

2. Ueber die Structurformel des Hydroxylamins und seiner amidartigen Derivate;

von *W. Lossen*.

Wie schon der Name Hydroxylamin anzeigt, betrachtet die gegenwärtig übliche Auffassungsweise die Verbindung NH_2O als Ammoniak, in welchem 1 Atom Wasserstoff durch das Radical Hydroxyl ersetzt ist, oder, was gleichbedeutend ist, als eine Verbindung des Radicals Amid mit dem Radical Hydroxyl, oder endlich als eine Verbindung, in welcher ein Stickstoffatom mit zwei Affinitätseinheiten an zwei Wasserstoffatome, mit der dritten Affinitätseinheit aber an eine Affinitätseinheit eines Sauerstoffatoms gebunden ist, dessen andere Affinitätseinheit durch ein Atom Wasserstoff gesättigt wird. Diese letztere Definition sieht ab von der Annahme eines jeden, auch des allereinfachsten Radicals; die zum Ausdruck dieser Definition dienende Formel



erfüllt daher alle Anforderungen, welche man an eine Structurformel stellen kann. Die Frage, welche Beweisgründe für die Richtigkeit dieser Formel vorliegen, mag vielleicht manchem überflüssig erscheinen; denn man kann wohl aus dem Umstand, daß der Name Hydroxylamin allgemein und ohne Widerspruch angenommen worden ist, folgern, daß Niemand unter Hydroxylamin etwas anderes versteht als eben eine Verbindung, welcher die diesem Namen entsprechende Structurformel



zukommt. Da man aber mit Recht die Anforderung stellen kann, daß unsere theoretischen Vorstellungen um so sicherer

durch Thatsachen bewiesen seien, je einfacher die Zusammensetzung der Verbindungen ist, auf welche jene theoretischen Vorstellungen sich beziehen, so halte ich es nicht für überflüssig, zu erörtern, welche aus Thatsachen hergeleiteten Beweise für die allgemein angenommene Auffassung des Hydroxylamins sprechen.

Als solche Beweise lassen sich anführen die Bildung des Hydroxylamins und sein dem des Ammoniaks entsprechendes Verhalten.

Die Bildung des Hydroxylamins erfolgt durch Reduction der Salpetersäure. Betrachtet man die Salpetersäure als der Formel $\text{NO}_2 \cdot \text{OH}$ entsprechend, so erscheint die Hydroxylaminbildung als einfache Verwandlung des Radicals NO_2 in NH_2 . Diese Verwandlung geschieht durch das nämliche Mittel, durch welches sehr zahlreiche Verbindungen, in welchen man ebenfalls das Radical NO_2 annimmt, in solche verwandelt werden, in welchen man NH_2 annimmt. Durch Annahme der Formel $\text{N}^{\text{H}_2}_{\text{OH}}$ für das Hydroxylamin wird dessen Bildung aus Salpetersäure am einfachsten erklärt und das ist ein Grund für die Annahme dieser Formel. Es versteht sich von selbst, daß diese Deduction die Formel $\text{NO}_2 \cdot \text{OH}$ für die Salpetersäure voraussetzt, streng genommen auch voraussetzt, daß das Radical NO_2 in der Salpetersäure das nämliche ist, welches auch in anderen zu Amidverbindungen reducibaren Nitroverbindungen, z. B. im Nitromethan oder der Nitrobenzoësäure, vorkommt. Da diese Voraussetzung indessen allgemein als zulässig gilt, so ist es hier nicht am Ort, zu untersuchen, was sich zu Gunsten derselben sagen läßt.

Ein zweiter Grund für die Annahme der Strukturformel $\text{N}^{\text{H}_2}_{\text{OH}}$ ist der Umstand, daß das Hydroxylamin sich, ganz wie das Ammoniak, mit Säuren direct und ohne Wasseraustritt zu Salzen verbindet und sich auch in anderer Beziehung dem

Ammoniak analog verhält. Dasselbe wird demnach auch eine der Structur des Ammoniaks ähnliche Structur haben; wie im Ammoniak werden im Hydroxylamin drei Affinitätseinheiten des Stickstoffs gesättigt sein. Während im Ammoniak diese Sättigung durch drei einwerthige Wasserstoffatome geschieht, geschieht sie im Hydroxylamin durch zwei einwerthige Wasserstoffatome und das einwerthige Radical OH. Wer den Stickstoff als fünfwerthig betrachtet, wird dessenungeachtet dem Hydroxylamin die Formel



beilegen und nicht die Formel



weil letztere die Analogie des Hydroxylamins mit dem Ammoniak nicht erklärt.

Die vorstehenden Betrachtungen enthalten diejenigen Gründe, welche man nach meinem Ermessen für die Structurformel



anführen kann. Weit entfernt, das Gewicht dieser Gründe zu unterschätzen, bin ich doch der Ansicht, daß für die Zulässigkeit dieser Formel noch weit schlagendere Beweise beigebracht werden können. Diese Formel involvirt den Gedanken, daß von den drei Wasserstoffatomen des Hydroxylamins zwei in gleicher Weise gebunden sind und daher auch gleichartiges Verhalten zeigen werden; daß dagegen das dritte Wasserstoffatom anders als die beiden ersteren gebunden ist, daher unter Umständen ein von dem Verhalten jener verschiedenes Verhalten zeigen wird.

Ich habe es deshalb unternommen, experimentell zu untersuchen, in wie weit das Verhalten des Hydroxylamins dieser Anschauung entspricht, und die Frage ohne Berücksichtigung irgend einer Hypothese einfach so gestellt: verhalten die drei Wasserstoffatome des Hydroxylaminmoleculs sich einander völlig gleichartig, oder verhalten sie sich verschieden von einander, sei es dafs zwei unter einander gleichartige von dem dritten verschieden sind, sei es dafs jedes einzelne von den beiden übrigen verschieden ist?

Die zur Beantwortung dieser Frage nöthigen Untersuchungen sind noch nicht beendet; da dieselben aus weiter unten angeführten Gründen eine gröfsere Ausdehnung annehmen, als vorauszusehen war, theile ich im Nachstehenden zunächst eine erste, in sich abgeschlossene Reihe von Versuchen mit.

Plan der Untersuchung.

In einer Abhandlung über die Benzoylderivate des Hydroxylamins *) habe ich gezeigt, dafs die drei Wasserstoffatome der Base sich leicht durch Benzoyl ersetzen lassen. Die so entstehenden Körper, Benzhydroxamsäure, Dibenzhydroxamsäure und Tribenzhydroxylamin, sind alle drei Verbindungen von ausgeprägtem chemischem Charakter, Verbindungen, die man nach meinen weiteren Untersuchungen als Typen ganzer Klassen von Verbindungen zu betrachten hat. Denn andere Säurechloride verhalten sich dem Hydroxylamin gegenüber ganz analog dem Benzoylchlorid. Es gelingt z. B. eben so leicht, die Anisylsubstitutionsproducte des Hydroxylamins darzustellen wie die Benzoylsubstitutionsproducte, und das Verhalten dieser Verbindungen entspricht so vollständig demjenigen der entsprechenden Benzoylverbindungen, dafs ohne alles Bedenken

*) Diese Annalen 161, 347.

für die analogen Verbindungen auch analoge Constitution anzunehmen ist.

Eben so leicht erhält man Verbindungen, welche gleichzeitig Benzoyl und Anisyl enthalten, und diese letzteren sind es, welche ich zur Beantwortung der Frage nach der Gleichartigkeit oder Ungleichartigkeit der Hydroxylaminwasserstoffatome benutzt habe. Damit im nachfolgenden ohne weitläufige Umschreibung die einzelnen Wasserstoffatome des Hydroxylaminmoleculs von einander unterschieden werden können, will ich dieselben als Wasserstoffatom 1, Wasserstoffatom 2 und Wasserstoffatom 3 bezeichnen. Ich sehe natürlich, da ich die Structurformel



nicht voraussetze, sondern beweisen will, ganz ab von einem Wasserstoffatom des Hydroxyls und zwei Wasserstoffatomen des Amids. Wasserstoffatom 1 ist mir vielmehr dasjenige Wasserstoffatom, welches in der Benzhydroxamsäure durch Benzoyl ersetzt ist; Wasserstoffatom 2 dasjenige, welches in der Benzhydroxamsäure nicht, in der Dibenzhydroxamsäure dagegen (selbstverständlich neben Wasserstoffatom 1) durch Benzoyl ersetzt ist; Wasserstoffatom 3 dasjenige, welches in der Dibenzhydroxamsäure nicht durch Benzoyl ersetzt ist.

Die Voraussetzung, dafs in anderen Monohydroxamsäuren ebenfalls Wasserstoffatom 1, in anderen Dihydroxamsäuren ebenfalls die Wasserstoffatome 1 und 2 durch Säureradicale ersetzt sind, bedarf bei der vollständigen Analogie dieser Verbindungen mit den entsprechenden Benzoylverbindungen keiner Rechtfertigung.

Um Verbindungen, welche gleichzeitig verschiedene Säureradicale enthalten, auch vor Feststellung ihrer Constitution einfach benennen und unterscheiden zu können, will ich bei den Namen derselben stets die Namen der Säureradicale in

derjenigen Reihenfolge nennen, in welcher diese Radicale bei der Darstellung der Verbindungen in das Hydroxylaminmolecul eingeführt werden, und in der Schreibweise dieses durch über die Säureradiale gesetzte Ziffern andeuten. *Benzanis-*

hydroxamsäure, $N(\overset{1}{C_7H_5O})(\overset{2}{C_8H_7O_2})HO$, ist demnach die Verbindung, welche aus Benzhydroxamsäure und Chloranisyl entsteht;

Anisbenzhydroxamsäure, $N(\overset{1}{C_8H_7O_2})(\overset{2}{C_7H_5O})HO$, dagegen diejenige, welche aus Anishydroxamsäure und Chlorbenzoyl entsteht.

Dibenzanishydroxylamin, $N(\overset{1}{C_7H_5O})(\overset{2}{C_7H_5O})(\overset{3}{C_8H_7O_2})O$, entsteht durch Einführung von Anisyl in die Dibenzhydroxamsäure;

Benzanisbenzhydroxylamin, $N(\overset{1}{C_7H_5O})(\overset{2}{C_8H_7O_2})(\overset{3}{C_7H_5O})O$, dagegen durch Einführung von Benzoyl in die Benzanishydroxamsäure und

Anisdibenzhydroxylamin, $N(\overset{1}{C_8H_7O_2})(\overset{2}{C_7H_5O})(\overset{3}{C_7H_5O})O$ durch Einführung von Benzoyl in die Anisbenzhydroxamsäure.

Die verschiedenen Namen gleich zusammengesetzter Verbindungen sagen demnach vor der Hand nichts aus über die Verschiedenheit oder Identität der entsprechenden Verbindungen, sie bezeichnen nur die verschiedenen Darstellungsweisen derselben.

Die Darstellung gleich zusammengesetzter Verbindungen auf verschiedenen Wegen, die Vergleichung dieser Verbindungen unter einander werden allgemein als Mittel zur Feststellung der Structur benutzt. Sie dienen auch zur Ermittlung der Constitutionsformel des Hydroxylamins. Sind Wasserstoffatom 1 und Wasserstoffatom 2 im Hydroxylamin gleichartig,

so müssen *Benzanishydroxamsäure*, $N(\overset{1}{C_7H_5O})(\overset{2}{C_8H_7O_2})HO$,

und *Anisbenzhydroxamsäure*, $N(\overset{1}{C_8H_7O_2})(\overset{2}{C_7H_5O})HO$, identisch sein, sind dagegen 1 und 2 ungleichartig, so ist *Benzanishydroxamsäure* verschieden von *Anisbenzhydroxamsäure*.

Sind die Wasserstoffatome 2 und 3 gleichartig, so muß *Dibenzanishydroxylamin*, $N(C_7H_5O)(C_7H_5O)(C_8H_7O_2)O$, identisch mit *Benzanisbenzhydroxylamin*, $N(C_7H_5O)(C_8H_7O_2)(C_7H_5O)O$, sein, sind dagegen 2 und 3 ungleichartig, so müssen beide Verbindungen isomer sein. Sind endlich die Wasserstoffatome 1 und 3 gleichartig, so muß *Anisdibenzhydroxylamin*, $N(C_8H_7O_2)(C_7H_5O)(C_7H_5O)O$, identisch sein mit *Dibenzanishydroxylamin*, $N(C_7H_5O)(C_7H_5O)(C_8H_7O_2)O$, während beide Verbindungen verschieden sind, wenn 1 und 3 ungleichartig sind. Der beabsichtigte Beweis für die Formel



ist aber erbracht, wenn bewiesen wird, daß das Hydroxylaminmolecul zwei gleichartige und ein von diesen verschiedenes Wasserstoffatom enthält.

Uebersicht über die bisherigen Ergebnisse der Untersuchung.

1. Ungleichartigkeit der Wasserstoffatome*) 1 und 2.

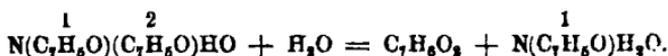
Das erste wesentliche Resultat meiner bisherigen Untersuchungen besteht in dem Nachweis, daß die Wasserstoffatome 1 und 2 ungleichartig sind. *Benzanishydroxamsäure* ist nicht identisch mit *Anisbenzhydroxamsäure*, sondern isomer mit derselben.

Benzanishydroxamsäure schmilzt bei 133 bis 134°, Anisbenzhydroxamsäure bei 147 bis 148°. Mit dieser Verschie-

*) Es versteht sich von selbst, daß der Ausdruck „Ungleichartigkeit zweier Wasserstoffatome“ ein abgekürzter Ausdruck für „ungleiche Bindungsweise zweier Wasserstoffatome“ ist.

denheit der physikalischen Eigenschaften sind Verschiedenheiten im Verhalten bei chemischen Umsetzungen verbunden. Zur Feststellung der letzteren habe ich mich dreier Reactionen bedient, welche völlig analog den Reactionen der Dibenzhydroxamsäure verlaufen.

a. Dibenzhydroxamsäure zerfällt bei Behandlung mit überschüssigem Alkali in Benzoësäure und Benzhydroxamsäure *) :



b. Dibenzhydroxamsaures Kalium zersetzt sich bei Behandlung mit kochendem Wasser in Diphenylharnstoff, Kohlensäure und benzoësaures Kalium **) :



Diese beiden Reactionen vollziehen sich glatt nach den gegebenen Umsetzungsgleichungen.

c. Dibenzhydroxamsäure liefert bei der Destillation Benzanilid, Kohlensäure und Benzoësäure. Diese drei Körper sind nicht die einzigen, welche bei dieser Destillation auftreten. Dr. F. Pieschel hat die genauere Untersuchung aller Destillationsproducte der Dibenzhydroxamsäure unternommen. Zur Unterscheidung isomerer Dihydroxamsäuren genügt es aber, das Alkalamid ***) und die freie Säure, welche bei Destillation derselben auftreten, zu kennen.

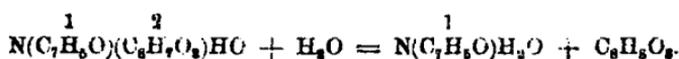
Untersucht man die drei angeführten Reactionen bei der Benzanishydroxamsäure und Anisbenzhydroxamsäure, so ergiebt sich Folgendes :

*) Vgl. diese Annalen **1881**, 358, sowie Rotermund's vorstehende Abhandlung.

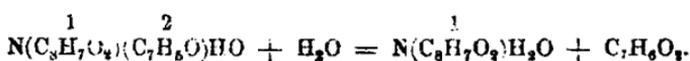
**) Rotermund, a. a. O.

***) Ammoniak, in welchem Wasserstoffatome theilweise durch Säureradicale, theilweise durch Alkoholradicale ersetzt sind; vgl. Gerhard, Traité **4**, 774.

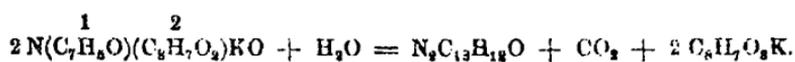
a. Benzanishydroxamsäure zerfällt bei Behandlung mit Baryumhydrat in Benzhydroxamsäure und Anissäure :



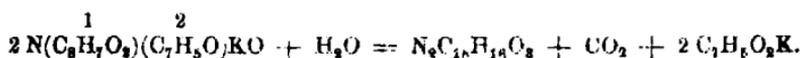
Anisbenzhydroxamsäure zerfällt in Anishydroxamsäure und Benzoëssäure :



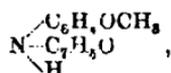
b. Benzanishydroxamsaures Kalium zersetzt sich durch kochendes Wasser in Diphenylharnstoff, Kohlensäure und anissaures Kalium :



Anisbenzhydroxamsaures Kalium dagegen in einen Harnstoff $CO \begin{matrix} \diagup NH \cdot C_6H_4OCH_3 \\ \diagdown NH \cdot C_6H_4OCH_3 \end{matrix}$, Kohlensäure und benzoësaures Kalium :



c. Benzanishydroxamsäure liefert bei der Destillation Anisanilid und Anissäure, Anisbenzhydroxamsäure dagegen das dem Anisanilid isomere Alkalamid,



(Benzoyl-amidoanisol) und Benzoëssäure.

Für das Verhalten der Dihydroxamsäuren ergeben sich demnach folgende allgemeine Regeln :

a. Bei Einwirkung von überschüssigem Alkali tritt dasjenige Säureradical, welches Wasserstoffatom 2 ersetzt, aus dem Hydroxylaminmolecul aus; das Säureradical, welches Wasserstoffatom 1 ersetzt, bleibt in der als Spaltungsproduct entstehenden Monohydroxamsäure.

b. Bei Zersetzung der neutralen dihydroxamsauren Alkalien durch kochendes Wasser tritt dasjenige Säureradical, welches Wasserstoffatom 2 ersetzt, in Verbindung

mit OM aus; das Wasserstoffatom 1 ersetzende Radical dagegen wird zerlegt in Carbonyl und das Alkoholradical, welches dasselbe neben Carbonyl enthält. Das Carbonyl tritt zur Hälfte als Kohlensäureanhydrid aus, zur Hälfte tritt es in den entstehenden Harnstoff ein, welch' letzterer außerdem die vom Carbonyl sich abtrennenden Alkoholradicale enthält.

c. Bei der Destillation der Dihydroxamsäuren wird ein Theil derselben zersetzt in Kohlensäure und ein Alkalamid. Letzteres enthält das Säureradical, welches Wasserstoffatom 2 ersetzt, daneben das Alkoholradical aus dem Wasserstoffatom 1 ersetzenden Säureradical. Außerdem tritt bei der Destillation eine freie Säure auf, und zwar ausschliesslich diejenige, deren Radical Wasserstoffatom 2 ersetzt.

Die Thatsache, dass die Wasserstoffatome 1 und 2 im Hydroxylamin ungleichartig sind, steht mit der Structurformel



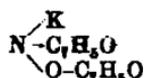
im Einklang; beweist sie auch dieselbe noch nicht endgültig, so spricht sie doch insofern zu Gunsten derselben, als diese Formel in zweierlei Art gebundenen Wasserstoff im Hydroxylamin voraussetzt*). Präsumirt man daher für das Hydroxylamin

*) Eben beschäftigt mit dem Abschreiben der obenstehenden Abhandlung erhalte ich Heft 13 der Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft, in welchem (S. 1137) V. Meyer und J. Locher eine sehr interessante Synthese der Aethylnitrosäure aus Dibromnitroäthan und Hydroxylamin mittheilen. Meyer und Locher betrachten die Constitutionsformel $\text{N}^{\text{H}_2}\text{OH}$ des Hydroxylamins als bewiesen durch meine bisherigen Versuche; wenn ich dem gegenüber die gedachte Formel nur als wahrscheinlich ansehe, so besteht zwischen unserer beiderseitigen Anschauung doch kein principieller Unterschied. Wie oben bemerkt, will ich nicht nur nachweisen, dass das Hydroxylamin zwei von einander verschiedene Wasserstoffatome enthält, sondern auch, dass es andererseits zwei

diese Formel, so sind die Constitutionsformeln der Dibenz- und Dianishydroxamsäure festgestellt als



weiterhin ist festgestellt, dafs in den dihydroxamsäuren Salzen das Metall ein an den Stickstoff gebundenes Wasserstoffatom ersetzt, dafs z. B. dibenzhydroxamsäures Kalium



ist. Unbeantwortet dagegen bleibt die Frage nach der Structur der Monohydroxamsäuren, der monohydroxamsäuren Salze und der Dihydroxamsäuren mit verschiedenen Säureradicalen. Selbst wenn die Formel $\text{N} \begin{array}{l} \text{H}_2 \\ \text{OH} \end{array}$ präsumirt wird, kann die Benzhydroxamsäure doch entweder

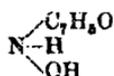


sein.

Es ist nicht meine Absicht, aus den bisher ermittelten Thatsachen Vermuthungen über die mögliche Structur der

unter einander gleichartige Wasserstoffatome enthält. Unter gewissen Prämissen, welche Meyer und Locher offenbar stillschweigend gemacht haben, ist der letztere Beweis freilich überflüssig, nachdem der erstere geführt ist. Gegenüber dem Schlufssatz von Meyer und Locher's Abhandlung möchte ich mir die Bemerkung erlauben, dafs die liebenswürdigste und anerkanntenswertheste Rücksicht auf das Untersuchungsgebiet Anderer doch auch zu weit getrieben werden kann. Wie aus den im Obigen gemeinsam zum Abdruck gelangenden Arbeiten hervorgeht, werden in meinem Laboratorium augenblicklich hauptsächlich solche Verbindungen untersucht, welche durch Austausch der Hydroxylaminwasserstoffatome gegen die einfachsten Säure- und Alkoholradicale entstehen. Das ist aber doch nur ein sehr kleiner Theil der möglichen „kohlenstoffhaltigen Abkömmlinge des Hydroxylamins“. Ganz abgesehen davon hat es der Entwicklung der Wissenschaft gewifs noch niemals geschadet, wenn der nämliche Gegenstand gleichzeitig von Verschiedenen untersucht worden ist.

Monohydroxamsäuren abzuleiten, deren Zulässigkeit, deren grössere oder geringere Wahrscheinlichkeit zu erörtern. Der Weg zur experimentellen Lösung der Frage ist offen; ist die Benzhydroxamsäure $\text{N}^{\text{H}_2}\text{OC}_7\text{H}_5\text{O}$, so enthält sie noch zwei gleichartig an Stickstoff gebundene Wasserstoffatome, ist sie dagegen



so enthält sie noch ein an Stickstoff und ein an Sauerstoff, also zwei ungleichartig gebundene Wasserstoffatome. Bei Versuchen, diese Frage zu entscheiden, bin ich gleich von vornherein auf eine unerwartete Thatsache gestossen.

2. Existenz zweier isomerer Tribenzhydroxylamine.

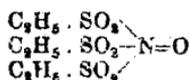
Am Schluss meiner ersten Mittheilung über die Benzoyl-derivate des Hydroxylamins (a. a. O.) habe ich die Bemerkung gemacht, daß nach unseren jetzigen theoretischen Anschauungen nur ein Tribenzhydroxylamin möglich erscheine. Ich habe diesen Körper als eine in kaltem Alkohol schwer, in Aether nicht lösliche Verbindung beschrieben. Bei Versuchen, dreifach substituirte Hydroxylamine mit verschiedenen Säureradicalen darzustellen, erwartete ich, Körper von ähnlichen Löslichkeitsverhältnissen aufzufinden, sah mich aber in dieser Erwartung trotz mehrfacher Abänderung der Darstellungsweisen getäuscht. Diefs veranlafste mich, die Bildung des Tribenzhydroxylamins nochmals genauer zu studiren, und ich fand, daß bei Einwirkung von Chlorbenzoyl auf dibenzhydroxamsaure Salze neben der früher als Tribenzhydroxylamin beschriebenen Verbindung noch eine gleich zusammengesetzte von ganz anderen Eigenschaften entsteht. Ich will die früher beschriebene α -Tribenzhydroxylamin, die neuerdings aufgefundenene β -Tribenzhydroxylamin nennen. α -Tribenzhydroxylamin schmilzt bei 141 bis 142°, β -Tribenzhydroxylamin bei

100°; α -Tribenzhydroxylamin ist unlöslich in Aether, β -Tribenzhydroxylamin löst sich ziemlich leicht in Aether und wird beim Verdunsten dieser Lösung in prachtvollen Krystallen erhalten, welche ganz verschieden von denen des α -Tribenzhydroxylamins sind. Dennoch sind beide Körper sowohl Benzoyl- als Hydroxylamin-derivate, denn aus beiden lassen sich Benzoësäure und Hydroxylamin leicht wiedergewinnen.

Die Existenz zweier metamerer Verbindungen, welche sich beide von einem Körper



durch Vertretung der drei Wasserstoffatome durch Benzoyl ableiten, ist nach unseren jetzigen Anschauungen nicht erklärbar. Vielleicht ist aber eines der beiden Tribenzhydroxylamine der Formel $\text{N}^{\text{=O}}(\text{C}_7\text{H}_5\text{O})_3$ entsprechend constituirt, indem alle fünf Affinitätseinheiten des Stickstoffatoms gesättigt sind. Wislicenus *) hat eine analoge Constitution für einen Körper



vermuthet, konnte indessen aus demselben Hydroxylamin nicht abscheiden.

Vielleicht wird man für die beiden Tribenzhydroxylamine Polymerie oder physikalische Isomerie annehmen; man darf dann nicht vergessen, daß derartige Annahmen leicht aufzustellen, meist schwer zu beweisen, aber freilich auch noch schwerer zu widerlegen sind. Ich habe beide Verbindungen noch nicht näher untersucht und will mir deshalb auch noch keinerlei Urtheil über den Grund ihrer Verschiedenheit erlauben. Es ist indessen leicht ersichtlich, daß die Existenz

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 3, 294.

zweier isomerer Tribenzhydroxylamine der Untersuchung der dreifach substituirten Hydroxylamine im Allgemeinen eine große Ausdehnung giebt. Es wird sich zunächst darum handeln, weitere unterscheidende Kennzeichen zwischen α - und β -Tribenzhydroxylamin aufzufinden: es wird sodann bei jedem dreifach substituirten Hydroxylamin zu untersuchen sein, welcher von den beiden Tribenzoylverbindungen dasselbe zu vergleichen ist.

Beschreibung der Versuche im Einzelnen.

1. *Anishydroxamsäure und Dianishydroxamsäure.*

Diese beiden Verbindungen werden durch Einwirkung von Chloranisyl*) auf eine mit Soda versetzte Lösung von salzsaurem Hydroxylamin erhalten; das Verfahren ist ganz wie bei Darstellung der Benzhydroxamsäure und Dibenzhydroxamsäure; da jedoch das Chloranisyl durch Wasser und

*) Nach Cahours (Ann. chim. phys. [3] 33, 351) bereitet man Chloranisyl, indem man aus dem Product der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Anissäure den bei 262° siedenden Antheil durch Destilliren abscheidet. Bei Versuchen, Chloranisyl auf diese Weise zu bereiten, verkohlte mir ganz regelmäßig bei weitem die größte Menge. Daher wurde das Product der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Anissäure im luftverdünnten Raum auf etwa 110° erhitzt und das Phosphoroxychlorid ganz langsam abdestillirt. Der Rückstand färbt sich auch so ganz erheblich dunkel, erstarrt aber beim Abkühlen zu langen nadelförmigen Krystallen, die schon bei sehr gelinder Erwärmung, z. B. beim Anfassen des Gefäßes mit der warmen Hand, wieder schmelzen. Ein solches Präparat enthielt 20,34 pC. Chlor, während die Formel $C_6H_5O_2Cl$ 20,82 pC. verlangt. Ich glaube indessen, daß das Präparat nicht so rein war, als man nach dem Chlorgehalt schließen könnte, denn qualitativ ließen sich in demselben noch geringe Mengen von Phosphorchloriden nachweisen, welche den Chlorgehalt erhöhen mußten, während derselbe andererseits durch die dunkel gefärbten Nebenproducte heruntergedrückt wurde. Chloranisyl ist aber jedenfalls ein bei gewöhnlicher Temperatur fester, krystallisirbarer Körper, und nicht, wie Cahours angiebt, eine Flüssigkeit.

Alkalien weit leichter zersetzt wird als das Chlorbenzoyl, so ist es vortheilhafter, nicht von vornherein alle Soda zu der Hydroxylaminlösung zu geben, sondern nur so viel, daß das Hydroxylamin frei wird. Mit dem allmäligen Zusatz von Chloranisyl zu der Lösung setzt man dann auch allmäligen so viel Soda zu, als nöthig ist, um das Chlor des Chloranisyls zu binden, resp. die Flüssigkeit schwach alkalisch zu erhalten. Trotzdem ist die Ausnutzung des Chloranisyls und die Ausbeute an Hydroxamsäuren weniger günstig als bei den entsprechenden Benzoylverbindungen. Man erhält als Rohproduct ein Gemenge von Anishydroxamsäure, Dianishydroxamsäure und Anissäure in der Kochsalz enthaltenden Mutterlauge bleibt nur wenig Anishydroxamsäure gelöst, da die Anishydroxamsäure weit weniger löslich ist als die Benzhydroxamsäure. Aus dem Gemisch von Anishydroxamsäure, Dianishydroxamsäure und Anissäure zieht man durch mehrmalige Behandlung mit kochendem Wasser alle Anishydroxamsäure nebst einer gewissen Quantität von Anissäure aus, während die Dianishydroxamsäure und ein anderer Theil der Anissäure ungelöst bleiben. Anishydroxamsäure und Anissäure trennt man von einander durch Ueberführen derselben in Baryumsalze; das anissaure Salz ist löslich, das anishydroxamsaure unlöslich in Wasser. Rascher erhält man die Anishydroxamsäure rein, wenn man das trockene Gemisch von Anishydroxamsäure und Anissäure mit warmem absolutem Aether behandelt; in demselben löst sich die Quantität der Anissäure, welche mit der Anishydroxamsäure von kochendem Wasser aufgenommen wurde, leicht auf, während die Anishydroxamsäure fast ganz ungelöst bleibt. In reinem Wasser ist die Anishydroxamsäure auch in der Kälte ziemlich löslich, so daß die in den wässerigen Mutterlaugen enthaltenen Quantitäten keineswegs zu vernachlässigen sind; man gewinnt dieselben entweder durch Abdampfen bei sehr mäßiger erhöhter Tem-

peratur, oder durch Ausfällen mit Barytwasser und Zerlegung des unlöslichen Baryumsalzes.

Das von kochendem Wasser ungelöste Gemisch von Dianishydroxamsäure und Anissäure wird getrennt durch Behandlung mit einer kalten Lösung von Natriumcarbonat. Diese löst die Anissäure leicht auf, kann aber auch gleichzeitig einen Theil der Dianishydroxamsäure lösen; letztere wird wiedergewonnen, indem man die Lösung sofort nach dem Abfiltriren mit so viel Salzsäure versetzt, daß sie noch schwach alkalisch bleibt und dann Kohlensäure einleitet; dadurch fällt nur Dianishydroxamsäure. Zu bemerken ist, daß bei längerem Stehen der Lösung der Dianishydroxamsäure in kohlensaurem Natrium die Säure eine Zersetzung erleiden kann *).

Anishydroxamsäure, $N(C_6H_7O_2)H_2O$, löst sich leicht in Alkohol und in kochendem Wasser, wenig in kaltem Wasser, kaum in Aether, nicht in Benzin. Krystallisirt aus kochendem Wasser in farblosen Blättchen, welche der in gleicher Weise krystallisirten Benzhydroxamsäure sehr gleichen, auch wie letztere leicht eine röthliche Färbung durch geringe Verunreinigung annehmen. Ihre Lösungen färben sich auch bei Gegenwart von nicht allzuviel freier Salzsäure mit Eisenchlorid tief violett. Dieses Verhalten zeigen bekanntlich auch die Benzhydroxamsäure und Oxalohydroxamsäure, sowie überhaupt alle von mir bisher untersuchten Monohydroxamsäuren. Die Nuance der Farbe ist bei den verschiedenen Verbindungen etwas verschieden. Die Anishydroxamsäure schmilzt bei 156 bis 157° **).

*) Rotermund's vorstehende Abhandlung über die Dibenzhydroxamsäure.

**): Die Schmelzpunkte der Hydroxamsäuren habe ich in der Art bestimmt, daß das feine Pulver derselben im Capillarröhrchen erhitzt wurde und zwar möglichst rasch auf die durch einen vor-

0,337 Grm. gaben 0,713 Kohlensäure und 0,1735 Wasser.

	Berechnet für		Gefunden
	N ₂ C ₈ H ₇ O ₂		
1 N	14	8,38	—
8 C	96	57,48	57,70
9 H	9	5,39	5,72
3 O	48	28,75	—
	167	100,00.	

Saures anishydroxamsaures Kalium, N(C₈H₇O₂)HKO + N(C₈H₇O₂)H₂O, krystallisirt in langen flachen Nadeln, die sich in kaltem Wasser ziemlich schwer lösen.

0,2575 Grm. gaben 0,060 Kaliumausfäll.

	Berechnet	Gefunden
Kalium	10,51	10,46.

Dianishydroxamsäure, N(C₈H₇O₂)₂HO, gleicht sehr der Dibenzhydroxamsäure, ist indessen in Alkohol schwerer löslich als jene; löst sich sehr schwer in Aether, nicht in Benzin. Krystallisirt in Nadeln, schmilzt bei 142 bis 143°, zerlegt sich durch überschüssiges Barytwasser in Anissäure und Anishydroxamsäure.

1. 0,2995 Grm. gaben 0,7085 Kohlensäure und 0,1478 Wasser.
2. 0,2515 Grm. gaben 0,5865 Kohlensäure und 0,1125 Wasser.

längigen Versuch annähernd ermittelte Schmelztemperatur. Diese Verbindungen sind kaum ohne theilweise Zersetzung zu schmelzen; bei größeren Massen bemerkt man gleich beim Beginn des Schmelzens den Geruch der Zersetzungsproducte, wenn auch diese noch nicht in erheblichen Quantitäten antreten. Deshalb sind Schmelzpunktsbestimmungen mit geschmolzener und wieder erstarrter Substanz zu verwerfen. — Derartige Körper können auch schon bei erheblich unter ihrem Schmelzpunkt liegenden Temperaturen einer mit Schmelzung verbundenen Zersetzung unterliegen, wenn man sie längere Zeit auf gedachte Temperatur erhitzt; die Anishydroxamsäure schmilzt zwischen 140 und 150°, wenn sie 1 bis 2 Stunden dieser Temperatur ausgesetzt wird.

	Berechnet für		Gefunden	
	NC ₁₆ H ₁₈ O ₄		1.	2.
1 N	14	4,65	—	—
16 C	192	63,79	64,52	63,90
15 H	15	4,96	5,48	4,97
5 O	80	26,58	—	—
	301	100,00.		

2. *Benzanishydroxamsäure.*

Zur Darstellung wird fein gepulverte Benzhydroxamsäure (1 Mol.) mit Chloranisy (1 Mol.) übergossen und auf Wasserbadtemperatur erhitzt, bis die bald eintretende lebhaft entwickelte von Salzsäure im Wesentlichen vorüber ist; aus dem Product zieht man etwa unverändertes Chloranisy mit Benzin, etwa unveränderte Benzhydroxamsäure mit Wasser aus, und reinigt die zurückbleibende Benzanishydroxamsäure durch Umkrystallisiren aus Alkohol.

Benzanishydroxamsäure, N(C₇H₅O)¹C₃H₇O₂²HO, krystallisiert in Nadeln oder Prismen, zeigt im Allgemeinen ein der Dibenz- und Dianishydroxamsäure entsprechendes Verhalten; Schmelzpunkt 131 bis 132°.

0,2395 Grm. gaben 0,5834 Kohlensäure und 0,105 Wasser.

	Berechnet für		Gefunden
	NC ₁₆ H ₁₈ O ₄		
1 N	14	5,17	—
15 C	180	66,42	66,48
13 H	13	4,79	4,87
4 O	64	23,62	—
	271	100,00.	

Zersetzung der Benzanishydroxamsäure durch überschüssiges Alkali. — Um diese Zersetzung zu studiren, ist es am einfachsten, die Säure mit überschüssigem Barytwasser zu behandeln; die Reaction erfolgt bei längerem Stehen in der Kälte, rascher bei gelindem Erwärmen. Es scheidet sich

ein unlösliches Baryumsalz aus, während in der Lösung neben überschüssigem Baryumhydrat eine Säure an Baryum gebunden bleibt. Die Säure des löslichen Baryumsalzes ist, nachdem sie durch Salzsäure abgeschieden ist, an ihren Eigenschaften leicht als Anissäure zu erkennen. Um aber zu beweisen, daß ausschließlich anissaures Baryum in Lösung geht, habe ich einen Theil der Lösung nach Entfernung des überschüssigen Baryums durch Kohlensäure direct zur Trockne verdampft und den Baryumgehalt des bei 110 bis 115° getrockneten Rückstandes bestimmt.

0,1775 Grm. gaben 0,096 Baryumsulfat.

	Berechnet für (C ₈ H ₇ O ₂) ₂ Ba	Gefunden
Baryum	31,21	31,80.

Das neben dem anissauren Baryum entstehende unlösliche Baryumsalz ist benzhydroxamsaures Baryum. Um die Salze der Monohydroxamsäuren zu bestimmen, pflege ich dieselben mit mäfsig starker Salzsäure eine Zeit lang zu erwärmen. Dadurch wird die zunächst frei werdende Monohydroxamsäure unter Wasseraufnahme in Hydroxylamin und die ihr entsprechende Carbonsäure zerlegt; letztere ist dann leicht zu erkennen. Im vorliegenden Fall entstand Benzoësäure; dieselbe zeigte zwar nicht das Aussehen der ganz reinen Benzoësäure, indem sie nicht in den bekannten breiten Blättern erhalten wurde, sondern in undeutlichen Krystallgebilden. Man kennt die Eigenschaft der Benzoësäure, durch sehr geringe Verunreinigungen in ihrer äufseren Erscheinung und in ihrem Schmelzpunkt verändert zu werden. Wer mit der Säure einigermaßen bekannt ist, wird dieselbe auch unter dieser etwas veränderten Form mit ziemlicher Sicherheit erkennen; namentlich ist der Geruch der kochenden Lösung sehr charakteristisch. Ich habe indessen bei diesen Untersuchungen in allen Fällen, in welchen die Benzoësäure sich

nicht von vornherein in ihrer charakteristischen Form und mit richtigem Schmelzpunkt abschied, zur größeren Sicherheit ein Salz dargestellt und analysirt. Im vorliegenden Fall war dieses das Baryumsalz :

0,1843 Grm. bei 120° getrocknet gaben 0,0817 Baryumsulfat.

	Berechnet für (C ₇ H ₅ O ₂) ₂ Ba	Gefunden
Baryum	36,15	35,77.

Zersetzung des benzanishydroxamsauren Kaliums durch Wasser. — Wird benzanishydroxamsaures Kalium mit Wasser zersetzt, so sind die Erscheinungen wie bei der von Roter und beschriebenen Zersetzung des dibenzhydroxamsauren Kaliums. Es scheidet sich Diphenylharnstoff aus, während Kohlensäure entwickelt wird, und anissaures Kalium in Lösung geht. Die Anissäure fiel auf Zusatz von Salzsäure zu der Lösung ihres Salzes mit ihren charakteristischen Eigenschaften; hätte sich neben derselben Benzoësäure gebildet, so mußte diese als weit löslicher in Wasser jedenfalls vorzugsweise in der Mutterlauge von der ersten Krystallisation zu finden sein. Diese Mutterlauge wurde daher nach Uebersättigen mit Alkali auf ein kleines Volum verdampft und wieder angesäuert; es fielen wieder Nadeln vom Schmelzpunkt 175 bis 176°. Die sehr geringe Mutterlauge von dieser zweiten Fällung wurde mit Aether ausgeschüttelt, der Aether verdunstet und der höchstens einige Milligramm betragende Rückstand aus etwas kochendem Wasser umkrystallisirt. Die beim Erkalten anschiefsende Säure hatte wieder die Form der Anissäure. Dadurch ist bewiesen, daß bei Zersetzung der benzanishydroxamsauren Alkalien durch Wasser von Säuren ausschließlich Anissäure ohne jede Spur von Benzoësäure auftritt.

Der neben der Anissäure auftretende Diphenylharnstoff wurde nach dem Umkrystallisiren analysirt.

0,1968 Grm. gaben 0,5308 Kohlensäure und 0,1039 Wasser.

	Berechnet für		Gefunden
	$N_2C_{12}H_{12}O$		
2 N	28	13,21	—
12 C	156	73,58	73,56
12 H	12	5,66	5,87
1 O	16	7,55	—
	212	100,00.	

Destillation der Benzanishydroxamsäure. — Erhitzt man Benzanishydroxamsäure zum Schmelzen, so beginnt sie sich zu zersetzen; es tritt eine Gasentwicklung ein, die sich bald steigert und unter lebhaftem Aufwallen der Flüssigkeit momentan sehr heftig wird. In dem entwickelten Gas finden sich reichliche Mengen von Kohlensäure. Destillirt man die geschmolzene Masse, nachdem die heftige Gasentwicklung vorüber ist, so kann man selbst ohne Anwendung eines Thermometers leicht erkennen, daß Producte von sehr verschiedenen Siedepunkten entstanden sind; Anfangs geht die Destillation bei sehr mäsigem Feuer vor sich, dann wird stärkeres Erhitzen nöthig, und schließlicly geht ein sehr hoch siedender Körper über, der nur durch sehr lebhaftes Erhitzen zum Destilliren gebracht wird. Es bleibt ein ganz unerheblicher verkohlter Rückstand, der wohl nur der Einwirkung der schließlicly zum Glühen kommenden Retortenwände auf die flüchtigen Producte seine Entstehung verdankt. — Die Destillationsproducte habe ich noch nicht vollständig untersucht; ich habe nur nachgewiesen, daß dieselben Anisanilid neben einer freien Säure enthalten und daß letztere ausschließlicly Anissäure ist. — Ein Theil des Gesamtdestillats wurde mit Sodalösung zerrieben und aus dem Filtrat die aufgenommene Säure gefällt; sie hatte das Aussehen der Anissäure und den Schmelzpunkt 179 bis 180° *); ich habe mich in der bereits

*) In den Lehrbüchern wird der Schmelzpunkt der Anissäure zu 175° angegeben. Laurent fand ihn bei dieser Temperatur, wäh-

oben beschriebenen Weise überzeugt, dafs auch die am leichtesten löslichen Antheile nur aus Anissäure bestanden.

Das Alkalamid, welches bei der Destillation der Benzanis-hydroxamsäure entsteht, findet sich in den zuletzt übergehenden, sehr hoch siedenden Fractionen. Dieselben wurden getrennt aufgefangen, mit Sodalösung zerrieben, und der von dieser nicht gelöste Theil durch mehrfaches Umkrystallisiren gereinigt. Es wurden rhombische Blättchen erhalten, welche dem Benzanilid gleichen und in kaltem Alkohol ziemlich schwer löslich sind. Die Analyse ergibt die Zusammensetzung des Anisanilids.

0,2244 Grm. gaben 0,6063 Kohlensäure und 0,1202 Wasser.

	Berechnet für $\text{NC}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_2$		Gefunden
1 N	14	6,17	—
14 C	168	74,01	73,69
13 H	13	5,78	5,96
2 O	32	14,09	—
	227	100,00.	

Cahours *) beschreibt das Anisanilid als in feinen Nadeln krystallisirend. Der von mir erhaltene Körper krystallisirt in rhombischen Blättchen, die aber freilich manchmal durch vorwaltende Ausbildung in einer Richtung lang und schmal werden und in dieser Form allenfalls den Namen von plattgedrückten und abgestumpften Nadeln vertragen. Ich

rend Persoz 175 bis 180° angiebt (vgl. Gmelin's Handbuch, 4. Aufl., 3, 489). Nach meinen Beobachtungen schmilzt sehr reine Anissäure erst bei etwas höherer Temperatur. Ich habe, um meinem Freund, Herrn Prof. C. Klein, das Material zur krystallographischen Untersuchung der Anissäure zu verschaffen, Anissäure in grossen, wohlausgebildeten Krystallen gezogen. Diese schmilzt bei 183°, eher etwas darüber, an einem Thermometer, welches im Anilindampf 182,5° zeigt.

*) Ann. chim. phys. [3] 23, 353.

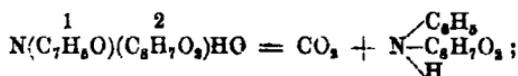
habe synthetisch aus Anilin und Chloranisyl dargestelltes Anisanilid mit dem aus Benzanishydroxamsäure erhaltenen verglichen; der Habitus der Krystalle war bei beiden der nämliche der bereits erwähnten rhombischen Blättchen. Der Schmelzpunkt des aus Benzanishydroxamsäure erhaltenen Anisanilids lag bei 168 bis 169°, der des synthetisch dargestellten etwa $\frac{1}{2}^{\circ}$ höher. Ich habe endlich noch die aus Benzanishydroxamsäure erhaltene Verbindung durch Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf 180 bis 200° zersetzt; es entstanden Kohlensäure, ein mit grüner Flamme brennendes Gas, welches unzweifelhaft als Chlormethyl anzusehen ist, ein Körper, welcher den Geruch und die Eisenreaction des Phenols zeigte, und endlich salzsaures Anilin. Letzteres gab mit Chlorkalklösung die bekannte Violettfärbung; sein Platinsalz wurde analysirt:

0,1174 Grm. gabelt 0,0377 Platin.

	Berechnet	Gefunden
Platin	32,94	32,11.

Beim Erhitzen mit Salzsäure spaltet sich demnach das Destillationsproduct der Benzanishydroxamsäure in Anilin und die Zersetzungsproducte der Anissäure: Chlormethyl, Phenol und Kohlensäure *).

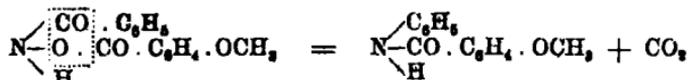
Nach allen diesen Beobachtungen kann es keinem Zweifel unterliegen, dafs das bei der Destillation der Benzanishydroxamsäure entstehende Alkalamid Anisanilid ist. Dasselbe entsteht aus der Benzanishydroxamsäure nach der Gleichung:



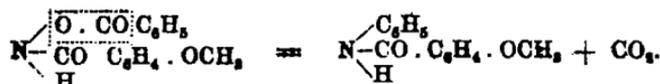
man kann also annehmen, dafs bei seiner Bildung der Sauerstoff des Hydroxylamins einfach die Carbonylgruppe des Benzoylradicals oxydirt zu Kohlensäure, während das Phenyl des

*) Vgl. Graebe, diese Annalen 130, 145.

Benzoyls an den Stickstoff tritt. Bei der noch zweifelhaften Constitution der Benzanishydroxamsäure kann dieses auf zweierlei Art gedacht werden; entweder :



oder aber :



Die Ausbeute an Anisanilid ist übrigens nicht grofs und beweist, dafs der gröfsere Theil der Benzanishydroxamsäure nicht der durch obige Gleichung ausgedrückten Zersetzung unterliegt.

3. *Anisbenzhydroxamsäure*, $\text{N}(\overset{1}{\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2})(\overset{2}{\text{C}_7\text{H}_5\text{O})\text{HO}$.

Die Darstellung aus Anishydroxamsäure und Chlorbenzoyl ist entsprechend der Darstellung der Benzanishydroxamsäure. Die Säure krystallisirt ebenfalls in Nadeln oder Prismen und verhält sich im Allgemeinen anderen Dihydroxamsäuren analog. Schmelzpunkt 147 bis 148°.

0,2849 Grm. gaben 0,6988 Kohlensäure und 0,1284 Wasser.

	Berechnet für		Gefunden
	$\text{NC}_{15}\text{H}_{18}\text{O}_4$		
1 N	14	5,17	—
15 C	180	66,42	66,42
18 H	18	4,79	5,01
4 O	64	23,62	—
	271	100,00.	

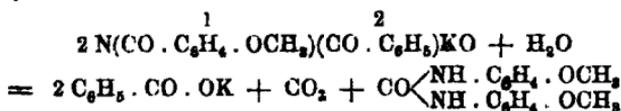
Zersetzung der Anisbenzhydroxamsäure durch überschüssige Alkalien. — Barytwasser im Ueberschufs spaltet die Anisbenzhydroxamsäure leicht in Benzoësäure und Anishydroxamsäure. Die Benzoësäure wurde in Form ihres Baryumsalzes bestimmt :

0,1891 Grm. bei 130° getrocknet gaben 0,1155 Baryumsulfat.

	Berechnet für (C ₇ H ₅ O ₂) ₂ Ba	Gefunden
Baryum	86,15	85,91.

Die durch Zerlegung der Anishydroxamsäure mit starker Salzsäure erhaltene Carbonsäure zeigte die Eigenschaften und den Schmelzpunkt der Anissäure (178 bis 179°).

Zersetzung des neutralen anisbenzhydroxamsäuren Kaliums durch Wasser. — Diese Zersetzung erfolgt nach der Gleichung :



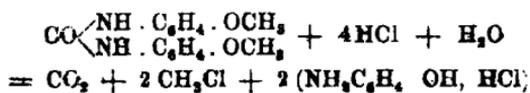
Die erhaltene Benzoësäure zeigte gleich Anfangs die charakteristische Form der reinen Säure und schmolz bei 120 bis 121°.

Dimethoxyphenylharnstoff, $\text{CO} \begin{matrix} \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OCH}_3 \\ \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OCH}_3 \end{matrix}$, löst sich schwer in kochendem, sehr wenig in kaltem Alkohol, krystallisirt in langen Prismen oder Nadeln, zeigt im Allgemeinen sehr viel Aehnlichkeit mit dem Diphenylharnstoff und schmilzt unter theilweiser Zersetzung bei 232 bis 234°.

- 0,1712 Grm. gaben 0,4198 Kohlensäure und 0,0956 Wasser.
- 0,2381 Grm. gaben 0,5748 Kohlensäure und 0,1295 Wasser.

	Berechnet für N ₂ C ₁₂ H ₁₀ O ₂		Gefunden	
			1.	2.
2 N	28	10,29	—	—
15 C	180	66,18	66,86	65,84
16 H	16	5,88	6,20	6,04
3 O	48	17,65	—	—
	272	100,00.		

Beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf 180 bis 200° wird er glatt zerlegt in Kohlensäure, Chlormethyl und salzsaures Amidophenol :



Beim Oeffnen der Röhren strömt Kohlensäure, gemengt mit einem mit grüner Flamme brennenden Gas aus. Offenbar entsteht zuerst Amidoanisol welches durch die concentrirte Salzsäure in Chlormethyl und Amidophenol zerfällt.

Amidophenol aus Anisbenzhydroxamsäure. — Das salzsaure Salz wird bei der Zersetzung des Dimethoxyphenylharnstoffs direct sehr rein erhalten, indem es in der concentrirten Salzsäure sehr wenig löslich ist.

0,3048 Grm. gaben 0,3003 Chlorsilber.

	Berechnet für	Gefunden
	NH ₂ C ₆ H ₄ OH, HCl	
Chlor	24,39	24,37.

Das Salz löst sich sehr leicht in Wasser oder Alkohol, krystallisirt beim Verdunsten der Lösungen in bald derberen, bald flacheren Prismen; die Krystalle färben sich leicht dunkel, wie die Salze der Amidophenole bekanntlich thun. Lösungen des Salzes färben sich mit Eisenchlorid tief violett, eben so mit sehr verdünnten Chromsäurelösungen und mit mäßigen Quantitäten von Salpetersäure; weitere Einwirkung von Salpetersäure färbt die Flüssigkeit feuergelb. Wenig Chlorkalklösung giebt ebenfalls eine violette Färbung, diese geht aber durch mehr Chlorkalk in ein schönes Grün über; besonders charakteristisch zeigt sich die Chlorkalkreaction, wenn man die Lösung des salzsauren Amidophenols vorsichtig in die Chlorkalklösung fließen läßt, indem dann an der Einflußstelle zunächst eine violette Färbung entsteht, welche bei darauffolgendem Umschütteln der Flüssigkeit in Grün übergeht. — Auf Zusatz von Sodalösung zu der Lösung des Chlorhydrats fällt das freie Amidophenol in Krystallblättchen nieder, die sich leicht etwas färben. Wird die farblose wässrige Lösung des Amidophenols mit etwas freiem oder kohlenurem Alkali versetzt, so färbt sie sich durch Oxydation bald violett; besonders rasch tritt diese Färbung ein,

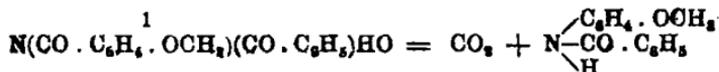
wenn man den Luftzutritt durch Umschüttein der Lösung befördert. Beim Verdunsten der wässerigen Lösung des Amidophenols schied sich ein Theil desselben in farblosen Krystallen anscheinend unverändert aus; ein anderer Theil hatte sich in metallisch glänzende cantharidengrüne Nadeln verwandelt. Letztere gaben mit Wasser eine gelbliche Lösung, die auf Zusatz von Soda unmittelbar violett wird, ohne dafs vorher eine längere Einwirkung des Sauerstoffs nöthig wäre. Den Schmelzpunkt konnte ich nicht genau bestimmen; erhitzt man nämlich das freie Amidophenol im Capillarröhrchen, so färbt sich dasselbe schon bei 140 bis 150° dunkel; die Färbung nimmt bei steigender Temperatur bedeutend zu, und erst bei circa 184° schmilzt die offenbar vorher schon theilweise zersetzte Substanz. Taucht man ein mit unzersetztem Material gefülltes Röhrchen in Schwefelsäure, die bereits nahezu auf 184° erhitzt ist, so färbt sich die Substanz ebenfalls rasch, ehe sie bei circa 184° schmilzt, so dafs man eigentlich nicht vom Schmelzpunkte des unzersetzten Amidophenols sprechen kann. — Bei geeignet geleiteter Oxydation des Amidophenols mit verdünnter Chromsäure entsteht Chinon.

Bekanntlich erhielt Körner *) Chinon durch Oxydation des Amidophenols aus bei 114° schmelzendem, nicht flüchtigem Nitrophenol. Vergleichende Versuche zeigten mir, dafs dieses Amidophenol aus bei 114° schmelzendem Nitrophenol alle Eigenschaften hat, welche ich soeben von dem Amidophenol aus Anisbenzhydroxamsäure beschrieben habe. Alle Farbenerscheinungen treten ganz in derselben Weise ein; auch beim Erhitzen tritt zunächst dunkle Färbung ein und bei circa 184° schmilzt die vorher theilweise zersetzte Substanz. Bezüglich des Schmelzpunkts stimmen meine Beobachtungen nicht überein mit der Angabe der Lehrbücher,

*) Bull. de l'acad. r. de Belg. [2] 24, 171.

in welchen der Schmelzpunkt des aus bei 114° schmelzendem Nitrophenol erhaltenen Amidophenols bei 170° angegeben wird *).

Destillation der Anisbenzhydroxamsäure. — Sie verläuft unter ähnlichen Erscheinungen wie die Destillation der Benzanishydroxamsäure. Es entstehen Benzoësäure, Kohlensäure und ein dem Anisanilid isomeres Benzoylamidoanisol :



Die bei der Destillation entstehende Säure zeigte das Aussehen etwas verunreinigter Benzoësäure; sie wurde in ihr Calciumsalz verwandelt und von diesem mehrere aufeinander folgende Krystallisationen analysirt :

1. Krystallisation : 0,153 Grm. bei 130° getrocknet **) hinterliessen beim Glühen 0,0297 Aetzalkalk.
2. und 3. Krystallisation, unter einander gemischt : 0,2538 Grm. bei 120° getrocknet hinterliessen beim Glühen 0,0523 Aetzalkalk.

	Berechnet für (C ₇ H ₅ O ₂) ₂ Ca	Gefunden	
		1.	2. u. 3.
Calcium	14,18	13,87	14,72.

*) Z. B. Kekulé 3, 62.

**) Das Salz hatte fein zerrissen einige Tage lang über Schwefelsäure gelegen. Es verlor danach beim Erhitzen auf 180° nur 2,5 pC. Krystallwasser. Von dem salzsauren Calcium, welches bekanntlich identisch mit dem benzoësauren ist, sagt Kolbe : „Das im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknete Salz verliert bei 100° C. 3 Atome Wasser“ (diese Annalen 111, 191). Ich habe diese Angabe Anfangs dahin verstanden, daß das benzoësaure Calcium 3 Mol. Wasser zurückhalte, wenn man es über Schwefelsäure trocknet, bis keine Gewichtsabnahme mehr stattfindet. Ein Versuch belehrte mich, daß diese Auffassung irrig; 1 Grm. lufttrockenes benzoësaures Calcium verlor über Schwefelsäure in den ersten 24 Stunden allerdings nur einige Milligramme, in 10 Tagen aber den größten Theil des Krystallwassers.

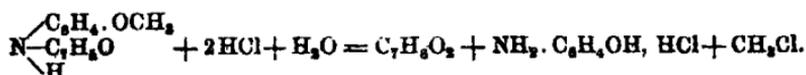
Nach diesen Krystallisationen blieb nur mehr sehr wenig Salz in Lösung, dessen Säure sich wie Benzoësäure, nicht wie Anissäure verhielt.

Benzoylamidoanisol. — Krystallisirt aus Alkohol in Blättchen, welche leicht ein mattes fettiges Ansehen haben, so lange sie noch nicht ganz rein sind. Löslichkeitsverhältnisse ähnlich wie diejenigen des Anisanilids; Schmelzpunkt 153 bis 154°.

0,1862 Grm. gaben 0,5055 Kohlensäure und 0,1028 Wasser.

	Berechnet für NC ₁₄ H ₁₈ O ₂		Gefunden
1 N	14	6,17	—
14 C	168	74,01	74,04
18 H	18	5,78	6,18
2 O	32	14,09	—
	227	100,00.	

Beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf etwa 180° entsteht ein mit grüner Flamme brennendes Gas (Chlormethyl), Benzoësäure und das bereits oben beschriebene salzsaure Amidophenol, letzteres offenbar wieder aus zuerst gebildetem Amidoanisol durch Abspaltung der Methylgruppe entstanden :



Gegen Reagentien verhält das entstehende Amidophenolchlorhydrat sich ganz so wie das oben beschriebene, aus Dimethoxyphenylharnstoff erhaltene, mit welchem es selbstverständlich identisch ist :

0,2098 Grm. gaben 0,207 Chlorsilber.

	Berechnet	Gefunden
Chlor	24,89	24,47.

Durch die Destillation von 16 Grm. Anisbenzhydroxamsäure wurden etwa 4¹/₂ Grm. Benzoylamidoanisol erhalten.

4. Die isomeren Tribenzhydroxylamine.

Das früher von mir beschriebene Tribenzhydroxylamin war zuerst unter den Producten, welche durch längere Ein-

wirkung von Chlorbenzoyl auf salzsaures Hydroxylamin entstehen, aufgefunden worden. Diesen Körper, welcher durch die Bestimmung von Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff als Tribenzhydroxylamin erkannt wurde, konnte ich von der grossen Menge neben ihm entstehender Substanzen nur deshalb trennen, weil er ausserordentlich schwerlöslich in kaltem Alkohol und unlöslich in Aether ist. Ich suchte den nämlichen Körper durch Einwirkung von Chlorbenzoyl auf dibenzhydroxamsaures Kalium zu erhalten, fand auch in der That in dem aus dieser Einwirkung hervorgehenden Product eine Substanz von ähnlicher Schwerlöslichkeit, ähnlichem Aussehen und Verhalten; da auch Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt mit der Formel des Tribenzhydroxylamins übereinstimmten, hielt ich eine Stickstoffbestimmung für überflüssig.

Fast irre gemacht an der Ueberzeugung von der Identität der auf beiden Wegen erhaltenen Tribenzhydroxylamine wurde ich, als ich bei Versuchen zur Darstellung von gleichzeitig Anisyl und Benzoyl enthaltenden trisubstituirten Hydroxylaminen nichts auffinden konnte, was Aehnlichkeit mit dem mir bereits bekannten Tribenzhydroxylamin hatte. Diefs veranlafste mich, die Darstellung von Tribenzhydroxylamin durch Einwirkung von Chlorbenzoyl auf dibenzhydroxamsaures Kalium nochmals genauer zu studiren. Es ergab sich dabei einerseits, dafs bei dieser Einwirkung thatsächlich der früher von mir als Tribenzhydroxylamin beschriebene Körper mit all seinen Eigenschaften entsteht; auch der Stickstoffgehalt ist der von der Formel verlangte.

0,5995 Grm. gaben 22,6 CC. Stickstoff, feucht gemessen bei 10,2° und 767,5 MM. Druck.

	Berechnet	Gefunden
Stickstoff	4,06	4,55.

Andererseits aber ergab sich, dafs neben diesem Tribenzhydroxylamin, welches ich α -Tribenzhydroxylamin nennen will, ein zweiter, gleich zusammengesetzter Körper von ganz

anderen Eigenschaften entsteht, welchen ich im Folgenden als β -Tribenzhydroxylamin beschreiben werde.

Die Einwirkung von Chlorbenzoyl auf dibenzhydroxamsaures Kalium erfolgt erst beim Erwärmen im Wasserbad und ist dann eine plötzlich eintretende und sich fast momentan vollziehende Reaction. Sie liefert zwar beide Tribenzhydroxylamine; ich fand es indessen besser, mit dibenzhydroxamsaurem Silber zu arbeiten, schon deshalb, weil das Kaliumsalz sich schon für sich allein bei Wasserbadtemperatur zersetzt. — Das zur Verwendung kommende dibenzhydroxamsaure Silber, dargestellt durch Fällung der bekanntlich wenig beständigen wässerigen Lösung des Kaliumsalzes mit Silbernitrat, wurde auf seine Reinheit untersucht.

0,4288 Grm. gaben 0,1716 Chlorsilber.

	Berechnet	Gefunden
Silber	31,03	30,48.

Auf trockenes dibenzhydroxamsaures Silber wirkt Chlorbenzoyl augenblicklich unter heftiger Erhitzung ein. Es wurden deshalb 10 Th. Silbersalz mit 30 Th. trockenem käuflichem Benzin übergossen, dazu 4 Th. Chlorbenzoyl, gelöst in 5 Th. Benzin, gegeben, und diese Mischung bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen. Nach 18 tägigem Stehen war alles Silber in Chlorsilber übergegangen; es mag dahingestellt sein, ob dieser ganze Zeitraum, dessen Dauer durch eine zufällige Unterbrechung der Arbeit bedingt wurde, zur Vollendung der Reaction nöthig war. Das Fortschreiten der Reaction ist aber sehr deutlich zu erkennen; Anfangs saugt das sehr voluminöse Silbersalz die Flüssigkeit auf und bildet mit derselben einen steifen Brei; in dem Masse, in welchem die Umsetzung sich vollzieht, wird die Flüssigkeit dünnflüssiger, während das gebildete Chlorsilber sich in derselben als dichter schwerer Niederschlag absetzt. — Nach vollendeter Einwirkung wurde die Benzinlösung abfiltrirt; sie

hinterliefs beim Verdunsten verhältnissmäfsig nur sehr wenig Rückstand, welcher nur allmählig krystallisirte und nicht näher untersucht wurde; etwas β -Tribenzhydroxylamin wird derselbe jedenfalls enthalten haben, weil dieses in Benzin nicht ganz unlöslich ist. Das vom Benzin durch Filtration getrennte Product der Einwirkung enthält aufser Chlorsilber α -Tribenzhydroxylamin, β -Tribenzhydroxylamin und Dibenzhydroxamsäure. Die letztere wird direct aus dem dibenzhydroxamsauren Silber abgeschieden sein, indem das Chlorbenzoyl kaum völlig frei von Salzsäure und Benzoësäure zur Verwendung kommen wird. Man zieht das Gemenge zuerst mehrmals mit Aether, dann mit kochendem Alkohol aus. Der Aether löst vorzugsweise β -Tribenzhydroxylamin, nebst geringen Mengen von Dibenzhydroxamsäure, der Alkohol den Rest der Dibenzhydroxamsäure und das α -Tribenzhydroxylamin.

Das β -Tribenzhydroxylamin, welches beim Verdunsten des Aethers bleibt, ist zunächst durch Umkrystallisiren aus heifsem Alkohol zu reinigen, wohl auch dadurch von Dibenzhydroxamsäure zu befreien, dafs man die alkoholische Lösung beider Körper in Sodalösung giefst, wodurch das β -Tribenzhydroxylamin gefällt wird, während die Dibenzhydroxamsäure gelöst bleibt. Schliesslich erhält man das β -Tribenzhydroxylamin ganz rein, indem man die ätherische Lösung derselben langsam verdunsten läfst, am besten in hohen Gefäfsen; oder indem man Aether nahe bei seiner Siedetemperatur mit β -Tribenzhydroxylamin sättigt und dann die Lösung langsam erkalten läfst. Die in beiden Fällen in schönen grofsen Krystallen anschiefsende Verbindung ist von den sie begleitenden, meist undeutlich krystallisirenden Verunreinigungen durch Auslesen der Krystalle zu trennen und dieses Verfahren nöthigenfalls mehrmals zu wiederholen.

α -Tribenzhydroxylamin und Dibenzhydroxamsäure sind leicht von einander zu trennen, theils vermöge sehr ungleicher

Löslichkeit in kaltem Alkohol, theils vermöge der Löslichkeit der Dibenzhydroxamsäure in kohlensauen Alkalien. -- Das aus Chlorbenzoyl und dibenzhydroxamsaurem Silber erhaltene α -Tribenzhydroxylamin wurde analysirt :

0,4675 Grm. gaben 1,228 Kohlensäure und 0,190 Wasser.

0,696 Grm. gaben 27,6 CC. Stickstoff, feucht gemessen bei 7° und 752 MM. Druck.

	Berechnet für		Gefunden
	$\text{N}(\text{C}_7\text{H}_5\text{O})_3$		
1 N	14	4,06	4,75
21 C	252	73,04	72,91
15 H	15	4,35	4,61
4 O	64	18,55	—
	345	100,00.	

β -Tribenzhydroxylamin, $\text{N}(\text{C}_7\text{H}_5\text{O})_3\text{O}$.

β -Tribenzhydroxylamin krystallisirt beim freiwilligen Verdunsten ätherischer Lösungen in großen, klaren, flächenreichen Prismen, beim Erkalten heifs gesättigter alkoholischer Lösungen in feinen Nadeln; löst sich leicht in Aether und in kochendem Alkohol, wenig in kaltem Alkohol, ziemlich reichlich in kochendem, wenig in kaltem Benzin. Schmilzt bei 100°, schmilzt auch in kochendem Wasser; zersetzt sich in höherer Temperatur stürmisch.

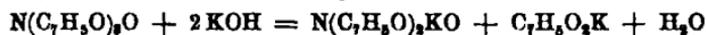
1. 0,3015 Grm. gaben 0,8135 Kohlensäure und 0,1395 Wasser.

2. 0,1858 Grm. gaben 0,4995 Kohlensäure und 0,082 Wasser.

0,6457 Grm. gaben 23,6 CC. Stickstoff, feucht gemessen bei 16,4° und 758 MM. Druck.

	Berechnet für		Gefunden	
	$\text{N}(\text{C}_7\text{H}_5\text{O})_3\text{O}$			
			1.	2.
1 N	14	4,06	—	4,24
21 C	252	73,04	73,59	73,82
15 H	15	4,35	5,14	4,90
4 O	64	18,55	—	—
	345	100,00.		

Löslichkeit und Eigenschaften unterscheiden das β -Tribenzhydroxylamin scharf von dem isomeren α -Tribenzhydroxylamin. Gleichwohl können aus dem β -Tribenzhydroxylamin sowohl Benzoësäure als Hydroxylamin leicht wieder gewonnen werden. Eine Lösung von 1,2085 Grm. β -Tribenzhydroxylamin in Alkohol wurde mit so viel alkoholischer Kalilauge versetzt, dafs auf 1 Mol. β -Tribenzhydroxylamin etwas mehr als 2 Mol. Kaliumhydrat kamen. Nach einiger Zeit schied sich dibenzhydroxamsaures Kalium aus, und zwar 0,78 Grm. Im Filtrat fand sich benzoësaures und monobenzhydroxamsaures Salz; auch bemerkte man beim Verdunsten desselben den Geruch des Benzoëäthers. Wäre alles β -Tribenzhydroxylamin glatt nach der Gleichung :



in benzoësaures und dibenzhydroxamsaures Salz zerfallen, so hätten 0,977 Grm. dibenzhydroxamsaures Kalium erhalten werden müssen. Die erhaltene Menge beträgt 80 pC. von der berechneten; da nun das dibenzhydroxamsaure Salz nicht absolut unlöslich in Alkohol ist, da ferner gleichzeitig Monobenzhydroxamsäure gebildet war, so ist es nicht zweifelhaft, dafs aus dem β -Tribenzhydroxylamin aller Stickstoff in der Form von Derivaten austritt, welche sehr leicht wieder in Hydroxylamin selbst verwandelt werden können. — Aus dem α -Tribenzhydroxylamin entstehen bei gleicher Behandlung ebenfalls Mono- und Dibenzhydroxamsäure.

Schliesslich spreche ich noch meinem Assistenten, Herrn Dr. F. Pieschel, meinen aufrichtigsten Dank aus für mannigfache Hülfe, welche derselbe mir bei den im Vorstehenden beschriebenen Versuchen geleistet hat.
