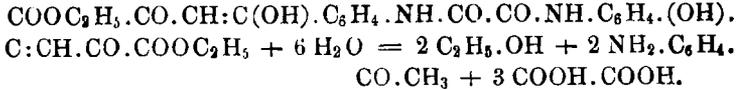


des Lösungsmittels hinterblieb ein fester, bei 106° schmelzender Körper, der als *p*-Amidoacetophenon charakterisirt wurde.

Aus der mit Aether extrahirten, bicarbonathaltigen Flüssigkeit lässt sich, nach Uebersättigen mit Essigsäure, durch Chlorcalciumzusatz in reichlicher Menge Calciumoxalat abscheiden. Die Spaltung verläuft also in der Hauptsache nach der Gleichung:



461. Eug. Bamberger und F. Pyman: Ueber *o*-Hydroxylaminobenzoësäureester.

(Eingegangen am 22. Juli 1903.)

Die HH. Alway und Walker theilen in dem eben erschienenen Heft dieser Berichte¹⁾ mit, dass sie durch Reduction von Nitrobenzoësäureestern mit Zink und Essigsäure und nachfolgende Oxydation die Ester von Nitrosobenzoësäuren erhalten haben. Die Thatsache der im Princip nicht neuen Darstellung von aromatischen Nitrosoverbindungen würde uns nicht zur nachfolgenden, vorläufigen Mittheilung veranlasst haben, wenn es sich nicht zugleich um gewisse, kürzlich von uns aufgefundene Hydroxylaminokörper — die *o*-Hydroxylaminobenzoëster — handelte, die in gewissen Eigenschaften von allen bisher bekannten Arylhydroxylaminen abweichen und daher in besonderem Maasse untersuchenswerth sind.

Die HH. Alway und Walker haben die alkoholisch-essigsäure Lösung der *o*-Nitrobenzoësäureester mit Zinkstaub reducirt und die so erhaltene Flüssigkeit »ohne weitere Reinigung« oxydirt; ob sie versucht haben, die in der Redolutionslösung enthaltenen Hydroxylaminoverbindungen zu iscliren oder ihre Eigenschaften kennen zu lernen, ist aus der Beschreibung nicht ersichtlich. Wir haben den *o*-Hydroxylaminobenzoësäureäthylester, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH} \cdot \text{OH}) \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$, (schon mehrere Wochen vor dem Erscheinen der Alway-Walker'schen Publication) durch Reduction des *o*-Nitrobenzoësäureesters mit Zinkstaub und Salmiak dargestellt. Er bildet weisse, seideglänzende, am Licht sich gelb färbende Nadeln, welche bei 78.5° (Bad 72°) schmelzen²⁾ und etwa 2° früher bereits zu erweichen beginnen. Löslichkeit:

¹⁾ Diese Berichte 36, 2312 [1903].

²⁾ Alle Schmelzpunktangaben beziehen sich auf abgekürzte Thermometer.

Alkohol, Aether, Aceton, Chloroform: schon kalt sehr leicht — Benzol: kalt leicht, heiss äusserst leicht — Ligroïn: kalt schwer, heiss leicht — Petroläther: sehr schwer — Wasser: kochend ziemlich schwer, kalt sehr schwer.

$C_9H_{11}NO_3$. Ber. C 59.67, H 6.08, N 7.73.

Gef. ¹⁾ » 59.87, » 6.19, » 7.97.

Mol.-Gewicht: Ber. 181. Gef. ¹⁾ 184.

Zum Unterschied von anderen Arylhydroxylaminen wird *o*-Hydroxylaminobenzoëster von stark verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure nicht merkbar leichter aufgenommen als von Wasser; auch ist er nicht befähigt, Fehling's Reagens zu reduciren; Kupferacetat dagegen wird beim Erhitzen zu Kupferoxydul, Silbernitrat zu Silber reducirt — langsam in der Kälte, sofort beim Erwärmen oder bei Gegenwart von Ammoniak.

Während andere Arylhydroxylaminlösungen sich auf Zusatz von Aetzlaugen in Folge beschleunigter Luftoxydation fast augenblicklich trüben ²⁾, löst sich der *o*-Hydroxylaminbenzoësäureäthylester — wie eine Säure — klar in verdünnter Natronlauge auf; diese Lösung ist im Anfang orangegelb, verblasst aber im Verlauf weniger Augenblicke und scheidet nun auf Zusatz von Salzsäure weisse Krystallflocken ab, die sich leicht durch Umlösen aus warmem Chloroform oder wässrigem Aceton in die Form weisser, constant bei 111° ³⁾ zu einer braunschwarzen Flüssigkeit schmelzender Nadeln bringen lassen.

Die äusserst rasche Einwirkung von Aetzlauge auf den Hydroxylaminobenzoësäureester dürfte die Ursache sein, warum derselbe Fehling's Lösung nicht reducirt; die Reduction erfolgt offenbar so langsam, dass ihr die Wirkung der Hydroxylionen zuvorkommt.

Oxydationsmittel, z. B. Schwefelsäure und Kaliumbichromat oder Eisenchlorid, verwandeln den *o*-Hydroxylaminobenzoëster schon in der Kälte ziemlich rasch in den leicht durch Dampfdestillation zu reinigenden, bei 120.2 — 121° mit grüner Farbe schmelzenden *o*-Nitrosobenzoësäureäthylester; derselbe erwies sich identisch mit einem nach Ciamician und Silber ⁴⁾ aus alkoholischem *o*-Nitrobenzaldehyd durch Belichtung dargestellten Präparat.

$C_9H_9NO_3$. Ber. N 7.82. Gef. N 7.97.

Wir gedenken, die Untersuchung der *o*-Hydroxylaminobenzoësäureester fortzusetzen und auch die Reductionsproducte der *o*-Nitrosobenzoësäure selbst zu studiren.

Zürich, Analyt.-chem. Laborat. des eidgenöss. Polytechnicums.

¹⁾ Mittel zahlreicher Analysen.

²⁾ Diese Berichte 33, 273 [1900].

³⁾ Bad auf 102° vorgeheizt; gegen 105° beginnende Bräunung.

⁴⁾ Diese Berichte 34, 2044 [1901].