

# Ueber Benzoylderivate des Hydroxylamins; von W. Lossen.

(Eingelaufen den 14. Januar 1872.)

Im Hydroxylamin lassen sich leicht ein, zwei und drei Wasserstoffatome durch Benzoyl ersetzen; von den entstehenden Producten ist nur das *Tribenzhydroxylamin* ein indifferenten Körper, *Benzhydroxylamin* und *Dibenzhydroxylamin* dagegen sind Säuren. Dieselben sind daher im Nachstehenden *Benzhydroxamsäure* und *Dibenzhydroxamsäure* genannt, analog der ihnen entsprechenden Oxalylverbindung, der von H. Lossen \*) beschriebenen Oxalohydroxamsäure. Einige vorläufige Beobachtungen über die Dibenzhydroxamsäure (Dibenzhydroxylamin) hat K. A. Heintz \*\*) mitgetheilt. Zweifelhafte erscheint es, ob die von Fremy Sulfazidinsäure, von Claus \*\*\*) Sulfhydroxylaminsäure genannte Säure ein Hydroxylaminderivat ist; wäre sie ein solches, so sollte man erwarten, daß sie durch Einwirkung von Säuren in Schwefelsäure und Hydroxylamin zerlegt werde, welches letzteres auch in stark salz- oder schwefelsaurer Lösung beständig ist.

## *Darstellung von Benzhydroxamsäure und Dibenzhydroxamsäure.*

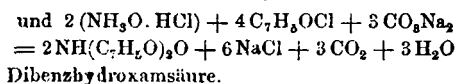
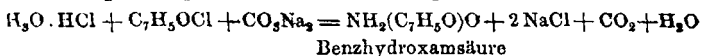
K. A. Heintz (a. a. O.) erhielt die Dibenzhydroxamsäure durch Erhitzen von trockenem salzsaurem Hydroxylamin mit Chlorbenzoyl; die Einwirkung erfolgt schwierig, die Ausbeute ist gering. Ohne besseren Erfolg war das Erhitzen von Hydroxylaminsalz mit einer Lösung von Chlorbenzoyl in einem bei 110 bis 120° siedenden Kohlenwasserstoff; neben

\*) Diese Annalen **150**, 314.

\*\*) Zeitschrift für Chemie 1869, 733.

\*\*\*) Diese Annalen **150**, 85.

verhältnißmäßig sparsamen Quantitäten von Dibenzhydroxamsäure und Tribenzhydroxylamin entstehen Neben- oder Umsetzungsproducte, und schließlich findet sich viel vom Stickstoffgehalt des Hydroxylamins in Form von Salmiak wieder. Dagegen wird Chlorbenzoyl bei Einwirkung von freiem, in Wasser gelöstem Hydroxylamin fast vollständig in Benzhydroxamsäure und Dibenzhydroxamsäure verwandelt; das Wasser und selbst in demselben gelöste Soda wirken kaum auf das Chlorbenzoyl ein, so lange freies Hydroxylamin vorhanden ist. Die Darstellung der beiden Säuren geschieht deshalb, indem man Chlorbenzoyl zu einer mit Soda übersättigten wässerigen Lösung von salzsaurem Hydroxylamin gießt. Die Einwirkung erfolgt nach den Gleichungen:



Die erste Gleichung erfordert auf 1 Gewichtstheil Hydroxylaminsalz 2 Theile Chlorbenzoyl, die letztere auf 1 Theil Hydroxylaminsalz 4 Theile Chlorbenzoyl. Es ist indessen nicht möglich, den Verlauf der Einwirkung so zu leiten, daß nur Benzhydroxamsäure entsteht; da die immer gleichzeitig entstehende Dibenzhydroxamsäure, wie weiter unten angegeben ist, auch ohne Anwendung von reinem Hydroxylaminsalz leicht darzustellen ist, so ist es andererseits unpraktisch, nur auf Gewinnung von Dibenzhydroxamsäure nach der zweiten Gleichung zu arbeiten. Eine Berechnung der relativen Quantitäten von Hydroxylaminsalz und Chlorbenzoyl kann demnach streng genommen nicht stattfinden; ganz befriedigende Resultate wurden aber erzielt bei Anwendung von 3 Theilen Chlorbenzoyl auf 1 Theil Hydroxylaminsalz. Soda setzt man so viel zu, daß alles Chlor des Hydroxylaminsalzes und Chlorbenzoyls an Natrium gebunden wird. Man löst das salzsaure

Hydroxylamin in der 8- bis 10fachen Menge Wasser, setzt von vornherein alle Soda zu und gießt dann das Chlorbenzoyl portionenweise ein, indem man kräftig umschüttelt und nach jedem Zusatz wartet, bis der Geruch des Chlorbenzoyls verschwunden ist; erheblichere Erwärmung der Flüssigkeit wird durch Einstellen in kaltes Wasser vermieden. Ein bittermandelölartiger Geruch, welcher bei der Einwirkung von Chlorbenzoyl auf trockenes Hydroxylaminsalz wahrnehmbar ist, entwickelt sich bei der Einwirkung in wässriger Lösung ebenfalls. Nach Beendigung der letzteren findet sich die in Wasser so gut wie unlösliche Dibenzhydroxamsäure nebst einem Theil der Benzhydroxamsäure ausgeschieden; erhebliche Mengen der letzteren bleiben aber auch in der Lösung und sind daraus zu gewinnen, indem man die filtrirte Lösung mit Barytwasser versetzt und das ausgeschiedene benzhydroxamsaure Baryum nach sorgfältigem Auswaschen in mäßig warmem Wasser vertheilt durch die genau erforderliche Menge Schwefelsäure zerlegt. Das unlösliche Reactionsproduct löst man in kochendem starkem Alkohol; beim Erkalten scheidet sich die weißc. Dibenzhydroxamsäure aus, weitere Mengen derselben krystallisiren nach dem Eindampfen der Mutterlauge bei mäßiger Wärme. Die in Alkohol sehr leicht lösliche Benzhydroxamsäure bleibt nebst allenfalls vorhandener Benzoëssäure in den letzten Mutterlaugen, aus welchen man schließlich durch Wasserzusatz die letzten Reste der Dibenzhydroxamsäure beinahe vollständig ausfällt, während die Benzhydroxamsäure in mäßig warmem Wasser leicht gelöst bleibt. Die Dibenzhydroxamsäure ist durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus heißem Alkohol leicht zu reinigen. Die rohe Benzhydroxamsäure zeigt eine mehr oder minder stark rothe Färbung, welche durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Wasser nicht leicht völlig zu entfernen ist. Dagegen erhält man die Säure ziemlich rasch rein, wenn man sie in möglichst wenig warmem

Alkohol auflöst, die beim Erkalten ausgeschiedenen und eben so die beim freiwilligen Verdunsten der Mutterlauge sich bildenden Krystalle mit absolutem Aether wascht und dieses Verfahren nöthigenfalls wiederholt. Selbstverständlich entfernt diese Reinigungsmethode auch die etwa vorhandene Benzoë-säure, da diese in Aether leicht löslich ist.

Die Ausbeute bei dem beschriebenen Verfahren ergibt sich aus folgendem Versuch, bei welchem freilich auf 1 Theil Hydroxylaminsalz nur 2 Theile Chlorbenzoyl angewandt waren, in der durch den Versuch nicht bestätigten Erwartung, daß bei diesem Verhältniß nur Benzhydroxamsäure entstehen würde. 17 Grm. salzsaures Hydroxylamin wurden in 250 Grm. Wasser gelöst, zu der Lösung 26 Grm. Soda und dann portionenweise 35 Grm. Chlorbenzoyl zugefügt; es wurden 17 Grm. Benzhydroxamsäure und 12 Grm. Dibenzhydroxamsäure erhalten. Zu deren Bildung sind  $31\frac{1}{2}$  Grm. Chlorbenzoyl erforderlich und es waren demnach  $\frac{9}{10}$  des angewandten Chlorbenzoyls in Hydroxylaminderivate verwandelt. Wenn das Hydroxylamin, wie es bei diesem Versuch der Fall war, nicht vollständig verbraucht wurde, so ist der Rest nicht verloren; man macht denselben noch nutzbar, indem man die vom benzhydroxamsauren Baryum abfiltrirte Flüssigkeit mit Schwefelsäure genau vom Ueberschuß des Baryums befreit, und mit Salzsäure angesäuert eindampft. Es bleibt ein Gemenge von viel Kochsalz und wenig salzsaurem Hydroxylamin; da es umständlich ist daraus reines Hydroxylaminsalz abzuscheiden, so läßt man am besten nur die Hauptmenge des Kochsalzes auskrystallisiren und verarbeitet den Hydroxylamin enthaltenden Rest auf Dibenzhydroxamsäure.

Die grofse Unlöslichkeit der Dibenzhydroxamsäure gestattet es, diesen Körper ohne Anwendung von reinem Hydroxylaminsalz darzustellen. Man braucht nur ein Gemisch von Salpetersäure und Salzsäure mit Zinn zu reduciren, das

Zinn mit Soda auszufällen und die vom Zinnoxidul abfiltrirte Flüssigkeit mit überschüssiger Soda und dann mit Chlorbenzoyl zu versetzen. 354 Grm. Zinn werden in einem Kolben mit 112 Grm. Salpetersäure von 1,4 spec. Gewicht, 800 CC. Salzsäure von 1,14 spec. Gewicht und 800 CC. Wasser etwa 8 Tage lang unter öfterem Umschütteln stehen gelassen; Anfangs muß die eintretende Erwärmung gemäßigt werden durch Einsetzen des Kolbens in kaltes Wasser, welches man später entfernt. Man vereinigt den vom ungelösten Zinn abgegossenen Inhalt mehrerer Kolben, übersättigt mit gepulverter calcinirter Soda, filtrirt ab und setzt Chlorbenzoyl portionenweise zu. Man arbeitet hier mit unbekannten Mengen von Hydroxylamin, jedoch giebt das raschere oder langsamere Verschwinden des Chlorbenzoylgeruchs schon einen Anhaltspunkt zur Beurtheilung, ob das Hydroxylamin verbraucht ist; genauer überzeugt man sich davon, indem man eine herausgenommene Probe mit Kupferlösung und Kalilauge auf Hydroxylamin prüft. Die Flüssigkeit ist, so lange man Chlorbenzoyl zusetzt, alkalisch zu erhalten, nöthigenfalls durch erneuerten Sodazusatz; nach Beendigung der Reaction säuert man vor dem Abfiltriren der rohen Dibenzhydroxamsäure mit Salzsäure an. Die erhaltene Rohsäure ist weniger rein als bei Anwendung von reinem Hydroxylaminsalz, kann aber doch, nachdem man alle freie Salzsäure sorgfältig gewegewaschen hat, zum größten Theil ohne Schwierigkeit durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol rein erhalten werden; stark verunreinigte Reste löst man vor dem Umkrystallisiren in verdünnter Sodalösung und schlägt sie aus der filtrirten Lösung durch Säurezusatz wieder nieder. Wenn schon bei diesem Verfahren das Chlorbenzoyl nicht so vollständig ausgenutzt wird, so wird dieß reichlich dadurch aufgewogen, daß man die umständliche Darstellung von reinem Hydroxylaminsalz umgeht. Bei einem Versuch wurden aus 400 Grm. Chlor-

benzoyl etwa 180 Grm. Dibenzhydroxamsäure, also die Hälfte der berechneten Menge gewonnen. Benzhydroxamsäure entsteht bei diesem Verfahren zwar in qualitativ nachweisbaren, jedoch nicht in solchen Mengen, daß deren Gewinnung lohnte. Man kann dieselbe aber, wie weiter unten angegeben ist, leicht durch Spaltung der Dibenzhydroxamsäure gewinnen.

*Benzhydroxamsäure*,  $\text{NH}_2(\text{C}_7\text{H}_5\text{O})\text{O}$ .

Die reine Benzhydroxamsäure krystallisirt beim Erkalten warm gesättigter wässriger, oder beim freiwilligen Verdunsten alkoholisch-ätherischer Lösungen in farblosen rhombischen Blättchen oder Tafeln. Beim freiwilligen Verdunsten wässriger Lösungen werden besser ausgebildete rhombische Krystalle erhalten. Mein College Dr. C. Klein hatte die Freundlichkeit, die genauere krystallographische Untersuchung der Benzhydroxamsäure und Dibenzhydroxamsäure auszuführen, wofür ich demselben meinen herzlichsten Dank ausspreche; die Ergebnisse folgen am Schluß der Abhandlung. Unreine Benzhydroxamsäure krystallisirt oft in warzigen oder blumenkohlartigen Krystallaggregaten. Die Säure löst sich in  $44\frac{1}{2}$  Theilen Wasser von  $6^\circ$ , erheblich viel leichter in nur mäßig erwärmtem Wasser, sehr leicht in Alkohol, wenig in absolutem Aether, kaum in Schwefelkohlenstoff und nicht in Benzol. Sie reagirt sauer, schmilzt bei  $124$  bis  $125^\circ$  und zersetzt sich in höherer Temperatur plötzlich und stürmisch. Beim Erwärmen mit verdünnter Salz- oder Schwefelsäure spaltet sie sich leicht in Benzoësäure und Hydroxylaminsalz.

0,214 Grm. gaben 0,4804 Kohlensäure und 0,0992 Wasser.

0,3703 Grm. gaben 31,5 CC. feucht gemessenen Stickstoff bei  $7^\circ$  und 755 MM. Druck.

	Berechnet für $\text{NH}_2(\text{C}_7\text{H}_5\text{O})\text{O}$		Gefunden
1 N	14	10,22	10,25
7 C	84	61,31	61,22
7 H	7	5,11	5,15
2 O	32	23,36	—
	137	100,00.	

*Benzhydroxamsaure Salze.*

Die Benzhydroxamsäure ist eine einbasische Säure, jedoch bildet sie mit manchen Basen, namentlich den Alkalien, vorzugsweise saure Salze.

*Saures benzhydroxamsaures Kalium*,  $\text{NH}(\text{C}_7\text{H}_5\text{O})\text{OK} + \text{NH}_2(\text{C}_7\text{H}_5\text{O})\text{O}$ , wird erhalten aus Benzhydroxamsäure und der entsprechenden Menge Kaliumhydrat oder Kaliumcarbonat. Krystallisirt aus Wasser in flachen zugespitzten Prismen oder rhombischen Blättchen, die sich mäfsig leicht in kaltem Wasser, kaum in Alkohol lösen; zersetzt sich beim Erhitzen, indem es verpufft, manchmal unter Feuererscheinung, jedoch ohne Knall.

0,1687 Grm. gaben 0,0459 Kaliumsulfat.

Berechnet	Gefunden
12,56 Kalium	12,23.

Setzt man zu einer alkoholischen Lösung von Benzhydroxamsäure alkoholische Kalilauge, so scheidet sich zuerst saures Salz ab; die Lösung klärt sich aber wieder, sobald man auf 1 Mol. Benzhydroxamsäure 1 oder wenig mehr als 1 Mol. Kaliumhydrat zugesetzt hat. Beim Verdunsten dieser Lösung an der Luft krystallisirt saures benzhydroxamsaures Kalium, während gleichzeitig Kaliumcarbonat gebildet wird.

*Saures benzhydroxamsaures Natrium*,  $\text{NH}(\text{C}_7\text{H}_5\text{O})\text{ONa} + \text{NH}_2(\text{C}_7\text{H}_5\text{O})\text{O} + 3\text{H}_2\text{O}$ , löst sich etwas leichter als das Kaliumsalz in kaltem Wasser, wenig in Alkohol. Krystallisirt beim Erkalten warm gesättigter Lösungen in linealförmigen Blättchen, beim freiwilligen Verdunsten in grossen langgestreckten Tafeln, die an trockener Luft sehr leicht verwittern und über Schwefelsäure ihr Krystallwasser schnell verlieren.

0,811 Grm. verloren über Schwefelsäure 0,1276.

Berechnet	Gefunden
15,43 Krystallwasser	15,73.

1. 0,272 Grm. gaben 0,5466 Kohlensäure und 0,1108 Wasser.  
0,2176 Grm. gaben 0,0498 Natriumsulfat.
2. 0,9977 Grm. gaben 0,2291 Natriumsulfat.

	Berechnet für		Gefunden	
	$\text{NH}(\text{C}_7\text{H}_5\text{O})\text{ONa} + \text{NH}_2(\text{C}_7\text{H}_5\text{O})\text{O}$		1.	2.
2 N	28	9,46	—	—
14 C	168	56,76	54,81	—
13 H	13	4,39	4,53	—
4 O	64	21,62	—	—
1 Na	23	7,77	7,41	7,44
	296	100,00.		

Die Verbrennung wurde hauptsächlich zur Bestimmung des Wasserstoffs ausgeführt; daß die Kohlensäure nicht vollständig ausgetrieben wird, erklärt sich aus der Verpuffung des Salzes; man bemerkt während der Verbrennung bei der Zersetzung jedes einzelnen Partikelchens ein kleines Dampfwölkchen, welches Theile des Salzes im Verbrennungsrohr umher schleudert.

*Saures benzhydroxamsaures Baryum*,  $[\text{NH}(\text{C}_7\text{H}_5\text{O})\text{O}]_2\text{Ba} + 2\text{NH}_2(\text{C}_7\text{H}_5\text{O})\text{O}$ , wurde zufällig erhalten bei Abscheidung der Benzhydroxamsäure aus dem neutralen Baryumsalz. Letzteres wurde, in warmem Wasser vertheilt, mit Schwefelsäure zerlegt, dabei zur Vermeidung eines Ueberschusses von Schwefelsäure abfiltrirt, ehe alles Baryumsalz zersetzt war. Beim Verdunsten der Lösung, welche also neben sehr viel freier Säure sehr wenig Baryum enthielt, krystallisirte neben freier Säure das saure Baryumsalz in kleinen Prismen, die durch Waschen mit Alkohol leicht völlig von freier Säure befreit werden konnten; es wurden nur sehr geringe Quantitäten erhalten, da das Salz in Wasser kaum löslich ist.

0,5927 Grm. gaben 0,1997 Baryumsulfat.

Berechnet	Gefunden
20,06 Baryum	19,81.

*Neutrales benzhydroxamsaures Baryum*,  $[\text{NH}(\text{C}_7\text{H}_5\text{O})\text{O}]_2\text{Ba}$ , wird in mikroskopischen Nadeln erhalten durch Zusatz von Chlorbaryum zu einer mit Ammoniak versetzten Lösung des sauren Kaliumsalzes.

0,4992 Grm. gaben 0,2803 Baryumsulfat.

Berechnet	Gefunden
33,49 Baryum	33,02.



Versetzt man Lösungen des sauren Kaliumsalzes mit Chlorbaryum, ohne sie vorher mit Ammoniak zu neutralisiren, so fällt in der Regel ein Gemenge von saurem und neutralem Baryumsalz. Nimmt man die Fällung in der Art vor, dass man nur einen kleinen Tropfen Chlorbaryumlösung zu einem Ueberschuss des Kaliumsalzes zusetzt, so entsteht beim Einfallen des Tropfens eine Trübung, die beim Umrühren wieder verschwindet; nach einiger Zeit setzen sich aus der klaren Lösung kleine Nadelchen ab und bei weiterem Zusatz kleiner Mengen von Chlorbaryum wiederholt sich die nämliche Erscheinung. Der Baryumgehalt des so niederfallenden Salzes lag immer zwischen demjenigen des neutralen und des sauren Salzes, war aber im Uebrigen sehr wechselnd, bei verschiedenen Fällungen wurden 30,73, 28,88 und 23,48 pC. Baryum gefunden; einmal, als zu einem grossen Ueberschuss des sauren Natriumsalzes verhältnissmässig nur wenig Chlorbaryum gesetzt und diese erste Fällung abfiltrirt wurde, enthielt das Salz 20,49 pC. Baryum, war also nahezu reines saures Baryumsalz. Beim Zusatz von Chlorbaryum zu Lösungen der sauren Alkalisalze kommt immer ein Punkt, wo weiterer Chlorbaryumzusatz keine Fällung mehr bewirkt; wohl aber tritt dann noch eine solche ein, wenn Ammoniak zugefügt wird.

Ganz ähnliche Erscheinungen zeigen sich, wenn man eine Lösung des sauren Kaliumsalzes mit Chlorcalcium oder Zinksulfat versetzt, doch haben Calcium und Zink weit weniger die Tendenz, saure Salze zu bilden; auch ohne dass Ammoniak zugesetzt wird, fallen Niederschläge, die nahezu den Metallgehalt der neutralen Salze haben.

*Benzhydroxamsaures Calcium*,  $[\text{NH}(\text{C}_7\text{H}_5\text{O})\text{O}]_2\text{Ca}$ , ist ein amorpher, der gefällten Thonerde ähnlicher Niederschlag.

1. 0,3954 Grm. ohne Zusatz von Ammoniak gefällt gaben 0,1536 Calciumsulfat.
2. 0,4055 Grm. nach Zusatz von Ammoniak gefällt gaben 0,0749 Aetzkalk.

Berechnet	Gefunden	
	1.	2.
12,82 Calcium	11,43	13,19.

*Benzhydroxamsaures Zink*,  $[\text{NH}(\text{C}_7\text{H}_5\text{O})\text{O}]_2\text{Zn}$ , ist ein aus mikroskopischen Prismen bestehender Niederschlag.

2. 0,355 Grm. ohne Zusatz von Ammoniak gefällt gaben 0,0816 Zinkoxyd.  
 2. 0,4996 Grm. nach Zusatz von Ammoniak gefällt gaben 0,1206 Zinkoxyd.

Berechnet	Gefunden	
	1.	2.
19,17 Zink	18,45	19,37.

Diese Salze zersetzen sich in höherer Temperatur plötzlich, ohne indeß so heftig zu verpuffen wie das Kalium- und Natriumsalz.

Lösungen des sauren Natriumsalzes geben mit Chromalaun einen grünen, mit Nickelsulfat einen weißlich-grünen, mit Kobaltnitrat einen pfirsichblüthfarbenen, mit Manganchlorür, Cadmiumsulfat, Bleinitrat und Alaun weiße Niederschläge; diese theils amorphen, theils wenigstens nach einiger Zeit fein krystallinischen Niederschläge lösen sich alle im Ueberschuß des Fällungsmittels wieder auf. Magnesiumsulfat giebt keinen Niederschlag, Kupfersulfat einen fast weißen, Quecksilberchlorid einen gelblichen, Silbernitrat einen weißen Niederschlag; letztere lösen sich nicht im Ueberschuß des Fällungsmittels, der Silberniederschlag schwärzt sich schon nach wenigen Secunden. Höchst charakteristisch ist das Verhalten der Benzhydroxamsäure zu Eisenchlorid. Sowohl die freie Säure als die Alkalisalze geben mit demselben einen dunkel-rothen Niederschlag, der sich im Ueberschuß des Eisenchlorids mit höchst intensiv dunkel-kirschrother Farbe auflöst. Die Färbung verschwindet nicht durch verdünnte Salz- oder Schwefelsäure; concentrirte Salzsäure macht sie zwar verschwinden, beim Verdünnen mit Wasser tritt sie aber wieder auf. Mit Salzsäure angesäuerte Lösungen der Benzhydroxam-

säure geben mit Eisenchlorid keinen Niederschlag, sondern nur die kirschrothe Färbung.

Vergleicht man die Salze der Benzhydroxamsäure mit denen der Oxalohydroxamsäure, so zeigt sich eine große Aehnlichkeit derselben. Auch bei der Oxalohydroxamsäure werden Kalium- und Natriumsalz nur als saure, Zink- und Calciumsalz als neutrale Salze erhalten. Das Baryumsalz, welches stets als Verbindung von 1 Mol. neutralem mit 1 Mol. saurem Salz erhalten wird, steht in der Mitte zwischen beiden Gruppen, zeigt also Aehnlichkeit mit dem benzhydroxamsauren Baryum. Auffallend ist dieser Parallelismus der Salze besonders deshalb, weil die Oxalohydroxamsäure als zweibasische, die Benzhydroxamsäure als einbasische Säure erscheint. Wenn es eine allgemeine Eigenschaft der Hydroxamsäuren ist, nur saure Kaliumsalze zu bilden, so erscheint auch die Zusammensetzung des von Stein \*) beobachteten Kaliumsalzes des Hydroxylbiurets nicht mehr abnorm, sondern analog derjenigen der Kaliumsalze anderer Hydroxamsäuren.

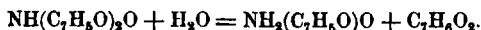
*Dibenzhydroxamsäure*,  $\text{NH}(\text{C}_7\text{H}_5\text{O})_2\text{O}$ .

Die Säure krystallisirt beim Erkalten heifs gesättigter Lösungen in Nadeln oder Prismen, beim freiwilligen Verdunsten alkoholischer Lösungen in glänzenden rhombischen Krystallen. Sie löst sich kaum in Wasser, ziemlich schwer in kaltem, leichter in heissem Alkohol, sehr wenig in Aether, kaum in Schwefelkohlenstoff, nicht in Benzol. Sie reagirt sauer, schmilzt bei 145 bis 146°, und zersetzt sich in höherer Temperatur stürmisch unter Entwicklung eines die Augen stark zu Thränen reizenden Körpers; die mannigfaltigen Destillationsproducte enthalten eine ziemlich reichliche Quantität von Benzanilid. Alkoholische Lösungen der Säuren spalten

---

\*) Diese Annalen 150, 151.

sich beim Erwärmen mit Salzsäure leicht in Benzoësäure und Hydroxylaminsalz. In alkalischen Flüssigkeiten tritt dagegen leicht Zersetzung in Benzoësäure und Benzhydroxamsäure ein; mit Barytwasser z. B. erhält man zunächst eine klare Lösung, die sich jedoch rasch unter Abscheidung von benzhydroxamsaurem Baryum trübt, während benzoësaures Baryum in Lösung bleibt :



Selbstverständlich kann dieses Verhalten zur Gewinnung von Benzhydroxamsäure aus Dibenzhydroxamsäure benutzt werden. Eben so leicht, als man Benzhydroxamsäure durch Spaltung der Dibenzhydroxamsäure erhält, kann umgekehrt die Benzhydroxamsäure wieder in Dibenzhydroxamsäure verwandelt werden. Schon beim Schütteln ihrer wässerigen Lösung mit Chlorbenzoyl entsteht Dibenzhydroxamsäure. Im Hydroxylamin sind weit leichter mehrere Wasserstoffatome durch Benzoyl zu ersetzen, als im Ammoniak.

#### Analyse der Dibenzhydroxamsäure :

0,2191 Grm. gaben 0,5623 Kohlensäure und 0,0959 Wasser.

0,5002 Grm. gaben 25,5 CC. Stickstoff, feucht gemessen bei 7° und 755,5 MM. Druck.

	Berechnet für $\text{NH}(\text{C}_7\text{H}_5\text{O})_2\text{O}$		Gefunden
1 N	14	5,81	6,15
14 C	168	69,71	69,99
11 H	11	4,56	4,86
3 O	48	19,92	—
	241	100,00.	

#### Dibenzhydroxamsaure Salze.

Die Dibenzhydroxamsäure ist einbasisch.

*Dibenzhydroxamsaures Kalium*,  $\text{N}(\text{C}_7\text{H}_5\text{O})_2\text{OK}$ . Setzt man zu einer Lösung der Säure in Alkohol alkoholische Kalilauge, so scheidet das Salz sich in perlmutterglänzenden Blättchen aus, die bei verdünnten Lösungen groß, immer aber außerordentlich dünn sind. Kleinere Krystalle erscheinen

unter dem Mikroskop als dachziegelartig über einander gelagerte, langgestreckte sechseitige Tafeln. Schon bei der Temperatur des kochenden Wassers zersetzt das trockene Salz sich plötzlich und stürmisch; es entsteht benzoësaures Salz und ein schwer löslicher indifferenten Körper.

0,8013 Grm. gaben 0,2486 Kaliumsulfat.

Berechnet	Gefunden
14,04 Kalium	13,95.

Das Kaliumsalz löst sich leicht in Wasser auf, allein die Lösung bleibt nur kurze Zeit klar; sehr bald scheidet sich ein unlöslicher Körper aus, während gleichzeitig Benzoësäure in Lösung geht. Diese Zersetzung bedarf noch einer näheren Untersuchung; die nahe liegende Vermuthung, daß unter Abscheidung eines Theiles der Dibenzhydroxamsäure ein anderer Theil in Benzhydroxamsäure und Benzoësäure zerfalle, bestätigte sich nicht; Benzhydroxamsäure läßt sich in der Lösung nicht einmal mit der sehr scharfen Eisenreaction nachweisen, und der ausgeschiedene Niederschlag besteht, wenn er überhaupt Dibenzhydroxamsäure enthält, jedenfalls nicht vollständig aus derselben.

*Dibenzhydroxamsaures Natrium*,  $N(C_7H_5O)_2ONa$ , wird dem Kaliumsalz entsprechend erhalten; da es jedoch etwas löslicher in Alkohol ist, muß man die alkoholische Natronlauge zu einer heiß bereiteten Lösung von Dibenzhydroxamsäure hinzusetzen. Das Salz bildet kleine derbere Krystalle, die in Masse gesehen keinerlei Aehnlichkeit mit dem Kaliumsalz haben; unter dem Mikroskop erscheinen sie als häufig kreuzweise über einander gelagerte flache zugespitzte Prismen. Das Verhalten ist wie das des Kaliumsalzes.

0,979 Grm. gaben 0,2571 Natriumsulfat.

Berechnet	Gefunden
8,75 Natrium	8,51.

*Dibenzhydroxamsaures Blei*,  $[N(C_7H_5O)_2O]_2Pb$ , fällt als

weißer Niederschlag, wenn eine frisch bereitete Lösung des Kaliumsalzes mit einem löslichen Bleisalz versetzt wird.

0,616 Grm. gaben 0,2722 Bleisulfat.

Berechnet

30,13 Blei

Gefunden

30,19.

*Dibenzhydroxamsaures Silber*,  $N(C_7H_5O)_2OAg$ , wird dem Bleisalz analog dargestellt; unlöslicher weißer Niederschlag, der sich nicht leicht schwärzt.

0,6937 Grm. gaben 0,2817 Chlorsilber.

Berechnet

31,03 Silber

Gefunden

30,56.

Eine frisch bereitete Lösung von dibenzhydroxamsaurem Kalium giebt mit Manganchlorür, Kobaltnitrat, Alaun, Cadmiumsulfat und Zinksulfat weiße Niederschläge, mit Chromalaun einen blaugrünen, mit Nickelsulfat einen apfelgrünen, mit Kupfersulfat einen weißlich-grünen und mit Eisenchlorid einen röthlich-gelben Niederschlag. Baryum-, Strontium-, Calcium- und Magnesiumsalze geben keine Fällung; die Salze der alkalischen Erden sind also löslich und unterscheidet sich die Dibenzhydroxamsäure dadurch von der Benzhydroxamsäure und auch von der Oxalohydroxamsäure. Eisenchlorid färbt die Dibenzhydroxamsäure nicht. In verdünnter Soda-lösung kann die Dibenzhydroxamsäure ohne Zersetzung gelöst werden. Säuren scheiden sie aus dieser Lösung als weißen, nach einiger Zeit fein krystallinischen Niederschlag ab.

Nach dem Mitgetheilten sind einzelne der vorläufigen Angaben, die K. A. Heintz (a. a. O.) über die Dibenzhydroxamsäure gemacht hat, zu berichtigen.

### *Tribenzhydroxylamin*, $N(C_7H_5O)_3O$ .

Dieser Körper wurde unter den Producten beobachtet, die bei Einwirkung einer Lösung von Chlorbenzoyl in einem bei 110° siedenden Kohlenwasserstoff auf trockenes salzsaures Hydroxylamin entstanden, und konnte wegen seiner großen Schwerlöslichkeit leicht von gleichzeitig gebildeten Producten

getrennt werden. Er bildet sich ferner, wenn dibenzhydroxamsaures Kalium mit Chlorbenzoyl auf dem Wasserbad erwärmt wird. Um das Salz zu durchfeuchten ist etwas mehr als die berechnete Menge Chlorbenzoyl nöthig; die beim Erwärmen rasch entstehende kleisterartige Masse wurde noch einige Zeit bei Wasserbadtemperatur erhalten, dann mit absolutem Aether von überschüssigem Chlorbenzoyl, mit Wasser von Chlorkalium befreit und der Rückstand schliesslich durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt. Ganz glatt ist die Umsetzung nicht, denn die Ausbeute an Tribenzhydroxylamin entspricht nicht der berechneten Menge.

Das Tribenzhydroxylamin löst sich nicht in Wasser, Aether und Benzol, sehr schwer in kaltem, viel leichter in kochendem Alkohol; beim Erkalten der Lösung krystallisirt es in glänzenden Prismen, die aber nicht einzelne Krystalle sind, sondern sich aus einer Menge feiner Nadeln zusammensetzen. Glattflächige Krystalle erhält man durch sehr langsames Verdunsten der kalt gesättigten alkoholischen Lösung; von einiger Gröfse sind sie kaum zu erhalten, da 1 Pfund Alkohol in der Kälte nur etwa 1 Grm. Tribenzhydroxylamin löst. Das Tribenzhydroxylamin schmilzt bei 141 bis 142° und zersetzt sich bei etwa 190°.

1. Substanz aus Hydroxylaminsalz und Chlorbenzoyl bereitet :  
0,239 Grm. gaben 0,6444 Kohlensäure und 0,0995 Wasser;  
0,5701 Grm. gaben 21,8 CC. Stickstoff, feucht gemessen  
bei 18,2° und 760 MM. Druck.
2. Substanz aus dibenzhydroxamsaurem Kalium und Chlorbenzoyl  
bereitet : 0,3499 Grm. gaben 0,9324 Kohlensäure und 0,1396  
Wasser.

	Berechnet für		Gefunden	
	$N(C_7H_5O)_3$		1.	2.
1 N	14	4,06	4,41	—
21 C	252	73,04	73,53	72,68
15 H	15	4,35	4,63	4,48
4 O	64	18,55	—	—
	345	100,00.		

Wird eine alkoholische Lösung von Tribenzhydroxylamin mit alkoholischer Kalilauge versetzt, so entsteht benzoësaures und dibenzhydroxamsaures Salz.

Ob das, was K. A. Heintz (a. a. O.) für nicht völlig reines Tribenzhydroxylamin ansah, wirklich dieser Körper war, läßt sich nach den vorliegenden Angaben nicht mit Sicherheit entscheiden.

Zum Schluß möge noch die Erinnerung Platz finden, daß nach unseren gegenwärtigen Anschauungen nicht nur drei, sondern fünf Benzoylsubstitutionsproducte des Hydroxylamins als möglich erscheinen: neben dem nur in einer Art denkbaren Tribenzhydroxylamin zwei Monobenzhydroxylamine und zwei Dibenzhydroxylamine. Erstere können als *Hydroxyl-*

*benzamid*  $\text{N} \begin{array}{c} \text{OH} \\ \text{C}_7\text{H}_5\text{O} \\ \text{H} \end{array}$  und *Benzoxylamid*  $\text{N} \begin{array}{c} \text{OC}_7\text{H}_5\text{O} \\ \text{H}_2 \end{array}$ , letztere als

*Hydroxyldibenzamid*  $\text{N} \begin{array}{c} \text{OH} \\ (\text{C}_7\text{H}_5\text{O})_2 \end{array}$  und *Benzoxylbenzamid*

$\text{N} \begin{array}{c} \text{OC}_7\text{H}_5\text{O} \\ \text{C}_7\text{H}_5\text{O} \\ \text{H} \end{array}$  unterschieden werden. Welche von diesen als

möglich erscheinenden isomeren Körpern die Benzhydroxamsäure und Dibenzhydroxamsäure sind, darüber lassen sich einstweilen nur Vermuthungen aufstellen. Deshalb erscheint es angemessener, die Discussion dieser Frage zu verschieben, bis die weitere experimentelle Untersuchung ausgiebigeres Material zu ihrer Lösung geliefert hat.