,



Diese Verbindung wird ganz gleich wie die entsprechende Chlorverbindung dargestellt. Es bildet sich bald eine sehr voluminöse Abscheidung, die wie ein Schaum auf der Flüssigkeit schwimmt. Man setzt so lange Natriumnitritlösung zu, bis erneuter Zusatz keine Trübung der Flüssigkeit mehr bedingt. Der abgeschiedene Körper wird abfiltrirt, mit wenig verdünnter Natronlauge und dann mit Wasser gewaschen und getrocknet. Die Masse ist nur zum Theil in Aether löslich. Das Unlösliche wird in absolutem Alkohol gelöst und durch Zusatz von Aether in langen, dünnen, seideglänzenden Nadeln gefällt, die den Schmp. 100° zeigen.

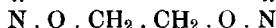
Analyse: Ber. für $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2\text{Br}_2$.

Procente: C 45.10, N 6.60.

Gef. » » 45.24, » 6.57.

Lässt man diesen Bromkörper längere Zeit mit Wasser in Beührung, so verwandelt er sich in eine neue Substanz, die anscheinend isomer ist mit der ersten, und sich durch ihre leichte Löslichkeit in Aether auszeichnet. Dieselbe ist identisch mit demjenigen Theil des Reactionsproduktes, welcher beim Behandeln mit Aether in Lösung geht. Nach dem Verdunsten desselben erhält man ihn in Nadeln, die aus Eisessig umkrystallisiert, bei 81—82° schmelzen. Es scheint hier ein analoger Isomeriefall vorzuliegen, wie er früher¹⁾ bei der Benzylchloroximessigsäure beobachtet wurde.

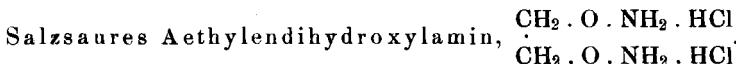
Benzhydroximsäureäthylenäther,



Die oben beschriebenen Chlor- resp. Bromkörper werden in absolutem Alkohol gelöst, die berechnete Menge (2 Mol.) Natriumalkoholat zugegeben und auf dem Wasserbad am Rückflusskühler erhitzt. Die Flüssigkeit färbt sich bräunlich und es scheidet sich bald Kochsalz ab. Sobald die alkalische Reaction verschwunden ist, verdunstet man den Alkohol und zieht den Rückstand mit Aether aus. Die getrocknete ätherische Lösung hinterlässt nach dem Verdunsten

¹⁾ Diese Berichte 25, 47.

des Aethers ein aromatisch riechendes, bräunlich gefärbtes Oel, welches nicht zum Erstarren gebracht werden konnte und auf dessen Reinigung vorläufig verzichtet wurde.



Der nach obiger Vorschrift erhaltene Aethylenäther der Aethylbenzhydroximsäure wird auf dem Wasserbade mit conc. Salzsäure etwa eine Viertelstunde lang eingedampft. Es tritt sehr bald der Geruch nach Benzoëäther auf. Man verdünnt hiernach mit Wasser und entfernt den Benzoëäther und die Benzoësäure durch Ausäthern. Die wässrig-salzsäure Lösung wird concentrirt und scheidet zum Schluss einen schönen Körper in glänzenden Blätttern ab. Aus neutralen Lösungen erhält man an den Rändern Efflorescenzen, wahrscheinlich ein wasserhaltiges Salz.

Die aus der salzsauren Lösung erhaltenen Blättchen sind salzsaurer Aethylendihydroxylamin.

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

Procente: C 14.63, H 6.1.

Gef. » » 14.7, 14.8, » 6.5, 6.2.

Wir gedenken die Untersuchung des Aethylendihydroxylamins eingehender durchzuführen.

Zürich, März 1896. Universitätslaboratorium.