

gefügt. Nach zweistündigem Stehen wurde die Flüssigkeit mit Wasser verdünnt, mit Soda grösstentheils neutralisirt und der krystallisirte Niederschlag nach dem Absaugen aus Alkohol umkrystallisirt. Er bildet schöne, lange Prismen, die bei  $148^{\circ}$  (corr.  $150^{\circ}$ ) schmelzen. Zur Abspaltung der Formylgruppe wurden 10 g Base mit 100 g concentrirter Salzsäure (1.19) und 100 g Alkohol 6 Stunden am Rückflusskühler gekocht, die Lösung verdampft, der Rückstand mit Wasser aufgenommen, die Base mit Ammoniak gefällt und aus Ligroin umkrystallisirt; sie schmilzt bei  $96^{\circ}$  (corr.) und krystallisirt in Nadeln: in Alkohol, Aether, Benzol ist sie leicht löslich.

0.2115 g Sbst.: 0.3738 g  $\text{CO}_2$ , 0.0974 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1950 g Sbst.: 11.7 ccn N ( $18.5^{\circ}$ , 761 mm). — 0.3497 g Sbst.: 0.3289 g AgBr.

$\text{C}_3\text{H}_{10}\text{NBr}$ . Ber. C 47.98, H 5.05, N 7.02, Br 39.96.  
Gef. » 48.20, » 5.12, » 6.91, » 40.02.

Dasselbe Product entsteht, allerdings wie oben schon erwähnt in unbefriedigender Ausbeute, bei der Bromirung des Paraxylidins in concentrirter Salzsäure. Die Stellung des Broms, für welche drei Möglichkeiten vorliegen, ist bisher nicht ermittelt worden, doch halten wir es für wahrscheinlich, dass sich auch hier das Halogen in Parastellung zur Aminogruppe begiebt.

### 311. G. Schroeter und M. Peschkes: Ueber einige neue Hydroxylaminabkömmlinge der Ameisensäure.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 26. Juni.)

Wir haben vor einiger Zeit<sup>1)</sup> über die Formhydroxamsäure und Versuche zur Darstellung ihrer Alkyläther Mittheilung gemacht. Diese Säure wird in der Literatur zuerst von K. Hoffmann<sup>2)</sup> erwähnt; später hat sich Miolati<sup>3)</sup> mit ihr beschäftigt. Offenbar ist es diesen Autoren jedoch nicht gelungen, die Säure zu isoliren. Eine bequeme und einfache Methode zur Darstellung von Formhydroxamsäure ist zuerst von G. Schroeter gegeben worden im Richter-Anschütz'schen Lehrbuch der organischen Chemie, 8. Auflage I, S. 247 — erschienen im Juli 1897. 6—7 Monate später wurde in einer aus Nel's Laboratorium herrührenden Arbeit von Jones<sup>4)</sup> die Säure auf demselben Wege, aus Hydroxylamin und Ameisensäureester in alkoholischer Lösung bei gewöhnlicher Temperatur, dargestellt und als neu le-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 31, 2191. <sup>2)</sup> Diese Berichte 22, 2854.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 25, 699. <sup>4)</sup> Amer. Chem. Journ. 20, 27.

schrieben. Auf unsere oben erwähnte Mittheilung<sup>1)</sup> hin hat nun Nef<sup>2)</sup> die weitere Bearbeitung der Formhydroxamsäure für sich und seine Schüler reclamirt. Er ist der Ansicht, dass Schroeter nur eine unreine Säure unter Händen gehabt hat, da er deren Schmelzpunkt zu niedrig angiebt. Letzteres ist insofern unrichtig, als die Säure, die man beim Eindunsten der methylalkoholischen Lösung von reinem Hydroxylamin und reinem Ameisensäureester erhält, vollkommen analysenrein ist (vgl. l. c.) und ihren Schmelzpunkt beim Umkrystallisiren aus Aceton nicht ändert. Aber die frühere Schmelzpunktsangabe war allerdings zu niedrig; der Schmelzpunkt der Formhydroxamsäure liegt nach unseren jetzigen Beobachtungen bei langsamem Erhitzen (Thermometer — in  $\frac{1}{10}$ -Grade eingetheilt — steigt in der Minute um  $1''$ ) bei  $80'$ ; Jones giebt  $81-82^\circ$  an (l. c.).

Ohne damit die Berechtigung der Reclamation Nef's anerkennen zu wollen, haben wir, um Collisionen zu vermeiden, unseren Arbeitsplan bedeutend eingeschränkt. Nur zu den Ansichten, welche Nef und seine Mitarbeiter, Jones und Biddle<sup>3)</sup>, über die Constitution der Formhydroxamsäure entwickelt haben, möchten wir einige Anmerkungen machen. Es handelt sich um die Frage, ob der Formhydroxamsäure die Formel  $\text{HC} \begin{matrix} \nearrow \text{N.OH} \\ \searrow \text{OH} \end{matrix}$  oder  $\text{HC} \begin{matrix} \nearrow \text{NH} \\ \searrow \text{O} \end{matrix} \text{OH}$  zu geben ist.

Es fällt dies zusammen mit der Frage nach der Constitution der Hydroxamsäuren überhaupt; denn die Formhydroxamsäure gleicht in ihrem Verhalten: Rotbfärbung mit Eisenchlorid, Bildung eines schwer löslichen, grünen Kupfersalzes u. a. m., vollkommen den homologen Hydroxamsäuren. Fast allgemein aber wird wohl heutzutage in Hydroxamsäuren die Gruppe  $\text{C} \begin{matrix} \nearrow \text{N.OH} \\ \searrow \text{OH} \end{matrix}$  angenommen. Die Arbeiten Nef's und seiner Schüler dürften jedenfalls keinen Beweis gegen diese Annahme erbracht haben. Nef ist der Ansicht, dass eine Säure der Formel  $\text{HO} \begin{matrix} \text{H} \\ \nearrow \\ \text{C} \end{matrix} \text{:N.OH}$  »spontan bei  $0^\circ$ « in Knallsäure und Wasser zerfallen müsse, ähnlich wie das Formylchloridoxim leicht unter Bildung von HCl und C:N.OH dissociirt<sup>4)</sup>. Folglich bliebe für die

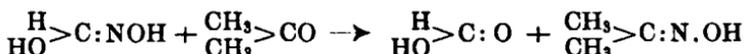
<sup>1)</sup> Siehe Note 1, S. 1975.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 31, 2720.

<sup>3)</sup> Ann. d. Chem. 310, 1.

<sup>4)</sup> Vgl. Ann. d. Chem. 298, 212; Am. Chem. Journ. 20, 30. Jones hat aus Nitromethan ein basisches Quecksilbersalz erhalten, das er in Knallquecksilber überführen konnte: er nimmt dabei intermediär die Bildung eines Quecksilbersalzes der wahren Formhydroxamsäure, im Nef'schen Sinne, an (l. c. S. 33). Diese Deduction scheint uns zu hypothetisch, um beweiskräftig zu sein.

relativ stabile Formhydroxamsäure nur noch die Formel  $\text{HC} \begin{array}{l} \swarrow \text{O} \\ \searrow \text{NH} \end{array} \cdot \text{OH}$  übrig. Aber dieser Analogieschluss ist nicht zwingend; so wird z. B. gerade in der Arbeit Biddle's<sup>1)</sup> der Nachweis erbracht, dass schon die Alkyl- und Acyl-Aether des Formylchloridoxims sich in dieser Beziehung verschieden verhalten: Die Acyläther liefern knallsaure Salze, während die Alkyläther nicht dissociirt werden. Auch die von Biddle beobachtete Umsetzung der Formhydroxamsäure mit Aceton zu Acetoxim ist durch einen einfachen Austausch:



nach mannigfachen Analogien leichter zu erklären, als auf andere Weise. Schliesslich möchten wir noch auf das von uns analysirte Kupfersalz<sup>2)</sup> der Formhydroxamsäure aufmerksam machen; dasselbe ergab einen Kupfergehalt, welcher scharf auf die Formel  $\text{HC} \begin{array}{l} \swarrow \text{N} \cdot \text{O} \\ \searrow \text{O} \end{array} \text{Cu}$  stimmt. Die Formhydroxamsäure würde sich hier also als zwei-basische Säure erweisen, falls man nicht eine verdoppelte Formel:  $\text{O} \begin{array}{c} \text{CH} : \text{N} \cdot \text{O} \cdot \text{Cu} \\ \text{CH} : \text{N} \cdot \text{O} \cdot \text{Cu} \end{array} \text{O}$  annehmen will. Wir sind daher der Ansicht dass derzeit kein Grund vorliegt, die gebräuchliche Formel der Hydroxamsäuren abzuändern, oder aber die Formhydroxamsäure anders zu formuliren als:  $\text{HC} \begin{array}{l} \swarrow \text{N} \cdot \text{OH} \\ \searrow \text{OH} \end{array}$ .

Wir haben in unserer früheren Mittheilung<sup>3)</sup> über Versuche berichtet, durch Umsetzung von  $\alpha$ -Alkylhydroxylaminen mit Ameisensäure-ester die Alkyläther der Formhydroxamsäure darzustellen, von denen der Benzyläther seither von Biddle<sup>4)</sup> durch Erhitzen von  $\alpha$ -Benzylhydroxylamin mit freier Ameisensäure erhalten wurde. Beim Erhitzen von  $\alpha$ -Benzylhydroxylamin mit Ameisensäureäthylester erhielten wir je nach der eingehaltenen Temperatur 2 verschiedene, unter vermindertem Druck unzersetzt destillirende Oele, von denen das eine niedriger siedende von conc. Salzsäure schon in der Kälte unter Bildung von Benzylhydroxylaminchlorhydrat angegriffen wird, während das höher siedende Oel gegen Salzsäure beständig ist. Unsere auf einige Analysen gestützte Vermuthung, dass das niedriger siedende Oel den Dibenzyläther des Formhydroxamoxims darstellt (vgl. l. c.), hat sich nicht bestätigt. Wir sind nicht in der Lage, über die Natur dieser Substanz derzeit eine einigermaassen gesicherte Ansicht zu äussern; es liegt vielleicht überhaupt kein einheitliches chemisches Individuum vor. Das höher siedende Oel, welches beim Erhitzen des Gemenges von Benzylhydroxylamin mit Ameisenester auf 160° als

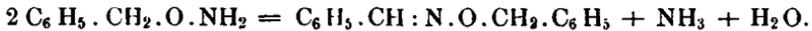
<sup>1)</sup> Siehe Note 3, S. 1976.

<sup>2)</sup> Siehe Note 1, S. 1975.

<sup>3)</sup> Siehe Note 1, S. 1975.

<sup>4)</sup> Siehe Note 3, S. 1976.

Hauptproduct, bei niedrigeren Temperaturen nur in geringerer Menge entsteht, erstarrte nach einiger Zeit grösstentheils krystallinisch. Die von anhängendem Oel befreite und aus Alkohol umkrystallisirte Substanz zeigte den Schmp. 31°. Die Indifferenz gegen Salzsäure, die Molekulargewichtsbestimmung und der analytische Befund liessen uns schliessen, dass eine krystallinische Form des Benzaldoximbenzyläthers vorliege. Werner und Buss<sup>1)</sup> haben gezeigt, dass der gewöhnliche flüssige Benzaldoximbenzyläther, welchen man aus Benzaldoxim mit Natriumalkoholat und Benzylchlorid erhält, beim Erhitzen mit Salzsäure nur zum kleinsten Theil gespalten, grösstentheils in eine krystallinische Form umgelagert wird, für welche die genannten Autoren den Schmp. 29° angeben. Jedenfalls ist die Identität des unsrigen mit dem Werner-Buss'schen Präparat trotz der kleinen Schmelzpunktsdifferenz sehr wahrscheinlich. Wir versuchten nun, ob diese Bildung des Benzaldoximbenzyläthers ohne die Anwesenheit von Ameisensäureester beim Erhitzen des  $\alpha$ -Benzylhydroxylamins für sich auf 160° ebenfalls einträte, und fanden, dass dabei thatsächlich eine beträchtliche Menge Benzaldoximäther entsteht. Die Bildung des Letzteren verläuft daher wahrscheinlich im Wesentlichen nach folgender Gleichung:

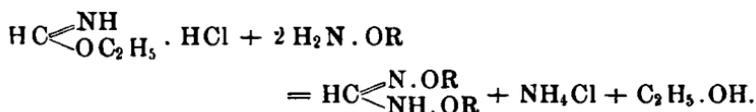


Zur Aufklärung der Reaction zwischen Benzylhydroxylamin und Ameisensäureester haben wir weiterhin kernsubstituirt Benzylhydroxylamine in den Kreis der Versuche gezogen. Derartige Substanzen sind bisher nicht bekannt geworden. Wir haben das *p*-Chlor- und das *p*-Brom-Benzylhydroxylamin dargestellt, welche unzersetzt destilliren und trefflich krystallisiren. Die Darstellung des *p*-Nitrobenzylhydroxylamins gelang nicht. Lässt man auf Natriumacetoxim in alkoholischer Lösung *p*-Nitrobenzylchlorid einwirken, so entsteht *p*<sub>2</sub>-Dinitrostilben. Ersetzt man das Acetoxim durch Benzaldoxim, so entsteht zwar neben wenig *p*<sub>2</sub>-Dinitrostilben der gewünschte *p*-Nitrobenzylbenzaldoximäther; dieser erweist sich aber Spaltungsversuchen gegenüber als noch beständiger wie der nicht substituirte Aether. Dieselbe Beobachtung haben wir auch bei dem *p*-Chlor- und *p*-Brom-Benzyl-*p*-chlor- und *p*-brombenzaldoximäthern gemacht, Substanzen, welche wir als Nebenproducte bei den Operationen zur Darstellung des *p*-Chlor- und *p*-Brom-Benzylhydroxylamins in reichlicher Menge erhielten. Diese abnorme Beständigkeit von Substanzen, welche die Atomgruppierung  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$  enthalten, ist auffallend, steht aber in Uebereinstimmung mit der von uns beobachteten Leichtigkeit der Bildung dieser Körper bei den verschiedensten Reactionen. Nachdem wir am *p*-Brombenzylhydroxylamin die Beobachtung gemacht

<sup>1)</sup> Diese Berichte 28, 1278.

hatten, dass diese Substanz beim Erhitzen mit Ameisensäureester, sobald sie überhaupt reagirt, eben nur den *p*-Brombenzyl-*p*-brombenzaldoximäther liefert, gaben wir weitere Versuche nach dieser Richtung auf.

Da wir, wie erwähnt, anfänglich vermuthet hatten, dass das beim Erhitzen von Benzylhydroxylamin mit Ameisensäureester entstehende, niedriger siedende Oel der Dibenzyläther des Formhydroxamoxims sei, suchten wir nach einem anderen Wege, um solche Aether darzustellen. Als sehr geeignet erwies sich hierfür das Pinner'sche Formimidoätherchlorhydrat, die Substanz, welche man durch Einwirkung von HCl auf alkoholisch-ätherische Blausäurelösung erhält. Wenn man diese Substanz mit alkoholischen Lösungen der  $\alpha$ -alkylieren Hydroxylamine schüttelt, bilden sich in glatter Reaction die entsprechenden Formhydroxamoximialkyläther nach der Gleichung:



Dieses Resultat war nicht ohne Weiteres vorauszusehen, da nach den vorliegenden Angaben<sup>1)</sup> das Hydroxylamin selber bei der Einwirkung auf die Imidoäther theils Alkylhydroxamsäuren,  $\text{RC} \begin{array}{l} \text{N} \cdot \text{OH} \\ \text{OR}' \end{array}$ , theils Amidoxime,  $\text{RC} \begin{array}{l} \text{N} \cdot \text{OH} \\ \text{NH}_2 \end{array}$ , liefert<sup>2)</sup>. Die von uns erhaltenen Aether deriviren von der Stammsubstanz einer neuen Gruppe von Carbonsäureabkömmlingen der Formel  $\text{R} \cdot \text{C} \begin{array}{l} \text{N} \cdot \text{OH} \\ \text{NH} \cdot \text{OH} \end{array}$ , die wir als Hydroxamoxime bezeichnen, während Ley<sup>3)</sup>, der vom Benzhydroximsäurechlorid aus den entsprechenden Benzoësäureabkömmling  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C} \begin{array}{l} \text{N} \cdot \text{OH} \\ \text{NH} \cdot \text{OH} \end{array}$  erhielt, sie Oxyamidoxime nennt. Wir möchten vorerst bei unserer Nomenclatur bleiben, da wir dieselbe für prägnanter halten.

Die untersuchten Formhydroxamoximialkyläther sind gut krytallisirende Substanzen schwach basischer Natur, indem aus ihren ätherischen Lösungen durch Salzsäure Chlorhydrate gefällt werden, welche durch Wasser sofort dissociirt werden. Beim Erwärmen der Chlorhydrate mit Alkohol tritt partielle Spaltung unter Bildung der Alkyl-

<sup>1)</sup> Pinner, Imidoäther, S. 203.

<sup>2)</sup> Ueber die Einwirkung von Hydroxylamin auf Ameisensäureester selber haben wir in der Literatur keine Angaben finden können: es sind daher Versuche nach dieser Richtung von uns aufgenommen worden.

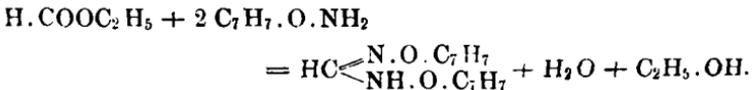
<sup>3)</sup> Diese Berichte 31, 2126.

hydroxylaminchlorhydrate ein. Das an dem einen Stickstoffatom der Dialkyläther noch verbleibende freie Wasserstoffatom lässt sich durch Acylreste ersetzen.

### Experimenteller Theil.

#### 1. Einwirkung von Ameisensäureäthylester auf $\alpha$ -Benzylhydroxylamin.

12 g  $\alpha$ -Benzylhydroxylamin (1 Mol.) wurden mit 8 g Ameisensäureester (1 Mol.) gemischt und 5 Stunden im Einschmelzrohr auf eine  $150^{\circ}$  nicht übersteigende Temperatur erhitzt. Bei der Destillation des Reactionsproductes unter vermindertem Druck schien zunächst Alkohol überzugehen, dann etwas unverändertes Benzylhydroxylamin und bei  $175^{\circ}$  unter 18 mm Druck destillirte constant ein schwach gelb gefärbtes Oel. Die Vermuthung, dass diese Substanz der gesuchte Formhydroxamsäurebenzyläther,  $\text{HC} \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{N.O.C}_7\text{H}_7 \end{smallmatrix}$ , sei, bestätigte sich nicht. Die Elementaranalysen ergaben einen Kohlenstoffgehalt von rund 70 pCt., während der Benzyläther der Formhydroxamsäure 63.59 pCt. erfordert. Der gefundene Kohlenstoffgehalt entsprach einer Substanz, welche aus 2 Mol. Benzylhydroxylamin und 1 Mol. Ameisensäureester entstanden sein konnte, nach der Gleichung:



Es wurden daher 31 g Benzylhydroxylamin (2 Mol.) mit 9.3 g Ameisensäureester (1 Mol.) 5 Stunden im Druckrohr auf  $160^{\circ}$  erhitzt. Beim Oeffnen des Rohres war Ammoniakgeruch bemerkbar; das Reactionsproduct bildete zwei Schichten, die nach der Trennung der Destillation unterworfen wurden. Die obere Schicht bestand zum grössten Theil aus Wasser und etwas unverändertem Benzylhydroxylamin. Die untere Schicht ergab Ameisensäureester, Benzylhydroxylamin, und gegen  $183^{\circ}$  ging bei 13 mm ein farbloses Oel über, welches ausser durch den Siedepunkt auch in seinem Verhalten gegen concentrirte Salzsäure verschied. Letzteres wird beim Schütteln mit concentrirter Salzsäure fest unter Bildung von Benzylhydroxylaminchlorhydrat, Ersteres bleibt unverändert. Bei erneuerten Versuchen wurde wiederum das höher siedende Oel erhalten. Es wurde daher das Gemisch der Reagenten nur auf  $130^{\circ}$  erhitzt, die fractionirte Destillation ergab dann Folgendes:

1. unveränderten Ameisensäureester und andere niedrig siedende Producte,

2. bei 100° unter 18 mm: Benzylhydroxylamin,

3. » 175—182° unter 18 mm: Oel, wird mit Salzsäure fest,

4. » 182—186° » » » : Oel, wird mit Salzsäure nicht fest.

In diesem Fall überwog die dritte Fraction. Die höher siedende Substanz entsteht also hauptsächlich erst beim Erhitzen über 150°. Ob das niedriger siedende Oel überhaupt ein annähernd einheitlicher Körper oder nur ein zufällig constant siedendes Gemenge ist, bleibt dahingestellt; die Analysenzahlen gaben namentlich im Stickstoffgehalt keine gut übereinstimmenden Werthe. Dagegen konnte die Constitution des höher siedenden Productes aufgeklärt werden. Die von verschiedenen Versuchen herrührenden Fractionen zwischen 180° und 190° (18 mm) wurden vereinigt und nochmals fractionirt. Die so gewonnene Hauptfraction erstarrte nach einiger Zeit grösstentheils krystallinisch. Die Krystalle, aus Alkohol umkrystallisirt, schmolzen bei 30—31°. Die Substanz verbrennt schwer, wird daher am besten mit Kaliumbichromat gemischt:

0.2074 g Sbst.: 0.6068 g CO<sub>2</sub>, 0.1151 g H<sub>2</sub>O. — 0.2991 g Sbst.: 17.2 ccm N (18.5°, 751 mm).

C<sub>14</sub>H<sub>13</sub>NO. Ber. C 79.62, H 6.16, N 6.64.

Gef. » 79.79, » 6.17, » 6.57.

Die Molekulargewichtsbestimmung in Phenol ergab folgende Werthe:

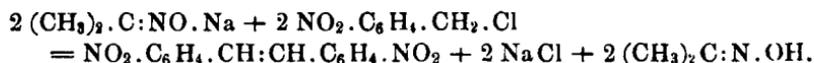
Ber. M 211. Gef. M 191, 203, 199.

Die Substanz ist hiernach Benzaldoxim-O-benzyläther, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.CH:N.O.CH<sub>2</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (s. oben theoretischer Theil). Der Aether entsteht auch beim Erhitzen des α-Benzylhydroxylamins für sich im Druckrohr auf 160°. Aus 7 g des Letzteren wurden nach 2-stündigem Erhitzen gegen 2 g zwischen 182—190° (19 mm) siedendes Oel erhalten, das nach dem Erstarren im Kältegemisch, Abpressen und Umkrystallisiren Krystalle vom Schmp. 29—31° ergab.

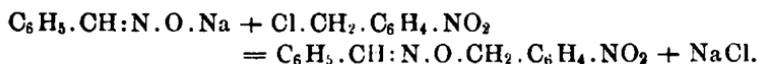
## 2. Versuche zur Darstellung des *p*-Nitrobenzylhydroxylamins.

Es wurde eine Lösung äquimolekularer Mengen von Natriumacetoxim und *p*-Nitrobenzylchlorid in absolutem Alkohol hergestellt. Die Flüssigkeit färbt sich dunkel, besonders beim Erwärmen, und es bildet sich ein gelber Niederschlag, der, als er sich nicht mehr vermehrte, abgesogen und durch Waschen mit Wasser vom Chlornatrium getrennt wurde. Er ist in den meisten organischen Lösungsmitteln schwer löslich; aus Nitrobenzol wurde er in Krystallen vom Schmp. 285° erhalten, die sich ihrem gesammten Verhalten nach als *p*<sub>2</sub>-Di-

nitrostilben zu erkennen gaben. Letzteres entsteht bekanntlich aus Nitrobenzylchlorid durch Einwirkung von alkoholischem Kali. Offenbar hatte das Natriumacetoxim auf die alkoholische Lösung des *p*-Nitrobenzylchlorids wie Alkali eingewirkt nach der Gleichung:



Wir ersetzen nunmehr das Acetoxim in dem Reagentengemisch durch Benzaldoxim. Hierbei schied sich nach vierstündigem Kochen neben dem Chlornatrium nur wenig Dinitrostilben aus. Aus dem neutralen alkoholischen Filtrat wurde nach Entfernen des Alkohols und Destillation des Rückstandes mit Wasserdampf ein Product erhalten, welches nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol in gelben Krystallen vom Schmp. 60—61° erscheint. Es ist dies der Benzaldoxim-*p*-nitrobenzyläther, entstanden nach der Gleichung:



Aus 25 g *p*-Nitrobenzylchlorid wurden 15 g Aether erhalten.

0.1397 g Subst.: 0.3360 g CO<sub>2</sub>, 0.0592 g H<sub>2</sub>O. — 0.3235 g Subst.: 30.4 ccm N (16°, 755 mm).

C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 65.62, H 4.68, N 10.93.

Gef. » 65.59, » 4.70, » 10.88.

Zahlreiche Versuche zur Spaltung dieses Aethers in Benzaldehyd und *p*-Nitrobenzylhydroxylamin blieben erfolglos. Bei lange fortgesetztem Erhitzen mit Salzsäure, Schwefelsäure, Ameisensäure, selbst im Druckrohr, wurde, ebenso wie beim Erwärmen mit Phenylhydrazin, stets der grösste Theil des Benzaldoximäthers unverändert zurückgewonnen, ein Beweis für die bereits oben erwähnte Beständigkeit dieser Atomgruppierung.

### 3. Darstellung des *p*-Chlor- und *p*-Brom-Benzylhydroxylamins.

Bei der Bereitung des *p*-Chlorbenzylchlorids sowie des *p*-Brombenzylbromids wurde auf die Reindarstellung dieser Ausgangsmaterialien besonderer Werth gelegt, da die Beobachtung gemacht wurde, dass selbst scheinbar geringe Verunreinigungen dieser Substanzen den Erfolg der weiteren Operationen in Folge Auftretens von Nebenproducten stark beeinflussten. Die Reinigung wurde durch mehrmaliges Fractioniren und Krystallisiren der Producte erreicht. Beim Mischen absolut alkoholischer Lösungen von äquimolekularen Mengen Natriumacetoxim und *p*-Chlorbenzylchlorid tritt sofort Trübung durch Ausscheidung von Chlornatrium ein; die Reaction ist jedoch erst nach etwa 15-stündigem Kochen beendet. Nach Abfiltriren des

Kochsalzes und Verjagen des Alkohols wird der Rückstand mit Wasserdampf destillirt. Das ölige Destillat von *p*-Chlorbenzylacetoxim,  $\text{Cl} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{N} : \text{C}(\text{CH}_3)_2$ , wurde ohne weitere Reinigung der Spaltung mit Salzsäure unterworfen, wobei wir uns mit einigen Modificationen der von Behrend und Leuchs<sup>1)</sup> für die Gewinnung von Benzylhydroxylamin aus Benzylacetoxim angegebenen Methode bedienten. Die Ausbeute an *p*-Chlorbenzylhydroxylaminchlorhydrat,  $\text{Cl} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$ , betrug etwas weniger als 50 pCt. der Theorie. Es ist dem Benzylhydroxylaminchlorhydrat sehr ähnlich. Seine Löslichkeit in kaltem Wasser ist gering, in heissem Wasser und Alkohol löst es sich leicht auf. Aus Alkohol wird es in silberglänzenden, dünnen Blättchen erhalten, welche, ohne zu schmelzen, sublimiren.

0.2130 g Sbst.: 0.3145 g AgCl.

$\text{C}_7\text{H}_9\text{NOCl}_2$ . Ber. Cl 36.59. Gef. N 36.48.

Beim Vermischen wässriger Lösungen des Chlorhydrats mit Kaliumcyanat krystallisirt der *p*-Chlorbenzyloxyharnstoff,  $\text{Cl} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$ , in weissen Blättchen vom Schmp. 155—156° aus.

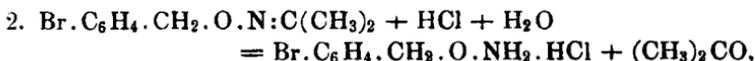
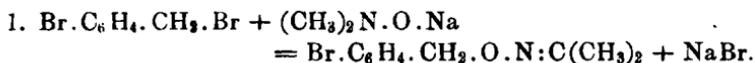
Das freie *p*-Chlorbenzylhydroxylamin,  $\text{Cl} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{NH}_2$ , aus dem Chlorhydrat mit Kalilauge gewonnen, siedet im luftverdünnten Raum (17 mm) bei 127.4—128.2°, jedoch unter Hinterlassung eines geringen Rückstandes von *p*-Chlorbenzaloxim-*p*-chlorbenzyläther (s. w. unten). Das Destillat erstarrt zu harten, glashellen Krystallen, welche bei 38° schmelzen.

0.2118 g Sbst.: 0.4159 g  $\text{CO}_2$ , 0.1024 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.2918 g Sbst.: 21.8 ccm N (13°, 746.5 mm).

$\text{C}_7\text{H}_9\text{NOCl}$ . Ber. C 53.33, H 5.09, N 8.88.

Gef. » 53.55, » 5.37, » 8.66.

Die Operationen zur Darstellung des *p*-Brombenzylhydroxylamins verliefen entsprechend den Gleichungen:



ganz analog wie beim *p*-Chlorbenzylhydroxylamin.

*p*-Brombenzylhydroxylaminchlorhydrat ist dem Chlorsubstitutionsproduct durchaus ähnlich:

0.2230 g Sbst.: 0.1360 AgCl.

$\text{C}_7\text{H}_9\text{NOClBr}$ . Ber. Cl 14.88. Gef. Cl 15.06.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 257, 206.

Der *p*-Brombenzyloxyharnstoff,  $\text{Br} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$ , schmilzt bei 157—158°. Die freie Base, das *p*-Brombenzylhydroxylamin,  $\text{Br} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{NH}_2$ , wird ebenfalls am besten durch Destillation unter vermindertem Druck gereinigt; es siedet bei 133.5° unter 10 mm Druck und hat ein starkes Krystallisationsvermögen. Aus Petroläther wird es in langen, glasglänzenden Nadeln vom Schmp. 36—37° erhalten. Auch bei der Destillation des *p*-Brombenzylhydroxylamins verblieb ein Rückstand von *p*-Brombenzaldoxim-*p*-brombenzyläther (s. u.).

0.2276 g Sbst.: 0.2117 g AgBr. — 0.1772 g Sbst.: 0.2712 g  $\text{CO}_2$ , 0.0665 g  $\text{H}_2\text{O}$ .  
— 0.2437 g Sbst.: 15.1 ccm N (11.5°, 750 mm).

$\text{Br} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{NH}_2$ . Ber. C 41.58, H 3.96, N 6.93, Br 39.60.  
Gef. » 41.74, » 4.17, » 7.25, » 39.59.

Bei der Wasserdampfdestillation der ursprünglich gewonnenen Rohproducte von *p*-Chlor- und *p*-Brom-Benzylacetoxim hinterbleiben stets Rückstände, deren Menge zuweilen, besonders falls nicht ganz reines *p*-Chlorbenzylchlorid oder *p*-Brombenzylbromid zur Reaction verwendet wird, sehr beträchtlich ist. Diese Rückstände bilden braune, schnell krystallinisch erstarrende Oele; sie können durch Umkrystallisiren aus Alkohol leicht gereinigt und in farblosen Nadeln erhalten werden. Es hat sich gezeigt, dass diese Körper als 1. *p*-Chlorbenzyl-*p*-chlorbenzaldoximäther und 2. *p*-Brombenzyl-*p*-brombenzaldoximäther,  $\text{Cl} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{Cl}$  und  $\text{Br} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{Br}$ , zu betrachten sind. Sie schmelzen bei 114° bezw. 130° und sind in kaltem Alkohol schwer löslich.

1. 0.2282 g Sbst.: 0.5007 g  $\text{CO}_2$ , 0.0882 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.2442 g Sbst.: 10.3 ccm N (13°, 751 mm). — 0.1737 g Sbst.: 0.1780 g AgCl.

$\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{NOCl}_2$ . Ber. C 60.00, H 3.93, N 5.00, Cl 25.36.  
Gef. » 59.84, » 4.28, » 4.85, » 25.39.

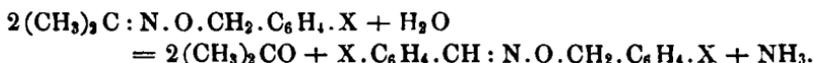
2. 0.2015 g Sbst.: 0.2045 g AgBr. — 0.1852 g Sbst.: 0.3110 g  $\text{CO}_2$ , 0.0529 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.2382 g Sbst.: 7.8 ccm N (12.5°, 750.5 mm).

$\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{NOBr}_2$ . Ber. C 45.53, H 2.98, N 3.79, Br 43.36.  
Gef. » 45.79, » 3.17, » 3.83, » 43.18.

Das Auftreten dieser Substanzen ist insofern auffallend, als bei der Darstellung des nicht substituirten Benzylacetoxims nicht der entsprechende Benzylbenzaldoximäther, sondern das  $\beta$ -Dibenzylhydroxylamin<sup>1)</sup>,  $(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2)_2\text{N} \cdot \text{OH}$ , als Nebenproduct entsteht. Der *p*-Chlor- und *p*-Brom-Benzyläther des *p*-Chlor- und *p*-Brom-Benzaldoxims sind vollkommen neutrale Substanzen und trotz ihrer complicirten Zusammensetzung äusserst beständig; eine Spaltung in die entsprechenden

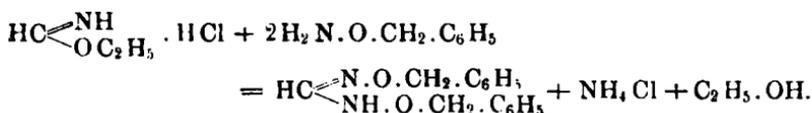
<sup>1)</sup> Diese Berichte 29, 2667.

Aldoxime und Hydroxylamine war auf keine Weise durchzuführen<sup>1)</sup>. Ihre Bildung dürfte folgender Gleichung entsprechen:



4. Formhydroxamoximidibenzyläther,  $\text{HC} \begin{matrix} \text{N}.\text{O}.\text{CH}_2.\text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{NH}.\text{O}.\text{CH}_2.\text{C}_6\text{H}_5 \end{matrix}$ .

Formimidoätherchlorhydrat wurde nach der Pinner'schen Vorschrift bereitet. Wir haben hierbei ähnliche Beobachtungen gemacht wie Claisen<sup>2)</sup>. Versetzt man 10 g  $\alpha$ -Benzylhydroxylamin (2 Mol.), in 30 ccm wasserfreiem Alkohol gelöst, unter guter Kühlung portionenweise mit 5 g dieses Formimidoätherchlorhydrats (etwas mehr als 1 Mol.) und digerirt darauf das Gemenge einige Stunden bei gewöhnlicher Temperatur im Schüttelapparat, so ist die Umsetzung vollendet. Das abgeschiedene Chlorammonium wurde abgesaugt und das alkoholische Filtrat zunächst mit Wasser versetzt, es scheidet sich dann ein gelblich gefärbtes Oel ab, das beim Abkühlen schnell erstarrt. Zweckmäßiger jedoch ist es, den Alkohol unter vermindertem Druck abzudestilliren und den öligen Rückstand mit eiskaltem Petroläther zur Entfernung von Verunreinigungen zu waschen. Beim Umkrystallisiren aus warmem, niedrig siedendem Petroläther erhält man dann das Product in büschelförmig vereinigten Nadeln vom Schmp. 42°. Der so gewonnene Formhydroxamoximidibenzyläther bildet sich nach der Gleichung:



Die Ausbeute beträgt 5–6 g.

0.1666 g Sbst.: 0.4297 g CO<sub>2</sub>, 0.0976 g H<sub>2</sub>O. — 0.2195 g Sbst.: 21.4 ccm N (17°, 756.5 mm).

C<sub>15</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 70.31, H 6.25, N 10.94.

Gef. » 70.34, » 6.50, » 11.25.

Der reine Formhydroxamoximidibenzyläther färbt sich beim Aufbewahren allmählich gelb; ebenso nehmen die Lösungen bald eine intensiv gelbe Farbe an. Er ist leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, schwerer in kaltem Petroläther und unlöslich in Wasser. Leitet man in die absolut ätherische Lösung Salzsäure-

<sup>1)</sup> Wir constatirten unter Anderem z. B., dass der Chlorbenzaldoximchlorbenzyläther beim Erhitzen mit wasserfreier Blausäure im Druckrohr sich zwar auflöst, beim Erkalten aber unverändert in schönen Krystallen zurückerhalten wird; vgl. hierzu Miller und Plöchl, diese Berichte 26, 1545; 27, 1281.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 31, 1011.

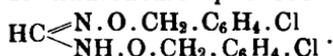
gas ein, so scheidet sich an den Gefässwandungen ein Chlorhydrat als zähes Oel ab, das beim Stehen oder Abkühlen erstarrt. Das Chlorhydrat hat die Formel  $\text{HC} \begin{array}{l} \leftarrow \text{N.O.C}_7\text{H}_7 \\ \text{NH.O.C}_7\text{H}_7 \end{array} \cdot \text{HCl}$  und bildet ein weisses, mikrokristallinisches Pulver, das beim vorsichtigen Erhitzen zunächst zu einem zähen Syrup schmilzt und dann sich unter Ausstossung von Dämpfen zersetzt. Beim Zusammenbringen mit Wasser wird es sofort in Salzsäure und freie Base dissociirt.

0.1013 g Sbst.: 0.0511 g AgCl.

$\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2 \cdot \text{HCl}$ . Ber. Cl 12.48. Gef. Cl 12.43.

Bei der Einwirkung von Acetylchlorid auf Formhydroxamoxim-dibenzyläther scheint sich ebenso wie bei den substituirten Aethern (s. w. u.) ein acetylirtes Product zu bilden, dessen Reindarstellung jedoch Schwierigkeiten macht.

#### 5. Formhydroxamoximdi-*p*-chlorbenzyläther,



Die Darstellung dieser Substanz gelingt in der nämlichen Weise wie die des nicht substituirten Aethers. 5 g *p*-Chlorbenzylhydroxylamin (2 Mol.), in 40 ccn Alkohol gelöst, wurden mit 2 g salzsaurem Formimidoäther 2—3 Stunden geschüttelt. Neben dem Chlorammonium scheidet sich dabei schon theilweise der in Alkohol relativ schwer lösliche Formhydroxamoximdi-*p*-chlorbenzyläther in Nadeln ab, die nach dem Absaugen durch Waschen mit Wasser vom Chlorammonium getrennt und mit dem Rückstand des alkoholischen Filtrats vereinigt werden. Man erhält das Product durch Umkrystallisiren aus Alkohol rein in haltbaren, glänzenden, weissen Nadelchen vom Schmp. 92.5—93.4°. Die Ausbeute beträgt 90 pCt. der Theorie.

0.2080 g Sbst.: 0.4214 g CO<sub>2</sub>, 0.0836 g H<sub>2</sub>O. — 0.3586 g Sbst.: 26 ccn N (17°, 767 mm). — 0.3180 g Sbst.: 0.2799 g AgCl.\*

$\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2\text{Cl}_2$ . Ber. C 55.38, H 4.31, N 8.62, Cl 21.85.

Gef. » 55.25, » 4.46, » 8.50, » 21.69.

Das Chlorhydrat,  $\text{CH} \begin{array}{l} \leftarrow \text{N.O.C}_7\text{H}_6\text{Cl} \\ \text{NH.O.C}_7\text{H}_6\text{Cl} \end{array} \cdot \text{HCl}$ , scheidet sich beim Einleiten von Salzsäure in die ätherische Lösung des Formhydroxamoximäthers als krystallinisches Pulver ab, das ebenso wie das oben beschriebene Chlorhydrat durch Wasser sogleich in Chlorwasserstoff und Base zerlegt wird.

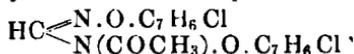
0.1946 g Sbst.: 0.2287 g AgCl.

$\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{HCl}$ . Ber. Cl 29.46. Gef. Cl 29.09.

Lässt man Acetylchlorid (1 Mol.) auf die ätherische Lösung des Formhydroxamoximäthers (2 Mol.) einwirken, so scheidet sich ebenfalls das Chlorhydrat aus, jedoch ist es zweckmässig, zur Vollendung der Reaction einige Zeit zu erwärmen. Die von dem Chlorhydrat ab-

filtrirte Lösung hinterlässt beim Verdunsten Krystalle, welche, aus Petroläther umkrystallisirt, bei 102–103.4° schmelzen und sich als

Acetylformhydroxamoximdi-*p*-chlorbenzyläther,



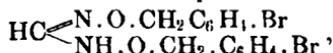
erweisen. Von der nicht acetylrten Base ist dieser Körper leicht zu unterscheiden, indem seine ätherische Lösung durch Salzsäure zunächst nicht mehr gefällt wird.

0.1708 g Sbst.: 0.3477 g CO<sub>2</sub>, 0.0672 g H<sub>2</sub>O. — 0.2190 g Sbst.: 14.5 ccm N (13°, 749 mm). — 0.1723 g Sbst.: 0.1348 g AgCl.

C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>. Ber. C 55.58, H 4.36, N 7.63, Cl 19.35.

Gef. » 55.52, » 4.37, » 7.70, » 19.33.

6. Formhydroxamoximdi-*p*-brombenzyläther,



Diese Substanz gleicht völlig dem entsprechenden Chlorsubstitutionsproduct; sie ist in kaltem Alkohol ebenfalls ziemlich schwer löslich und krystallisirt daraus in Nadelchen vom Schmp. 100°. Die Ausbeute ist auch bei diesem Product befriedigend.

0.1904 g Sbst.: 0.1740 g AgBr. — 0.2388 g Sbst.: 0.3792 g CO<sub>2</sub>, 0.0751 g H<sub>2</sub>O. — 0.2478 g Sbst.: 15.1 ccm N (20°, 749.5 mm).

C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>. Ber. C 43.48, H 3.38, N 6.76, Br 38.65.

Gef. » 43.30, » 3.49, » 6.88, » 38.90.

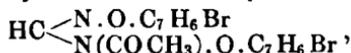
Die Analyse des Chlorhydrats,  $\text{HC} \begin{array}{l} \text{N.O.C}_7\text{H}_6\text{Br} \\ \text{NH.O.C}_7\text{H}_6\text{Br} \end{array} \cdot \text{HCl}$ , wurde in der Weise ausgeführt, dass der Substanz die Salzsäure durch Behandlung mit warmem Wasser entzogen und nach dem Abfiltriren der freien Base in der wässrigen Lösung bestimmt wurde:

0.2918 g Sbst.: 0.0976 g AgCl.

C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>.HCl. Ber. Cl 7.88. Gef. Cl 8.26.

Mit Acetylchlorid erhält man in glatter Weise wie oben bei dem gechlorten Körper den

Acetylformhydroxamoximdi-*p*-brombenzyläther,



der aus Petroläther in verfilzten Nadelchen vom Schmp. 94–95° krystallisirt und aus ätherischer Lösung durch Salzsäure nicht mehr gefällt wird.

0.2748 g Sbst.: 0.4486 g CO<sub>2</sub>, 0.0909 g H<sub>2</sub>O. — 0.1042 g Sbst.: 0.0858 g AgBr. — 0.1880 g Sbst.: 10.0 ccm N (18°, 758.5 mm).

C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>Br<sub>2</sub>. Ber. C 44.74, H 3.51, N 6.14, Br 35.09.

Gef. » 44.52, » 3.70, » 6.24, » 34.99.