Ueber amidartige Derivate des Hydroxylamins¹⁾.

(Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Königsberg.)

18. Ueber das Auftreten polymorpher Modificationen bei Hydroxylaminderivaten;

von *W. Lossen*.

(Eingelaufen am 2. Juli 1894.)

Zu verschiedenen Malen habe ich hervorgehoben, dass manche Hydroxylaminderivate in mehreren gleich zusammengesetzten Modificationen auftreten, deren nachgewiesene Verschiedenheit sich bislang nicht in befriedigender Weise als Strukturverschiedenheit deuten liess. Wie diese Erscheinung sich im Allgemeinen zeigt, geht aus meinen früheren Mittheilungen hervor; ich verweise besonders auf das, was ich in diesen Annalen **186**, 31 ff., **205**, 291 und **252**, 198 ff. gesagt habe. Wie ich bereits an der zuletzt citirten Stelle und in einer vorläufigen Mittheilung²⁾ hervorgehoben habe, ist die Untersuchung dieser Erscheinung von mehreren meiner Schüler fortgesetzt worden.

Bei eingehender Untersuchung zahlreicher amidartiger Derivate des Hydroxylamins ergibt sich, dass manche Klassen derselben beinahe stets in polymorphen Modificationen auftreten, während letztere in anderen Klassen nicht beobachtet sind. Die folgenden Mittheilungen sollen zeigen, bei welchen Klassen das eine, bei welchen das andere stattfindet. Der Hauptinhalt derselben ist den bereits veröffentlichten Dissertationen meiner Schüler entnommen³⁾. Ich spreche denselben für ihre Mitarbeit

¹⁾ Ueber die früheren Abhandlungen vergl. diese Annalen **252**, 170.

²⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **25**, 433.

³⁾ P. Griebisch, Beiträge zur Kenntniss der physikalischen Isomerie einiger Hydroxylaminderivate; Königsberg 1888. — R. Jacobson, Beiträge zur Kenntniss amidartiger Derivate des Hydroxylamins; Königsberg 1890. — H. Klabund, Ueber die physikalische Isomerie einiger Hydroxylaminderivate mit dem Radical der Paratoluylsäure; Annalen der Chemie **281**. Bd.

meinen besten Dank aus. Der Antheil des Einzelnen ist bei der Beschreibung der einzelnen Verbindungen hervorgehoben.

Zu ganz besonderem Danke haben mich diejenigen Herrn verpflichtet, welche die krystallographische Bearbeitung zahlreicher Präparate übernommen haben. Dieselbe ist theils auf Veranlassung meines Freundes, Herrn Geheimrath C. Klein, in dem ihm unterstellten mineralogischen Institute in Berlin von Herrn Professor Rinne oder unter dessen Leitung ausgeführt worden, theils von Herrn Dr. B. Hecht, Docenten an hiesiger Universität.

Ich theile die ganze Untersuchung in nachstehende zehn Kapitel ein:

Kapitel	I. Monohydroxamsäuren.
„	II. Aether der Monohydroxamsäuren.
„	III. Alkylhydroxamsäuren.
„	IV. Alkylhydroxamsäureäther.
„	V. Dihydroxamsäuren.
„	VI. Aether der Dihydroxamsäuren.
„	VII. Acylirte Hydroxamsäureäther.
„	VIII. Triacylirte Hydroxylamine.
„	IX. Amidoximäther.
„	X. Zusammenfassung der Ergebnisse der
Untersuchung.

Königsberg 1891. — P. Neumann, Ueber Salze und Ester des Benzhydroxamsäureäthylesters; Königsberg 1893. — C. Rahnenführer, Ueber einige iso- und terephthalyhaltige Derivate des Hydroxylamins etc.; Königsberg 1884. — M. Störmer, Ueber sogenannte physikalisch verschiedene Modificationen von Hydroxylaminderivaten; Königsberg 1892. — A. Uecker, Beiträge zur Kenntniss der physikalischen Isomerie einiger anisylirter Hydroxylaminderivate; Königsberg 1891. — P. Wiskirchen, Ueber Modificationen der Dibenzhydroxamsäureester und alkylirten Benzhydroxamsäuren; Königsberg 1892.

Kapitel I. Monohydroxamsäuren.

1. Benzhydroxamsäure.
2. m-Tolhydroxamsäure.
3. p-Tolhydroxamsäure.
4. Isophthalhydroxamsäure.
5. Terephthalhydroxamsäure.

Man kennt fünf Bildungsweisen:

a. *Einwirkung eines Säurechlorids auf Hydroxylamin* kam beinahe ausschliesslich zur Verwendung bei der Darstellung der von uns untersuchten Hydroxamsäuren. Eingehend beschrieben ist die Darstellung der Benzhydroxamsäure⁴⁾ und Anishydroxamsäure⁵⁾. Die Gewinnung anderer Monohydroxamsäuren und die damit verbundene der gleichzeitig entstehenden entsprechenden Dihydroxamsäuren wich niemals wesentlich, im Einzelfall nur so weit, als Unterschiede der Löslichkeit, Kry-
stallisationsfähigkeit u. s. w. dies bedingen, ab.

b. *Einwirkung eines Esters auf Hydroxylamin*⁶⁾.

c. *Einwirkung eines Säureanhydrids auf Hydroxylamin*⁷⁾.

d. *Einwirkung eines Amids auf Hydroxylamin*⁸⁾.

e. *Zersetzung einer Alkylhydroxamsäure durch trockne Salzsäure, z. B.:*

Da die Alkylhydroxamsäuren direct aus Imidoäthern und Hydroxylamin erhalten werden können, ist diese letzte Darstellungsweise eine selbständige, von der vorausgehenden Gewinnung der Monohydroxamsäuren unabhängige⁹⁾.

⁴⁾ Diese Annalen **161**, 347.

⁵⁾ Diese Annalen **175**, 285.

⁶⁾ H. Lossen, diese Annalen **150**, 314. — Tiemann und Krüger, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **18**, 740. — Jeanrenaud, ebenda **22**, 1270.

⁷⁾ Miolati, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **25**, 699. — Crismer, ebenda **25**, 1244.

⁸⁾ Hoffmann, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **22**, 2854.

⁹⁾ Diese Annalen **252**, 211 und 213.

Keine Monohydroxamsäure ist in mehreren Modificationen erhalten worden ¹⁰⁾. Es ist besonderes Gewicht darauf gelegt worden, Präparate der nämlichen Hydroxamsäure, welche nach verschiedenen Methoden gewonnen waren, mit einander zu vergleichen.

1. *Benzhydroxamsäure*, $C_6H_5C(N.OH).OH$.

Saures Ammoniaksalz, $C_7H_6NO_2.NH_4 + C_7H_7NO_2$.

Die längst bekannte Benzhydroxamsäure in wohlausgebildeten Krystallen darzustellen ist zwar möglich, aber umständlich. Es kam uns daher sehr zu statten, dass ein wohlcharakterisiertes Ammoniaksalz aufgefunden wurde, welches zur Vergleichung von Präparaten verschiedener Herkunft gute Dienste leistet.

Dasselbe wurde zuerst von Dr. Störmer durch Zerlegung von α -Tribenzhydroxylamin mit alkoholischem Ammoniak erhalten. Es ist ein saures, der oben angegebenen Formel entsprechendes Salz.

0,1565 g gaben 0,3335 CO_2 und 0,0855 H_2O .

0,1103 g „ 13,5 ccm Stickgas bei 16° und 764 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{14}H_{17}N_3O_4$	Störmer
C	57,7	58,1
H	5,8	6,1
N	14,4	14,3

Auch wenn überschüssiges Ammoniak angewandt wird, entsteht dieses saure Salz. Seine Zusammensetzung entspricht derjenigen des Kalium- und Natriumsalzes der Benzhydroxamsäure ¹¹⁾.

Aus Benzhydroxamsäure erhält man dasselbe Salz, wenn man ihre Auflösung in starkem Alkohol mit alkoholischem Ammoniak vermischt. Bei Anwendung einer Lösung, welche 1 g der Säure in 50 ccm absolutem Alkohol enthält, scheidet

¹⁰⁾ Die den aromatischen Hydroxamsäuren ferner stehende Oxalhydroxamsäure tritt vielleicht in zwei Formen auf; die Untersuchung ist noch nicht beendet.

¹¹⁾ Diese Annalen **161**, 353.

das Salz sich beinahe augenblicklich aus. Wird die Lösung auf das Doppelte oder Dreifache verdünnt, so erfolgt die Ausscheidung entsprechend langsamer. Mit unbewaffnetem Auge erkennbare Krystalle wurden noch bei Anwendung von 2 mg Benzhydroxamsäure erhalten. Unter dem Mikroskop sieht ein ziemlich schnell ausgeschiedenes Salz am meisten charakteristisch aus. Dasselbe bildet dünne Blättchen von Rechteckform. Bei langsam abgeschiedenen Krystallen zeigen sich schiefe Abstumpfungen der Winkel und Verwachsungen der Krystalle mit einander. Auch in kaltem Wasser ist das Salz nicht leicht löslich; eine Lösung von einem Theil Salz in 30 Theilen warmem Wasser schied beim Erkalten ungefähr ein Drittel in flachen, gerade endenden Prismen aus. Das Salz entwickelt mit kalter Alkalilauge Ammoniak. Es schmilzt bei 146° , giebt aber bei längerem Liegen über Schwefelsäure seinen Ammoniakgehalt vollständig ab, indem es sich in die bei 125° schmelzende, in Alkohol leicht lösliche Benzhydroxamsäure verwandelt. Auch bei 100° entweicht der Ammoniakgehalt.

Das nämliche Ammoniaksalz hat Störmer aus β - und γ -Tribenzhydroxylamin erhalten. Wiskirchen hat α - und β -Aethylbenzhydroxamsäure, β -Methylbenzhydroxamsäure und β -Propylbenzhydroxamsäure durch Einwirkung trockner Salzsäure in Benzhydroxamsäure und die Säure darauf in das Ammoniaksalz verwandelt; ein Unterschied zwischen den erhaltenen Salzen liess sich nicht erkennen.

Zerlegung der Benzhydroxamsäure durch trockne Salzsäure
(Wiskirchen).

Die Beobachtung, dass bei Zerlegung der trocknen Chlorhydrate von Alkylhydroxamsäuren etwas Dibenzhydroxamsäure entstand, führte zu der Annahme, dass die letztere aus zunächst entstandener Benzhydroxamsäure hervorgegangen sei. Deshalb wurde das Verhalten der Benzhydroxamsäure gegen trockne Salzsäure geprüft, indem das Gas über die Säure geleitet wurde, welche sich in einem in kochendes Wasser gestellten Kölbchen

befand. Gasförmige Zersetzungsproducte traten nicht auf. Nachdem die Einwirkung eine Weile gewährt hatte, wurde die freie Salzsäure durch trockne Luft verdrängt. Aus dem Product der Einwirkung konnte durch Aether etwas Benzoësäure, durch kaltes Wasser salzsaures Hydroxylamin, durch heisses Wasser unveränderte Benzhydroxamsäure ausgezogen werden. Ungelöst von letzterem blieb Dibenzhydroxamsäure, welche nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol an ihren bekannten Eigenschaften erkannt wurde¹²⁾. Aus 3,5 g Benzhydroxamsäure wurden 0,75 g Dibenzhydroxamsäure erhalten. Die Einwirkung verläuft voraussichtlich wesentlich nach der Gleichung:

Sie vollzieht sich nur allmählich. Die Entstehung von Benzoësäure ist wohl auf eine nicht vollständige Ausschliessung von Feuchtigkeit zurückzuführen.

2. *m*-Tolhydroxamsäure, $\text{m-CH}_3\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{C}(\text{N.OH}).\text{OH}$ (Griebsch).

Bei der in bekannter Weise eingeleiteten Wechselwirkung zwischen Hydroxylaminchlorhydrat (gelöst in sechs Theilen Wasser), Soda und *m*-Toluychlorid wurde eine ungelöste zähe, röthliche Masse erhalten neben einer wässrigen Lösung, aus welcher durch Barytwasser *m*-tolhydroxamsaures Baryum abgeschieden werden konnte. Die unlösliche Masse wurde nach Entfernung der wässrigen Lösung beim Liegen an der Luft nach einigen Tagen hart, sodass sie leicht zerkleinert werden konnte. Sie enthielt neben *m*-Toluylsäure sowohl Mono- als Dihydroxamsäure. Sie wurde in der dreifachen Menge Alkohol gelöst, diese Lösung allmählich mit Wasser versetzt, wodurch die Dihydroxamsäure gefällt wurde; beim Zusatz von Wasser ist die Lösung stark zu schütteln, damit die Säure sich nicht ölig abscheidet. Dieselbe wurde gut gewaschen,

¹²⁾ Eine Analyse schien unnöthig, zumal da die aus β -Methylbenzhydroxamsäure unter gleichen Bedingungen entstandene Dibenzhydroxamsäure analysirt wurde.

trocken gepresst und durch mehrfaches Umkrystallisiren aus warmem Aether gereinigt.

Aus dem wässrig-alkoholischen Filtrat von der Dihydroxamsäure wurde durch langsames Verdunsten ein Gemisch von Monohydroxamsäure und m-Toluylsäure in röthlichen, büschelförmig gruppirten Krystallen erhalten. Aus demselben wurde die m-Toluylsäure durch Behandlung mit heissem Petroläther ausgezogen, und die ungelöst gebliebene m-Tolhydroxamsäure durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol gereinigt.

Beim freiwilligen Verdunsten der alkoholischen Lösung wurde sie in glänzenden, durch spurweise Verunreinigung noch schwach röthlich gefärbten Krystallen erhalten. Schmelzp. 119 — 120°. Löslichkeit ähnlich derjenigen der Benzhydroxamsäure.

0,2665 g gaben 0,6185 CO₂ und 0,1471 H₂O.

0,246 g „ 19,5 ccm Stickgas bei 20° und 761 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₈ H ₉ NO ₂	Griebsch
C	63,6	63,3
H	6,0	6,1
N	9,3	9,1

Krystallographische Untersuchung (Dr. Hecht)¹³⁾.

Krystallsystem: Rhombisch.

$$a : b : c = 0,5381 : 1 : 0,2908.$$

Beobachtete Formen:

$$a = (100) \propto P\infty, \quad b = (010) \propto P\infty,$$

$$m = (110) \propto P, \quad d = (011) P\infty.$$

Von dem Doma d sind immer nur zwei Flächen ausgebildet; die Gegenflächen sind abgerundet.

Beobachtet: Berechnet:

m : m	= (110) : (1 $\bar{1}$ 0) =	*56° 34'	—
d : d	= (011) : (0 $\bar{1}$ 1) =	*32° 26'	—
m : d	= (110) : (011) =	82° 26'	82° 24'

¹³⁾ Zeitschr. f. Krystallographie **14**, 332. Um Irrthümer zu vermeiden, bemerke ich, dass bei den von Herrn Dr. Hecht und Dr. Wickel ausgeführten Bestimmungen Normalenwinkel, bei den übrigen dagegen die inneren Flächenneigungen angegeben sind.

Spaltbarkeit nach m sehr vollkommen, nach b vollkommen, aber meistens durch die Spaltbarkeit nach m verdeckt.

Optische Axenebene = (001).

Auf Spaltblättchen nach m tritt eine optische Axe aus, die, nach b zu geneigt, mit der Normalen von m einen Winkel von circa 25° bildet. Die Dispersion ist kaum zu bemerken.

3. *p-Tolhydroxamsäure*¹⁴⁾, $p\text{-CH}_3\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{C}(\text{N.OH}).\text{OH}$
(Klabund).

p-Tolhydroxamsäure und Di-p-tolhydroxamsäure werden im wesentlichen den entsprechenden Benzoylverbindungen analog dargestellt. p-Tolhydroxamsäure kann man von p-Toluylsäure trennen, indem man aus dem trocknen Gemisch beider Säuren die letztere mit warmem absolutem Aether auszieht; auch die Baryumsalze eignen sich zur Trennung, weil das der Carbon-säure in heissem Wasser löslich ist.

p-Tolhydroxamsäure krystallisirt beim Verdunsten alkoholischer Lösungen in blumenkohllartigen Massen oder farblosen, perlmutterglänzenden Blättchen, welche, wie andere Monohydroxamsäuren, an der Luft leicht etwas röthlich werden. Die Säure erweicht bei 145° und schmilzt bei 148° unter starkem Schäumen. Sie löst sich in Wasser, namentlich in der Wärme, leicht in Alkohol, kaum in absolutem Aether.

0,2137 g gaben 0,4961 CO_2 und 0,1221 H_2O .

0,2458 g „ 21 ccm Stickgas bei 12° und 726 mm Druck.

	Berechnet für $\text{C}_8\text{H}_9\text{NO}_2$	Gefunden Klabund
C	63,6	63,3
H	6,0	6,3
N	9,3	9,7

Krystallographische Untersuchung (Dr. Klautzsch).

Krystallsystem: Rhombisch.

$a : b : c = 0,9325 : 1 : ?$.

¹⁴⁾ Diese Annalen **175**, 319.

Beobachtete Formen:

0P (001); ∞ P ∞ (100); ∞ P ∞ (010); ∞ P (110).

Durchsichtige, sehr dünne Blättchen nach 0P (001). Am Goniometer nicht untersuchbar. Die ebenen Winkel auf 0P (001) wurden gemessen zu

$$\infty$$
P ∞ (010) : ∞ P ∞ (100) = 90°

$$\infty$$
P ∞ (010) : ∞ P (110) = 136°

$$\infty$$
P ∞ (100) : ∞ P (110) = 137° (Fundamentalwinkel).

Es ist also eine starke Annäherung an tetragonale Verhältnisse vorhanden.

Ebene der optischen Axen ∞ P ∞ (100). Axe c ist positive, erste Mittellinie. Kleiner Axenwinkel. Dispersion der optischen Axen nicht wahrnehmbar.

Die nämliche Säure wurde sowohl aus α -, als aus β -Aethylhydroxamsäure durch Zerlegung ihrer Chlorhydrate dargestellt. Beide Präparate erwiesen sich bei der krystallographischen, von Herrn Klautzsch ausgeführten Untersuchung als identisch mit der aus p-Toluychlorid erhaltenen p-Tolhydroxamsäure.

4. Isophtalhydroxamsäure,

Salzsaures Hydroxylamin, Isophtalylchlorid und Soda wurden zur Wechselwirkung gebracht in den folgender Gleichung entsprechenden Quantitäten:

Zu einer Lösung des Hydroxylaminsalzes in concentrirter Sodalösung wurden abwechselnd kleine Portionen von geschmolzenem Isophtalylchlorid und Soda unter starkem Schütteln zugesetzt, jedoch mit der Vorsicht, dass die Flüssigkeit stets alkalisch blieb. Die Reaction musste durch gelindes Erwärmen eingeleitet werden, verlief aber dann gut. Die Bildung einer Dihydroxamsäure wurde nicht beobachtet. Das nach dem Waschen körnige Reactionsproduct bestand aus Isophtalhydroxam-

säure und regenerirter Isophthalsäure; die von demselben abfiltrirte Lösung enthielt nur Isophthalsäure. Das Gemenge von Isophthalhydroxamsäure und Isophthalsäure wurde in Soda gelöst, die Isophthalhydroxamsäure durch Einleiten von Kohlensäure aus dieser Lösung wieder gefällt und durch Umkrystallisiren aus kochendem Wasser gereinigt. 140 g Isophthalylchlorid gaben 65 g Isophthalhydroxamsäure.

Aus ihrer Auflösung in heissem Wasser schied sich die Säure in kleinen warzigen Krystallen aus, welche unter dem Mikroskop als kugelartige Aggregate von Nadeln oder spitzen Rauten erschienen. Die Säure löst sich ziemlich leicht in heissem, wenig in kaltem Wasser, kaum in Alkohol, nicht in Aether, Benzol und Petroläther. Sie schmilzt bei 192° unter lebhafter Zersetzung. Die wässrige Lösung röthet Lakmus. Aus ihrer Auflösung in wässrigen oder kohlensauren Alkalien wird sie durch Einleiten von Kohlensäure wieder gefällt.

0,2721 g gaben 0,4899 CO_2 und 0,1072 H_2O .

0,3451 g „ 42,8 ccm Stickgas bei 15° und 758,8 mm Druck.

	Berechnet für $\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_4$	Gefunden Rahmenführer
C	49,0	49,1
H	4,1	4,4
N	14,3	14,5

5. *Terephtalhydroxamsäure*,

Die Darstellung war im wesentlichen derjenigen der Isophthalhydroxamsäure gleich. Da das Terephtalylchlorid erst bei 79° schmilzt, ist die Temperatur wenigstens so hoch zu halten, weil das erstarrte Chlorid nicht einwirkt; ein Theil blieb meistens unangegriffen. Die Ausbeute an Terephtalhydroxamsäure überstieg nie 50 pC. der theoretischen. Das zunächst erhaltene Reactionsproduct bildete eine röthlichweisse, breiartige, schwer zu filtrirende Masse. Zur Trennung von regenerirter Terephtalsäure wurde dieselbe in Soda gelöst und

zur Fällung der Terephtalhydroxamsäure Kohlensäure eingeleitet. Letztere fällt anscheinend nicht immer sofort reine Terephtalhydroxamsäure; manche Niederschläge schienen saures Salz zu enthalten. Durch stärkere Mineralsäuren wird reine Terephtalhydroxamsäure aus den Lösungen ihrer Salze gefällt. Sie bildet ein weisses, krystallinisches Pulver. Aus heisser wässriger Lösung beim Erkalten abgeschieden erscheint sie unter dem Mikroskop in Gestalt von prismatischen, oft kreuz- oder sternförmig zusammengewachsenen Krystallen. Sie löst sich schwer in heissem Wasser, kaum oder nicht in kaltem Wasser, Alkohol, Aether, Benzol, Petroläther. Sie schmilzt bei 232° unter Zersetzung.

0,2539 g gaben 0,457 CO_2 und 0,1013 H_2O .

0,3576 g „ 43,1 ccm Stickgas bei 14° und 769 mm Druck.

	Berechnet für $\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_4$	Gefunden Rahmenführer
C	49,0	49,1
H	4,1	4,4
N	14,3	14,4

Natriumsalz, $\text{C}_8\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_4\text{Na}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$.

Zur Darstellung wurde die mit Wasser zu einem Brei angerührte Säure mit der zur Neutralisation nöthigen Menge alkoholischer Natronlösung versetzt, darauf Wasser bis zur völligen Lösung zugegeben und dann die wässrige Lösung durch Alkohol gefällt.

Das Salz ist ein feinkrystallinischer, weisser Niederschlag, welcher unter dem Mikroskop die Gestalt von Rhomben oder schräg abgeschnittenen flachen Prismen zeigt. Dasselbe löst sich leicht in Wasser, zersetzt sich aber in wässriger Lösung, anscheinend unter Abscheidung freier Säure. Beim Erhitzen zersetzt sich das trockne Salz unter lebhafter Verpuffung; eine Elementaranalyse wurde deshalb nicht ausgeführt.

I. 0,3587 g gaben 0,1814 Na_2SO_4 .

II. 0,3885 g „ 0,1975 Na_2SO_4 .

III. 1,1029 g „ 0,554 Na_2SO_4 und 0,786 Terephtalhydroxamsäure.

IV. 0,308 g verloren bei 130 — 140° 0,041 g und gaben 0,1511 Na_2SO_4 und 0,2189 Säure.

Berechnet für		Gefunden			
$C_8H_6N_2O_4Na_2 + 2H_2O$ ¹⁵⁾		Rahmenführer		Lossen	
		I.	II.	III.	IV.
Na	16,7	16,4	16,5	16,3	15,9
$C_8H_6N_2O_4$	71,0	—	—	71,3	71,7
H ₂ O	13,0	—	—	—	13,3

Saures Kaliumsalz, $C_8H_7N_2O_4K$.

Die Darstellung war ganz entsprechend derjenigen des Natriumsalzes; trotzdem wurde durch Alkoholzusatz ein saures Salz ausgeschieden, während die Mutterlauge stark alkalisch blieb. — Das Kaliumsalz ist gelb gefärbt, erscheint unter dem Mikroskop in der Form von dünnen, rectangulären Blättchen, welche meist mit einander zu warzenartigen Aggregaten ver-

¹⁵⁾ Dr. Rahmenführer giebt in seiner Dissertation dem Kaliumsalz die Formel $C_8H_6N_2O_4K_2 + C_8H_7N_2O_4K$, dem Natriumsalz die Formel $2C_8H_6N_2O_4Na_2 + C_8H_7N_2O_4Na$. Diese Formeln, nach welchen beide Salze Gemische von sauren und neutralen Salzen wären, sind an sich nicht unwahrscheinlich, weil bei den Salzen anderer Hydroxamsäuren Aehnliches beobachtet ist. (Vergl. diese Annalen **150**, 320; **161**, 355; **182**, 214 ff.) Rahmenführer hat aber ausschliesslich den Metallgehalt bestimmt, was mich veranlasste, die Salze nochmals zu untersuchen. Im Kaliumsalz fand Rahmenführer bei vier Bestimmungen 22,2 bis 22,7 pC. K, während die von ihm angenommene Formel 23,2 pC. verlangt; ich habe bei mehrfacher Darstellung ein Salz mit solchem Kaliumgehalt nicht erhalten. Den Natriumgehalt des Natriumsalzes fanden wir übereinstimmend zu circa 16,5 pC.; Rahmenführer hat ihn irrig interpretirt; seine Formel verlangt 16,5 pC. Na und 84,5 pC. Terephtalhydroxamsäure. — Der Gehalt an Säure wurde bestimmt, indem die Salze mit Salzsäure zerlegt, der abgeschiedene Antheil der Säure bei 110° getrocknet und gewogen, das Filtrat eingedampft und der Rückstand ebenfalls bei 110° getrocknet und gewogen wurde. Sein Gewicht setzt sich zusammen aus demjenigen des aufgelösten Antheils der Säure und demjenigen des gebildeten Chlormetalls. Das letztere wird berechnet aus dem Gewicht des Sulfates, welches beim Abrauchen mit Schwefelsäure erhalten wird.

wachsen sind. Das lufttrockne Salz verliert bei 110° nichts an Gewicht, verpufft bei weiterem Erhitzen lebhaft.

I. 0,3979 g gaben 0,1507 K_2SO_4 .

II. 0,7292 g „ 0,2722 K_2SO_4 und 0,605 Terephtalhydroxamsäure.

Berechnet für		Gefunden	
$C_8H_7N_2O_4K^{15)}$		Lossen	
		I.	II.
K	16,7	17,0	16,8
$C_8H_5N_2O_4$	83,7	—	83,0

Es kann auffallen, dass bei ganz entsprechender Darstellungsweise einerseits ein neutrales Natriumsalz, andererseits ein saures Kaliumsalz erhalten wird. Der Grund ist ohne Zweifel nur in den Löslichkeitsverhältnissen zu suchen. Das Natriumsalz, in welchem Rahmenführer 16,4 pC. Natrium fand (Nr. I. der obigen Analysen), war aus einer Lösung ausgefällt, welche auf ein Molekül Säure nur ein Molekül Natriumhydroxyd, also Basis und Säure im Verhältniss des sauren Salzes enthielt. Löst man das in kaltem Wasser wenig lösliche saure Kaliumsalz in kochendem Wasser auf, so krystallisirt beim Erkalten freie Terephtalhydroxamsäure aus, in der Mutterlauge muss also neutrales Kaliumsalz bleiben; bei Zusatz von Alkohol zu derselben fällt aber wieder saures Salz aus, während die überstehende Flüssigkeit stark alkalisch wird.

Terephtalhydroxamsaures Baryum ist ein in Wasser unlösliches Salz, welches nicht analysirt, aber einer Destillation unterworfen worden ist, um festzustellen, dass bei derselben *Paraphenylendiamin* entsteht, dessen Bildung zu erwarten war, nachdem früher nachgewiesen worden ist, dass bei der Destillation der Baryumsalze der Benzhydroxamsäure und Anishydroxamsäure Anilin, bezw. Paraamidoanisol auftreten¹⁶⁾.

Wenn das Erhitzen des terephtalhydroxamsauren Baryums nicht mit ganz besonderer Vorsicht geschieht, zersetzt das Salz sich explosionsartig. Dasselbe wurde in einer kleinen

¹⁶⁾ Diese Annalen **175**, 323 ff.

Retorte so erhitzt, dass eine kleine Flamme vorsichtig genähert und schnell wieder weggezogen wurde, sobald an der erhitzten Stelle eine Zersetzung eintrat. Erst wenn die Zersetzung an der ersten Stelle ganz aufgehört hatte, wurde ebenso vorsichtig eine zweite erhitzt u. s. w.; schliesslich wurden die flüchtigen Producte durch stärkeres Erhitzen übergetrieben. In der Retorte blieb Baryumcarbonat, geschwärzt durch Kohle. Das braun gefärbte Destillat hatte einen stechenden, an Phenylcyanat erinnernden Geruch. Dasselbe wurde mit Aether ausgeschüttelt; der Auszug hinterliess beim Verdunsten einen braunen schmierigen Rückstand, aus welchem durch sehr vorsichtiges Sublimiren eine sehr kleine Menge von Krystallen erhalten wurde, welche den Schmelzp. 138° und die Farbreactionen des Paraphenylendiamins zeigten; die mit wenig Salzsäure versetzte Lösung wurde durch Eisenchlorid violett, durch Brom blau gefärbt. — Die Ausbeute ist sehr gering; die Verbindung kann aber sicher als Paraphenylendiamin angesehen werden, weil diese Base auf andere, weiter unten beschriebene Weise in grösserer Menge aus der Terephtalhydroxamsäure erhalten wurde¹⁷⁾.

¹⁷⁾ Die erforderliche Terephtalsäure und Isophtalsäure waren dargestellt durch Oxydation von Theerxylol mit einem Gemisch von 20 Theilen Bichromat und 30 Theilen mit dem dreifachen Volumen Wasser verdünnter Schwefelsäure und zwar in der Weise, dass das Xylol aus einer Blechretorte mit Wasserdampf in das Oxydationsgemisch hineindestillirt wurde. Letzteres wurde in einer aufwärts gerichteten Glasretorte im Sieden erhalten, die mit einem abwärts gerichteten Kühler verbunden war, aus welchem das wieder condensirte, nicht oxydirte Xylol durch eine geeignete Röhrenverbindung direct wieder in das Blechgefäss zurückfloss, um von da aufs neue in die Oxydationsmischung zu destilliren; diese Einrichtung bewirkt eine innige Berührung mit der Oxydationsmischung. — Bei der Trennung beider Säuren mittelst ihrer Baryumsalze (Fittig, diese Annalen **153**, 269) wird das terephtalsaurc Baryum leicht rein erhalten. Mit dem isophtalsaurcn Salz gehen aber stets nicht unerhebliche Mengen des terephtalsaurcn

Kapitel II. Aether der Monohydroxamsäuren.

1. Benzhydroxamsaures Aethyl.
2. Benzhydroxamsaures Methyl.
3. p-Tolhydroxamsaures Aethyl.
4. Anishydroxamsaures Aethyl.
5. Anishydroxamsaures Benzyl.

Man kennt drei Bildungs- und Darstellungsweisen:

- a. *Einwirkung von Jodalkyl auf hydroxamsaures Alkali* ¹⁸⁾.
- b. *Einwirkung von Säurechlorid auf Alkyloxylamin* ¹⁹⁾.
- c. *Zerlegung eines Alkylhydroxamsäureäthers, z. B.*

Minder glatt spaltet Kalilauge den Hydroxamsäureäther aus dem Alkylhydroxamsäureäther ab²⁰⁾). Zum Alkylhydroxamsäureäther kann man unabhängig von der Hydroxamsäure gelangen, sowohl vom Amidoxim aus, als von der Alkylhydroxamsäure aus, welche letztere aus dem Imidoäther und Hydroxylamin entstehen kann.

Soweit unsere Erfahrungen reichen, ist die Darstellung durch Spaltung des Alkylhydroxamsäureäthers mit Salzsäure bequemer als die Alkylierung der Hydroxamsäuren, welche mehrfach schlechte Ausbeuten gab.

Kein Monohydroxamsäureäther ist bisher polymorph erhalten worden, obwohl alle nach verschiedenen Methoden, mehrere aus den verschiedenen Modificationen der nämlichen Alkylhydroxamsäure dargestellt worden sind.

in Lösung; das isophtalsäure ist deshalb durch sorgfältiges Umkrystallisiren zu reinigen. Ueber seine Eigenschaften ist in diesen Annalen **266**, 30 berichtet.

¹⁸⁾ Waldstein, diese Annalen **181**, 385.

¹⁹⁾ Gürke, diese Annalen **205**, 278. — Pieper, ebenda **217**, 16.

²⁰⁾ Diese Annalen **252**, 219 und 222.

1. *Benzhydroxamsaures Aethyl*, $C_6H_5.C(N.OC_2H_5).OH$
(Neumann).

Die Kenntniss dieser schon vielfach erwähnten Verbindung²¹⁾ ist vermehrt worden durch den Nachweis, dass sie nicht nur die schon von Waldstein²²⁾ beschriebene unlösliche Silberverbindung, sondern auch mit anderen Basen salzartige Verbindungen bildet, welche aus Lösungen krystallisirt erhalten werden können.

Kaliumverbindung, $C_6H_5.C(N.OC_2H_5).OK = C_9H_{10}NO_2K$.

Eine Lösung von Benzhydroxamsäureäther (ein Molekül) in alkoholischer Kalilauge (ein Molekül) scheidet das Salz beim Verdunsten über Schwefelsäure krystallinisch aus. Die meist tafelförmig ausgebildeten Krystalle lösen sich sehr leicht in Wasser und Alkohol, auch in einem Gemisch von Alkohol und Aether. Durch die Kohlensäure der Luft werden sie allmählich zersetzt. Das Salz zersetzt sich beim Erhitzen plötzlich, auf Platinblech erhitzt unter Aufflammen.

I. 0,3530 g gaben 0,1540 K_2SO_4 .

II. 0,3265 g „ 0,1405 K_2SO_4 .

Berechnet für		Gefunden	
$C_9H_{10}NO_2K$		Neumann	
		I.	II.
K	19,3	19,6	19,3

Eine zehuprocentige wässrige Lösung giebt Niederschläge mit Aluminium-, Blei-, Cadmium-, Chrom-, Kobalt-, Kupfer-, Nickel-, Quecksilber-, Silber- und Zinksalzen; Baryum-, Strontium-, Calcium- und Magnesiumsalze geben keine directe Fällung.

Natriumverbindung, $C_9H_{10}NO_2Na$.

Diese ebenfalls krystallinische Verbindung verhält sich durchaus der Kaliumverbindung entsprechend und ist noch leichter löslich als die letztere.

²¹⁾ Ueber die Identität der auf verschiedenen Wegen erhaltenen Verbindung vergl. diese Annalen **217**, 16 Anm. und **252**, 223.

²²⁾ Diese Annalen **181**, 388.

- I. 0,292 g gaben 0,115 Na_2SO_4 .
 II. 0,280 g „ 0,1065 Na_2SO_4 .
 III. 0,3173 g „ 0,1245 Na_2SO_4 .

Berechnet für		Gefunden		
$\text{C}_9\text{H}_{10}\text{NO}_2\text{Na}$		Neumann		
		I.	II.	III.
Na	12,3	12,8	12,3	12,7

Baryumverbindung, $(\text{C}_9\text{H}_{10}\text{NO}_2)_2\text{Ba}$.

Eine gewogene Menge benzhydroxamsaures Aethyl wurde in Alkohol gelöst und mit der entsprechenden Menge titrirter starker Barytlösung versetzt. Beim Verdunsten im evacuirten Exsiccator über Schwefelsäure und Aetzkali schieden sich farblose, durchsichtige Krystalle aus. — Das Salz ist in Wasser und in Alkohol löslich und wird beim Erhitzen ebenfalls plötzlich zersetzt.

- I. 0,240 g gaben 0,101 BaCO_3 .
 II. 0,344 g „ 0,145 BaCO_3 .

Berechnet für		Gefunden	
$\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_4\text{Ba}$		Neumann	
		I.	II.
Ba	29,5	29,3	29,3

Magnesiumverbindung, $(\text{C}_9\text{H}_{10}\text{NO}_2)_2\text{Mg}$.

Eine wässrige Lösung des Kaliumsalzes scheidet, mit der entsprechenden Menge Magnesiumsulfat versetzt, beim Verdunsten über Schwefelsäure die Magnesiumverbindung in klaren, wasserhellen, glänzenden, tafelförmigen Krystallen ab, welche, einmal gebildet, in Wasser so schwer löslich sind, dass sie sich leicht rein waschen lassen. Schwer löslich in Aether, leichter in Alkohol.

0,420 g gaben 0,0505 MgO .

Berechnet für		Gefunden
$\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_4\text{Mg}$		Neumann
Mg	6,8	7,2

Kupferverbindung, $(\text{C}_9\text{H}_{10}\text{NO}_2)_2\text{Cu}$.

Dieselbe bildet einen blaugrünen Niederschlag, welcher sich aus einer wässrigen Lösung des Kaliumsalzes durch Zusatz der

erforderlichen Menge eines löslichen Kupfersalzes ausscheidet. Bei Anwendung von Kupfersulfat gelang es, trotz langen Auswaschens, nicht, den Niederschlag frei von Schwefelsäure zu erhalten; reiner wurde die Verbindung gewonnen durch Fällern mit Kupferchlorid.

I. 0,3105 g, im Exsiccator getrocknet, gaben 0,0617 CuO.

II. 0,3075 g, „ „ „ „ 0,0615 CuO.

Berechnet für		Gefunden	
$C_{18}H_{20}N_2O_4Cu$		Neumann	
		I.	II.
Cu	16,2	15,9	16,0

Ich sehe in der Existenz der beschriebenen, namentlich der löslichen Metallverbindungen, einen weiteren Grund, dem benzhydroxamsauren Aethyl die Formel $C_6H_5C(N.OC_2H_5).OH$ beizulegen. Giebt man ihm die Formel $N(CO.C_6H_5)H.OC_2H_5$, so ist kein einleuchtender Grund dafür ersichtlich, dass entsprechend constituirte Verbindungen, wie z. B. Benzanilid, $N(CO.C_6H_5)H.C_6H_5$, entsprechende Metallverbindungen nicht bilden.

2. Benzhydroxamsaures Methyl, $C_6H_5C(N.OCH_3).OH$ (Jacobson).

Dasselbe ist früher schon dargestellt worden durch Einwirkung trockner Salzsäure auf äthylbenzhydroxamsaures Methyl, welches letztere sowohl aus α -, wie aus β -Aethylbenzhydroxamsäure gewonnen war²³⁾.

Zur Darstellung aus Benzhydroxamsäure wurde dieselbe (ein Molekül) in einer concentrirten methylalkoholischen Lösung von Aetzkali (ein Molekül) mit Jodmethyl (etwas mehr als ein Molekül) versetzt. Die Lösung schied, ohne sich merklich zu erwärmen, nach einiger Zeit Jodkalium aus; nach 24 Stunden war die Benzhydroxamsäure völlig in Reaction getreten. Das Jodkalium wurde abfiltrirt, der Methylalkohol aus dem Filtrat durch Eindampfen verjagt, der Rückstand mit Wasser verdünnt

²³⁾ Diese Annalen **252**, 225.

und durch Einleiten eines kräftigen Kohlensäurestromes gefällt. Der etwas gelblich gefärbte Niederschlag wurde in Aether gelöst, die ätherische Lösung getrocknet, danach verdunstet; es blieb ein zunächst ölig, bald krystallinisch erstarrender Rückstand, aus welchem durch Umkrystallisiren aus Aether und Petroläther die reine Verbindung in gut ausgebildeten Krystallen zu erhalten war.

15 g Benzhydroxamsäure gaben 3,5 g Methyläther. Die Ausbeute war also nicht gut; noch weit schlechter wurde dieselbe, als auf ein Molekül Benzhydroxamsäure nach Waldstein's Vorschrift²⁴⁾ zwei Moleküle Aetzkali angewandt wurden.

Benzhydroxamsaures Methyl löst sich sehr leicht in Alkohol und Aether; das Verhalten entspricht, soweit dasselbe untersucht ist, demjenigen des Aethyläthers. Schmelzp. 62°.

Dieselbe Verbindung, ebenfalls bei 62° schmelzend, wurde erhalten durch Einwirkung trockner Salzsäure auf Benzenylmethoxymidoäthyläther, d. h. auf äthylbenzhydroxamsaures Methyl, welches aus Benzenylmethoximchlorid, also indirect aus Benzenylamidoxim erhalten war.

I. 0,11 g, dargestellt aus Benzhydroxamsäure, gaben 0,2553 CO₂ und 0,0655 H₂O.

II. 0,1223 g, aus Benzenylmethoxymidoäthyläther, gaben 0,2845 CO₂ und 0,0716 H₂O.

	Berechnet für C ₈ H ₉ NO ₂	Gefunden Jacobson	
		I.	II.
C	63,6	63,3	63,4
H	6,0	6,6	6,5

Krystallographische Untersuchung (Dr. Hecht).

Die aus der Benzhydroxamsäure erhaltenen Krystalle sind identisch mit den aus dem äthylbenzhydroxamsauren Methyl erhaltenen.

²⁴⁾ Diese Annalen **181**, 385.

Krystallsystem: Rhombisch.

$$a : b : c = 0,924 : 1 : ?.$$

Beobachtete Formen:

$$m = (110) \propto P, b = (010) \propto P\infty, c = (001) 0P.$$

Farblose oder hellröthliche Krystalle, die tafelförmig nach b (010) oder nach der c -Axe gestreckt sind.

$$m : m = (110) : (\bar{1}\bar{1}0) = 85^{\circ} 27'.$$

Spaltbarkeit wenig vollkommen nach c (001).

Die Doppelbrechung ist sehr stark. Die Untersuchung dünner Blättchen mit dem Quarzkeil ergibt, dass

die a -Axe die Axe der mittleren optischen Elasticität,

die b -Axe die Axe der kleinsten optischen Elasticität,

die c -Axe die Axe der grössten optischen Elasticität

ist. Die Axenebene ist also die Ebene $(100) \propto P\infty$.

Im Polarisationsmikroskop treten indessen weder auf (010), noch auf (001) die Axen in die Luft aus.

3. *p-Tolhydroxamsaures Aethyl*, $p\text{-CH}_3\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{C}(\text{N}\cdot\text{OC}_2\text{H}_5)\cdot\text{OH}$
(Klabund).

Lag in vier etwas verschieden dargestellten Präparaten vor:

a. Aus nicht destillirtem p -Tolenyläthoximidoäthyläther.

b. Aus destillirtem p -Tolenyläthoximidoäthyläther.

c. Aus Aethyl- p -tolhydroxamsaurem Aethyl aus β -Aethyltolhydroxamsäure.

d. Aus p -Toläthylbenzhydroxylamin.

Alle vier sind krystallographisch identisch, wenn auch theilweise von etwas verschiedenem Habitus. Darnach ist der p -Tolenyläthoximidoäthyläther nicht verschieden von dem aus Aethyl- p -tolhydroxamsäure entstehenden Aethyl- p -tolhydroxamsauren Aethyl²⁵⁾.

Die Darstellung nach a. entsprach in allem derjenigen des benzhydroxamsauren Aethyls aus äthylbenzhydroxamsauren

²⁵⁾ Vergl. diese Annalen **252**, 186.

Aethyl²⁶⁾). Eine Behandlung des zunächst erhaltenen p-tolhydroxamsauren Aethyls mit wässriger Salzsäure ergab neben p-Toluylsäure noch p-toluylsaures Aethyl als Spaltungsproduct, bewies also, dass die einmalige Behandlung mit Salzsäure das äthyl-tolhydroxamsaure Aethyl noch nicht ganz in p-tolhydroxamsaures Aethyl verwandelt hatte; deshalb wurde die Behandlung mit trockner Salzsäure wiederholt. Ausserdem wurde beobachtet, dass eine mit nicht getrocknetem Aether hergestellte Lösung von p-tolhydroxamsaurem Aethyl einen grossen Theil der Verbindung ausschied, als die Lösung getrocknet wurde, sei es mit geglühter Pottasche, sei es mit entwässertem Kupfervitriol. Die Verbindung scheint sich also in wasserfreiem Aether weniger zu lösen als in wasserhaltigem, worauf bei der Darstellung zu achten ist.

Das p-tolhydroxamsaure Aethyl wird aus ätherischer mit wenig Petroläther versetzter Lösung in wohlausgebildeten Krystallen erhalten, bei schnellem Verdunsten in strahlig gruppirten Platten, bei langsamem in rhombischen Tafeln. Schmelzp. 101°.

Präparat b. und c. sind ganz wie a. dargestellt worden. Die Krystalle zeigten einen etwas anderen, mehr prismatischen Habitus, sodass man an das Vorliegen verschiedener Modificationen denken konnte. Der Schmelzpunkt war aber ebenfalls 101° und die krystallographische Untersuchung ergab Uebereinstimmung.

Präparat d. war erhalten, indem a. in die zugehörige Silberverbindung übergeführt, die letztere durch Chlorbenzoyl in p-Toläthylbenzhydroxylamin²⁷⁾ verwandelt und dieses schliesslich wieder durch Aetzkali gespalten wurde; Schmelzpunkt von d. ebenfalls 101°. Ausbildung der Krystalle prismatisch.

p-Tolhydroxamsaures Aethyl löst sich leicht in Alkohol, etwas schwieriger in Aether und Benzol, wenig in Petroläther und ist auch in heissem Wasser nicht unlöslich.

²⁶⁾ Diese Annalen **252**, 222.

²⁷⁾ Vergl. Kapitel VII, Nr. 6.

- a. 0,2169 g gaben 0,5327 CO₂ und 0,1502 H₂O.
 b. 0,1959 g „ 0,4817 CO₂ „ 0,1285 H₂O.
 c. 0,1631 g „ 0,3991 CO₂ „ 0,1075 H₂O.
 d. 0,1422 g „ 0,3488 CO₂ „ 0,0946 H₂O.

Berechnet für		Gefunden			
C ₁₀ H ₁₃ NO ₂		(Klabund)			
		a.	b.	c.	d.
C	67,0	67,0	67,1	66,7	66,9
H	7,3	7,7	7,3	7,3	7,4

Krystallographische Untersuchung (Dr. B. Kühn).

a. und b. sind identisch.

Krystalssystem: Rhombisch.

$$a : b : c = 0,56424 : 1 : 0,72122.$$

Beobachtete Formen:

$$\infty P (110); \infty P \infty (010); P \infty (011); 0P (001).$$

Fundamentalwinkel:

$$\infty P (110) : \infty P \infty (010) = 119^{\circ} 26'$$

$$\infty P \infty (010) : P \infty (011) = 125^{\circ} 48'$$

Farblose, nach der Axe c gestreckte, säulenförmige Krystalle, zumeist Combinationen von $\infty P (110)$; $\infty P \infty (010)$; $P \infty (011)$. Ebene der optischen Axen $0P (011)$. Erste, positive Mittellinie Axe a.

c. und d., prismatische Kryställchen, sind unter einander sicher identisch, nach ihrem optischen Verhalten höchst wahrscheinlich auch mit a. und b.

4. *Anishydroxamsaures Aethyl*, CH₃O.C₆H₄.C(N.OC₂H₅).OH
(Uecker).

Dasselbe ist früher schon von Pieper aus Aethoxylamin und Chloranisyl dargestellt worden. Schmelzp. 84°.

Krystallographische Untersuchung (Dr. Wickel).

Krystalssystem: Monoklin.

$$a : b : c = 1,3174 : 1 : 0,8563; \beta = 86^{\circ} 54'.$$

Beobachtete Formen:

$\infty P \infty$ (100); ∞P (110); $-P$ (111); $0P$ (001).

Dünntafelig nach $\infty P \infty$ (100); Reflexbilder schwach.

Fundamentalwinkel:

$$\infty P : \infty P = (110) : (\bar{1}10) = 74^{\circ} 29'$$

$$-P : -P = (111) : (\bar{1}\bar{1}1) = 69^{\circ} 58'$$

$$-P : \infty P = (111) : (110) = 42^{\circ} 5'$$

Berechnet Gefunden

$$\infty P \infty : 0P = (100) : (001) = 86^{\circ} 54' \quad 86^{\circ} 52'$$

$$\infty P \infty : -P = (100) : (111) = 61^{\circ} 49\frac{1}{2}' \quad 61^{\circ} 54'$$

$$-P : 0P = (111) : (001) = 46^{\circ} 2' \quad 46^{\circ} 7'$$

Spaltbarkeit nach $0P$ (001) deutlich. Die kleineren Krystalle sind farblos, durchsichtig, die grösseren getrübt. Ebene der optischen Axen $\infty P \infty$ (010); erste Mittellinie beinahe senkrecht auf $\infty P \infty$ (100) orientirte Schriffe konnten nicht angefertigt werden; auf $\infty P \infty$ (100) ergab sich

$$2H_a = 96^{\circ} 45' \text{ für Lithiumlicht,}$$

$$96^{\circ} 26' \text{ für Natriumlicht,}$$

$$96^{\circ} 15' \text{ für Thalliumlicht.}$$

$$q > v; \text{ Doppelbrechung positiv.}$$

Dr. Uecker hat die nämliche Verbindung aus Anisensylamidoxim dargestellt. Dasselbe wurde in das Chlorid, $CH_3O.C_6H_4C(N.OC_2H_5)Cl$, dieses in methylanishydroxamsaures Aethyl, $CH_3O.C_6H_4.C(N.OC_2H_5).OCH_3$, verwandelt, letzteres schliesslich durch trockne Salzsäure entmethyliert. Der Schmelzpunkt war 83° . Die von Prof. Rinne ausgeführte krystallographische Untersuchung ergab die Identität mit der von Dr. Wickel gemessenen, von Pieper dargestellten Verbindung.

5. Anishydroxamsaures Benzyl, $CH_3O.C_6H_4.C(N.OC_7H_7).OH$
(Uecker).

Dieser Körper lag in zwei Präparaten vor. Sowohl α - als β -Aethylanishydroxamsäure wurden in äthylanishydroxamsaures Benzyl verwandelt, letzteres dann in bekannter Weise durch

trockne Salzsäure gespalten. Beide Darstellungen lieferten das nämliche Product.

Die gemessenen Krystalle wurden durch Verdunsten ätherischer Lösungen erhalten. Anishydroxamsaures Benzyl löst sich nicht in Petroläther, sehr schwer in Aether, leichter in Alkohol. Schmelzp. 113° .

0,1674 g gaben 0,4285 CO_2 und 0,0925 H_2O .

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{NO}_3$	Uecker
C	70,0	69,8
H	5,8	6,1

Krystallographische Untersuchung (Dr. Elich).

Beide Präparate sind identisch.

Krystallsystem: Monoklin.

$$a : b : c = 0,9314 : 1 : 0,8231 ;$$

$$\beta = 85^{\circ} 9' 50''.$$

Beobachtete Formen:

$$\infty P \infty (100); \infty P (110); P \infty (011); -P (111).$$

Gestreckt in der Richtung der Axe c.

Fundamentalwinkel:

$$P \infty : P \infty = (011) : (0\bar{1}1) = 101^{\circ} 17'$$

$$-P : -P = (111) : (1\bar{1}1) = 118^{\circ} 53'$$

$$-P : P \infty = (111) : (011) = 146^{\circ} 52'$$

Berechnet: Gemessen:

$$\infty P : P \infty = (110) : (011) = 118^{\circ} 37' 52'' \quad 118^{\circ} 26'$$

$$\infty P \infty : P \infty = (100) : (011) = 93^{\circ} 44' 15'' \quad \text{ca. } 94^{\circ} 16'$$

Die kleinen Flächen am Ende der Krystalle gaben gute Bilder. Sie lieferten die Fundamentalwinkel. $\infty P (110)$ und $\infty P \infty (100)$ hingegen liessen keine sehr genauen Messungen zu. Auf $\infty P \infty (100)$ erblickt man im convergenten, polarisirten Lichte das Curvensystem um die in der Symmetrieebene verschobene, negative Mittellinie. Axenebene senkrecht $\infty P \infty (010)$.

Kapitel III. Alkylhydroxamsäuren.

1. α - und β -Aethylbenzhydroxamsäure.
2. α - und β -Methylbenzhydroxamsäure.
3. α - und β -Propylbenzhydroxamsäure.
4. Aethyl-m-tolhydroxamsäure.
5. α - und β -Aethyl-p-tolhydroxamsäure.
6. α - und β -Aethylanishydroxamsäure.
7. Methylanishydroxamsäure.

Zwei Bildungs- und Darstellungsweisen der Alkylhydroxamsäuren sind bekannt:

a. Spaltung der Dihydroxamsäureäther.

Dieselbe ist durch Kalilauge ausgeführt worden²⁸⁾, erfolgt aber auch durch alkoholisches Ammoniak unter gleichzeitiger Bildung eines Säureamids, z. B.:

So wurde zuerst α -Dibenzhydroxamsäureäthyläther durch siebenstündiges Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf 165° gespalten²⁹⁾. Dr. Störmer hat aber seither gefunden, dass diese Spaltung sich auch bei gewöhnlicher Temperatur, wenn auch langsamer vollzieht. So zu arbeiten empfiehlt sich schon deshalb, weil weitere Einwirkung des Ammoniaks bei höherer Temperatur die Alkylhydroxamsäure in Amidoxim verwandelt³⁰⁾. Ausserdem treten Umlagerungen bei gewöhnlicher Temperatur voraussichtlich weniger leicht ein.

Bei Spaltung von α -dibenzhydroxamsaurem Aethyl entsteht α -Aethylbenzhydroxamsäure, bei Spaltung von β -dibenzhydroxamsaurem Aethyl β -Aethylbenzhydroxamsäure. Der Verlauf der Spaltung ist nicht immer ganz entsprechend; es ist auch beob-

²⁸⁾ Eiseler, diese Annalen **175**, 328, 337, 338. — Gürke, ebenda **205**, 285 und 286 u. a. m.

²⁹⁾ Diese Annalen **252**, 227.

³⁰⁾ Diese Annalen **252**, 214.

achtet, dass verschiedene Modificationen desselben Dihydroxamsäureäthers die nämliche Modification einer Alkylhydroxamsäure liefern.

b. Einwirkung eines Imidoäthers auf Hydroxylamin.

Bei derselben können mehrere Modificationen derselben Alkylhydroxamsäure neben einander entstehen³¹⁾.

Ein Blick auf die Inhaltsangabe dieses Kapitels zeigt, dass die Mehrzahl der Alkylhydroxamsäuren in verschiedenen Modificationen erhalten worden ist. Dass eine Verbindung in verschiedenen Modificationen auftritt, habe ich nur dann als erwiesen angesehen, wenn sie in verschiedener Krystallform erhalten worden ist. Meistens ist die Verschiedenheit der Krystallform durch die Untersuchung eines Krystallographen ganz ausser Zweifel gestellt. In einzelnen Fällen ist es allerdings nicht gelungen, eine als selbständig betrachtete Modification in messbaren Krystallen zu erhalten; wenn ich sie trotzdem als selbständig betrachte, so ist dafür Verschiedenheit des ganzen krystallographischen Habitus sowie anderer Eigenschaften bestimmend gewesen. Wo immer die vorhandenen Unterschiede nicht hinreichend deutlich ausgeprägt erscheinen, verzichte ich darauf, die Selbständigkeit einer Modification anzunehmen, hebe jedenfalls noch vorhandene Zweifel ausdrücklich hervor. Häufig treten neben den krystallisirten Verbindungen mehr oder minder dickflüssige, der Quantität nach gar nicht unbedeutliche, zuweilen sogar vorwaltende Antheile auf, deren Zusammensetzung dieselbe ist, wie diejenige der aus denselben abgeschiedenen Krystalle. Solche betrachte ich niemals als selbständige flüssige Modificationen. Häufig scheiden sich aus denselben bei langem Stehen noch Krystalle aus; wenn das aber auch nicht der Fall ist, so halte ich mich doch nicht für berechtigt zu der Annahme, dass der amorphe Zustand dieser Substanzen ein denselben eigenthümlich zukommender ist, lasse es im Gegensatz zu einer früher ausgesprochenen Meinung³²⁾

³¹⁾ Diese Annalen **252**, 211.

³²⁾ Eiseler, diese Annalen **175**, 334.

vielmehr unentschieden, ob nicht etwa nur Nebenumstände die Krystallisation hindern. Zuweilen haben solche nicht krystallisirende Antheile zu weiterer Verarbeitung gedient; wenn sie gelegentlich kurz als flüssige Modificationen bezeichnet werden, so ist das im Sinne von nicht krystallinisch gewordenen Antheilen zu verstehen.

Die vorstehenden Bemerkungen gelten auch für die in anderen Kapiteln beschriebenen Verbindungen.

Um unnöthige Wiederholungen zu vermeiden, hebe ich hervor, dass die untersuchten Alkylhydroxamsäuren im allgemeinen den Aethylhydroxamsäuren gleichen. Sie sind meistens schön, wenn auch keineswegs immer leicht krystallisirende Körper, leicht löslich in Aether, Alkohol, Benzol und Chloroform, wenig oder nicht löslich in Wasser und Petroläther. Ihr chemisches Verhalten gleicht ebenfalls demjenigen der Aethylbenzhydroxamsäuren; charakteristische Unterschiede sind bei den einzelnen Verbindungen hervorgehoben.

1. α - und β -Aethylbenzhydroxamsäure, $C_6H_5.C(N.OH).OC_2H_5$.

Chlorhydrate. Es ist früher³³⁾ schon mitgetheilt worden, dass beide Modificationen durch Einleiten von trockner Salzsäure in ihre ätherische Lösung in Chlorhydrate verwandelt werden. Jede Modification lässt sich aus ihrem Chlorhydrat wieder abscheiden³⁴⁾, am einfachsten durch Eintragen in Soda-lösung.

³³⁾ Diese Annalen **252**, 213.

³⁴⁾ Dasselbe fand Werner, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **25**, 27 ff.

*Molekulargewichtsbestimmung³⁵⁾ durch Gefrierpunkts-
erniedrigung (Jacobson).*

Lösungsmittel: Phenol.

	p	g	pC.	d	M	
					gefunden	berechnet
α -Aethylbenz- hydroxams.	13,8229	0,2231	1,588	0,71°	170	} 165
β -Aethylbenz- hydroxams.	13,2922	0,1146	0,855	0,38°	171	

Beide Modificationen haben gleiches Molekulargewicht^{34a)}.

Ueber die *Spaltung mit Salzsäure* ist schon berichtet (Kapitel I. 1).

Dr. Klabund erhielt aus α -benz-p-tolhydroxamsaurem Aethyl durch *Spaltung mit Kalilauge* α -Aethylbenzhydroxamsäure, aus β -benz-p-tolhydroxamsaurem Aethyl dagegen β -Aethylbenzhydroxamsäure. Beide so erhaltenen Modificationen sind krystallographisch von Dr. Elich bestimmt worden.

Dr. Klabund fand ferner, dass durch Behandlung mit p-Toluychlorid aus α -Aethylbenzhydroxamsäure wieder α -benz-p-tolhydroxamsaures Aethyl, aus β -Aethylbenzhydroxamsäure dagegen wieder β -benz-p-tolhydroxamsaures Aethyl entsteht.

Frühere Versuche³⁶⁾ haben ergeben, dass beim Benzoyliren beide Aethylbenzhydroxamsäuren β -dibenzhydroxamsaures Aethyl geben, so dass eine Verschiedenheit der α -Modification gegen Benzoylchlorid und p-Toluychlorid vorzuliegen schien. Neuerdings hat Werner³⁷⁾ mitgetheilt, dass aus α -Aethylbenz-

^{34a)} Vergl. Note 34.

³⁵⁾ Bei dieser und bei den weiter unten mitgetheilten Molekulargewichtsbestimmungen bedeutet p das Gewicht des Lösungsmittels, g das Gewicht der gelösten Substanz, pC. den Procentgehalt der Lösung, d die Erniedrigung des Schmelzpunktes, M das Molekulargewicht.

³⁶⁾ Gürke, diese Annalen **205**, 282.

³⁷⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **26**, 1564.

hydroxamsäure auch α -dibenzhydroxamsaures Aethyl entstehen kann, wenn man ersteres in concentrirter Kalilauge gelöst benzoylirt.

Die *Darstellung von Aethylbenzhydroxamsäure durch Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf Dibenzhydroxamsäureäther* hat Dr. Störmer genauer untersucht und dabei nachgewiesen, dass auch bei dieser Art der Spaltung α -dibenzhydroxamsaures Aethyl α -Aethylbenzhydroxamsäure, β -dibenzhydroxamsaures Aethyl dagegen β -Aethylbenzhydroxamsäure giebt. Die erhaltenen beiden Modificationen der Aethylbenzhydroxamsäure sind auch in diesem Falle krystallographisch genau untersucht worden.

Das Verfahren der Zerlegung ist einfach. Der Dibenzhydroxamsäureäther wurde in überschüssigem alkoholischem Ammoniak gelöst, die Lösung in gut verschlossenem Gefässe bei Zimmertemperatur etwa 14 Tage lang sich selbst überlassen. Bei darauf folgendem Verdunsten bei mässiger Temperatur scheiden sich Benzamid und Aethylbenzhydroxamsäure ab, welche durch ihre verschiedene Löslichkeit leicht zu trennen sind, namentlich wenn schliesslich Aether und Petroläther angewandt wird, in welchen Benzamid wenig oder gar nicht löslich ist.

Schliesslich sei hier einiger Beobachtungen gedacht, auf Grund deren mir die Existenz einer dritten Modification der Aethylbenzhydroxamsäure zeitweilig nicht unwahrscheinlich erschien; ich kann dieselbe aber nicht als bewiesen ansehen.

Dr. Störmer erhielt, als er α -dibenzhydroxamsaures Aethyl mit absolut-alkoholischem Ammoniak zerlegte, neben der bekannten bei 54° schmelzenden α -Aethylbenzhydroxamsäure, und zwar nachdem letztere auskrystallisirt war, ein Oel, welches nur schwer krystallinisch erstarrte. Durch Umkrystallisiren aus reinem Petroläther wurden Krystalle erhalten, welche bei 42° schmolzen und sich weit leichter in Petroläther lösten als α -Aethylbenzhydroxamsäure. Die Zusammensetzung wich nicht von derjenigen der Aethylbenzhydroxamsäure ab.

0,4355 g gaben 1,0405 CO₂ und 0,2704 H₂O.

0,334 g gaben 25 ccm Stickgas bei 10,5^o und 763 mm Druck.

	Berechnet für C ₉ H ₁₁ NO ₂	Gefunden Störmer
C	65,5	65,2
H	6,7	6,9
N	8,5	9,0

Messbar waren die Krystalle nicht.

Eine solche, bei ca. 40^o schmelzende, in Petroläther besonders leicht lösliche Aethylbenzhydroxamsäure habe ich unter verschiedenen Umständen erhalten, aber stets nur in kleinen Mengen. Sie trat z. B. bei Ueberführung der α -Aethylbenzhydroxamsäure in ihr Chlorhydrat und Wiederabscheidung aus demselben durch Pottaschelösung auf. Die Hauptmenge wurde als α -Aethylbenzhydroxamsäure wieder erhalten; ein Theil schien verändert zu sein. 1 g dieses Theiles löste sich fein gepulvert mit Leichtigkeit in 20 g Petroläther, 1 g α -Aethylbenzhydroxamsäure brauchte unter den nämlichen Bedingungen zur Lösung die dreifache Menge desselben Petroläthers. Die aus der Lösung der leichter löslichen Antheile anschliessenden Krystalle schmolzen bei 37—38^o. — Bei einem anderen Versuche wurden solche bei 40^o schmelzenden Krystalle in Natronlauge gelöst, aus der Lösung wieder durch Kohlensäure ausgefällt; die ausgefällte Säure zeigte nach dem Umkrystallisiren aus Petroläther wieder den Schmelzp. 38—40^o.

Dass bei Einwirkung von Benzimidoäther auf salzsaures Hydroxylamin α - und β -Aethylbenzhydroxamsäure neben einander entstehen, habe ich mit Sicherheit nachgewiesen. Ich kann aber nicht behaupten, dass dieselben ausschliesslich gebildet werden; denn das Product der Einwirkung krystallisirt keineswegs, oder wenigstens keineswegs immer vollständig. Es bleiben theils sehr langsam und schwer krystallisirende, theils ölige Reste vom Allgemeinverhalten der Aethylbenzhydroxamsäure zurück. Auch aus diesen lassen sich verhältnissmässig niedrig schmelzende Antheile abscheiden.

Auf Einzelheiten einzugehen lohnt sich einstweilen nicht. So lange nicht eine Aethylbenzhydroxamsäure erhalten wird, welche krystallographisch scharf von den beiden bekannten Modificationen unterschieden ist, bleibt eine dritte Modification zweifelhaft. Es ist nicht unmöglich, dass niedrig schmelzende Antheile Gemenge der beiden bekannten Modificationen sind³⁸⁾.

2. α - und β -Methylbenzhydroxamsäure, $C_6H_5.C(N.OH).OCH_3$.

α -Methylbenzhydroxamsäure.

Mit diesem Namen will ich die von Zanni und mir beschriebene³⁹⁾ bei 64—65° schmelzende Modification der Methylbenzhydroxamsäure bezeichnen. Ich kann leider keine sichere Darstellungsmethode derselben angeben, denn es ist uns später niemals wieder gelungen, der bei 64° schmelzenden Methylbenzhydroxamsäure habhaft zu werden. Bei mehrfach wiederholten Versuchen, dieselbe zu gewinnen, entstand stets die bei 101° schmelzende β -Methylbenzhydroxamsäure.

Unter diesen Umständen wirft sich natürlich die Frage auf, ob unsere die bei 64° schmelzende Modification betreffenden Versuche nicht mit einem Irrthum behaftet waren. Ich halte einen solchen für ausgeschlossen, weil wir in der Lage waren, die beiden Modificationen der Methylbenzhydroxamsäure mit einander zu vergleichen. Ein leider nur sehr kleiner Rest des von Zanni und mir dargestellten Präparates war noch vorhanden. Dr. Griebisch konnte an demselben die von uns früher beschriebenen Eigenschaften bestätigen bis auf das sehr charakteristische Trübewerden der anfangs klaren Krystalle. Griebisch, der die beiden Modificationen neben einander hatte, erhielt auch die α -Modification durch erneuetes Umkrystallisiren in gut ausgebildeten Kryställchen. Das Trübewerden derselben hinderte eine genauere krystallographische Untersuchung; es konnte jedoch constatirt werden, dass ein

³⁸⁾ Vergl. Gürke, diese Annalen **205**, 289.

³⁹⁾ Diese Annalen **182**, 226.

Kryställchen den polarisirten Lichtstrahl auslöscht, also jedenfalls nicht — wie die β -Modification — regulär, sondern wahrscheinlich rhombisch ist.

Einen bestimmten Grund dafür, dass es uns nicht gelungen ist, die bei 64° schmelzende α -Methylbenzhydroxamsäure wieder zu erhalten, kann ich nicht angeben. Weiterhin zu beschreibende Beobachtungen beweisen eine gewisse Labilität einzelner Alkylhydroxamsäuren. Ausserdem kommt in Betracht, dass manche derselben, und ebenso manche Dihydroxamsäureäther nur sehr schwer zum Krystallisiren zu bringen sind. Selbst die bei 54° schmelzende α -Aethylbenzhydroxamsäure ist von Eiseler, der sie zuerst dargestellt hat, nur als Oel erhalten worden; dass sie krystallisiren kann, fanden Zanni und ich erst später⁴⁰⁾.

β -Methylbenzhydroxamsäure (Griebsch, Wiskirchen).

Diese sehr charakteristische Verbindung ist mehrfach dargestellt worden. Obwohl sie nicht leicht mit einer anderen Verbindung verwechselt werden kann, ist sie häufig doch noch speciell krystallographisch bestimmt worden; ich führe dies bei der Zusammenstellung der Darstellungsweisen gleichzeitig mit an.

β -Methylbenzhydroxamsäure

wurde erhalten aus:

a. Nicht krystallisirtem dibenzhydroxamsaurem Methyl durch Spaltung mit Kali- oder Natronlauge; (Griebsch, Wiskirchen; krystallogr. bestimmt von Söffing und Hecht).

b. Denselben durch alkoholisches Ammoniak (Wiskirchen; krystallogr. bestimmt von Hecht).

c. α -dibenzhydroxamsaurem Methyl durch alkoholisches Ammoniak (Wiskirchen; krystallogr. bestimmt von Hecht).

d. β -dibenzhydroxamsaurem Methyl durch Kalilauge (Griebsch).

⁴⁰⁾ Diese Annalen **182**, 220.

e. Denselben durch alkoholisches Ammoniak (Wiskirchen).

f. α -benz-p-tolhydroxamsaurem Methyl durch Kalilauge (Klabund; krystallographisch bestimmt von Rinne).

g. β -benz-p-tolhydroxamsaurem Methyl durch Kalilauge (Klabund; krystallographisch bestimmt von Rinne).

h. Benzimidomethyläther (Griebsch).

Das Verfahren bei den einzelnen Darstellungen war nicht wesentlich von dem bei der Darstellung der Aethylbenzhydroxamsäuren verfolgten verschieden.

β -Methylbenzhydroxamsäure krystallisirt in schönen, bald mehr tafelförmig, bald mehr allseitig ausgebildeten Krystallen von Glas- bis Diamantglanz; sie kann leicht in Krystallen von beträchtlicher Grösse erhalten werden. Auch in kochendem Wasser ist sie ziemlich löslich. Schmelzp. 101° .

a. 0,309 g gaben 0,7182 CO_2 und 0,1786 H_2O .

f. 0,1263 g „ 0,2942 CO_2 „ 0,0726 H_2O .

h. 0,218 g „ 0,5065 CO_2 „ 0,1217 H_2O .

	Berechnet für	Gefunden		
	$\text{C}_8\text{H}_9\text{NO}_2$	a. Griebsch	f. Klabund	h. Griebsch
C	63,6	63,4	63,5	63,4
H	6,0	6,4	6,4	6,2

Krystallographische Untersuchung (Dr. Söffing; Dr. Hecht)⁴¹⁾.

Krystallsystem: Regulär, pentagonal-hemiëdrisch.

Beobachtete Formen:

$$(100) \infty 0 \infty; (111) 0; (211) 202; \pi (210) \frac{\infty 0^2}{2}.$$

Aus Aether erhaltene Krystalle zeigten nur (100) und (111). Es konnte an denselben deutliche Spaltbarkeit nach (111) constatirt werden.

Ausser jenen Formen treten (211) und $\pi (210)$ an aus Alkohol krystallisirten Krystallen auf.

Zeigt optische Anomalien.

⁴¹⁾ Zeitschrift f. Krystallographie **9**, 620 und **14**, 328.

Annalen der Chemie **281**. Bd.

β -Methylbenzhydroxamsäure wird in alkalischer Lösung durch Benzoylchlorid in β -dibenzhydroxamsaures Methyl, durch p-Toluychlorid in β -benz-p-tolhydroxamsaures Methyl übergeführt.

Das Chlorhydrat der β -Methylbenzhydroxamsäure entsteht als krystallinisches Pulver beim Einleiten von trockner Salzsäure in die ätherische Lösung der Säure.

0,515 g gaben 0,401 AgCl.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_8H_9NO_2Cl$	Wiskirchen
Cl	18,9	19,3

Das Salz scheidet bei Behandlung mit Sodalösung unveränderte β -Methylbenzhydroxamsäure ab.

Beim Erhitzen des trocknen Salzes entstanden Chlormethyl und Benzhydroxamsäure, daneben kleine Mengen von Dibenzhydroxamsäure. Die letztere wurde etwas reichlicher gebildet, als β -Methylbenzhydroxamsäure in einem Strome trockner Salzsäure im kochenden Wasserbade erwärmt wurde.

0,196 g der erhaltenen Dibenzhydroxamsäure gaben 0,494 CO_2 und 0,082 H_2O .

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{14}H_{11}NO_3$	Wiskirchen
C	69,7	68,7
H	4,6	4,6

3. α - und β -Propylbenzhydroxamsäure, $C_6H_5.C(N.OH).OC_3H_7$ (Griebsch, Wiskirchen).

Dr. Griebsch erhielt beide Säuren gleichzeitig aus Benzimidopropyläther. Derselbe wurde mit einer Lösung von Hydroxylaminchlorhydrat in etwa acht Theilen Wasser $\frac{1}{2}$ Stunde lang geschüttelt. Die mit Aether ausgeschüttelte Propylbenzhydroxamsäure blieb beim Verdunsten des Lösungsmittels zunächst ölig, sie wurde deshalb in Kalilauge gelöst. Bei Behandlung mit verdünnter Kalilauge entstand zunächst eine milchig

getrübte Flüssigkeit, welche durch Zusatz von concentrirter Kalilauge zunächst klar, durch Zusatz weiterer Mengen starker Lauge aber wieder trübe wurde, und sich darauf bei ruhigem Stehen in zwei Schichten trennte; die untere, fast farblose, enthielt höchstens Spuren von Propylbenzhydroxamsäure, die darüber stehende grünliche die Hauptmenge derselben. Diese Erscheinung ist, wie sich aus dem Folgenden ergibt, wahrscheinlich dadurch bedingt, dass sich ein Kaliumsalz der Propylbenzhydroxamsäure bildet, welches sich mit einer gewissen Menge Wasser als Oelschicht aus der concentrirten Kalilauge abscheidet. Wird nun Aether zum Ausschütteln zugesetzt, so entstehen drei Schichten, die beiden genannten und darüber eine Aetherschicht, welche Propylbenzhydroxamsäure aufgenommen hat. Das Ausschütteln mit Aether wurde viermal nacheinander vorgenommen; jeder Auszug wurde, nachdem er mit geglühter Pottasche getrocknet war, für sich verdunstet, der dritte und vierte hinterliessen nur wenig Rückstand. Dann wurde die alkalische Lösung mit Wasser verdünnt, durch eingeleitete Kohlensäure übersättigt und danach ein fünfter ätherischer Auszug gemacht. Die Verdunstungsrückstände sämmtlicher fünf Auszüge zeigten bei mehrtägigem Stehen über Schwefelsäure im luftverdünnten Raume bei einer Temperatur von $5-7^{\circ}$ mehr oder minder fortgeschrittene Krystallisation. Bei Zimmertemperatur blieben nur die Rückstände des ersten und fünften Auszuges ziemlich unverändert, die übrigen schmolzen grösstentheils. Bei weiterer Verarbeitung — vorsichtigem Abpressen unter Vermeidung von Erwärmung, Umkrystallisiren aus Aether und Petroläther, oder auch aus reinem Petroläther — wurde aus dem Rückstande des ersten Aetherauszuges die bei $47-48^{\circ}$ schmelzende β -Propylbenzhydroxamsäure, aus demjenigen des fünften Auszuges die bei $33,5^{\circ}$ schmelzende α -Propylbenzhydroxamsäure erhalten. Aus den bei längerem Stehen noch etwas mehr Krystalle ausscheidenden mittleren Rückständen konnte noch etwas β -Propylbenzhydroxamsäure gewonnen werden.

Aus der geschilderten Darstellung ergibt sich die Aehnlichkeit mit dem von Gürke⁴²⁾ beschriebenen Verhalten der beiden Modificationen der Aethylbenzhydroxamsäure; aus alkalischer Lösung wird die höher schmelzende β -Aethylbenzhydroxamsäure durch Aether leichter ausgeschüttelt als die niedriger schmelzende α -Modification. Dem entsprechend haben wir von den Propylverbindungen ebenfalls die höher schmelzende und durch Aether der alkalischen Lösung leichter zu entziehende β -Propylbenzhydroxamsäure, die zweite dagegen α -Propylbenzhydroxamsäure genannt.

Ein guter Theil der erhaltenen Propylbenzhydroxamsäure kann übrigens unkrystallinisch bleiben. Dr. Wiskirchen erhielt bei einer zweiten Darstellung aus Imidoäther zwar β -Propylbenzhydroxamsäure, konnte aber aus dem ölig bleibenden Reste die α -Modification nicht abscheiden. Dr. Wiskirchen benutzte Natronlauge zum Auflösen der zu reinigenden Propylbenzhydroxamsäure. Beim Ausschütteln mit Aether bildeten sich, entsprechend den oben mitgetheilten Beobachtungen, drei Schichten. Als das Reactionsproduct in diesem Stadium zufällig zwei Tage lang stehen blieb, hatte die Mittelschicht sich in schöne tafelförmige Krystalle verwandelt, welche als ein Natriumsalz der Propylbenzhydroxamsäure erkannt wurden. Es wird offenbar durch den Ueberschuss des Aetznatrons abgeschieden, lässt sich nicht aus reinem Wasser umkrystallisiren.

1,043 g gaben 0,258 Na_2SO_4 , entsprechend 8 pC. Na.

Eine Formel $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{NO}_2\text{Na}$ verlangt 11,4 pC. Natrium. Da aber die Benzhydroxamsäure selbst mit Alkalien saure Salze bildet, erscheint es nicht unwahrscheinlich, dass solche auch von den Alkylhydroxamsäuren gebildet werden. Ein Salz $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{NO}_2\text{Na} + \text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{NO}_2$ verlangt 6,1 pC. Natrium. Da nun das erhaltene Salz aus einer stark alkalischen Lösung abgeschieden war und nur durch Abpressen gereinigt werden konnte, musste der Natriumgehalt eher zu hoch als zu niedrig gefunden werden; das Salz wird also wohl ein saures sein.

⁴²⁾ Diese Annalen **205**, 287.

α -Propylbenzhydroxamsäure wurde aus einem Gemisch von Aether und Petroläther in drusenförmigen Krystallaggregaten, aus reinem, bei 45° siedendem Petroläther in wasserhellen, glasglänzenden Prismen erhalten. Schmelzp. $33,5^{\circ}$.

0,1607 g gaben 0,3962 CO_2 und 0,1105 H_2O .

	Berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{NO}_2$	Gefunden Griebsch
C	67,0	67,2
H	7,3	7,6

Krystallographische Untersuchung (Dr. Hecht)⁴³).

Krystallsystem: Monoklin.

$a : b : c = 2,090 : 1 : 2,133$;

$\beta = 93^{\circ} 3'$.

Beobachtete Formen:

$a = (100) \propto P\infty$, $c = (001) \propto P$, $d = (101) \propto P\infty$,
 $e = (\bar{1}01) \propto P\infty$, $m = (110) \propto P$.

Farblose, nach der b -Axe gestreckte, säulenförmige Krystalle. Die Flächen m sind nur schlecht ausgebildet, so dass die Winkelmessungen bei ihnen um $48'$ schwanken. Zur Berechnung ist der Mittelwerth benutzt.

Beobachtet: Berechnet:

$a : d = (100) : (101) =$	$42^{\circ} 55'$	—
$d : c = (101) : (001) =$	$44^{\circ} 2'$	—
$a : m = (100) : (110) =$	$64^{\circ} 24'$	—
$c : e = (001) : (\bar{1}01) =$	$47^{\circ} 13'$	$47^{\circ} 9'$
$d : m = (101) : (110) =$	$71^{\circ} 31'$	$71^{\circ} 33'$
$c : m = (001) : (110) =$	$88^{\circ} 37'$	$88^{\circ} 41'$
$e : m = (\bar{1}01) : (110) =$	$107^{\circ} 37'$	$107^{\circ} 30'$

Spaltbarkeit sehr vollkommen nach d und vollkommen nach e . Auf beiden Arten von Spaltblättchen tritt je eine optische Axe aus. Optische Axenebene $= (010)$.

Die auf d austretende Axe ist gegen die Normale von d um circa 15° nach a geneigt, die auf e austretende Axe ist gegen die Normale von e um circa 15° nach c geneigt. In

⁴³) Zeitschr. f. Krystallographie **14**, 330.

beiden Fällen sind die Hyperbeln auf der der Normalen zugekehrten Seite blau, auf der anderen gelb gefärbt.

β -Propylbenzhydroxamsäure.

Wurde erhalten:

a. Aus nicht krystallisiertem, durch Einwirkung von Jodpropyl auf dibenzhydroxamsaures Silber erhaltenem dibenzhydroxamsaurem Propyl durch Zerlegung mit Kalilauge, neben nicht krystallisirender Propylbenzhydroxamsäure. (Griebsch.)

b. Durch Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf ebenfalls aus dem Silbersalz erhaltenes öliges dibenzhydroxamsaures Propyl, welches vorher von dem darin enthaltenen krystallisirbaren α -dibenzhydroxamsauren Propyl möglichst befreit war. (Wiskirchen.)

c. Durch Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf α -dibenzhydroxamsaures Propyl, neben viel öligem Propylbenzhydroxamsäure. (Wiskirchen.)

d. Aus β -dibenzhydroxamsaurem Propyl durch Kalilauge. (Griebsch.)

e. Aus demselben durch alkoholisches Ammoniak. (Wiskirchen.)

f. Aus dem Imidoäther in der bereits beschriebenen Weise. (Griebsch, Wiskirchen.)

Die Schmelzpunkte aller erhaltenen Präparate lagen zwischen $46,5^{\circ}$ und 48° , der Schmelzpunkt der möglichst reinen Krystalle bei $47,5^{\circ}$ — 48° .

0,1873 g von Präparat a. gaben 0,4573 CO_2 und 0,1295 H_2O .

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{NO}_2$	Griebsch
C	67,0	66,6
H	7,3	7,7

Krystallographische Untersuchung (Dr. Hecht)⁴⁴⁾.

Durch dieselbe wurde die Identität von a., d. und f. nachgewiesen.

⁴⁴⁾ Zeitschr. f. Krystallographie **14**, 331.

Krystallsystem: Triklin.

Beobachtete Formen:

$$\begin{aligned} a &= (100) \propto P\infty, & b &= (010) \propto P\infty, \\ m &= (110) \propto P', & n &= (1\bar{1}0) \propto P'. \end{aligned}$$

Farblose, nach der c-Axe gestreckte, säulen- bis nadel- förmige Krystalle. Ausser den angeführten Formen kommen bei einzelnen Krystallen mehrere unregelmässig liegende, die Kante $a\ b$ abstumpfende Flächen vor, die nur undeutliche Reflexe liefern. Die an den Enden der Säulen hin und wieder auf- tretenden Flächen sind stets gekrümmt.

	Beobachtet:	Berechnet:
$a : b = (100) : (010)$	$= 76^{\circ} 58'$	—
$a : m = (100) : (110)$	$= 47^{\circ} 30'$	—
$a : n = (100) : (1\bar{1}0)$	$= 65^{\circ} 32'$	$65^{\circ} 37'$

Spaltbarkeit nach a vollkommen.

Auf den Spaltblättchen tritt eine optische Axe aus, die mit der Normalen von a einen Winkel von circa $47\frac{1}{2}^{\circ}$ bildet. Die Ebene, welche die Normale und die optische Axe enthält, bildet mit der Kante der Säule einen Winkel von circa 66° . Die Hyperbel ist auf der der Normalen zugekehrten Seite gelb, auf der anderen blau gefärbt.

β -Propylbenzhydroxamsäure giebt bei Behandlung mit Chlorbenzoyl in alkalischer Lösung β -dibenzhydroxamsaures Propyl. (Griebsch.)

Wird das Chlorhydrat der β -Propylbenzhydroxamsäure, erhalten durch Einleiten von Salzsäure in die ätherische Lösung derselben, erhitzt, so entweicht Chlorpropyl und es entsteht Benzhydroxamsäure, neben wenig Dibenzhydroxamsäure. Schmelz- punkt der erhaltenen Benzhydroxamsäure liegt bei 125° , der des aus derselben dargestellten Ammoniaksalzes bei 145° .

(Wiskirchen.)

4. *Aethyl-m-tolhydroxamsäure*, $m\text{-CH}_3\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{C}(\text{N.OH})\cdot\text{OC}_2\text{H}_5$
(Griebsch).

Die Säure wurde durch Zersetzung von di-m-tolhydroxamsaurem Aethyl mit Kalilauge als dickflüssiges Oel erhalten, welches nicht zum Krystallisiren zu bringen war.

a. 0,2057 g gaben 0,5054 CO_2 und 0,1353 H_2O .

b. 0,2016 g „ 0,4939 CO_2 „ 0,1365 H_2O .

	Berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{NO}_2$	Gefunden Griebsch	
		a.	b.
C	67,0	67,0	66,8
H	7,3	7,3	7,5

5. α - und β -*Aethyl-p-tolhydroxamsäure*,
 $p\text{-CH}_3\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{C}(\text{N.OH})\cdot\text{OC}_2\text{H}_5$ (Klabund).

α -*Aethyl-p-tolhydroxamsäure* entsteht aus α -di-p-tolhydroxamsaurem Aethyl durch Behandlung mit starker Kalilauge (1 : 1).

Sie wurde durch die gleiche Behandlung auch aus öligem di-p-tolhydroxamsaurem Aethyl erhalten, d. h. aus demjenigen Theile des aus di-p-tolhydroxamsaurem Silber und Jodäthyl erhaltenen di-p-tolhydroxamsauren Aethyls, welcher nach Abscheidung der krystallisirten α -Modification nicht mehr zum Krystallisiren zu bringen war; aus demselben entsteht gleichzeitig β -*Aethyl-p-tolhydroxamsäure*.

Die Säure blieb lange flüssig, erstarrte dann plötzlich ziemlich schnell und vollständig. Zum Umkrystallisiren eignet sich weder Aether, noch Benzol. auch nicht gemischt mit Petroläther. Nur als reiner Petroläther bei ziemlich niedriger Temperatur angewandt wurde, schied sich die Verbindung in büschelförmigen Aggregaten von Krystallen ab. Zur krystallographischen Bestimmung eigneten sich die Krystalle, deren Endflächen meist undeutlich ausgebildet waren, nicht.

Schmelzp. 34° , also beinahe gleich demjenigen der metameren bei $33,5^\circ$ schmelzenden α -Propylbenzhydroxamsäure.

0,1608 g gaben 0,3954 CO₂ und 0,1056 H₂O.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₉ H ₁₃ NO ₂	Klabund
C	67,0	67,1
H	7,3	7,3

Durch Einwirkung von p-Toluylochlorid auf α -Aethyl-p-tolhydroxamsäure wird β -di-p-tolhydroxamsaures Aethyl, durch Einwirkung von Benzoylochlorid dagegen α -p-tolbenzhydroxamsaures Aethyl erhalten.

Das Chlorhydrat der α -Aethyl-p-tolhydroxamsäure fällt beim Einleiten trockner Salzsäure in die absolut-ätherische Lösung der Säure aus. Sodalösung schied aus demselben unveränderte α -Aethyl-p-tolhydroxamsäure aus, auch nachdem das Chlorhydrat fünf Tage lang in mit Salzsäure gesättigtem Aether gestanden hatte; der letztere Versuch war gemacht, um zu erfahren, ob längere Wirkung der Salzsäure Umlagerung veranlasst.

Trocknes Erhitzen des Chlorhydrats spaltet in Chloräthyl und p-Tolhydroxamsäure; Schmelzpunkt der letzteren 148° (Kapitel I. 3).

β -Aethyl-p-tolhydroxamsäure.

Die Verbindung lag in sieben Präparaten vor, welche sämtlich krystallographisch untersucht und identisch befunden wurden. Dieselben waren erhalten:

- Aus α -p-tolbenzhydroxamsaurem Aethyl.
- Aus β -p-tolbenzhydroxamsaurem Aethyl.
- Aus γ -p-tolbenzhydroxamsaurem Aethyl.
- Aus öligem p-tolbenzhydroxamsaurem Aethyl.
- Aus β -di-p-tolhydroxamsaurem Aethyl.
- Aus öligem di-p-tolhydroxamsaurem Aethyl.
- Aus p-Tolenylimidoäthyläther.

Der Schmelzpunkt aller Präparate lag bei 103°.

Alle Aether der Dihydroxamsäuren wurden mit starker Kalilauge (1:1) gespalten; die Spaltung erfolgte bei allen, mit Ausnahme des α -p-tolbenzhydroxamsauren Aethyls, schwer.

Oefter wurde beobachtet, dass die β -Aethyl-p-tolhydroxamsäure sich schon durch Verdünnen ihrer alkalischen Lösung mit Wasser ausschied; ihre Alkaliverbindungen scheinen demnach besonders leicht zersetzbar zu sein, ähnlich wie diejenigen der β -Aethyl- und β -Propylbenzhydroxamsäure.

Beiläufig erwähnt mag werden, dass einmal ein Quantum einer aus α -p-tolbenzhydroxamsaurem Aethyl dargestellten β -Aethyl-p-tolhydroxamsäure sich beim langsamen Krystallisiren aus einem Gemisch von wenig Aether und viel Petroläther freiwillig zersetzte. Die ursprünglich farblose Lösung, in welcher die Krystallisation schon begonnen hatte, färbte sich gelblich, entwickelte einen aromatischen Geruch, die Krystalle verschwanden wieder, und nach dem Verdunsten des Lösungsmittels blieb eine leicht bewegliche, aromatisch riechende Flüssigkeit, welche leicht als p-Toluylsäureäther zu erkennen war. Daneben liess sich Hydroxylamin nachweisen.

Es ist bekannt, dass Alkylhydroxamsäuren unter dem Einfluss wässriger Säuren leicht zerfallen nach der Gleichung:

Ganz ausnahmsweise ist aber eine solche Zersetzung unter den angeführten Bedingungen beobachtet.

Bei der Darstellung aus Tolenylimidoäther blieb ein Theil der erhaltenen Aethyl-p-tolhydroxamsäure ölig. Er roch etwas nach Toluylsäureäther, wurde deshalb in Aether gelöst, diese Lösung mit trockner Salzsäure behandelt und aus dem ausgefällt, mit Aether gut gewaschenen Chlorhydrat (gefunden 16,1 pC. Chlor, berechnet 16,4) die Aethyl-p-tolhydroxamsäure durch Sodalösung wieder abgeschieden. So wurde dieselbe geruchlos erhalten; sie konnte aber trotzdem nicht krystallisirt erhalten werden. Dies deutet darauf hin, dass auch aus dem p-Tolenylimidoäther mehrere Modificationen der Aethyl-p-tolhydroxamsäure neben einander entstehen.

Von Interesse sind auch folgende Bestimmungen der Ausbeute: Aus 50 g p-Tolenylimidoäther und 23 g Hydroxylaminchlorhydrat, welche in der zehnfachen Menge Wasser gelöst

waren, wurden 32 g rohe Aethyl-p-tolhydroxamsäure erhalten; davon krystallisirten 18 g.

Als bei übrigens gleichen Verhältnissen das Hydroxylaminsalz in der fünffachen Menge Wasser gelöst wurde, betrug die Ausbeute nur 18 g Rohsäure, aus welcher 7 g krystallisirte abgeschieden wurden.

β -Aethyl-p-tolhydroxamsäure krystallisirt aus Aether-Petroläther leicht in fast durchweg gut ausgebildeten, häufig ziemlich grossen Krystallen. Schmelzp. 103° .

- a. 0,1643 g gaben 0,4035 CO_2 und 0,1102 H_2O .
 b. 0,2387 g „ 0,5824 CO_2 „ 0,1602 H_2O .
 c. 0,1317 g „ 0,3226 CO_2 „ 0,0865 H_2O .
 g. 0,2001 g „ 0,4926 CO_2 „ 0,1359 H_2O .
 0,3951 g „ 28 ccm Stickgas bei 17° und 731 mm Druck.

	Berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{NO}_2$	Gefunden Klabund.			
		a.	b.	c.	g.
C	67,0	67,0	66,5	66,8	67,1
H	7,3	7,5	7,5	7,3	7,5
N	7,8	—	—	—	7,9

Krystallographische Untersuchung (Dr. Hecht, Dr. B. Kühn).

Krystallsystem: Triklin.

$$a : b : c = 0,797 : 1 : 0,459;$$

$$\alpha = 93^{\circ} 1', \beta = 101^{\circ} 53', \gamma = 88^{\circ} 56'$$

Beobachtete Formen:

$$a = (100) \propto P_{\infty}; \quad b = (010) \propto P_{\infty}; \quad f = (1\bar{2}0) \propto P_2^{\infty}; \\ n = (011) P_{\infty}^{\infty}; \quad q = (0\bar{1}1) P_{\infty}^{\infty}; \quad p = (\bar{1}\bar{1}\bar{1}) P_{\infty}.$$

	Beobachtet:	Berechnet:
$a : b = (100) : (010) =$	$90^{\circ} 28'$	—
$a : f = (100) : (1\bar{2}0) =$	$57^{\circ} 2'$	—
$b : n = (010) : (011) =$	$63^{\circ} 27'$	—
$b : q = (010) : (0\bar{1}1) =$	$111^{\circ} 47'$	—
$a : n = (100) : (011) =$	$79^{\circ} 36'$	—
$a : p = (100) : (\bar{1}\bar{1}\bar{1}) =$	$71^{\circ} 7'$	$70^{\circ} 51'$
$f : q = (1\bar{2}0) : (0\bar{1}1) =$	$65^{\circ} 41'$	$65^{\circ} 26'$

Eine Spaltbarkeit ist nicht beobachtet worden. Die farblosen Krystalle sind entweder tafelförmig nach $\infty P \infty$ (100) oder säulenförmig nach Axe c. Auf dem vorwaltenden, vorderen Pinakoid bildet eine Richtung der Auslöschungsrichtungen einen Winkel von ca. 16° mit der Spur der Axe c und weicht von dieser Spur nach links ab. In der dazu senkrechten Auslöschungsrichtung schneidet die Ebene der optischen Axen das vordere Pinakoid, auf welchem die positive Mittellinie etwas geneigt steht. Optische Axen treten hier in Luft nicht aus.

Durch p-Toluylchlorid entsteht aus β -Aethyl-p-tolhydroxamsäure β -di-p-tolhydroxamsaures Aethyl, durch Benzoylchlorid β -p-tolbenzhydroxamsaures Aethyl.

Aus ihrem Chlorhydrat wird die β -Aethyl-p-tolhydroxamsäure durch Sodalösung unverändert abgeschieden, auch nachdem das Chlorhydrat fünf Tage lang in mit Salzsäure gesättigtem trockenem Aether gestanden hat. — Erhitzen des trocknen Chlorhydrats giebt Chloräthyl und p-Tolhydroxamsäure.

6. α - und β -Aethylanishydroxamsäure,

α -Aethylanishydroxamsäure, dargestellt durch Zerlegung von α -dianishydroxamsaurem Aethyl mit concentrirter Kalilauge, wird aus Aether-Petroläther in strahlig vereinigten, dünnen, langgestreckten Platten erhalten. Sie löst sich sehr leicht in Aether und Alkohol; auch in heissem Wasser ist sie etwas löslich. Schmelzp. 49° .

0,1569 g gaben 0,3505 CO_2 und 0,0918 H_2O .

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{NO}_3$	Uecker
C	61,5	60,9
H	6,7	6,5

Nach Prof. Rinne ist die in dünnen, wohl monoklinen Blättchen krystallisirende Verbindung krystallographisch wahrscheinlich verschieden von β -Aethylanishydroxamsäure.

α -Aethylanishydroxamsäure giebt durch Anisylirung α -dianishydroxamsaures Aethyl.

β -Aethylanishydroxamsäure.

Wurde erhalten:

- a. Aus α -anisbenzhydroxamsaurem Aethyl.
- b. Aus β -anisbenzhydroxamsaurem Aethyl.
- c. Aus β -dianishydroxamsaurem Aethyl.
- d. Aus Anisenylimidoäther.

Die Aether der Dihydroxamsäuren wurden durch concentrirte Kalilauge gespalten. — Bei der Einwirkung des Imidoäthers auf eine Lösung von Hydroxylaminchlorhydrat in acht Theilen Wasser schied sich neben β -Aethylanishydroxamsäure salzsaures Anisenyamidoxim ab, welches durch Zusatz weiterer Wassermengen gelöst werden konnte.

β -Aethylanishydroxamsäure löst sich weniger leicht in Alkohol und Aether als die α -Modification, auch weniger leicht in Kalilauge. Eine Kalilauge, die einen Theil Aetzkali auf zehn Theile Wasser enthält, löst wohl die α -, nicht aber die β -Modification. Letztere ist auch schwerer zu alkyliren als erstere. — Schmelzp. 97° .

a. 0,0961 g gaben 0,2177 CO_2 und 0,061 H_2O .

d. 0,1526 g „ 0,3441 CO_2 „ 0,0912 H_2O .

Berechnet für		Gefunden	
$\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{NO}_3$		Uecker	
		a.	b.
C	61,5	61,8	61,5
H	6,7	7,1	6,6

Krystallographische Untersuchung (Prof. Rinne).

a., b. und c. sind krystallographisch identisch. Genauere Messungen gestattet b.

Krystalssystem: Monoklin.

$$a : b : c = 1,4693 : 1 : 1,4043;$$

$$\beta = 72^{\circ} 27' 36''.$$

Beobachtete Formen:

0P (001); $P\infty$ ($\bar{1}01$); $\infty P\frac{1}{2}$ (130); $\infty P\infty$ (100).

Nadelförmig in der Richtung der Axe b.

Fundamentalwinkel:

$$\infty P\frac{1}{2} : \infty P\frac{1}{2} = (130) : (\bar{1}30) = 153^{\circ} 14'$$

$$0P : P\infty = (001) : (\bar{1}01) = 128^{\circ} 0'$$

$$0P : \infty P = (001) : (110) = 94^{\circ} 0'$$

Bei der Untersuchung im Drehapparate nach C. Klein unter Benutzung von Cassiaöl erscheinen beide optischen Axen zugleich beim Drehen des Krystalles um Axe b. Ebene der optischen Axen also senkrecht $\infty P\infty$ (010).

β -Aethylanishydroxamsäure giebt durch Anisylirung β -dianishydroxamsaures Aethyl, durch Benzoylirung β -anisbenzhydroxamsaures Aethyl.

Zu bemerken ist, dass Eiseler⁴⁵⁾ aus dem bei 79° schmelzenden α -anisbenzhydroxamsauren Aethyl eine bei 32° schmelzende Aethylanishydroxamsäure erhalten haben will; Dr. Uecker erhielt nur die bei 97° schmelzende Verbindung; die Verschiedenheit der Beobachtungen ist einstweilen unerklärt.

7. *Methyl-anishydroxamsäure*, $\text{CH}_3\text{O}.\text{C}_6\text{H}_4.\text{C}(\text{N.OH}).\text{OCH}_3$
(Uecker).

Die Säure wurde sowohl aus α - als aus β -dianishydroxamsaurem Methyl erhalten und ebenso aus α - und β -anisbenzhydroxamsaurem Methyl. Die Spaltung geschah mit Kalilauge. Sie löst sich leicht in Aether, etwas schwerer in Alkohol, nicht in Petroläther. Aus einem Gemisch von Aether und Petroläther wurden gut ausgebildete Krystalle erhalten. Schmelzpt. $113,5^{\circ}$.

0,1481 g gaben 0,3242 CO_2 und 0,0827 H_2O .

	Berechnet für $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{NO}_3$	Gefunden Uecker
C	59,7	59,7
H	6,1	6,2

⁴⁵⁾ Diese Annalen **175**, 339.

Die Säure löst sich schwer in Alkali, ist schwer zu methylieren. Durch Einwirkung von Chlorbenzoyl entsteht β -anisbenzhydroxamsaures Methyl, durch Ghloranisyl β -dianishydroxamsaures Methyl.

Die Säure zeigte eine gewisse, möglicherweise auf einer kleinen Verunreinigung beruhende Unbeständigkeit. Ein über Schwefelsäure aufbewahrtes Präparat zersetzte sich unter Gelbfärbung und Entwicklung eines eigenthümlichen Geruches. Ein gut krystallisirtes, zur krystallographischen Untersuchung übergebenes Präparat zersetzte sich ebenfalls freiwillig, nachdem es aus dem Glase, in welchem es übersandt war, herausgenommen war. Doch konnte Prof. Rinne feststellen, dass die aus α -dianishydroxamsauren Methyl erhaltenen Krystalle nicht verschieden sind von den aus anisbenzhydroxamsauren Methyl erhaltenen.

Kapitel IV. Alkylhydroxamsäureäther.

1. Aethylbenzhydroxamsaures Methyl.
2. Methylbenzhydroxamsaures Methyl.
3. Aethyl-p-tolhydroxamsaures Methyl.
4. Aethyl-p-tolhydroxamsaures Aethyl.
5. Methylanishydroxamsaures Aethyl.
6. Aethylanishydroxamsaures Benzyl.

Es giebt drei Bildungs- und Darstellungsweisen:

- a. Alkylirung von Hydroxamsäureäthern,
- b. Alkylirung von Alkylhydroxamsäuren,
- c. Einwirkung von Alkyloximchloriden auf Alkoholate.

Das Verhalten des auf verschiedenen Wegen erhaltenen äthylbenzhydroxamsauren Aethyls ist früher eingehend dargelegt worden⁴⁶⁾. Die im Folgenden beschriebenen Aether der Alkylhydroxamsäuren verhalten sich in ihren allgemeinen Reactionen dem äthylbenzhydroxamsauren Aethyl entsprechend; die mit denselben angestellten Versuche sind mehrfach gerade in der Absicht, die an dem äthylbenzhydroxamsauren Aethyl gemachten

⁴⁶⁾ Vergl. besonders diese Annalen **252**, 224.

Erfahrungen an analogen Verbindungen zu bestätigen, gemacht worden.

Keiner der von uns untersuchten Alkylhydroxamsäureäther ist im festen Zustande erhalten worden. Alle sind aromatisch riechende, in Wasser wenig oder nicht lösliche, mit den meisten der gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln mischbare Flüssigkeiten. Deshalb genügt eine kurze Aufzählung nebst Angabe der Darstellungsmethoden und der für die einzelnen charakteristischen Spaltungen.

1. *Aethylbenzhydroxamsaures Methyl*⁴⁷⁾, $C_6H_5.C(N.OCH_3).OC_2H_5$
(Jacobson).

Wurde dargestellt:

- a. Aus α -Aethylbenzhydroxamsäure.
- b. Aus β -Aethylbenzhydroxamsäure.
- c. Aus Benzenylmethoximchlorid.

- a. 0,254 g gaben 0,6211 CO_2 und 0,1643 H_2O .
- b. 0,2364 g „ 0,5775 CO_2 „ 0,1506 H_2O .
- c. 0,1993 g „ 0,4866 CO_2 „ 0,1317 H_2O .

	Berechnet für $C_{10}H_{13}NO_2$	Gefunden Jacobson		
		a.	b.	c.
C	67,0	66,7	66,6	66,6
H	7,3	7,2	7,1	7,3

Nachgewiesen wurde, dass durch Spaltung unter Wasseraufnahme aus a., b. und c. das nämliche Methoxylamin entsteht, und zwar durch Vergleichung der Chlorhydrate und der sauren Oxalate der Basis. Chlorhydrat aus:

- a. 0,3213 g gaben 0,5556 $AgCl$.
- b. 0,3499 g „ 0,5938 $AgCl$.
- c. 0,4922 g „ 0,8458 $AgCl$.

	Berechnet für $NH_2(OCH_3).HCl$	Gefunden Jacobson		
		a.	b.	c.
Cl	42,5	42,8	42,0	42,5

⁴⁷⁾ Diese Annalen **182**, 224; **252**, 225.

Schmelzpunkt bei allen dreien 151° .⁴⁸⁾ Alle drei gaben bei neunstündigem Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf 200° Chlormethyl, Salmiak (durch Zersetzung von zunächst gebildetem Hydroxylamin entstanden) und kein Methylamin.

Die Bioxalate aus a., b. und c. zeigten den gleichen Schmelzpunkt $138\text{—}139^{\circ}$.

a., b. und c. liefern bei Behandlung mit trockner Salzsäure das nämliche benzhydroxamsaure Methyl (Kapitel II. 2).

a. und b. liefern beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf $200\text{—}220^{\circ}$ den nämlichen Benzenylamidoximmethyläther, der direct durch Methylierung von Benzenylamidoxim erhalten wird, also auch zur Darstellung von c. dient (Kapitel IX. 1).

Das Verhalten des auf verschiedenen Wegen dargestellten äthylbenzhydroxamsauren Methyls bestätigt alle Schlüsse, welche ich aus dem Verhalten des auf verschiedenen Wegen dargestellten äthylbenzhydroxamsauren Aethyls gezogen habe⁴⁹⁾, vollständig.

2. *Methylbenzhydroxamsaures Methyl*, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{C}(\text{N}\cdot\text{OCH}_3)\cdot\text{OCH}_3$
(Jacobson).

β -Methylbenzhydroxamsäure (ein Molekül) wurde in concentrirter methylalkoholischer Kalilauge (ein Molekül) gelöst und mit einem Ueberschuss von Jodmethyl versetzt; nach einigem Stehen schied sich schon viel Jodkalium ab; das Reaktionsgemisch wurde noch kurze Zeit am Rückflusskühler erhitzt. Nach Verdünnen mit Wasser, welchem zur Bindung etwa unveränderter Methylbenzhydroxamsäure Alkali zugesetzt war, wurde mit Aether ausgeschüttelt. Der nach dem Verdunsten desselben bleibende Rückstand zeigte indessen nicht die Zusammensetzung des methylbenzhydroxamsauren Methyls; er schied bei längerem Stehen noch unveränderte Methylbenzhydroxamsäure aus. Deshalb wurde die Behandlung mit Jod-

⁴⁸⁾ Früher wurde 149° beobachtet. Ber. d. deutsch. chem. Ges. **16**, 827.

⁴⁹⁾ Diese Annalen **252**, 170 ff.

Annalen der Chemie **281**. Bd.

methyl und Kali wiederholt, darauf das methylbenzhydroxamsaure Methyl unter vermindertem Druck destillirt; bei 165 bis 170° ging dasselbe als farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit über; erstarrt nicht bei -20° ; Siedepunkt 216—217°. — Die Ausbeute war schlecht.

0,3582 g gaben 0,8601 CO₂ und 0,2177 H₂O.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₉ H ₁₁ NO ₂	Jacobson
C	65,5	65,5
H	6,7	6,8

Wässrige Salzsäure bildet Methoxylamin; Schmelzpunkt des Chlorhydrats 151°.

3. *Aethyl-p-tolhydroxamsaures Methyl*, C₇H₇.C(N.OCH₃).OC₂H₅
(Klabund).

Diese Verbindung wurde erhalten aus β -Aethyl-p-tolhydroxamsäure durch fünfstündiges Erhitzen mit methylalkoholischer Lösung von Natriummethylat und Jodmethyl und durch Destillation unter vermindertem Druck gereinigt.

0,2182 g gaben 0,5455 CO₂ und 0,1548 H₂O.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₁₁ H ₁₅ NO ₂	Klabund
C	68,4	68,2
H	7,8	7,9

4. *Aethyl-p-tolhydroxamsaures Aethyl*, C₇H₇.C(N.OC₂H₅).OC₂H₅
(Klabund).

Dargestellt:

- Aus β -Aethyl-p-tolhydroxamsäure; nicht destillirt.
- Aus p-Tolenyläthoximchlorid.

Die Behandlung mit Natriumäthylat musste wiederholt werden, um ein chlorfreies Product zu erhalten, welches unter stark vermindertem Druck bei 150—155° destillirte.

Der Körper bildet eine stark lichtbrechende, leicht bewegliche, aromatisch riechende Flüssigkeit.

a. 0,1841 g gaben 0,4681 CO₂ und 0,1371 H₂O.

b. 0,2122 g „ 0,5389 CO₂ „ 0,1571 H₂O.

	Berechnet für $C_{12}H_{17}NO_2$	Gefunden K l a b u n d	
		a.	b.
C	69,6	69,3	69,3
H	8,2	8,3	8,2

a. und b. gaben, mit trockner Salzsäure gespalten, den nämlichen p-Tolhydroxamsäureäther vom Schmelzpunkt 101° (Kapitel II. 3).

5. *Methylanishydroxamsaures Aethyl*, $C_7H_7O.C(N.OC_2H_5).OCH_3$
(Uecker).

Schwach aromatisch riechendes Oel, erhalten aus Aniseryl-äthoximchlorid und Natriummethylat.

0,1730 g gaben 0,401 CO_2 und 0,115 H_2O .

	Berechnet für $C_{11}H_{15}NO_3$	Gefunden Uecker
C	63,2	63,2
H	7,2	7,4

Trockne Salzsäure zerlegt in Methylchlorid und anishydroxamsaures Aethyl.

6. *Aethylanishydroxamsaures Benzyl*, $C_7H_7O.C(N.OC_7H_7).OC_2H_5$
(Uecker).

Dargestellt:

- a. aus α -Aethylanishydroxamsäure,
- b. aus β -Aethylanishydroxamsäure

durch Einwirkung von Chlorbenzyl und Aetzkali in äthylalkoholischer Lösung. Die β -Modification benzylirte sich schwerer als die α -Modification. Die erhaltenen Aether zeigten noch einen Geruch nach Benzylchlorid, welcher aber verschwand, als sie einige Zeit auf einer warmen Platte standen. Der aus β -Aethylanishydroxamsäure erhaltene enthielt noch einen Rest unveränderter Säure, welche beim Auflösen in Petroläther ungelöst blieb.

- a. 0,2405 g gaben 0,6256 CO_2 und 0,1473 H_2O .
- b. 0,2246 g „ 0,5852 CO_2 „ 0,1337 H_2O .

	Berechnet für $C_{17}H_{19}NO_3$	Gefunden Uecker	
		a.	b.
C	71,6	70,9	71,1
H	6,7	6,8	6,6

Aus a. und b. entsteht durch trockne Salzsäure dasselbe anishydroxamsaure Benzyl (Kapitel II. 5).

Kapitel V. Dihydroxamsäuren.

1. Dibenzhydroxamsäure.
2. Di-m-tolhydroxamsäure.
3. Di-p-tolhydroxamsäure.
4. Benz-p-tolhydroxamsäure.
5. p-Tolbenzhydroxamsäure.
6. Isophthalbenzhydroxamsäure.
7. Terephthalbenzhydroxamsäure.

Dihydroxamsäuren entstehen:

a. Durch Einwirkung von Säurechloriden auf Hydroxylamin oder auf Monohydroxamsäuren. Ich habe früher die trocknen Monohydroxamsäuren mit dem Säurechlorid erhitzt; später fanden wir, dass bei mehreren Dihydroxamsäuren bessere Ausbeuten erhalten wurden, wenn das Säurechlorid zu einer Lösung der Monohydroxamsäure in wässrigem Alkali gefügt wurde. Dass Benzhydroxamsäure auch beim Erhitzen mit trockner Salzsäure etwas Dibenzhydroxamsäure liefert, ist bereits weiter oben mitgetheilt worden.

b. Durch Einwirkung von Hydroxylamin auf Benzoësäureanhydrid erhielt Volhard Dibenzhydroxamsäure⁵⁰⁾.

c. Durch Zersetzung von Dihydroxamsäureäthern mit trockner Salzsäure, z. B.

Diese Darstellungsweise ist eine selbständige, weil die Dihydroxamsäureäther sich durch Einführung von Acyl in

⁵⁰⁾ Diese Annalen **267**, 71.

Alkylhydroxamsäuren darstellen lassen, letztere aber aus Imidoäthern und Hydroxylamin, also ohne vorausgehende Darstellung der entsprechenden Monohydroxamsäuren erhalten werden können.

d. Durch Ersatz eines Acyls durch Wasserstoff in triacylirten Hydroxylaminen.

Dieser Ersatz kann durch Alkali, durch verdünnte Säuren und — wie wir neuerdings gefunden haben — auch durch trockne Salzsäure in ätherischer Lösung bewerkstelligt werden. Eine eigentliche Darstellungsmethode ist das nicht, weil die triacylirten Hydroxylamine aus den Dihydroxamsäuren dargestellt werden. Es war aber zu untersuchen, ob die verschiedenen Modificationen eines triacylirten Hydroxylamins auch verschiedene Modificationen der daraus zu erhaltenden Dihydroxamsäure geben.

Wir haben keine Dihydroxamsäure in verschiedenen Modificationen erhalten.

1. Dibenzhydroxamsäure.

Dr. Störmer hat Dibenzhydroxamsäure dargestellt:

- a. Durch Zerlegung von α - und β -dibenzhydroxamsaurem Aethyl.
- b. Durch Zerlegung von α -, β - und γ -Tribenzhydroxylamin.

Die fünf Präparate wurden im mineralogischen Institut in Berlin krystallographisch untersucht und als identisch mit der bekannten Dibenzhydroxamsäure erkannt.

α - und β -Dibenzhydroxamsäureäther, sowie α -Tribenzhydroxylamin wurden in Aether gelöst, die Lösung mit trockner Salzsäure gesättigt und bei Zimmertemperatur sich selber überlassen. Nach einigen Tagen krystallisirte die gebildete Dibenzhydroxamsäure aus. — β - und γ -Tribenzhydroxylamin sind zu wenig löslich in Aether, um auf gleiche Weise behandelt zu werden. Sie wurden mit Aether, der mit trockner Salzsäure gesättigt war, im geschlossenen Rohre drei Stunden lang auf 60 — 70° erhitzt. Sie werden schwerer zersetzt; ungefähr die Hälfte des β -Tribenzhydroxylamins blieb unverändert.

Der Schmelzpunkt der Dibenzhydroxamsäure wurde ursprünglich bei 145—146° gefunden. Später fand Steiner 153°, ⁵¹⁾ Dr. Störmer neuerdings bei sehr guten Krystallen 159°; Werner giebt 161° an. Einmal geschmolzen zersetzt sich die Säure sehr leicht stürmisch; damit kann es zusammenhängen, dass der Schmelzpunkt bei langsamem Erhitzen zu niedrig gefunden wird.

2. *Di-m-tolhydroxamsäure*, $C_7H_7.C(N.O.CO.C_7H_7).OH$
(Griebsch).

Die Darstellung ist schon bei derjenigen der m-Tolhydroxamsäure beschrieben.

Aus warmem Aether wurden tafelförmige Krystalle erhalten, welche an Formen des Gypses erinnern. Schmelzpunkt 95,5°.

0,2428 g gaben 0,6327 CO₂ und 0,1278 H₂O.

0,730 g „ 35 ccm Stickgas bei 17° und 742 mm Druck.

	Berechnet für $C_{16}H_{15}NO_3$	Gefunden Griebsch
C	71,4	71,1
H	5,6	5,9
N	5,2	5,4

Krystallographische Untersuchung (Dr. Hecht)⁵²⁾.

Krystalssystem: Monoklin.

$$a : b : c = 0,8201 : 1 : 1,3871;$$

$$\beta = 108^\circ 45'.$$

Beobachtete Formen:

$$a = (100) \propto P\infty, \quad b = (010) \propto P\infty, \quad c = (001) \propto P, \\ m = (110) \propto P, \quad q = (011) \propto P.$$

Farblose, nach b tafelförmige Krystalle, die Flächen a und c treten nur sehr schmal auf.

⁵¹⁾ Diese Annalen **178**, 226.

⁵²⁾ Zeitschr. f. Krystallographie **14**, 331.

Beobachtet: Berechnet:

b : m	= (010) : (110)	= $52^{\circ} 10'$	—
q : m	= (011) : (110)	= $50^{\circ} 8'$	—
q : m'	= (011) : ($\bar{1}\bar{1}0$)	= $70^{\circ} 38'$	—
q : b	= (011) : (010)	= $37^{\circ} 17'$	$37^{\circ} 33'$

Spaltbarkeit wurde nicht beobachtet.

Optische Axenebene = b (010).

Die Auslöschungsrichtung auf b weicht von der Kante bm um ca. 2° und von der Kante bq um ca. 69° ab.

3. *Di-p-tolhydroxamsäure*, $C_7H_7.C(N.O.CO.C_7H_7).OH$
(Klabund).

Wurde dargestellt:

- Durch Einwirkung von p-Toluychlorid auf Hydroxylamin oder p-Tolhydroxamsäure in alkalischer Lösung.
- Durch Zerlegung von α -di-p-tolhydroxamsaurem Aethyl.
- Durch Zerlegung von β -di-p-tolhydroxamsaurem Aethyl.

Die nach a. bereitete Säure wurde durch heisses Wasser von p-Tolhydroxamsäure, durch warmen Aether von zurückgebildeter p-Toluylsäure befreit. — Die beiden Modificationen des di-p-tolhydroxamsauren Aethyls wurden in der gerade hinreichenden Menge Benzol gelöst; aus der unter Kühlung mit trockner Salzsäure gesättigten Lösung krystallisirte nach zweitägigem Stehen an einem mässig warmen Orte Di-p-tolhydroxamsäure aus.

Dieselbe löst sich nicht in Wasser, sehr wenig in Aether und Petroläther, etwas leichter, namentlich in der Wärme, in Benzol, Chloroform und Alkohol. Beim langsamen Verdunsten alkoholischer Lösungen wurden wohlausgebildete Krystalle erhalten. Schmelzp. 167° .

Analyse von a.:

0,1931 g gaben 0,5031 CO_2 und 0,0998 H_2O .

0,3031 g „ 14,5 ccm Stickgas bei 10° und 731 mm Druck.

	Berechnet für $C_{16}H_{15}NO_3$	Gefunden Klabund
C	71,4	71,1
H	5,6	5,7
N	5,2	5,5

Krystallographische Untersuchung (Dr. Elich).

a., b. und c. sind krystallographisch identisch.

Krystallsystem: Monoklin.

$$a : b : c = 1,3554 : 1 : 3,1580;$$

$$\beta = 87^{\circ} 53' 30''.$$

Beobachtete Formen:

$$\begin{aligned} & -P (111); P (\bar{1}\bar{1}\bar{1}); OP (001); -P\infty (101); P\infty (\bar{1}0\bar{1}); \\ & -\frac{1}{3}P (113); \frac{1}{3}P (\bar{1}\bar{1}\bar{3}). \end{aligned}$$

Fundamentalwinkel:

$$-P (111) : -P (\bar{1}\bar{1}\bar{1}) = 78^{\circ} 17' 40''$$

$$-P\infty (101) : OP (001) = 115^{\circ} 0'$$

$$P\infty (\bar{1}0\bar{1}) : OP (001) = 111^{\circ} 26' 20''$$

	Beobachtet:	Berechnet:
$-P : OP = (111) : (001)$	$= 105^{\circ} 38' - 105^{\circ} 55'$	$105^{\circ} 28' 37''$
$P : OP = (\bar{1}\bar{1}\bar{1}) : (001)$	$= 103^{\circ} 2' 40''$	$103^{\circ} 7' 27''$
$P : P = (\bar{1}\bar{1}\bar{1}) : (\bar{1}\bar{1}\bar{1})$	$= 76^{\circ} 25' 40''$	$76^{\circ} 48' 9''$
$P : -P = (\bar{1}\bar{1}\bar{1}) : (111)$	$= 109^{\circ} 37' 40'' - 109^{\circ} 55' 20''$	$109^{\circ} 42' 26''$
$P : -P = (\bar{1}\bar{1}\bar{1}) : (\bar{1}\bar{1}\bar{1})$	$= 151^{\circ} 26' 40'' - 151^{\circ} 49'$	$151^{\circ} 23' 56''$
$-P : -P\infty = (111) : (101)$	$= 129^{\circ} 8' 20'' - 129^{\circ} 11'$	$129^{\circ} 8' 51''$
$P : P\infty = (\bar{1}\bar{1}\bar{1}) : (\bar{1}0\bar{1})$	$= 128^{\circ} 10' 40'' - 129^{\circ} 9'$	$128^{\circ} 24' 5''$
$P\infty : -P\infty = (\bar{1}0\bar{1}) : (\bar{1}0\bar{1})$	$= 133^{\circ} 44' 55'' - 133^{\circ} 50' 20''$	$133^{\circ} 33' 40''$
$-\frac{1}{3}P : OP = (113) : (001)$	$= 128^{\circ} 20' 17''$	$128^{\circ} 9' 28''$
$\frac{1}{3}P : OP = (\bar{1}\bar{1}\bar{3}) : (001)$	$= 126^{\circ} 29'$	$126^{\circ} 37'$

Die Krystalle haben in Folge der gleichzeitigen Ausbildung der zusammengehörigen positiven und negativen Gestalten und wegen der Annäherung von β an 90° ein rhombisches Aeussere und erinnern in Folge ihrer zumeist gross ausgebildeten $\pm P(\bar{1}\bar{1}\bar{1} : 111)$ -Flächen an die Gestalt des rhombischen Schwefels. Zuweilen ist durch stark verschiedene Grösse der beiden $OP(001)$ -Flächen ein scheinbarer Hemimorphismus in Richtung der Axe c vorhanden. Ein Theil der drei Krystallisationen (a) ist tafelförmig nach OP .

Auf $OP (001)$ erkennt man einen Theil des Interferenzcurvensystems um die erste, negative Mittellinie. Die Ebene der optischen Axen liegt senkrecht zu $\infty P\infty (010)$, sehr stark geneigt gegen $OP (001)$.

4. Benz-p-tolhydroxamsäure, $C_6H_5 \cdot C(N.O.CO.C_7H_7).OH$
(Klabund).

Wurde erhalten:

- a. Durch Einwirkung von p-Toluylochlord auf Benzhydroxamsäure.
- b. Aus α -benz-p-tolhydroxamsaurem Aethyl.
- c. Aus β -benz-p-tolhydroxamsaurem Aethyl.

Die Benzhydroxamsäure wurde in alkalischer Lösung mit p-Toluylochlord behandelt und die entstandene Benz-p-tolhydroxamsäure wie die Di-p-tolhydroxamsäure gereinigt. — Die beiden Aether wurden ebenso wie der Di-p-tolhydroxamsäureäther zerlegt.

In Petroläther ist die Säure kaum, in heissem Wasser sehr wenig löslich; etwas leichter in Aether und Benzol, besonders in der Wärme; Alkohol und Chloroform sind bessere Lösungsmittel. Schmelzpunkt 155° .

0,2170 g von a. gaben 0,5602 CO_2 und 0,104 H_2O .

0,2638 g gaben 13,5 ccm Stickgas bei 11° und 729 mm Druck.

	Berechnet für $C_{15}H_{13}NO_3$	Gefunden Klabund
C	70,6	70,4
H	5,1	5,3
N	5,5	5,9

Krystallographische Untersuchung (Dr. B. Kühn).

a., b. und c. sind krystallographisch identisch.

Krystalssystem: Monoklin.

$$a : b : c = 1,4312 : 1 : 2,2083;$$

$$\beta = 65^{\circ} 25'.$$

Beobachtete Formen:

$$\infty P\infty (100); 0P (001); \infty P\infty (010); -P\infty (101); \\ \infty P^2 (120); \frac{1}{2}P\infty (012).$$

Fundamentalwinkel:

$$\infty P\infty (100) : 0P (001) = 114^{\circ} 35'$$

$$\infty P\infty (100) : -P\infty (101) = 155^{\circ} 6'$$

$$\infty P\infty (100) : \infty P^2 (120) = 111^{\circ} 1'$$

$$0P (001) : \frac{1}{2}P\infty (012) = 134^{\circ} 43' \text{ gemessen,} \\ = 135^{\circ} 7' \text{ berechnet.}$$

Nach der Axe b säulenförmig gestreckte, selten nach $\infty P \infty$ (100) tafelförmige Krystalle.

Die Ebene der optischen Axen liegt, wie im Drehapparate nach C. Klein bei Anwendung von Cassiaöl-Immersion bequem zu beobachten ist, senkrecht zur Symmetrieebene. Die erste Mittellinie bildet mit der Axe c einen Winkel von ca. 30° und ist im spitzen Winkel β gelegen. Deutliche horizontale Dispersion.

5. *p*-Tolbenzhydroxamsäure⁵³⁾, $C_7H_7.C(N.O.CO.C_6H_5).OH$
(Klabund).

Wurde erhalten:

- a. Durch Benzoyliren von *p*-Tolhydroxamsäure.
- b. Durch Zersetzung von β -*p*-tolbenzhydroxamsaurem Aethyl.

p-Tolhydroxamsäure (ein Molekül) wurde mit Benzoylchlorid (ein Molekül) zwei Stunden lang auf 100° erhitzt und das Product nach Entfernung von unverändertem Chlorid und unveränderter *p*-Tolhydroxamsäure aus Alkohol umkrystallisirt. — Der *p*-Tolbenzhydroxamsäureäther wurde so wie der Di-*p*-tolhydroxamsäureäther zersetzt.

Schmelzpunkt beider Präparate 156° , also beinahe zusammenfallend mit demjenigen der metameren Benz-*p*-tolhydroxamsäure; Löslichkeit ähnlich derjenigen der letzteren.

0,1537 g von a. gaben 0,3958 CO_2 und 0,0721 H_2O .

	Berechnet für $C_{15}H_{13}NO_3$	Gefunden Klabund
C	70,6	70,2
H	5,1	5,2

Zu krystallographischer Untersuchung waren die vorliegenden Präparate nicht geeignet.

⁵³⁾ Frühere Beobachtungen, diese Annalen **175**, 319 ff.

6. Isophtalbenzhydroxamsäure,

Ein Gemisch von Isophtalhydroxamsäure (ein Molekül) und Chlorbenzoyl (zwei Moleküle) wird mit eingesenktem Thermometer allmählich bis auf 115° erhitzt; diese Temperatur darf nicht überschritten werden, schon bei 125° findet eine lebhaftere Zersetzung statt. Das Gemisch verflüssigt sich; die Reaction ist zu Ende, wenn keine Salzsäure mehr entweicht. Das Product erstarrt beim Erkalten zu einer röthlichen, glasigen Masse, welche schwer zu reinigen ist, weil sie sich in Berührung mit Aether, Benzol und Alkohol in ein zähflüssiges Harz verwandelt, welches aus alkoholischer Lösung sich in derselben Form wieder abscheidet.

Die Reinigung gelang, als das Rohproduct wiederholt mit kochendem Benzol unter kräftigem Umschütteln ausgelaugt wurde; beim Erkalten der Lösung schieden sich warzenförmige Krystalle ab, welche unter dem Mikroskop als aus Pyramiden zusammengesetzte Drusen erschienen. Die so gereinigte Säure krystallisirte bei freiwilligem Verdunsten alkoholischer Lösungen in feinen, weissen Nadelchen.

Sie löst sich leicht in Alkohol, schwer in Benzol, kaum in Aether, nicht in Petroläther. Schmelzp. 162°.

0,1883 g gaben 0,4502 CO₂ und 0,072 H₂O.

0,2167 g „ 14,3 ccm Stickgas bei 17° und 737,6 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₂₂ H ₁₆ N ₂ O ₆	Rahmenführer
C	65,3	65,2
H	4,0	4,2
N	6,9	7,4

Die Säure löst sich in Alkalien und kohlensauen Alkalien und kann aus diesen Lösungen durch Einleiten von Kohlensäure wieder abgeschieden werden. Sie löst sich in Barytwasser; beim Erwärmen dieser Lösung scheidet sich isophtalhydroxamsaures Baryum aus, während benzoësaures Baryum in Lösung geht.

Kaliumsalz. Eine concentrirte alkoholische Lösung der Säure (ein Molekül) wurde mit alkoholischer Kalilauge (zwei Moleküle) versetzt, schied indessen bei halbtägigem Stehen nichts aus. Zusatz von Aether fällte das Salz als flockigen, voluminösen Niederschlag.

0,148 g gaben 0,051 K_2SO_4 .

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{22}H_{14}N_2O_6K_2$	Rahmenführer
K	16,3	15,5

Während frisch bereitetes Salz sich in Wasser leicht und klar löste, blieb beim Auflösen eines längere Zeit aufbewahrten Salzes eine starke Trübung zurück. Die wässrige Lösung trübt sich bald und scheidet beim Erhitzen *Metaphenylenharnstoff* als schwach grauen Niederschlag aus. Mit heissem Wasser und darauf mit absolutem Alkohol gewaschen und getrocknet, bildet er ein sehr leichtes Pulver, unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln.

0,1888 g gaben 0,4331 CO_2 und 0,0808 H_2O .

0,145 g „ 24,4 ccm Stickgas bei 12° und 766 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_6H_4 \begin{array}{c} \diagup NH \\ \diagdown NH \end{array} CO$	Rahmenführer
C	62,7	62,8
H	4,5	4,8
N	20,9	20,1

Die Zersetzung entspricht der Gleichung

Die Zersetzung des Metaphenylenharnstoffs durch sechs- bis siebenstündiges Erhitzen mit concentrirter Salzsäure im Einschlussrohre lieferte Kohlendioxyd und *Metaphenylen-diamin*. Ersteres strömte beim Oeffnen des Rohres aus; letzteres hatte sich als Chlorhydrat aus der concentrirten Salzsäure ausge-

schieden. Der Inhalt des Rohres wurde abgedampft, der Rückstand in wenig Wasser gelöst, und in diese Lösung salzsaures Gas bis zur Sättigung eingeleitet. Das Chlorhydrat des Metaphenylendiamins fiel als etwas bräunlich gefärbtes Krystallpulver aus; von diesem wurden 2,35 g aus 3 g Metaphenylenharnstoff erhalten.

0,2007 g gaben 0,3146 AgCl.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_6H_8N_2 \cdot 2HCl$	Rahmenführer
Cl	39,2	38,8

Durch Destillation des Chlorhydrats mit überschüssiger trockner Soda aus einem Verbrennungsrohre wurde die freie Base erhalten, zunächst als gelbes Oel, welches auch in einer Kältemischung nicht erstarrte, also die bereits bekannte geringe Neigung zum Krystallisiren zeigte. Als eine kleine Menge in Aether gelöst wurde, blieb die Base beim Verdunsten dieser Lösung in harten Täfelchen krystallisirt zurück. Ein Stäubchen von diesen brachte bei Berührung mit der öligen Base letztere zum Erstarren. Der Schmelzpunkt der aus Aether wiederholt umkrystallisirten Base lag bei 62°.

0,1764 g gaben 0,4303 CO₂ und 0,1212 H₂O.

0,1499 g „ 32,5 cem Stickgas bei 13° und 761,4 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_6H_8N_2$	Rahmenführer
C	66,7	66,5
H	7,4	7,6
N	25,9	25,7

Die Base zeigte die bekannte charakteristische Braunfärbung mit Nitrit.

7. Terephtalbenzhydroxamsäure,

Die Darstellung entsprach derjenigen der Isophtalbenzhydroxamsäure. Das Reactionsproduct, eine feste, etwas klebrige Masse, wurde zunächst mit etwas Sodalösung gewaschen, dann aus siedendem Alkohol mehrmals umkrystallisirt.

Die Säure bildet atlasglänzende Blättchen, ist unlöslich in Wasser, Aether, Benzol, schwer löslich in heissem Alkohol. Schmelzp. 198°.

0,2105 g gaben 0,5036 CO₂ und 0,083 H₂O.

0,3385 g „ 22,8 ccm Stickgas bei 27° und 752,7 mm Druck.

	Berechnet für C ₂₂ H ₁₆ N ₂ O ₆	Gefunden Rahmenführer
C	65,3	65,2
H	4,0	4,4
N	6,9	7,4

Das leicht lösliche Baryumsalz zerfällt beim Erwärmen mit überschüssigem Barytwasser in terephthalhydroxamsaures und benzoësaures Salz.

Das *Kaliumsalz* fällt sofort als sehr feiner, weisser Niederschlag aus beim Vermischen einer alkoholischen Lösung der Säure mit der berechneten Menge alkoholischer Kalilauge.

a. 0,2753 g gaben 0,094 K₂SO₄.

b. 0,235 g „ 0,082 K₂SO₄.

	Berechnet für C ₂₂ H ₁₄ N ₂ O ₆ K ₂	Gefunden Rahmenführer	
		a.	b.
K	16,3	15,3	15,7

Ähnlich unbeständig wie die entsprechende Isophthalylverbindung. Leicht löslich in Wasser, beim Erhitzen scheidet sich *Paraphenylenharnstoff* aus, der, nachdem er mit Wasser und Alkohol gewaschen und getrocknet war, ein bräunliches, in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlösliches, bei 300° noch nicht schmelzendes Pulver darstellte.

Wiederholte Analysen gaben ungefähr 1 pC. Kohlenstoff zu wenig; die am besten zu der Formel C₇H₆N₂O stimmende 61,5 pC. anstatt 62,7. Gleichwohl ist nicht daran zu zweifeln, dass Paraphenylenharnstoff vorliegt, da bei Zersetzung mit concentrirter Salzsäure Kohlensäure und salzsaures *Paraphenylen-diamin* entsteht. Die Zersetzung erfolgt schwer; 1 g wurde mit circa 5 ccm concentrirter Säure eingeschlossen; zehnstündiges Erhitzen auf 100° bewirkte keine merkliche Zersetzung, ent-

färbte aber die ursprünglich braune Verbindung. Auch durch mehrstündiges Erhitzen auf 150° wurde das Aussehen der amorphen Verbindung wenig verändert; deshalb wurde noch acht Stundenlang auf 180° erhitzt. Hierbei war Kohlensäure entstanden, und neben etwas verkohltem Rückstand hatte sich eine kristallinische, aus feinen, braun gefärbten Nadelchen bestehende Masse gebildet. Der Röhreninhalt wurde abgedampft, der Rückstand in wenig Wasser gelöst und salzsaures Gas in die Lösung geleitet; dadurch schied sich salzsaures Paraphenyldiamin aus.

0,0994 g gaben 0,1547 AgCl.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_6H_8N_2 \cdot 2HCl$	Rahmenführer
Cl	39,2	38,5

Das Chlorhydrat wurde mit trockner Soda destillirt. Die freie Base erstarrte leicht, schmolz roh bei 138 — 140°, nach der Reinigung durch Sublimation bei 140°. Sie sublimirte in dünnen, farblosen Blättchen, welche die für Paraphenyldiamin charakteristischen Färbungen mit Eisenchlorid und Brom zeigten.

0,1625 g gaben 0,3978 CO₂ und 0,112 H₂O.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_6H_8N_2$	Rahmenführer
C	66,7	66,8
H	7,4	7,7

Demnach können, wie in einbasischen Säuren⁵⁴⁾, auch in der Iso- und Terephtalsäure die Carboxylgruppen durch Amidgruppen ersetzt werden.

Kapitel VI. Aether der Dihydroxamsäuren.

1. α - und β -dibenzhydroxamsaures Aethyl.
2. α - und β -dibenzhydroxamsaures Methyl.
3. α -, β - und γ -dibenzhydroxamsaures Propyl.
4. Di-m-tolhydroxamsaures Aethyl.

⁵⁴⁾ Diese Annalen **175**, 313.

5. α - und β -di-p-tolhydroxamsaures Aethyl.
6. α - und β -benz-p-tolhydroxamsaures Aethyl.
7. α - und β -benz-p-tolhydroxamsaures Methyl.
8. α -, β - und γ -p-tolbenzhydroxamsaures Aethyl.
9. α - und β -dianishydroxamsaures Aethyl.
10. α - und β -dianishydroxamsaures Methyl.
11. α - und β -anisbenzhydroxamsaures Aethyl.
12. α - und β -anisbenzhydroxamsaures Methyl.

Es giebt zwei Darstellungsmethoden:

- a. Einwirkung von Alkyljodid auf dihydroxamsaures Silber.
- b. Einwirkung von Säurechlorid auf Alkylhydroxamsäure in alkalischer Lösung.

Wenn im Folgenden nichts Besonderes bemerkt ist, so war die Darstellung jedesmal so wie diejenige des nach beiden Methoden erhaltenen dibenzhydroxamsauren Aethyls⁵⁵⁾.

Um überflüssige Wiederholungen zu vermeiden, sei bemerkt, dass die dargestellten Dihydroxamsäureäther fast alle in wohlausgebildeten, meist messbaren Krystallen erhalten worden sind. Lösungsmittel für dieselben sind die indifferenten organischen Flüssigkeiten: Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform. Petroläther löst in der Regel schwieriger, ist aber zuweilen ein sehr gutes Trennungs- und Reinigungsmittel.

1. α - und β -dibenzhydroxamsaures Aethyl.

Molekulargewichtsbestimmung durch Gefrierpunktserniedrigung. (Jacobson.)

Lösungsmittel: Phenol.

	p	g	pC.	d	M	
					gefunden	berechnet
α -Modification	13,4646	0,2326	1,698	0,48°	269	} 269
β -Modification	13,6746	0,3249	2,321	0,67°	263	

⁵⁵⁾ Eiseler, diese Annalen **175**, 326. — Gürke, ebenda **205**, 281 ff.

Ueber die Zersetzung durch alkoholisches Ammoniak siehe Kapitel III. 1, durch trockne Salzsäure Kapitel V. 1.

2. α - und β -dibenzhydroxamsaures Methyl,
 $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{C}(\text{N.O.CO.C}_6\text{H}_5\cdot)\text{OCH}_3$.

α -dibenzhydroxamsaures Methyl (Wiskirchen).

Darstellung: Aus dibenzhydroxamsaurem Silber und Jodmethyl.

Die Reindarstellung dieser Verbindung war eine der mühsamsten. Das Product der Einwirkung von Jodmethyl auf dibenzhydroxamsaures Silber ist zuerst von Eiseler⁵⁶⁾, später von mir und Zanni⁵⁷⁾ als dickflüssiges Liquidum beschrieben worden. In derselben Form erhielten es Andere, welche es gelegentlich darstellten; nachdem öfter wiederholte Versuche, aus dieser öligen Verbindung etwas Krystallinisches abzuscheiden, misslungen waren, gelang es endlich Dr. Wiskirchen, das krystallisirte α -dibenzhydroxamsaure Methyl zu erhalten.

Das angewandte Verfahren beruhte auf fractionirtem Lösen, starkem Abkühlen der gesonderten Lösungen u. s. w.; eine genaue Beschreibung jedes einzelnen Versuches zu geben, wäre umständlich und dabei kaum zweckmässig. Bei einem Versuche wurde die ölige, zunächst über Schwefelsäure getrocknete Verbindung zweimal nach einander mit kaltem Petroläther ausgezogen. Aus diesen beiden Auszügen liessen sich weder durch Abkühlen in Kältemischungen, noch durch Verdunsten Krystalle erhalten; der auf die eine wie die andere Art abgeschiedene Aether blieb flüssig. Der bei der zweimaligen Behandlung mit Petroläther ungelöste Theil fing dagegen nach etwa acht Tagen an zu krystallisiren. Durch Umkrystallisiren aus Petroläther, welchem wenig gewöhnlicher Aether zugesetzt war, konnten nun grössere Krystalle, durchtränkt von einem braunen Oel, erhalten werden. Die Krystalle wurden aus Aether-Petroläther umkrystallisirt, bis der Schmelzpunkt

⁵⁶⁾ Diese Annalen **175**, 341.

⁵⁷⁾ Diese Annalen **182**, 226.

Annalen der Chemie **281**. Bd.

bei 53—54° lag. Die Menge derselben betrug etwa 8 pC. von der Menge des ursprünglichen öligen dibenzhydroxamsauren Methyls. Das von den Krystallen getrennte braune Oel zeigte bei längerem Stehen noch fortschreitende Krystallbildung.

Das Verfahren war nicht immer ganz das gleiche; zuweilen gelang es auch, aus mit Aether und Petroläther bereiteten Auszügen schon bei starkem Abkühlen Krystalle zu erhalten. Es genügt anzuführen, dass Wiskirchen bei drei getrennten Darstellungen stets bald mehr, bald weniger der krystallisirten α -Modification abscheiden konnte, so dass deren regelmässiges Auftreten in dem durch Einwirkung von Jodmethyl auf dibenzhydroxamsaures Silber entstehenden Producte nachgewiesen ist. Die Abscheidung ist aber schwierig, kann deshalb namentlich bei Anwendung kleiner Mengen leicht misslingen.

Das zunächst als Oel erhaltene Gesamtproduct weicht, wie die folgenden Analysen zeigen, nicht wesentlich von der Zusammensetzung des dibenzhydroxamsauren Methyls ab.

α -dibenzhydroxamsaures Methyl krystallisirt in Nadeln oder Prismen; Schmelzp. 53—54°.

a. Oeliges Rohproduct. 0,3023 g gaben 0,779 CO₂ und 0,150 H₂O.

b. Desgleichen. 0,267 g gaben 0,682 CO₂ und 0,139 H₂O.

0,501 g „ 22,5 ccm Stickgas bei 13,8° und 750 mm Druck.

c. Das vorige nach 14tägigem Stehen über Schwefelsäure.

0,206 g gaben 0,5285 CO₂ und 0,102 H₂O.

d. Krystallisirte α -Modification.

0,180 g gaben 0,465 CO₂ und 0,086 H₂O.

0,188 g „ 9,2 ccm Stickgas bei 8° und 735 mm Druck.

Berechnet für		Gefunden			
C ₁₅ H ₁₃ NO ₃		Griebsch.	Wiskirchen.		
		a.	b.	c.	d.
C	70,6	70,3	69,7	70,0	70,5
H	5,1	5,5	5,8	5,5	5,3
N	5,5	—	5,3	—	5,8

Krystallographische Untersuchung (Prof. Rinne).

Krystallsystem: Rhombisch.

Beobachtete Formen:

∞P (110); $\infty P\infty$ (010).

Terminale Flächen fehlen. Gestreckt in der Richtung der Axe c.

$$a : b = 0,9713 : 1.$$

Ausbildung der Flächen meist für goniometrische Untersuchung günstig.

Fundamentalwinkel:

$$\infty P (110) : \infty P\infty (010) = 134^{\circ} 10'.$$

	Beobachtet:	Berechnet:
$\infty P (110) : \infty P (\bar{1}10)$	$= 88^{\circ} 3'; 88^{\circ} 8'; 88^{\circ} 16'$	$88^{\circ} 20'$
$\infty P (110) : \infty P\infty (0\bar{1}0)$	$= 45^{\circ} 42'$	$45^{\circ} 50'$

Ebene der optischen Axen $\infty P\infty$ (100). Erste, negative Mittellinie Axe c.

Messungen mittelst Olivenöl ergaben:

$$\begin{aligned} 2H_a &= 80^{\circ} 40' \text{ für Lithiumlicht} \\ &= 81^{\circ} 50' \text{ „ Natriumlicht} \\ &= 82^{\circ} 45' \text{ „ Thalliumlicht} \\ 2H_o &= 137^{\circ} 40' \text{ „ Natriumlicht.} \end{aligned}$$

Hieraus ergibt sich

$$\begin{aligned} 2V_a &= 70^{\circ} 10' \text{ für Natriumlicht} \\ \beta &= 1,6741 \text{ „ Natriumlicht.} \end{aligned}$$

α -dibenzhydroxamsaures Methyl ergab bei *Spaltung mit alkoholischem Ammoniak* β -Methylbenzhydroxamsäure.

Bei *Spaltung mit kochender Natronlauge* (1:3) wurde eine Methylbenzhydroxamsäure erhalten, welche ölig blieb. — Beide Versuche sind mit nur 1—1½ g Substanz angestellt.

Die Hoffnung, aus dem krystallisirten α -dibenzhydroxamsauren Methyl die bei 65° schmelzende α -Methylbenzhydroxamsäure zu erhalten, hat sich nicht erfüllt.

Dieselbe war früher aus dem öligen Rohproducte erhalten

worden. Deshalb wurde letzteres auf verschiedene Weise zer-
setzt. Spaltungen mit heisser Kalilauge, kalter Natronlauge
und alkoholischem Ammoniak ergaben nur die bei 101°
schmelzende β -Methylbenzhydroxamsäure. Bei einer Spaltung
mit kochender Natronlauge (1:2) wurde die entstandene
Methylbenzhydroxamsäure als bräunliches Oel erhalten, welches
im Exsiccator nach einigen Tagen noch braun gefärbte Kry-
stalle absetzte. Nachdem dieselben zwischen Fliesspapier
scharf abgepresst und mit wenig kaltem Petroläther gewaschen
waren, lag der Schmelzpunkt bei $52-54^{\circ}$. Beim Umkrystalli-
siren aus Aether-Petroläther schossen zunächst farblose Blättchen
an; dieselben wurden für sich aus Petroläther, in welchem sie sich
leicht lösten, umkrystallisirt. Beim Umkrystallisiren schossen
wasserhelle würfelförmliche Kryställchen vom Schmelzp. 61° an;
dieselben wurden aber bei einstündigem Liegen an der Luft
undurchsichtig, schmolzen darauf bei 101° und lösten sich weit
schwieriger als vorher in Petroläther; diese Lösung ergab bei
 101° schmelzende β -Methylbenzhydroxamsäure. Auch die
Lösung, aus welcher die zunächst bei 61° schmelzenden Kry-
stalle herausgenommen waren, gab bei weiterem Verdunsten
 β -Methylbenzhydroxamsäure.

Nach den vorstehenden Beobachtungen scheint es nicht
ausgeschlossen, dass die α -Methylbenzhydroxamsäure unter ge-
wissen, nicht genauer festgestellten Umständen in die β -Modi-
fication übergeht. Für die Möglichkeit eines solchen Ueberganges
sprechen auch andere weiter unten hervorgehobene Beob-
achtungen.

β -dibenzhydroxamsaures Methyl (Griebsch, Wiskirchen).

Diese Verbindung ist leicht zu erhalten durch Einwirkung
von Chlorbenzoyl auf eine alkalische Lösung von β -Methyl-
benzhydroxamsäure. Sie krystallisirt aus Aether-Petroläther in
wohlausgebildeten Krystallen vom Schmelzp. $55,3^{\circ}$, der also
nicht wesentlich verschieden ist von demjenigen der α -Modi-
fication.

0,2478 g gaben 0,640 CO₂ und 0,1168 H₂O.

	Berechnet für C ₁₅ H ₁₃ NO ₃	Gefunden Griebsch
C	70,6	70,4
H	5,1	5,2

Krystallographische Untersuchung (Dr. Hecht)⁵⁸⁾.

Krystalssystem: Triklin.

a : b : c = 1,6108 : 1 : 0,7226.

$\alpha = 115^{\circ} 24'$, $\beta = 112^{\circ} 41'$, $\gamma = 76^{\circ} 10'$.

Beobachtete Formen:

a = (100) $\propto$ P ∞ ; m = (110) $\propto$ P';

n = (1 $\bar{1}$ 0) $\propto$ P; c = (001) 0P; p = (1 $\bar{1}$ 1) 'P.

Farblos; die Flächen c, m und n treten immer ziemlich gleichmässig stark ausgebildet auf. Ausser diesen ist meistens noch a, und nur als schmale Abstumpfung p vorhanden.

	Beobachtet:	Berechnet:
a : m = (100) : (110) =	*62° 28'	—
a : n = (100) : (1 $\bar{1}$ 0) =	*55° 4'	—
c : m = (001) : (110) =	*59° 24'	—
c : n = (001) : (1 $\bar{1}$ 0) =	*98° 30'	—
c : p = (001) : (1 $\bar{1}$ 1) =	*43° 17'	—
a : c = (100) : (001) =	71° 8'	71° 10'
a : p = (100) : (1 $\bar{1}$ 1) =	ca. 47° 37'	48° 19'

Spaltbarkeit vollkommen nach a (100). Auf den Spaltblättchen tritt eine optische Axe aus. Der durch dieselbe hindurchgehende Hyperbelast ist auf der concaven Seite blau, auf der convexen Seite gelb, dazwischen roth gefärbt. Der Winkel der optischen Axe mit der Normalen zu a beträgt für Roth circa 12 $\frac{1}{2}$ °, für Blau circa 13 $\frac{1}{2}$ °. Die Ebene durch die optische Axe und die Normale ist für Roth nahezu parallel der Kante ac und weicht für Blau von dieser Kante um circa 12° nach der Kante ad zu ab. Die Axenebene scheint nahezu senkrecht zur Kante ac zu sein.

⁵⁸⁾ Zeitschr. f. Krystallographie **14**, 328.

In dem durch Einwirkung von Jodmethyl auf dibenzhydroxamsaures Silber entstehendem Producte konnte die β -Modification bisher nicht nachgewiesen werden. Dr. Wiskirchen versetzte einen öligen Antheil, aus welchem von der krystallisirten α -Modification nichts mehr abzuschcheiden war, mit Splitterchen von Krystallen der β -Modification. Dieselben lösten sich sowohl bei 8° als auch beim Einstellen des Oeles in eine Kältemischung auf, ohne eine Krystallisation zu veranlassen.

Die schwer erfolgende *Spaltung* des β -dibenzhydroxamsauren Methyls mit *Kalilauge* (1 : 1) giebt β -Methylbenzhydroxamsäure; ebenso diejenige mit alkoholischem Ammoniak.

3. α -, β - und γ -dibenzhydroxamsaures Propyl,
 $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{C}(\text{NO}\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5)\cdot\text{OC}_3\text{H}_7$ (Griebsch, Wiskirchen).

α -dibenzhydroxamsaures Propyl. Das Product der Einwirkung von Jodpropyl auf dibenzhydroxamsaures Silber wurde zunächst ebenfalls als Oel erhalten; aus demselben konnten indessen Krystalle etwas leichter abgeschieden werden als aus dem rohen dibenzhydroxamsauren Methyl. Bei 6° erstarrte das Oel zu einer Masse von Honigconsistenz, welche bei Versuchen, die krystallisirten Antheile zu filtriren oder abzapressen, stets wieder flüssig wurde. Die Masse wurde bei circa 30° in Petroläther gelöst (ungelöst blieb ein wenig Dibenzhydroxamsäure), das beim Erkalten des Petroläthers abgeschiedene Oel entfernt und die Lösung bei circa 0° verdunstet. Neben etwas gelbem Oel schieden sich theils einzelne, theils zu Drusen vereinigte Krystalle ab. Die vereinigten ausgeschiedenen Oele krystallisirten an einem kalten Orte noch theilweise weiter. Der schliesslich bleibende ölige Rest erstarrte im Exsiccator erst nach mehreren Monaten und ist weiter unten als γ -dibenzhydroxamsaures Propyl beschrieben.

Alle zunächst ausgeschiedenen Krystalle gaben beim Umkrystallisiren das α -dibenzhydroxamsaure Propyl in wasserhellen, meist zu Büscheln vereinigten Prismen; Schmelzp. 32° . — Bei

einem quantitativen Versuche betrug die Menge der erhaltenen Krystalle 37 pC. des ursprünglich erhaltenen öligen Esters.

0,208 g gaben 0,549 CO₂ und 0,1095 H₂O.

0,220 g „ 10,3 ccm Stickgas bei 7,5° und 720 mm Druck.

	Berechnet für C ₁₇ H ₁₇ NO ₃	Gefunden Wiskirchen
C	72,1	72,0
H	6,0	5,9
N	4,9	5,4

Krystallographische Untersuchung (Dr. Hecht).

Krystalssystem: Rhombisch.

Beobachtete Formen:

$$m = (110) \propto P; b = (010) \propto P\infty.$$

Farblose, nach der c-Axe gestreckte, nadelförmige Krystalle.

$$m : m = \text{ca. } 50^\circ.$$

Ebene der optischen Axen (001).

Im convergenten, polarisirten Lichte treten beide optischen Axen aus, wenn die Krystalle auf (010) liegen. Ob sie aber aus diesen Flächen selbst oder aus den seitlichen Prismenflächen austreten, liess sich bei der geringen Dicke der Krystalle nicht bestimmen; ebenso liess sich eine Dispersion der optischen Axen nicht constatiren.

Der Winkel der beiden Axen betrug ca. 81°.

α -dibenzhydroxamsaures Propyl giebt, in absolut ätherischer Lösung mit trockner Salzsäure behandelt, Chlorpropyl und Dibenzhydroxamsäure.

Bei Spaltung mit kalter Natronlauge erhielt Dr. Wiskirchen eine Propylbenzhydroxamsäure, welche nicht zum Krystallisiren zu bringen war, auch nicht durch Berührung mit einem Krystallsplitterchen von β -Propylbenzhydroxamsäure.

Die bei Spaltung mit alkoholischem Ammoniak erhaltene Propylbenzhydroxamsäure verhielt sich zunächst ebenso; schliesslich wurde in folgender Weise eine unvollständige Krystallisation erreicht: die ölige Propylbenzhydroxamsäure wurde mit Natron-

lauge ($1\frac{1}{2}$ Molekül, gelöst in der vierfachen Wassermenge) in ihr Natriumsalz verwandelt, welches sich als dickes Gerinnsel abschied; die Masse wurde, ohne dass das Ungelöste entfernt oder gelöst war, nach eintägigem Stehen mit Aether ausgeschüttelt. Die aus diesem Aetherauszuge beim Verdunsten bleibende Propylbenzhydroxamsäure erstarrte bei Berührung mit einem Krystalsplitterchen von β -Propylbenzhydroxamsäure theilweise. Die abgesonderten Krystalle zeigten nach dem Umkrystallisiren den Schmelzp. 47° der β -Propylbenzhydroxamsäure.

Aus dem Natriumsalz hatte Aether nicht alle Propylbenzhydroxamsäure ausgezogen. Der nicht ausgezogene Theil wurde durch Einleiten von Kohlensäure frei gemacht, dann ebenfalls mit Aether aufgenommen, konnte aber nach dem Verdunsten des Aethers nicht zum Krystallisiren gebracht werden, auch nicht durch Berührung mit β -Propylbenzhydroxamsäure.

β -dibenzhydroxamsaures Propyl.

Dieser Körper wurde durch Benzoyliren von Propylbenzhydroxamsäure gewonnen, sowohl aus krystallisirter β -Propylbenzhydroxamsäure, als auch aus öligen Antheilen, die theils direct aus Benzimidopropyläther, theils aus nicht krystallisirtem dibenzhydroxamsaurem Propyl erhalten waren.

Er krystallisirt ziemlich leicht in glasglänzenden Krystallen; Schmelzp. $50,3^{\circ}$.

0,1943 g gaben 0,5131 CO_2 und 0,109 H_2O .

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{NO}_3$	Griebsch
C	72,1	72,0
H	6,0	6,2

Krystallographische Untersuchung (Dr. Hecht)⁵⁹⁾.

Krystallsystem: Triklin.

$$a : b : c = 1,9767 : 1 : 0,7758.$$

$$\alpha = 90^{\circ} 52'; \beta = 98^{\circ} 8'; \gamma = 84^{\circ} 33'.$$

⁵⁹⁾ Zeitschr. f. Krystallogr. **14**, 329.

Beobachtete Formen:

a = (100) ∞ P ∞ ; c = (001) 0P; m = (110) ∞ P';
 n = (1 $\bar{1}$ 0) ∞ 'P; f = (3 $\bar{1}$ 0) ∞ 'P $\bar{3}$; o = (021) 2P' ∞ ; y =
 (201) 2,P, ∞ ; d = ($\bar{6}$ 01) 6,P, ∞ ; r = (112) $\frac{1}{2}$ P'; s =
 ($\bar{1}$ 12) $\frac{1}{2}$ P; k = ($\bar{7}$ 11) 7P, $\bar{7}$; h = ($\bar{5}$ 11) 5,P $\bar{5}$; t = ($\bar{4}$ 21)
 4,P $\bar{2}$; u = ($\bar{4}$ 21) 4'P $\bar{2}$; p = (1 $\bar{1}$ 1) 'P.

Farblose, kleine, flächenreiche, nach allen Seiten gleich-
 mässig ausgebildete Krystalle. Unter den flächenreichen Zonen
 sind folgende hervorzuheben: f u p s y h, m t h d k, m a f n,
 m r e s, a c y d.

	Beobachtet:	Berechnet:
a : m = (100) : (110) =	*67° 16'	—
a : f = (100) : (3 $\bar{1}$ 0) =	*31° 28'	—
f : p = (3 $\bar{1}$ 0) : (1 $\bar{1}$ 1) =	*48° 50'	—
p : h = (1 $\bar{1}$ 1) : ($\bar{5}$ 11) =	*104° 1'	—
p : m = (1 $\bar{1}$ 1) : (110) =	*109° 27'	—
a : c = (100) : (001) =	81° 52'	81° 55'
a : y = (100) : ($\bar{2}$ 01) =	123° 14'	123° 12'
a : p = (100) : (1 $\bar{1}$ 1) =	64° 3'	63° 58'
p : u = (1 $\bar{1}$ 1) : ($\bar{4}$ 21) =	25° 11'	25° 13'
p : s = (1 $\bar{1}$ 1) : (112) =	31° 32'	31° 37'
p : y = (1 $\bar{1}$ 1) : ($\bar{2}$ 01) =	69° 15'	69° 26'
p : r = (1 $\bar{1}$ 1) : (112) =	55° 47'	55° 49'
p : o = (1 $\bar{1}$ 1) : (021) =	94° 3'	94° 18'
m : t = (110) : ($\bar{4}$ 21) =	69° 58'	70° 14'
m : h = (110) : ($\bar{5}$ 11) =	90° 39'	90° 19'
m : k = (110) : ($\bar{7}$ 11) =	126° 18'	126° 19'
m : r = (110) : (112) =	64° 0'	64° 5'
m : c = (110) : (001) =	86° 14'	86° 5'
m : s = (110) : ($\bar{1}$ 12) =	109° 17'	109° 14'
m : o = (110) : (021) =	39° 1'	39° 3'
m : y = (110) : ($\bar{2}$ 01) =	101° 50'	101° 32'

Spaltbarkeit ziemlich vollkommen nach a (100). Auf den
 Spaltblättchen treten beide optische Axen aus. Optische Axen-
 ebene nahezu senkrecht zur Kante a m. Dispersion $v > \rho$.

Charakter der Doppelbrechung negativ. Der Winkel der
 nach m geneigten optischen Axe gegen die Normale von a
 beträgt ca. 11°, der der nach f geneigten Axe gegen die Normale
 ca. 45°.

β -dibenzhydroxamsaures Propyl giebt durch *Spaltung mit Kalilauge* (1 : 1), wie mit *alkoholischem Ammoniak*, β -Propyldibenzhydroxamsäure; die Spaltung mit Kalilauge erfolgt schwer.

Ein besonderer Versuch, das β -dibenzhydroxamsaure Propyl aus dem Product der Einwirkung von Jodpropyl auf dibenzhydroxamsaures Silber abzuscheiden, verlief resultatlos. Zu demselben wurden die öligen Reste benutzt, welche übrig blieben, nachdem die α - und γ -Modification auskrystallisirt war; dieselben konnten mit einem Kryställchen der β -Modification versetzt werden, ohne dass dadurch Krystallisation eintrat.

γ -dibenzhydroxamsaures Propyl (?).

Die Gewinnung dieser Modification ist bereits bei derjenigen der α -Modification beschrieben. Die erhaltene Krystallmasse verhielt sich anders als die vorher auskrystallisirte α -Modification. Wurde sie in kaltem Petroläther gelöst, so schied sich trotz mehrfach abgeänderter Versuche nichts Krystallinisches, sondern nur Oel aus; war das Lösungsmittel vollständig verdunstet und nur noch ein öliger Rückstand vorhanden, so erstarrte dieser nach einiger Zeit wieder krystallinisch. Die Krystalle wurden auf einen Thonteller gebracht, um noch anhaftende flüssige Theile zu entfernen. Es blieb eine zarte Krystallmasse zurück; beim Versuche, dieselbe umzukrystallisiren, schied sie sich wieder ölig aus und krystallisirte erst nach dem völligen Verdunsten des Lösungsmittels. Der Schmelzpunkt der Krystalle lag bei 24°.

Dr. Wiskirchen, welcher die vorstehenden Beobachtungen machte, konnte bei einer zweiten Darstellung des dibenzhydroxamsauren Propyls aus dem Silbersalze diese γ -Modification nicht wieder auffinden. Dagegen hatte Dr. Griebisch schon vorher bei einer Darstellung des Propyläthers aus dem Silbersalze, bei welcher nicht die von Wiskirchen regelmässig beobachtete α -Modification abgeschieden, sondern beinahe nur ölig bleibendes Product erhalten wurde, neben dem letzteren einen kleinen Theil in Form einer weissen, feinen, krystalli-

nischen Masse erhalten, welche beim Umkrystallisiren prismatische Krystalle gab, die bei $20,5^{\circ}$ schmolzen.

Da messbare Krystalle in keinem Falle erhalten wurden, mag es dahin gestellt bleiben, ob diese γ -Modification eine selbständige ist. Dafür spricht allerdings der Umstand, dass zwei ganz unabhängig von einander arbeitende Beobachter Krystalle von nahezu gleichem Schmelzpunkt erhielten; die Differenz zwischen $20,5^{\circ}$ und 24° ist nicht erheblich bei einer so niedrig schmelzenden, schwer zu reinigenden und in nur geringer Menge erhaltenen Substanz. Möglicherweise könnte auch die bei 32° schmelzende α -Modification in weniger reiner Form vorliegen trotz des anscheinend verschiedenen Verhaltens.

a. Schmelzp. 24° . 0,1365 g gaben 0,3589 CO_2 und 0,077 H_2O .

0,067 g gaben 2,8 ccm Stickgas bei 6° und 747 mm Druck.

b. Schmelzp. $20,5^{\circ}$. 0,201 g gaben 0,5291 CO_2 und 0,1169 H_2O .

Berechnet für		Gefunden	
$\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{NO}_3$		a. Wiskirchen	b. Griebisch
C	72,1	71,7	71,8
H	6,0	6,3	6,5
N	4,9	5,0	—

Aus dem Vorstehenden ergibt sich, dass es schwierig ist, aus dem aus dibenzhydroxamsauren Silber und Jodpropyl erhaltenen Product gut krystallisirte Antheile abzuscheiden. Daher auch die verschiedenen Resultate, welche verschiedene Beobachter, welche selbst der nämliche Beobachter bei verschiedenen Darstellungen erhält. Meistens ist der grössere Theil ölig geblieben; das Oel besitzt dieselbe Zusammensetzung wie die krystallisirten Antheile.

0,2269 g gaben 0,5933 CO_2 und 0,1279 H_2O , entsprechend 71,6 pC.

C und 6,3 pC. H (Griebisch).

Dasselbe ist mehrfach gespalten worden. Griebisch fand, dass es durch Kalilauge leichter gespalten wird als die krystallisirte β -Modification. Wiskirchen spaltete die Antheile, aus welchen die α - und γ -Modification möglichst vollständig auskrystallisirt waren, mit alkoholischem Ammoniak.

In beiden Fällen wurde leicht β -Propylbenzhydroxamsäure erhalten. Diese war also am wenigsten leicht aus dem krystallisirten α -dibenzhydroxamsauren Propyl zu gewinnen.

4. *Di-m-tolhydroxamsaures Aethyl*, $C_7H_7.C(N.O.CO.C_7H_7).OC_2H_5$ (Griebsch).

Erhalten:

a. Aus Di-m-tolhydroxamsaurem Silber und Jodäthyl.

b. Aus Aethyl-m-tolhydroxamsäure und m-Tolylehlorid.

Beide Präparate waren ölige Flüssigkeiten, welche nicht zum Krystallisiren gebracht werden konnten. Spec. Gew. bei $17,5^0$:

für a. = 1,1170, für b. = 1,1149.

a. 0,2127 g gaben 0,5685 CO_2 und 0,1307 H_2O .

0,4209 g „ 18,5 cem Stickgas bei 20^0 und 758,8 mm Druck.

b. 0,198 g „ 0,5254 CO_2 und 0,1206 H_2O .

	Berechnet für $O_{18}H_{19}NO_3$	Gefunden Griebsch	
		a.	b.
C	72,7	72,9	72,4
H	6,4	6,8	6,8
N	4,7	5,0	—

Die Spaltung beider Präparate war nur durch sehr concentrirte Kalilauge möglich; aus beiden wurde Aethyl-m-tolhydroxamsäure erhalten, die nicht zum Krystallisiren zu bringen war.

5. α - und β -di-p-tolhydroxamsaures Aethyl,

$C_7H_7.C(N.O.CO.C_7H_7).OC_2H_5$ (Klabund).

α -di-p-tolhydroxamsaures Aethyl. — Dargestellt aus dem Silbersalz und Jodäthyl. Die Bereitung des Silbersalzes ist wenig bequem, weil das Kaliumsalz, aus dessen Lösung dasselbe gefällt werden musste, ziemlich schwer löslich ist. — Das nach der relativ rasch verlaufenden Zersetzung entstandene Jodsilber ist gründlich mit warmem Aether zu erschöpfen. Beim Verdunsten des ätherischen Auszuges blieb ein Oel, welches bald nahezu vollständig erstarrte. Die erhaltene Krystallmasse

wurde von flüssig bleibenden Antheilen befreit und durch Waschen mit Petroläther entfärbt. Aus reinem Aether werden gut ausgebildete Krystalle erhalten. Schmelzpt. 78°.

0,2069 g gaben 0,5508 CO₂ und 0,1199 H₂O.

	Berechnet für C ₁₈ H ₁₉ NO ₃	Gefunden Klabund
C	72,7	72,6
H	6,4	6,4

Krystallographische Untersuchung (Dr. B. Kühn).

Krystalssystem: Triklin.

$$a : b : c = 0,9059 : 1 : 1,2160.$$

$$\alpha = 80^{\circ} 52'; \beta = 101^{\circ} 1' 20''; \gamma = 110^{\circ} 10' 10'';$$

$$A = 84^{\circ} 13'; B = 98^{\circ} 28'; C = 108^{\circ} 56'.$$

Beobachtete Formen:

$$\infty P \infty (100); \infty P \infty (010); 0P (001); ,P (\bar{1}11);$$

$$\infty P 2 (1\bar{2}0); 'P \infty (101); 'P, \infty (0\bar{1}1).$$

Fundamentalwinkel:

$$\infty P \infty (010) : 0P (001) = 84^{\circ} 13'$$

$$\infty P \infty (100) : 0P (001) = 98^{\circ} 28'$$

$$\infty P \infty (100) : \infty P \infty (010) = 108^{\circ} 56'$$

$$,P (\bar{1}11) : 0P (001) = 113^{\circ} 35'$$

$$,P (\bar{1}11) : \infty P \infty (\bar{1}00) = 120^{\circ} 45' 30''$$

Beobachtet: Berechnet:

$$\infty P 2 (\bar{1}20) : \infty P \infty (100) = 103^{\circ} 33' \quad 103^{\circ} 42' 26''$$

$$'P \infty (101) : 0P (001) = 147^{\circ} 26' \quad 147^{\circ} 36' 34''$$

$$'P, \infty (0\bar{1}1) : 0P (001) = 131^{\circ} 38' \quad 131^{\circ} 43' 34''$$

Die drei Pinakoide herrschen bei der Mehrzahl der Krystalle vor, nächstdem die Pyramidenflächen. Entweder sind alle drei Pinakoide ziemlich gleichmässig entwickelt, oder $\infty P \infty (100)$ ist durch besondere Grösse ausgezeichnet. Einzelne Krystalle sind nach der b-Axe gestreckt.

Auf 0P (001) liegt eine Auslöschungsrichtung im spitzen Winkel der Kanten $\infty P \infty (100) : 0P (001)$ und $\infty P \infty (010) : 0P (001)$ und neigt zur ersteren Kante circa 9°. Auf $\infty P \infty (100)$ neigt eine Auslöschungsrichtung zur selben Kante

circa 18° und ist im spitzen Winkel der Kanten $\infty P \infty$ (100) : $0P$ (001) und $\infty P \infty$ (100) : $\infty P \infty$ (010) gelegen.

Spaltung mit Salzsäure liefert Di-*p*-tolhydroxamsäure (Kapitel V. 3), Spaltung mit Kalilauge α -Aethyl-*p*-tolhydroxamsäure (Kapitel III. 5).

*β -di-*p*-tolhydroxamsaures Aethyl.*

Erhalten aus *p*-Toluychlorid und

a. α -Aethyl-*p*-tolhydroxamsäure.

b. β -Aethyl-*p*-tolhydroxamsäure.

Der Ester wird in gut ausgebildeten Krystallen, meist fächerförmigen Aggregaten, aus einer Lösung in reinem Petroläther erhalten. Schmelzp. 54° .

a. 0,1509 g gaben 0,4021 CO_2 und 0,0868 H_2O .

b. 0,1732 g „ 0,4602 CO_2 „ 0,1052 H_2O .

Berechnet für		Gefunden	
$\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{NO}_3$		Klabund	
		a.	b.
C	72,7	72,7	72,5
H	6,4	6,4	6,7

Krystallographische Untersuchung (Dr. B. Kühn).

a. und b. sind identisch.

Dünne, sechsseitige Tafeln, in einer Kantenrichtung gestreckt, zu welcher orientirte Auslöschung stattfindet. Auf der Tafelfläche tritt eine optische Axe excentrisch aus. Die Ebene der optischen Axen steht senkrecht zur Längsrichtung der Blättchen. Hiernach erscheint der Körper monoklin. Formen: $0P$ (001); ∞P (110) und eine orthodomatische Fläche. Letztere Gestalten sehr schmal.

Unter dem Mikroskop lässt sich angenähert messen ∞P ($\overline{110}$) : ∞P ($\overline{110}$) = 138° . Ebene der optischen Axen $\infty P \infty$ (010).

Spaltung durch Salzsäure liefert Di-p-tolhydroxamsäure (Kapitel V. 3), Spaltung durch Kalilauge β -Aethyl-p-tolhydroxamsäure (Kapitel III. 5).

Ein Theil des aus dem Silbersalz erhaltenen di-p-tolhydroxamsauren Aethyls blieb ölig. Bei der Spaltung desselben mit Kalilauge entstanden α - und β -Aethyl-p-tolhydroxamsäure. Zusatz von Wasser zu der alkalischen Lösung schied die β -Modification ab; aus dem Filtrat wurde die α -Modification durch Kohlensäure gefällt; dieselbe blieb zunächst ölig, erstarrte aber durch Berührung mit einem Splitterchen krystallisirter α -Modification.

6. α - und β -Benz-p-tolhydroxamsaures Aethyl,
 $C_6H_5.C(N.O.CO.C_7H_7).OC_2H_5$ (Klabund).

α -Benz-p-tolhydroxamsaures Aethyl.

Wurde erhalten:

- a. Aus benz-p-tolhydroxamsaurem Silber und Jodäthyl.
- b. Aus α -Aethylhydroxamsäure und p-Toluychlorid.

Der Ester ist in Aether nicht ganz leicht löslich; bei Darstellung aus dem Silbersalz ist deshalb das Jodsilber zunächst mit Aether, darauf noch mit heissem Alkohol ausgezogen worden. — Gut aus ätherischer Lösung krystallisirend; Schmelzp. $114,5^{\circ}$.

a. 0,2485 g gaben 0,6559 CO_2 und 0,1418 H_2O .

b. 0,1432 g „ 0,3767 CO_2 „ 0,0802 H_2O .

Berechnet für		Gefunden	
$C_{17}H_{17}NO_3$		Klabund	
		a.	b.
C	72,1	72,0	71,7
H	6,0	6,3	6,2

Krystallographische Untersuchung (Dr. B. Kühn).

a. und b. sind identisch.

Krystallstysyem: Triklin.

$a : b : c = 0,84942 : 1 : 1,00578$.

$\alpha = 88^{\circ} 23' 30''$; $\beta = 101^{\circ} 35'$; $\gamma = 119^{\circ} 3' 8''$.

$A = 94^{\circ} 39'$; $B = 102^{\circ} 22'$; $C = 119^{\circ} 21'$.

Beobachtete Formen:

 $\infty P\infty$ (100); $\infty P\infty$ (010); 0P (001); ,P ($\bar{1}11$); $\infty', P\bar{2}$ (120); 'P, ∞ ($\bar{0}11$).

Fundamentalwinkel:

$$\infty P\infty (010) : 0P (001) = 94^{\circ} 39'$$

$$\infty P\infty (100) : 0P (001) = 102^{\circ} 22'$$

$$\infty P\infty (100) : \infty P\infty (010) = 119^{\circ} 21'$$

$$,P (\bar{1}11) : 0P (001) = 118^{\circ} 16'$$

$$,P (\bar{1}11) : \infty P\infty (100) = 115^{\circ} 37'$$

Beobachtet: Berechnet:

$$\infty, P\bar{2} (1\bar{2}0) : \infty P\infty (100) = 97^{\circ} 5' \quad 96^{\circ} 54' 55''$$

Die Krystalle zeigen in ihrer Ausbildungsart, weniger in den Winkeln, Aehnlichkeit mit dem gleichfalls triklinen α -di-p-tolhydroxamsauren Aethyl. Auf der meist vorwaltend ausgebildeten $\infty P\infty$ (100)-Fläche bildet eine im spitzen Winkel der Kanten 0P (001): $\infty P\infty$ (100) und $\infty P\infty$ (100): $\infty P\infty$ (010) gelegene Auslöschungsrichtung ca. 28° mit der Kante $\infty P\infty$ (100): 0P (001).

Die spitze Mittellinie fällt, wie mit Hülfe der Immersionsmethode von C. Klein erkannt werden konnte, in den vorderen, oberen, rechten Octanten. Der Winkel der optischen Axen wurde im Drehapparate unter Benutzung von mässig mit Benzol verdünntem Methylenjodid zu ca. 80° gemessen.

Durch Spaltung mit Salzsäure entsteht Benztolhydroxamsäure (Kap. V. 4); durch Spaltung mit Aetzkali α -Aethylbenzhydroxamsäure (Kap. III. 1).

β -Benz-p-tolhydroxamsaures Aethyl.

Dasselbe entsteht durch Toluyllirung von β -Aethylbenzhydroxamsäure. Die gemessenen Krystalle waren aus Aether-Petroläther erhalten. Schmelzp. 70° .

0,1634 g gaben 0,4311 CO₂ und 0,0921 H₂O.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₁₇ H ₁₇ NO ₃	Klabund
C	72,1	72,0
H	6,0	6,3

Krystallographische Untersuchung (Prof. Rinne).

Krystalssystem: Monoklin.

$$a : b : c = 1,0882 : 1 : 0,6851;$$

$$\beta = 84^{\circ} 35' 23''.$$

Beobachtete Formen:

$$0P(001); \infty P(110); -P(111); P(\bar{1}11); -2P2(211).$$

Dick tafelförmig nach 0P(001) durch Vorwalten dieser Fläche und des Prismas.

Fundamentalwinkel:

$$0P(001) : \infty P(110) = 93^{\circ} 40'$$

$$0P(001) : -P(111) = 138^{\circ} 50'$$

$$\infty P(110) : \infty P(\bar{1}10) = 85^{\circ} 25'$$

Beobachtet: Berechnet:

$$0P(001) : P(\bar{1}11) = 135^{\circ} 15' \quad 135^{\circ} 27' 20''$$

$$0P(001) : -2P2(211) = 128^{\circ} 25' \quad 128^{\circ} 6'$$

Die Güte der Bilder lässt öfters zu wünschen übrig. Auf 0P(001) tritt eine optische Axe fast centrisc aus. Ebene der optischen Axen $\infty P\infty(010)$.

Spaltung mit Salzsäure liefert Benz-p-tolhydroxamsäure (Kapitel V, 3); Spaltung mit Kalilauge β -Aethylbenzhydroxamsäure (Kapitel III. 1).

7. α - und β -Benz-p-tolhydroxamsaures Methyl,

α -Benz-p-tolhydroxamsaures Methyl.

Dasselbe wurde dargestellt aus Benz-p-tolhydroxamsaurem Silber, entsprechend der Aethylverbindung. Der grösste Theil krystallisirt; auf 20 g Krystalle wurden 6 g ölig bleibender Rest erhalten. — Messbare Krystalle waren aus einem Gemisch von viel Aether und wenig Petroläther erhalten; Schmelzp. 108,5.

0,2302 g gaben 0,6046 CO₂ und 0,1178 H₂O.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₁₆ H ₁₅ NO ₃	Klabund
C	71,4	71,6
H	5,6	5,7

Krystallographische Untersuchung (Prof. Rinne).

Krystallsystem: Triklin.

$$a : b : c = 0,80058 : 1 : 1,07565.$$

$$\alpha = 86^{\circ} 8' 28''; \beta = 99^{\circ} 9' 56''; \gamma = 120^{\circ} 19' 42'';$$

$$A = 90^{\circ} 53', \quad B = 98^{\circ} 22'; \quad C = 120^{\circ} 7'.$$

Beobachtete Formen:

$$0P(001); \infty P\infty(010); \infty P\infty(100); ,P(\bar{1}11); ,P\bar{2}(\bar{1}22).$$

Tafelförmig nach $0P(001)$.

Fundamentalwinkel:

$$\infty P\infty(100) : 0P(001) = 98^{\circ} 22'$$

$$\infty P\infty(100) : \infty P\infty(010) = 120^{\circ} 7'$$

$$\infty P\infty(010) : 0P(001) = 90^{\circ} 53'$$

$$,P(\bar{1}11) : \infty P\infty(100) = 119^{\circ} 23'$$

$$,P(\bar{1}\bar{1}1) : \infty P\infty(010) = 106^{\circ} 50'$$

Beobachtet: Berechnet:

$$,P(\bar{1}\bar{1}1) : 0P(001) = 119^{\circ} 38' \quad 119^{\circ} 29' 40''$$

$$,P\bar{2}(\bar{1}22) : \infty P\infty(\bar{1}00) = 90^{\circ} 47' \quad 90^{\circ} 34'$$

$$,P\bar{2}(\bar{1}22) : ,P(\bar{1}\bar{1}1) = 151^{\circ} 24' \quad 151^{\circ} 11'$$

Die Güte der Bilder ist nicht selten eine geringe. Ein Vergleich mit α -benz-p-tolhydroxamsaurem Aethyl lässt eine Aehnlichkeit des hier in Rede stehenden mit dem erwähnten Körper leicht erkennen. Beim α -benz-p-tolhydroxamsauren Aethyl ist $a : b : c = 0,8494 : 1 : 1,0058$ und $A = 94^{\circ} 39'$; $B = 102^{\circ} 22'$; $C = 119^{\circ} 21'$; $\alpha = 88^{\circ} 23' 30''$; $\beta = 101^{\circ} 35'$; $\gamma = 119^{\circ} 3' 8''$.

In optischer Hinsicht ist eine zur Axe b fast genau orientirte Auslöschung auf $0P(001)$ charakteristisch. Es ist diese Richtung indess nicht die einer optischen Elasticitätsaxe, denn beim Drehen um Axe b im Drehapparate nach C. Klein tritt sehr bald eine Schiefe der Auslöschung zur Axe b ein. Auf $\infty P\infty(010)$ liegt eine Auslöschungsrichtung im stumpfen Winkel β und macht mit Axe a einen Winkel von 42° .

Durch Spaltung mit Aetzkali entsteht aus dem krystallisirten α -benz-p-tolhydroxamsauren Methyl β -Methylbenzhydroxamsäure (Kap. III. 2). — Die durch Spaltung des ölig ge-

bliebenen Antheils erhaltene Alkylhydroxamsäure blieb grösstentheils ölig; ein kleiner Theil, der krystallinisch wurde, war ebenfalls β -Methylbenzhydroxamsäure.

*β -Benz-*p*-tolhydroxamsaures Methyl.*

Dasselbe entsteht durch Toluylirung von β -Methylbenzhydroxamsäure; es krystallisirt leicht und vollständig in gut ausgebildeten Krystallen aus Aether-Petroläther. Schmelzp. 65°.

0,1381 g gaben 0,3612 CO₂ und 0,0701 HO₂.

	Berechnet für C ₁₆ H ₁₅ NO ₃	Gefunden Klabund
C	71,4	71,3
H	5,6	5,6

Krystallographische Untersuchung (Prof. Rinne).

Krystallsystem: Triklin.

$$a : b = 1,4907 : 1.$$

$$\alpha = 104^{\circ} 25' 14''; \beta = 113^{\circ} 49' 46''; \gamma = 96^{\circ} 23' 6'';$$

$$A = 108^{\circ} 52'; \quad B = 116^{\circ} 39'; \quad C = 103^{\circ} 50'.$$

Beobachtete Formen:

$$\infty P\infty (100); 0P (001); \infty P\infty (010);$$

$$\infty'P (\bar{1}\bar{1}0); \infty P' (110).$$

Fundamentalwinkel:

$$\infty P\infty (100) : 0P (001) = 116^{\circ} 39'$$

$$\infty P\infty (100) : \infty P\infty (010) = 103^{\circ} 50'$$

$$0P (001) : \infty P\infty (010) = 108^{\circ} 52'$$

$$\infty P\infty (\bar{1}\bar{1}0) : \infty'P (\bar{1}\bar{1}0) = 115^{\circ} 53'$$

Beobachtet: Berechnet:

$$\infty P\infty (\bar{1}\bar{1}0) : \infty P' (\bar{1}\bar{1}0) = 134^{\circ} 48' \quad 134^{\circ} 30' 10''$$

$$\infty P\infty (0\bar{1}0) : \infty P' (\bar{1}\bar{1}0) = 149^{\circ} 5' \quad 149^{\circ} 19' 50''$$

$$\infty P\infty (010) : \infty'P (\bar{1}\bar{1}0) = 140^{\circ} 18' \quad 140^{\circ} 17'$$

$$0P (001) : \infty'P (\bar{1}\bar{1}0) = 89^{\circ} 45' \quad 89^{\circ} 44' 43''$$

Auf $\infty P\infty (100)$ tritt eine optische Axe excentrisch aus. Eine Auslöschungsrichtung auf dieser Fläche liegt im stumpfen Winkel α und macht mit der Richtung der Axe c einen Winkel von 34°.

Die schwer erfolgende Spaltung mit Kalilauge giebt β -Methylbenzhydroxamsäure (Kapitel III. 2).

8. α -, β - und γ -*p*-tolbenzhydroxamsaures Aethyl,
 $C_7H_7.C(NO.CO.C_6H_5).OC_2H_5$ (Klabund).

α -*p*-tolbenzhydroxamsaures Aethyl.

Wurde erhalten:

a. Aus *p*-tolbenzhydroxamsaurem Silber und Jodäthyl.

b. Durch Benzoyliren von α -Aethyl-*p*-tolhydroxamsäure.

Nach a. entsteht neben der α -Modification die γ -Modification, ausserdem ölig bleibende Reste. Die α -Modification schied sich zuerst krystallinisch aus; durch Waschen mit Petroläther und Umkrystallisiren aus Aether-Petroläther wurden wohlausgebildete Krystalle erhalten. Schmelzp. 62° .

a. 0,2588 g gaben 0,6805 CO_2 und 0,1479 H_2O .

0,201 g „ 9 ccm Stickgas bei 20° und 761 mm Druck.

b. 0,1312 g „ 0,3455 CO_2 und 0,0734 H_2O .

	Berechnet für $C_{17}H_{17}NO_3$	Gefunden Klabund	
		a.	b.
C	72,1	71,7	71,8
H	6,0	6,3	6,2
N	4,9	5,1	—

Krystallographische Untersuchung (Dr. Klautzsch).

a. und b. sind identisch.

Krystallsystem: Monoklin.

$a : b = 1,30402 : 1$;

$\beta = 68^\circ 22' 40''$.

Beobachtete Formen:

$\infty P \infty (100)$; $\infty P \infty (010)$; $0P (001)$; $\infty P (110)$.

Fundamentalewinkel:

$\infty P \infty (100) : 0P (001) = 111^\circ 37' 20''$

$\infty P (110) : \infty P \infty (100) = 129^\circ 31' 10''$

	Beobachtet:	Berechnet:
$\infty P (110) : \infty P (\bar{1}\bar{1}0)$	$= 78^{\circ} 55' 28''$	$79^{\circ} 2' 20''$
$\infty P (110) : \infty P \infty (010)$	$= 140^{\circ} 33' 50''$	$140^{\circ} 28' 50''$
$\infty P (110) : OP (001)$	$= 103^{\circ} 31' 20''$	$103^{\circ} 33' 40''$

Basis und Klinopinakoid walten vor. Das Orthopinakoid fehlt vielfach.

Auf $OP (001)$ tritt eine optische Axe excentrisch aus. Ebene der optischen Axen $\infty P \infty (010)$. Die erste, positive Mittellinie liegt im spitzen Winkel β und neigt ca. 31° zur Axe c für Na-Licht. Winkel der optischen Axen um die zweite, negative Mittellinie $= 121^{\circ} 7'$ für Na-Licht bei Anwendung von Olivenöl. Geringe Dispersion. $\rho < \nu$.

Durch Spaltung mit Kalilauge entsteht nicht α - sondern β -Aethyl-p-tolhydroxamsäure (Kapitel III. 5)

β -p-tolbenzhydroxamsaures Aethyl.

Dieser Ester wurde durch Benzoyliren von β -Aethyl-p-tolhydroxamsäure erhalten. Anfangs ölig, krystallisirte er beim Stehen über Schwefelsäure und wurde aus einem Gemisch von Aether mit viel Petroläther umkrystallisirt; er bildet häufig übereinander geschichtete oder fächerartig verwachsene Krystalle. Schmelzp. $51,5 - 52^{\circ}$.

a. 0,2032 g gaben $0,5341 CO_2$ und $0,1142 H_2O$.

b. (Von anderer Darstellung.) 0,2134 g gaben $0,5594 CO_2$ und $0,1215 H_2O$.

0,2519 g gaben 11,5 ccm Stickgas bei 20° und 763 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden	
	$C_{17}H_{17}NO_3$	Klabund	
		a.	b.
C	72,1	71,7	71,5
H	6,0	6,2	6,3
N	4,9	—	5,2

Krystallographische Untersuchung (Dr. Klautzsch).

Krystallsystem: Monoklin.

$a : b : c = 1,07664 : 1 : 1,83639$;

$\beta = 83^{\circ} 50'$.

Beobachtete Formen:

$$\infty P\infty (100); 0P (001); P\bar{3} (\bar{1}33); \infty P^{3/2} (230).$$

Fundamentalwinkel:

$$\infty P\infty (100): 0P (001) = 96^{\circ} 10'$$

$$\infty P\infty (100): P\bar{3} (\bar{1}33) = 77^{\circ} 29' 40''$$

$$0P (001): P\bar{3} (\bar{1}33) = 116^{\circ} 10'$$

Beobachtet: Berechnet:

$$\infty P\infty (100): \infty P^{3/2} (230) = 122^{\circ} 5' \quad 121^{\circ} 54' 54''$$

$$\infty P^{3/2} (230): \infty P^{3/2} (\bar{2}30) = \text{ca. } 114^{\circ} 31' \quad 116^{\circ} 10'$$

Die Güte der am Goniometer reflectirten Signalbilder lässt im Allgemeinen zu wünschen übrig. Die Krystalle sind tafelförmig nach $0P (001)$ und gestreckt in Richtung der Axe b. Die Ebene der optischen Axen liegt senkrecht zu $\infty P\infty (010)$, im spitzen Winkel β und bildet mit der Axe a einen Winkel von ca. 50° . Die erste, negative Mittellinie fällt in die Axe b. Der Winkel der optischen Axen um diese Mittellinie betrug bei Anwendung von Olivenöl

$$49^{\circ} 0' \text{ für Tl-Licht,}$$

$$49^{\circ} 10' \text{ für Na-Licht,}$$

$$49^{\circ} 20' \text{ für Li-Licht.}$$

Sehr deutliche gekreuzte Dispersion der Axenebenen.

Die schwer erfolgende Spaltung mit Aetzkali giebt β -Aethyl-p-tolhydroxamsäure (Kapitel III. 5).

γ -p-tolbenzhydroxamsaures und öliges p-tolbenzhydroxamsaures Aethyl.

Nachdem aus dem Producte der Einwirkung von Jodäthyl sich mehrere Krystallisationen der α -Modification ausgeschieden hatten, blieb ein öliges Rest, aus welchem beim Stehen über Schwefelsäure sich nach zwei Wochen nur ganz vereinzelt kleine Kryställchen abschieden. Nach ca. 8 Wochen fand plötzlich innerhalb weniger Stunden eine reichliche krystalinische Ausscheidung statt. Beim Abpressen wurde ein Theil wieder ölig, doch konnte ein anderer mit stark abgekühltem

Petroläther gewaschen und durch Umkrystallisiren aus Aether-Petroläther in sternförmig gruppirten Nadeln erhalten werden; etwas grössere Krystalle wurden durch langsames Verdunsten alkoholischer Lösungen erhalten. Das Aussehen und der krystallinische Habitus ist verschieden von demjenigen der α - und β -Modification. Schmelzp. 56° .

Die Krystalle sind bisher nicht in einer zu eingehender krystallographischer Untersuchung geeigneten Gestalt erhalten worden. Aus diesem Grunde mag noch ein gewisser Zweifel bestehen, ob — wie Dr. Klabund, der die Versuche gemacht hat, annimmt — eine selbständige Modification vorliegt.

Der nach Abscheidung der γ -Modification verbleibende Rest war nicht weiter zum Krystallisiren zu bringen, hatte aber die Zusammensetzung der krystallinischen Antheile.

a. 0,1211 g, Schmelzp. 56° , gaben 0,3206 CO_2 und 0,0689 H_2O .

b. 0,2135 g, ölig, gaben 0,5602 CO_2 und 0,1205 H_2O .

Berechnet für		Gefunden	
$\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{NO}_3$		Klabund	
		a.	b.
C	72,1	72,2	71,6
H	6,0	6,3	6,3

Bei Spaltung mit Aetzkali gaben sowohl die γ -Modification als der ölige Rest β -Aethyl-p-tolhydroxamsäure.

9. α - und β -dianishydroxamsaures Aethyl,

α -dianishydroxamsaures Aethyl.

Wurde erhalten:

a. Aus dianishydroxamsaurem Silber und Jodäthyl.

b. Aus α -Aethylanishydroxamsäure und Chloranisyl.

Alle aus dem Silbersalz erhaltenen Krystalle erwiesen sich als die α -Modification; ein Theil des Productes blieb ölig. Die Verbindung ist ziemlich schwer löslich in Aether, das gebildete Jodsilber ist also gut mit warmem Aether auszulaugen. Die Krystalle wurden aus warmem Alkohol oder Aether und Petroläther zur Reinigung umkrystallisirt.

Der Ester bildet klare Prismen und ist schwer löslich in Aether und kaltem Alkohol, leicht in heissem Alkohol, unlöslich in Petroläther. Schmelzp. 94° .

a. 0,1523 g gaben 0,366 CO_2 und 0,085 H_2O .

b. 0,1659 g „ 0,3969 CO_2 „ 0,091 H_2O .

	Berechnet für $\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{NO}_5$	Gefunden Uecker	
		a.	b.
C	65,7	65,5	65,2
H	5,8	6,2	6,1

Krystallographische Untersuchung (Prof. Rinne).

a. und b. sind identisch.

Krystallsystem: Rhombisch.

$$a : b : c = 0,8820 : 1 : 0,3970.$$

a. stellt die Combination $\infty P (110)$; $P (111)$; $\infty P \propto (010)$; $\infty P \infty (100)$, selten auch mit einem nicht sicher bestimmbaren $mP\bar{m} (h k k)$, wohl $2P\bar{2} (211)$ dar. $\infty P \propto (100)$ fehlt öfters.

b. zeigt nur $\infty P (110)$; $P (111)$. Beide Krystallisationen sind lang säulenförmig entwickelt in Richtung der Axe c, besonders b.

Fundamentalwinkel:

$$P (\bar{1}\bar{1}1) : P (111) = 140^{\circ} 12' \text{ (brachyd. Hauptschnitt),}$$

$$P (111) : P (\bar{1}\bar{1}1) = 134^{\circ} 36' \text{ (makrod. Hauptschnitt).}$$

Beobachtet: Berechnet:

$$\infty P (110) : \infty P (\bar{1}\bar{1}0) = 97^{\circ} 11'' \quad 97^{\circ} 10' 16''$$

$$\infty P (110) : \infty P (\bar{1}\bar{1}0) = 82^{\circ} 39'' \quad 82^{\circ} 49' 44''$$

$$\infty P (110) : P (111) = 120^{\circ} 0' \quad 120^{\circ} 58' 7''$$

$$P (111) : P (\bar{1}\bar{1}1) = 118^{\circ} 9' \quad 118^{\circ} 3' 46''$$

Auf den Prismenflächen tritt je eine optische Axe excentrisch aus. Ebene der optischen Axen $OP (001)$. Auf $\infty P \propto (010)$ treten beide optischen Axen aus. Axe b ist positive, erste Mittellinie. Es wurde unter Benutzung von Oel vom Brechungsexponenten $n = 1,4695$ für Na-Licht gemessen:

$$2H_a = 63^{\circ} 10' \text{ für Na-Licht.}$$

Eine Axendispersion war nicht bemerkbar. Die Doppelbrechung ist, nach den sehr zahlreichen, engen Interferenzcurven zu schliessen, sehr stark.

Spaltung mit Kalilauge (1 : 1) giebt α -Aethylanishydroxamsäure (Kapitel III. 6).

β -dianishydroxamsaures Aethyl.

Wurde erhalten aus β -Aethylanishydroxamsäure und Chloranisyl.

Dasselbe ist leichter löslich in Aether und Alkohol als die α -Modification. Wohlausgebildete Krystalle aus Aether-Petroläther. Schmelzp. 77° .

0,1043 g gaben 0,2507 CO_2 und 0,0541 H_2O .

	Berechnet für $\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{NO}_5$	Gefunden Uecker
C	65,7	65,6
H	5,8	5,8

Krystallographische Untersuchung (Prof. Rinne).

Krystallsystem: Triklin.

$$a : b : c = 0,5971 : 1 : 1,2595.$$

$$\alpha = 89^{\circ} 3' 56''; \beta = 100^{\circ} 42' 36''; \gamma = 128^{\circ} 45' 10'';$$

$$A = 97^{\circ} 30'; \quad B = 103^{\circ} 1'; \quad C = 129^{\circ} 21'.$$

Beobachtete Formen:

OP (001); $\infty P \infty$ (100); $\infty P \infty$ (010); $\bar{P}$ ($\bar{1}11$); ∞P (110).

Zumeist sind die drei Pinakoide ziemlich gleichmässig entwickelt.

$$\begin{aligned} \text{OP (001)} : \infty P \infty (100) &= 103^{\circ} 1' \\ \text{OP (001)} : \infty P \infty (010) &= 97^{\circ} 30' \\ \infty P \infty (100) : \infty P \infty (010) &= 129^{\circ} 21' \\ \bar{P} (\bar{1}11) : \infty P \infty (010) &= 92^{\circ} 9' \\ \bar{P} (\bar{1}11) : \text{OP (001)} &= 121^{\circ} 45' \end{aligned}$$

	Beobachtet:	Berechnet:
$\bar{P} (\bar{1}11) : \infty P \infty (\bar{1}00)$	$= 123^{\circ} 25'$ (Mittel)	$123^{\circ} 6' 40''$

In optischer Hinsicht kann zur Identificirung besonders die Lage der Auslöschungsrichtungen auf $\infty P \infty$ (010) dienen,

auf welcher Fläche letztere fast parallel bezw. senkrecht zur Richtung der Axe c liegen. Auf 0P (001) liegt eine Auslöschungsrichtung im stumpfen Winkel γ und macht mit Axe a einen Winkel von 10° .

Durch Spaltung mit Kalilauge entsteht β -Aethylanishydroxamsäure (Kapitel III. 6).

10. α - und β -dianishydroxamsaures Methyl,
 $C_7H_7O.C(N.O.CO.C_7H_7O).OCH_3$ (Uecker).

Durch Einwirkung von Jodmethyl auf dianishydroxamsaures Silber wurden beide Modificationen neben einander erhalten; die β -Modification entsteht ausserdem aus Methylanishydroxamsäure und Chloranisyl.

Die Hauptmenge der aus dem Silbersalz erhaltenen Verbindung war die α -Modification; sie ist in Petroläther löslich, während die β -Modification darin unlöslich ist. Das aus dem Silbersalz erhaltene Product, welches bei mehrtägigem Stehen über Schwefelsäure bis auf einen geringen ölig bleibenden Rest krystallisirte, wurde mit kaltem Petroläther erschöpft; die β -Modification verflüssigte sich dabei, ohne sich zu lösen, wurde aber über Schwefelsäure alsbald wieder fest.

Die α -Modification ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht löslich, deshalb schwer in guten Krystallen zu erhalten. Die durch langsames Verdunsten alkoholischer Lösungen erhaltenen wurden analysirt und krystallographisch untersucht. Schmelzp. $50-51^{\circ}$.

Die β -Modification ist mässig löslich in Alkohol und Aether; aus letzterem wurde sie in kleinen verfilzten Nadeln erhalten, welche zu einer krystallographischen Untersuchung nicht geeignet waren. Schmelzp. 91° .

a. α -Modification. 0,1520 g gaben 0,3601 CO_2 und 0,0771 H_2O .

b. β -Modification aus dem Silbersalz.

0,1911 g gaben 0,4517 CO_2 und 0,0919 H_2O .

c. β -Modification aus Methylanishydroxamsäure.

0,1347 g gaben 0,3187 CO_2 und 0,0608 H_2O .

	Berechnet für $\text{NC}_{17}\text{H}_{17}\text{O}_5$	Gefunden		
		Uecker		
		a.	b.	c.
C	64,8	64,6	64,5	64,5
H	5,4	5,6	5,3	5,0

*Krystallographische Untersuchung des α -dianishydroxamsauren
Methyls (Prof. Rinne).*

Das spärlich vorhandene Material bildet dünne Blättchen, welche parallel ihrer Längsrichtung auslöschen und ein centrisches Curvensystem um eine negative Mittellinie mit grossem Winkel der optischen Axen (welche nicht in Luft austreten) zeigen. Ein einzelnes Blättchen zeigte oben und unten eine Begrenzung durch zwei fast rechtwinklige Kanten. Krystallsystem also wohl rhombisch.

Durch Spaltung mit Kalilauge gaben beide Modificationen die nämliche Methylanishydroxamsäure (Kapitel III. 7).

11. α - und β -anisbenzhydroxamsaures Aethyl,
 $\text{C}_7\text{H}_7\text{O.C(N.O.CO.C}_6\text{H}_5\text{).OC}_2\text{H}_5$ (Uecker).

α -anisbenzhydroxamsaures Aethyl ist schon von Eiseler und Pieper aus anisbenzhydroxamsaurem Silber und Jodäthyl dargestellt worden⁶⁰). Schmelzp. 79° .

Krystallographische Untersuchung. (Dr. Elich.)

Krystallsystem: Triklin.

$$a:c = 1:0,7234.$$

$$\alpha = 109^\circ 29' 20''; \beta = 124^\circ 14'; \gamma = 62^\circ 23' 40'';$$

$$A = 95^\circ 43'; \quad B = 119^\circ 14'; C = 69^\circ 17'.$$

Beobachtete Formen:

$$0\text{P} (001); \infty\text{P}\infty (010); \infty\text{P}\infty (100); \text{P},\infty (\bar{1}01);$$

$$\text{verrundet } m\text{P},\bar{n} (\bar{h} \bar{k} \bar{l}).$$

Gestreckt in Richtung der Axe a, bei etwa gleich grossen $0\text{P} (001)$ und $\infty\text{P}\infty (010)$.

⁶⁰) Diese Annalen **175**, 337 und **217**, 7.

Fundamentalwinkel:

$$\begin{aligned}
 OP\ (001) : \infty P\infty\ (010) &= 95^{\circ} 43' \\
 OP\ (001) : \infty P\infty\ (100) &= 119^{\circ} 14' \\
 \infty P\infty\ (100) : \infty P\infty\ (0\bar{1}0) &= 110^{\circ} 43' \\
 ,P, \infty\ (\bar{1}01) : OP\ (001) &= 132^{\circ} 58'
 \end{aligned}$$

Die Messungen sind durchweg nicht sehr genau, da die Flächenbeschaffenheit recht zu wünschen lässt.

Eine Auslöschungsrichtung auf $OP\ (001)$ liegt im stumpfen Winkel γ und macht mit Axe a einen Winkel von 36° für Na-Licht, desgleichen eine solche im stumpfen Winkel β auf $\infty P\infty\ (010)$ einen Winkel von 29° .

Die Spaltung mit Kalilauge ergab β -Aethylanishydroxamsäure (Kapitel III. 6).

β -anisbenzhydroxamsaures Aethyl.

Dieser Körper wurde erhalten durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf β -Aethylanishydroxamsäure. Das Product erstarrte über Schwefelsäure bis auf geringe ölige Reste. Die Krystalle wurden mit einem Gemisch von einem Theil Aether und zwei Theilen Petroläther gewaschen, abgepresst und aus Aether-Petroläther umkrystallisirt. Der Körper ist sehr leicht löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in Petroläther. Schmelzp. 51° .

0,1901 g gaben 0,4733 CO_2 und 0,0979 H_2O .

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{17}H_{17}NO_4$	Uecker
C	68,2	67,9
H	5,7	5,7

Krystallographische Untersuchung (Prof. Rinne).

Krystallsystem: Monoklin.

$$a : b : c = 0,6009 : 1 : 0,3302;$$

$$\beta = 89^{\circ} 7' 30''.$$

Beobachtete Formen:

Zumeist nur $\infty P\ (110)$; $\infty P\infty\ (100)$; $OP\ (001)$; an einem Krystalle auch $P\ (\bar{1}11)$; $2P\ (221)$; $2P\infty\ (021)$.

Tafelförmig nach $\infty P\infty$ (100) und gestreckt nach Axe c; zuweilen, bei stärkerer Entwicklung von ∞P (110), säulenförmig nach Axe c.

Fundamentalewinkel:

$$\begin{aligned}\infty P (110) : \infty P (\bar{1}\bar{1}0) &= 118^\circ 0' \\ \infty P (\bar{1}10) : OP (001) &= 89^\circ 15' \\ \infty P\infty (\bar{1}00) : P (\bar{1}11) &= 116^\circ 55'\end{aligned}$$

	Beobachtet:	Berechnet:
$\infty P (110) : \infty P\infty (100)$	$= 148^\circ 57' 30''$	$149^\circ 0'$
$\infty P\infty (100) : OP (001)$	$= 90^\circ 56'$	$90^\circ 52' 30''$
$OP (001) : P (\bar{1}11)$	$= 146^\circ 56'$	$147^\circ 7' 12''$
$OP (001) : 2P (\bar{2}21)$	$= 127^\circ 19'$	$127^\circ 29' 9''$
$P (\bar{1}11) : 2P (\bar{2}21)$	$= 160^\circ 22'$	$160^\circ 21' 57''$

$2P\infty$ (021) wurde aus dem Zonenverbande bestimmt. Ebene der optischen Axen senkrecht $\infty P\infty$ (010), bildet einen Winkel von 23° mit $\infty P\infty$ (100) und liegt im spitzen Winkel β . Auf OP (001) treten die optischen Axen symmetrisch verschoben auf.

$$\begin{aligned}2E &= 61^\circ 15' \text{ für Thalliumlicht,} \\ &= 63^\circ 7' \text{ „ Natriumlicht,} \\ &= 64^\circ 50' \text{ „ Lithiumlicht.}\end{aligned}$$

Doppelbrechung um die erste Mittellinie negativ.

Die schwer erfolgende Spaltung mit Aetzkali liefert β -Aethylanishydroxamsäure (Kapitel III. 6).

12. α - und β -anisbenzhydroxamsaures Methyl,

Beide Modificationen entstehen bei Einwirkung von Jodmethyl auf anisbenzhydroxamsaures Silber, die β -Modification ausserdem durch Benzoyliren von Methylanishydroxamsäure.

Die Trennung der aus dem Silbersalze dargestellten Verbindungen geschah theils durch mechanisches Auslesen der verschiedenen Krystalle, wesentlich aber durch Behandlung mit warmem Petroläther, welcher hauptsächlich die bei 89° schmelzende, in Nadeln krystallisirende β -Modification löst, während

der grösste Theil der bei 96° schmelzenden, in Blättchen oder Tafeln krystallisirenden α -Modification ungelöst bleibt. Die so annähernd getrennten Verbindungen wurden mehrfach umkrystallisirt, die β -Modification schliesslich aus Alkohol zur völligen Befreiung von der α -Modification. Letztere waltete vor in dem aus dem Silbersalz erhaltenen Gemenge.

a. α -Modification. 0,1604 g gaben 0,3968 CO_2 und 0,0795 H_2O .

b. β -Modification aus dem Silbersalz.

0,1699 g gaben 0,419 CO_2 und 0,083 H_2O .

c. β -Modification aus Methylanishydroxamsäure.

0,1855 g gaben 0,4581 CO_2 und 0,0937 H_2O .

	Berechnet für $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{NO}_4$	Gefunden Uecker		
		a.	b.	c.
C	67,4	67,5	67,3	67,4
H	5,3	5,5	5,4	5,6

Krystallographische Untersuchung (Prof. Rinne).

α -Modification.

Krystallsystem: Monoklin.

$$a : b : c = 1,0304 : 1 : 0,8644;$$

$$\beta = 85^{\circ} 54' 20''.$$

Beobachtete Formen:

$$\infty P\infty (100); \infty P (110); \infty P\infty (010); P\infty (011).$$

Dünn tafelförmig nach $\infty P\infty (100)$. Die Randflächen schmal, aber gut messbar.

Fundamentalwinkel:

$$\infty P\infty (100) : \infty P (110) = 134^{\circ} 13'$$

$$P\infty (011) : P\infty (011) = 98^{\circ} 28'$$

$$\infty P\infty (100) : P\infty (011) = 93^{\circ} 6'$$

Beobachtet: Berechnet:

$$P\infty (011) : \infty P\infty (010) = 130^{\circ} 45'$$

$$130^{\circ} 46'$$

Spaltbar nach $\infty P\infty (010)$.

Auf $\infty P\infty (100)$ ein symmetrisch verschobenes Interferenzcurvensystem. Auf $\infty P\infty (010)$ fällt eine Auslöschungsrichtung in den stumpfen Winkel β und macht mit Axe c einen Winkel von 20° .

Die β -Modification ist nicht messbar, aber allem Anschein nach krystallographisch verschieden von der α -Modification.

Beide Modificationen gaben durch Spaltung mit Kalilauge die nämliche Methylanishydroxamsäure (Kapitel III. 7).

Kapitel VII. Acylierte Hydroxamsäureäther.

1. Benzäthylacethydroxylamin.
2. Benzäthylcarbäthoxyhydroxylamin.
3. Benzäthylsuccinhydroxylamin.
4. Benzäthylphtalhydroxylamin.
5. Benzäthyl-p-tolhydroxylamin.
6. p-Toläthylbenzhydroxylamin.
7. p-Toläthyltolhydroxylamin.

Die einzige Darstellungsmethode dieser mit den Dihydroxamsäureäthern structurisomeren Verbindungen ist die Einwirkung von Acylchlorid auf eine Metallverbindung eines Hydroxamsäureäthers; z. B.

Keine dieser Verbindungen ist bis jetzt in verschiedenen Modificationen beobachtet worden. Von den früher beschriebenen ⁶¹⁾ — Benzäthylbenzhydroxylamin, Benzäthylanishydroxylamin und Anisäthylbenzhydroxylamin — ist die erste neuerdings nochmals von Dr. Neumann dargestellt worden; die gut ausgebildeten Krystalle liessen nichts Verschiedenartiges erkennen.

1. Benzäthylacethydroxylamin, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{C}(\text{N}.\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{O}.\text{CO}.\text{CH}_3$
(Neumann).

Zu der in reinem Aether vertheilten Silberverbindung des benzhydroxamsauren Aethyls wurde langsam die berechnete Menge Acetylchlorid getropft; die Umsetzung vollzog sich unter gelinder Erwärmung. Aus der ätherischen Lösung schied

⁶¹⁾ Diese Annalen **217**, 8, 10 und 15.

sich das gebildete Benzäthylacethydroxylamin auf Zusatz von Petroläther in prismatischen Krystallen aus, welche durchweg ein gleichartiges Aussehen hatten. Löslich in Alkohol, Aether und Benzol, unlöslich in Wasser und Petroläther. Schmelzp. 55°.

a. 0,255 g gaben 0,595 CO₂ und 0,1495 H₂O.

0,327 g „ 18 ccm Stickgas bei 7° und 745 mm Druck.

b. 0,2145 g „ 0,499 CO₂ und 0,1255 H₂O.

	Berechnet für C ₁₁ H ₁₃ NO ₃	Gefunden	
		Neumann	
		a.	b.
C	63,8	63,6	63,4
H	6,3	6,5	6,5
N	6,8	6,5	—

Zwölfstündiges Kochen mit concentrirtem Barytwasser zerlegte in benzhydroxamsaures Aethyl und Baryumacetat.

0,317 g des letzteren gaben 0,287 BaSO₄, entsprechend 53,2 pC. Ba, berechnet 53,7 pC.

2. Benzäthylcarbäthoxyhydroxylamin,

C₆H₅·C(N·OC₂H₅)O·CO·OC₂H₅ (Neumann).

Da bei dem Versuche, diese Verbindung aus der Silberverbindung des Benzhydroxamsäureäthers darzustellen, ein günstiges Resultat nicht erhalten wurde, kam die Kaliumverbindung zur Verwendung. Zu einer concentrirten wässrigen Lösung derselben wurde Chlorkohlensäureäther tropfenweise zugegeben. Unter gelinder Erwärmung schied sich ein gelbes Oel ab, welches mit Sodalösung gewaschen und mit Aether aufgenommen wurde. Die ätherische Lösung hinterliess die Verbindung zunächst als Oel; bei längerem Stehen schieden sich tafelförmige Krystalle aus, die in Alkohol, Aether, Benzol und Petroläther leicht löslich waren und beim Verdunsten der Lösungen sich meistens zunächst ölig ausschieden. Schmelzp. 40°.

a. 0,1095 g gaben 0,2426 CO₂ und 0,0656 H₂O.

0,237 g „ 12 ccm Stickgas bei 9° und 764 mm Druck.

b. 0,2545 g „ 0,565 CO₂ und 0,150 H₂O.

	Berechnet für $C_{12}H_{15}NO_4$	Gefunden	
		Neumann	
		a.	b.
C	60,7	60,4	60,5
H	6,3	6,7	6,5
N	5,9	6,1	—

3. *Benzäthylsuccinhydroxylamin*,

Dieser Körper bildet sich unter gelinder Erwärmung bei Einwirkung von Succinylchlorid auf das in Aether vertheilte Silbersalz. Er scheidet sich aus der ätherischen Lösung durch Zusatz von Petroläther in schönen, tafelförmigen Krystallen ab. Schmelzpunkt 60^0 .

- a. 0,1525 g gaben 0,357 CO_2 und 0,0791 H_2O .
 0,2015 g „ 12 ccm Stickgas bei 7^0 und 761 mm Druck.
 b. 0,2045 g „ 0,478 CO_2 und 0,1045 H_2O .

	Berechnet für $C_{22}H_{24}N_2O_6$	Gefunden	
		Neumann	
		a.	b.
C	64,1	63,9	63,7
H	5,8	5,8	5,7
N	6,8	7,2	—

Da beobachtet ist, dass eine Modification gewisser triacylirter Hydroxylamine durch Einwirkung verdünnter Salzsäure in eine andere umgewandelt werden kann, wurde Benzäthylsuccinhydroxylamin der gleichen Behandlung unterworfen. 20 ccm Salzsäure von 1,02 spec. Gew. wirkten auf $\frac{1}{2}$ g der Verbindung weder bei achttägigem Stehen bei Zimmertemperatur, noch beim Erwärmen auf dem Wasserbade ein. Als dagegen $\frac{1}{2}$ g mit 20 ccm Salzsäure von 1,105 spec. Gew. einige Stunden auf 60^0 erhitzt wurde, trat Zerfall unter Bildung von Benzoësäure und Bernsteinsäure ein.

Bei 12stündigem Kochen von Benzäthylsuccinhydroxylamin mit concentrirtem Barytwasser schied sich bernsteinsaures Baryum ab.

0,3585 g desselben gaben 0,3285 BaSO₄; entsprechend 53,9 pC. Ba; berechnet 54,2 pC.

Wird Benzäthylsuccinhydroxylamin über seinen Schmelzpunkt hinaus erhitzt, so tritt eine stürmische Zersetzung ein, bei welcher jedoch keine Verbindung, welche bei gewöhnlicher Temperatur gasförmig ist, in nennenswerther Menge gebildet wird. Das Product der Zersetzung lässt sich durch fractionirte Destillation in einen bei circa 165° und einen bei circa 200° siedenden Antheil zerlegen. Der erstere hat den Geruch des Phenylcyanats und giebt, wie dieses, in Berührung mit Wasser einen bei 235° schmelzenden Körper (Diphenylharnstoff). Aus der höher siedenden Fraction wurde durch Verseifen mit alkoholischer Kalilauge Bernsteinsäure gewonnen; dieselbe kann deshalb als Bernsteinsäureäther angesehen werden.

Demnach verlaufen die Zersetzungen dieses etwas eingehender untersuchten Benzäthylsuccinhydroxylamins entsprechend denjenigen des Benzäthylanishydroxylamins⁶²⁾.

4. Benzäthylphthalhydroxylamin,

Dasselbe wurde erhalten durch Zusatz von Phthalylchlorid zu der wässrigen Lösung der Kaliumverbindung des Benzhydroxamsäureäthers. Es schied sich als feste, körnige Masse aus. Dieselbe wurde mit Sodalösung gewaschen, dann mit Aether aufgenommen und aus ätherischer Lösung durch Zusatz von Petroläther in schönen, prismatischen Krystallen abgeschieden, welche alle ein gleichartiges Aussehen zeigten. Der Körper löst sich in Alkohol und Aether. Schmelzp. 54°.

0,1885 g gaben 10 ccm Stickgas bei 7° und 744 mm Druck; entsprechend 6,3 pC. N, berechnet 6,1 pC.

Kalilauge spaltet in Phtalsäure und benzhydroxamsaures Aethyl.

⁶²⁾ Diese Annalen **217**, 10 ff.

5. Benzäthyl-*p*-tolhydroxylamin,

Von Dr. Klabund aus der Silberverbindung, von Dr. Neumann aus der Kaliumverbindung des Benzhydroxamsäureäthers dargestellt wurde der Körper in beiden Fällen als ölige Flüssigkeit erhalten⁶³⁾,

0,1502 g gaben 0,3951 CO₂ und 0,0835 H₂O.

	Berechnet für C ₁₇ H ₁₇ NO ₃	Gefunden Klabund
C	72,1	71,7
H	6,0	6,2

6. *p*-Toläthylbenzhydroxylamin, C₇H₇·C(N.OC₂H₅).O.CO.C₆H₅
(Klabund).

Dieser Körper wurde aus der Silberverbindung des *p*-tolhydroxamsauren Aethyls als zähflüssiges Oel erhalten.

0,1311 g gaben 0,3461 CO₂ und 0,0721 H₂O.

	Berechnet für C ₁₇ H ₁₇ NO ₃	Gefunden Klabund
C	72,1	72,0
H	6,0	6,1

Die Spaltung durch starke Kalilauge (1 : 1) erfolgte ziemlich schwer. Erst nach längerem Erhitzen über freiem Feuer trat eine energisch und vollständig verlaufende Spaltung in Benzoësäure und *p*-tolhydroxamsaures Aethyl (Kapitel II. 3) ein.

7. *p*-Toläthyltolhydroxylamin, C₇H₇·C(N.OC₂H₅).O.CO.C₇H₇
(Klabund).

Die Silberverbindung des *p*-tolhydroxamsauren Aethyls wurde in Petroläther vertheilt und mit *p*-Toluychlorid umgesetzt.

⁶³⁾ Ein von Dr. Klabund hinterlassenes, als Benzäthyl-*p*-tolhydroxylamin bezeichnetes Präparat ist im Laufe der Zeit honigartig erstarrt; die Verbindung scheint also krystallisiren zu können. Andere, einstweilen ölig erhaltene Präparate werden sich voraussichtlich ähnlich verhalten. Ich halte es nicht für wahrscheinlich, dass Aethyl-*m*-tolhydroxamsäure, Di-*m*-tolhydroxamsaures Aethyl, *p*-Toläthylbenzhydroxylamin Körper sind, welchen der flüssige

Die gebildete Verbindung blieb theilweise im Petroläther gelöst; ein anderer, abgeschiedener Theil wurde aus dem gleichzeitig entstandenen Chlorsilber mit Aether ausgezogen. Beim Verdunsten hinterliess der Petroläther Krystalle, der Aether ein dickflüssiges Oel, welches aber bald ebenfalls krystallinisch erstarrte. Beide Antheile wurden getrennt aus Aether-Petroläther umkrystallisirt, ergaben aber identische Krystalle.

Der Körper löst sich leicht in Aether, schwer in Petroläther. Schmelzp. $70,5^{\circ}$.

0,1973 g gaben $0,5256 \text{ CO}_2$ und $0,1152 \text{ H}_2\text{O}$.

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{NO}_3$	Klabund
C	72,7	72,6
H	6,4	6,5

Krystallographische Untersuchung (Dr. B. Kühn).

Krystallsystem: Rhombisch.

$$a : b : c = 0,6805 : 1 : 0,7604.$$

Beobachte Formen:

$$\infty P (110); P\infty (011).$$

Fundamentalwinkel:

$$\infty P (\bar{1}\bar{1}0) : \infty P (110) = 111^{\circ} 32'$$

$$P\infty (0\bar{1}1) : P\infty (011) = 105^{\circ} 30'$$

	Beobachtet	Berechnet
$\infty P (110) : P\infty (011) =$	circa $109^{\circ} 17'$	$109^{\circ} 54' 30''$

Kleine, nach der Axe c gestreckte Krystalle von mangelhafter Ausbildung (nach den Enden zu verjüngt, so dass die Prismenflächen keine Zone bilden).

Ebene der optischen Axen $\infty P\infty (100)$.

Erste Mittellinie Axe b. — $\rho < \nu$.

Kapitel VIII. Triacylirte Hydroxylamine.

1. Allgemeines.
2. α -, β - und γ -Tribenzhydroxylamin.
3. α - und β -Dibenz-p-tolhydroxylamin.

Aggregatzustand eigenthümlich ist. Die Schwierigkeit, mit welcher manche Hydroxamsäurederivate zum Krystallisiren zu bringen sind, ist hinreichend bekannt.

1. Allgemeines.

Die eingehende Untersuchung dieser Verbindungen⁶⁴⁾ ist im wesentlichen nur in zwei Punkten erweitert worden: einerseits durch Molekulargewichtsbestimmungen nach der Raoult'schen Methode, andererseits durch eine genauere Untersuchung des γ -Tribenzhydroxylamins. Ausserdem ist Dibenz-p-tolhydroxylamin dargestellt worden. Das Auftreten desselben in zwei Modificationen bestätigt, dass ein solches bei triacylirten Hydroxylaminen etwas Regelmässiges ist. Tribenzhydroxylamin und Benzanisbenzhydroxylamin sind in drei Modificationen bekannt.

Molekulargewichtsbestimmungen durch Gefrierpunktserniedrigung. Lösungsmittel: Phenol.

		p	g	pC.	d	M	
						gefunden	berechnet
1.	α -Tribenzhydroxylamin	21,4791	0,0889	0,412	0,085	369	345
2.	β -Tribenzhydroxylamin	13,8613	0,0839	0,602	0,12	381	345
3.	γ -Tribenzhydroxylamin	13,939	0,1096	0,780	0,16	371	345
4.	desgl.	14,583	0,1315	0,894	0,16	425	345
5.	desgl.	14,583	0,19	1,286	0,26	376	345
6.	desgl.	13,536	0,2292	1,665	0,36	351	345
7.	desgl.	14,583	0,284	1,911	0,42	346	345
8.	desgl.	14,583	0,31	2,081	0,49	323	345
9.	α -Dibenzanishydroxylamin	13,520	0,094	0,690	0,15	350	375
10.	β -Dibenzanishydroxylamin	13,5439	0,1036	0,759	0,16	361	375
11.	α -Benzanisbenzhydroxylamin	12,9457	0,2006	1,526	0,34	341	375
12.	β -Benzanisbenzhydroxylamin	13,2907	0,0904	0,676	0,16	321	375
13.	γ -Benzanisbenzhydroxylamin	13,0605	0,1123	0,853	0,20	324	375

⁶⁴⁾ Diese Annalen **186**, 1 ff.

Die Versuche sind von Dr. Jacobson ausgeführt, mit Ausnahme von Nr. 4—8, welche Dr. Störmer gemacht hat. Letztere zeigen eine mit dem Procentgehalt der Lösung steigende Abnahme des gefundenen Molekulargewichts.

2. α -, β - und γ -Tribenzhydroxylamin,
 $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{C}(\text{N}\cdot\text{O}\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5)\text{O}\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$ (Störmer).

Neben der bei 100° schmelzenden α - und der bei 141° schmelzenden β -Modification⁶⁵⁾ erhielt Steiner etwa 0,5 g eines bei 112° schmelzenden γ -Tribenzhydroxylamins⁶⁶⁾. Mit dieser geringen Menge konnte eine Analyse gemacht und ausserdem festgestellt werden, dass die Löslichkeit der γ -Modification derjenigen der α -Modification näher steht als derjenigen der β -Modification, und dass die wesentlichen Umsetzungen bei derselben qualitativ so verlaufen wie bei den beiden anderen Modificationen. Klein und Trechmann konnten die Verbindung auch einer krystallographischen Untersuchung unterziehen, zu welcher freilich wenig vollkommenes Material vorlag.

Dr. Störmer hat das γ -Tribenzhydroxylamin eingehender untersucht, ausserdem weitergehende Vergleichen der drei Modificationen ausgeführt.

Ein Versuch, Tribenzhydroxylamin durch Einwirkung von Chlorbenzoyl auf eine wässrige Lösung von dibenzhydroxamsaurem Kalium zu erhalten, gab ein negatives Resultat. Deshalb wurde die Verbindung in der früher beschriebenen Weise aus dibenzhydroxamsaurem Silber und Chlorbenzoyl dargestellt. Das Reactionsproduct wurde zuerst mit Aether, dann mit Alkohol ausgezogen. In die ätherische Lösung gehen hauptsächlich die α - und die γ -Modification (nebst kleinen Mengen

⁶⁵⁾ Diese Annalen **175**, 282; **178**, 225. — Ueber die Aenderung der ursprünglich gewählten Namen und deren Grund vergl. diese Annalen **186**, 35.

⁶⁶⁾ Diese Annalen **178**, 240; **186**, 3 Anm.; **186**, 107.

von Dibenzhydroxamsäure), in die alkoholische hauptsächlich die β -Modification. Die einzelnen Modificationen wurden durch Auslesen der Krystalle und durch Umkrystallisiren aus warmem Aether oder Alkohol getrennt und gereinigt. 50 g dibenzhydroxamsaures Silber gaben 25—30 g Tribenzhydroxylamin, darin bis zu 7,5 g β -Modification, im günstigsten Falle 3—4 g γ -Modification; die α -Modification waltet vor. Die Schmelzpunkte sind bereits früher angegeben.

Analyse von γ -Tribenzhydroxylamin:

0,161 g gaben 0,4295 CO_2 und 0,0655 H_2O .

0,285 g „ 10,5 ccm Stickgas bei 9,5° und 742 mm Druck.

	Berechnet für $\text{C}_{21}\text{H}_{15}\text{NO}_4$	Gefunden Störmer
C	73,0	72,8
H	4,3	4,5
N	4,1	4,3

Krystallographische Untersuchung (Prof. Rinne).

Dieselbe konnte mit gutem Material ausgeführt werden, erweitert deshalb die Untersuchung von Klein und Trechman, welche mit schlecht ausgebildeten Krystallen gemacht werden musste.

Krystallsystem: Monoklin.

$$a : b : c = 0,9366 : 1 : 1,4855;$$

$$\beta = 65^\circ 33'.$$

Beobachtete Formen:

$$\infty P (110); 0P (001); P\infty (\bar{1}01); P\bar{2} (2\bar{1}2); \frac{1}{2}P (\bar{1}12);$$

$$\frac{1}{2}P\infty (012); \infty P\bar{2} (120).$$

Herrschend sind $\infty P (110)$ und $0P (001)$.

Fundamentalwinkel:

$$\infty P\infty (\bar{1}00) : \infty P (\bar{1}\bar{1}0) = 139^\circ 33'$$

$$\infty P\infty (\bar{1}00) : P\infty (\bar{1}01) = 142^\circ 10'$$

$$\infty P\infty (\bar{1}00) : 0P (001) = 65^\circ 33'$$

	Beobachtet:	Berechnet:
$\infty P (\bar{1}10): OP (001) =$	$71^{\circ} 45'$	$71^{\circ} 38' 28''$
$\infty P (\bar{1}\bar{1}0): \frac{1}{2}P (\bar{1}12) =$	$127^{\circ} 40'$	$127^{\circ} 27' 28''$
$OP (001): \frac{1}{2}P (\bar{1}\bar{1}2) =$	$124^{\circ} 2'$	$124^{\circ} 11'$
$P\infty (\bar{1}01): OP (001) =$	$103^{\circ} 21'$	$103^{\circ} 23'$
$P\infty (\bar{1}01): P\bar{2} (\bar{2}12) =$	$155^{\circ} 20'$	$155^{\circ} 30' 28''$
$P\bar{2} (\bar{2}12): P\bar{2} (\bar{2}12) =$	$130^{\circ} 37'$	$131^{\circ} 0' 46''$
$P\bar{2} (\bar{2}12): OP (001) =$	$102^{\circ} 10'$	$102^{\circ} 9' 35''$
$\frac{1}{2}P\infty (\bar{0}\bar{1}2): OP (001) =$	$145^{\circ} 45'$	$145^{\circ} 56' 12''$
$\infty P\infty (\bar{1}00): \infty P\bar{2} (1\bar{2}0) =$	ca. $59^{\circ} 55'$	$59^{\circ} 40' 3''$

Ebene der optischen Axen (wie bei den von Klein und Trechman untersuchten Krystallen) in $\infty P\infty (010)$. Auf $OP (001)$ erscheint das Interferenzbild um die positive Mittellinie. Nach den erwähnten Forschern ist

$$\begin{aligned} 2H_{\alpha} &= 104^{\circ} 35' \text{ für Roth,} \\ &= 105^{\circ} 5' \text{ für Gelb,} \\ &= 105^{\circ} 30' \text{ für Grün.} \end{aligned}$$

Schwache, geneigte Dispersion. Spaltung nach $OP (001)$ und $\infty P (110)$.

Die Selbständigkeit der dritten Modification des Tribenzhydroxylamins ist mit aller Sicherheit bewiesen.

Durch *Zerlegung mit alkoholischem Ammoniak* gaben die drei Modificationen die nämliche Benzhydroxamsäure (Kapitel I. 1). — Die Verbindungen wurden mit überschüssigem absolut alkoholischem Ammoniak bei Zimmertemperatur einige Tage sich selbst überlassen. Nach einiger Zeit schied sich das bereits beschriebene saure benzhydroxamsaure Ammoniak aus, während Benzamid in Lösung blieb. Das aus der α -Modification erhaltene Salz schmolz bei 146° , das aus der β -Modification bei 145 — 147° , das aus der γ -Modification bei 145 — 148° .

Die Analyse des aus der α -Modification erhaltenen Salzes ist schon weiter oben mitgetheilt. Auch von den anderen wurden analytische Bestimmungen gemacht.

0,0875 g, aus β -Tribenzhydroxylamin, gaben 0,1848 CO_2 und 0,047 H_2O
 0,097 g, aus γ -Tribenzhydroxylamin, gaben 11,5 ccm Stickgas bei $8,5^{\circ}$
 und 765 mm Druck.

	Berechnet für $C_{14}H_{17}N_3O_4$	Gefunden Störmer
C	57,7	57,6
H	5,8	6,0
N	14,4	14,4

Bei *Zerlegung durch Salzsäure* geben die drei Modificationen die nämliche Dibenzhydroxamsäure (Kapitel V. 1).

Destillation des γ -Tribenzhydroxylamins.

Steiner hat gezeigt, dass die α - und β -Modification bei der Destillation nahezu glatt in Benzoësäureanhydrid und Phenylcyanat zerfällt.

Bei einem ersten Versuche, die γ -Modification zu destilliren, verhielt dieselbe sich scheinbar verschieden von den beiden anderen. Um die Zersetzung möglichst vollständig zu machen, wurde 1 g etwa eine Stunde lang in einem Fractionskölbchen erhitzt, welches einen langen Hals hatte, sodass die gebildeten Dämpfe zunächst stets wieder verdichtet in das Siedegefäß zurückflossen. Als darauf destillirt wurde, ging bei 160^0 eine verhältnissmässig geringe Menge einer Flüssigkeit über, welche den charakteristischen Geruch des Phenylcyanats besass und in Berührung mit Wasser einen Körper vom Aussehen und Schmelzpunkt (235^0) des Diphenylharnstoffs gab; etwas Phenylcyanat war also gebildet. Bei weiterer Destillation ging erst in sehr viel höherer Temperatur eine Verbindung über, die beim Erkalten leicht erstarrte, aus ihrer Auflösung in Benzol sich in Blättchen abschied und sich durch Aussehen und Analyse als Benzanilid erwies. Da man erwarten kann, dass durch Einwirkung von Phenylcyanat auf Benzoësäureanhydrid Dibenzanilid gebildet werde, da ferner die Zusammensetzung des Benzanilids von derjenigen des Dibenzanilids hauptsächlich nur im Stickstoffgehalt erheblich abweicht, mag besonders hervorgehoben werden, dass die erhaltene Verbindung nicht Dibenzanilid war.

0,192 g gaben 0,554 CO_2 und 0,1005 H_2O .

0,180 g „ 11,5 ccm Stickgas bei $8,5^0$ und 764 mm Druck.

	Berechnet für		Gefunden
	$\text{NH}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{C}_7\text{H}_5\text{O})$	$\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{C}_7\text{H}_5\text{O})_2$	Störmer
C	79,2	79,7	78,7
H	5,6	5,0	5,8
N	7,1	4,7	7,7

Da bei Destillation von α - und β -Tribenzhydroxylamin Benzanilid nicht als Spaltungsproduct erhalten worden ist, schien es zunächst, als ob die γ -Modification sich bei der Destillation anders verhielte als die beiden anderen. Der Unterschied ist aber nur ein scheinbarer und war nur dadurch bedingt, dass die zunächst entstandenen Zersetzungsproducte noch längere Zeit in hoher Temperatur auf einander einwirkten. Der Beweis dafür wurde in doppelter Weise erbracht.

Zunächst wurde γ -Tribenzhydroxylamin durch Erhitzen zersetzt und dann sofort destillirt in einem Apparat, welcher ein rasches Abdestilliren der Zersetzungsproducte erlaubte. Dabei entstanden, wie bei den beiden anderen Modificationen, wesentlich nur Phenylcyanat und Benzoësäureanhydrid, der Schmelzpunkt des letzteren lag bei 42° .

Sodann wurde α -Tribenzhydroxylamin so zersetzt wie die γ -Modification bei dem zuerst beschriebenen Versuche, also in der Weise, dass die Zersetzungsproducte noch eine Stunde lang in der Hitze auf einander wirken konnten, ehe destillirt wurde. Dabei lieferte die α -Modification ebenso wie die γ -Modification Benzanilid. Der Schmelzpunkt des letzteren lag bei $158—161^\circ$; eine Stickstoffbestimmung ergab 7,4 pC.

α - wie γ -Tribenzhydroxylamin zerfallen demnach beim Erhitzen in Phenylcyanat und Benzoësäureanhydrid; werden die letzteren vor der Trennung längere Zeit mit einander erhitzt, so entsteht bei darauf folgender Destillation in beiden Fällen Benzanilid ⁶⁷⁾.

⁶⁷⁾ Die Frage, wie die Bildung von Benzanilid zu erklären ist, steht nicht in unmittelbarem Zusammenhange mit der Vergleichung der Modificationen des Tribenzhydroxylamins, ist deshalb auch nicht näher untersucht worden. Steiner hat schon hervorgehoben, dass

Ich habe diese Versuche absichtlich etwas ausführlicher beschrieben, weil sie zeigen, dass man leicht zu der irrigen Meinung kommen kann, zwei Modificationen der nämlichen Verbindung zeigten unter gleichen Bedingungen verschiedenes Verhalten, während letzteres nur durch die in Wirklichkeit nicht gleichen Bedingungen verursacht war.

man als Product der Einwirkung von Phenylcyanat auf Benzoë-säureanhydrid Dibenzanilid erwarten sollte:

fand aber bei einem angestellten Versuche, dass allerdings Einwirkung stattfand, dass aber die Umsetzungsproducte nicht ausschliesslich, unter den von ihm eingehaltenen Bedingungen nicht einmal vorzugsweise Dibenzanilid und Kohlensäure waren. — Dass Dibenzanilid durch Einwirkung von Chlorbenzoyl auf Benzanilid entstehe, ist zuerst von Gerhardt und Chiozza beobachtet, von Steiner bestätigt, in neuerer Zeit dagegen von Cohen (Chem. soc. Journ. 1891, 67) bestritten worden. Noch später hat dagegen Kay (Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1893, 2855) die Angaben von Gerhard und Chiozza, sowie diejenigen Steiner's als richtig befunden. Cohen behauptet sogar, bei der Einwirkung von Chlorbenzoyl auf Benzanilid werde salzsaures Gas nicht entwickelt. Das ist jedenfalls eine irrige Behauptung. Dr. Störmer hat Benzanilid (6,15 g) mit Chlorbenzoyl (4,3 g) im Dampf von kochendem Anilin erhitzt mit der Vorsicht, dass nennenswerthe Mengen von Chlorbenzoyl nicht entweichen konnten, während das entwickelte salzsaure Gas zur quantitativen Bestimmung in Silberlösung geleitet wurde. Nach einstündigem Erhitzen waren 78 pC. vom Chlorgehalt des Chlorbenzoyls ausgetreten, die Salzsäureentwicklung aber noch nicht beendet. Dr. Störmer hat sich ausserdem nur noch davon überzeugt, dass aus dem Producte der Einwirkung leicht Benzanilid, sowohl durch Destillation als durch Behandlung mit Lösungsmitteln zurückgebildet wird. — Auch Krafft und Karstens haben beobachtet, dass Dibenzanilid beim Umkrystallisiren aus heissem Alkohol unter Bildung von Benzanilid zersetzt wird (Ber. d. deutsch. chem. Ges. **25**, 460). Für unseren Zweck genügte es, zu zeigen, dass die Bildung von Benzanilid schon öfter beobachtet ist unter Umständen, unter welchen man diejenige von Dibenzanilid erwartet hatte.

Die Ueberführung von α - und γ -Tribenzhydroxylamin in β -Tribenzhydroxylamin gelingt durch Erhitzen mit verdünnter Salzsäure.

1,5 g sorgfältig gereinigtes α -Tribenzhydroxylamin wurden mit Salzsäure von 1,035 spec. Gew. auf dem Wasserbade zwei bis drei Stunden lang erwärmt und die Lösung noch heiss von dem Ungelösten abfiltrirt. Beim Erkalten krystallisirten 0,48 g Benzoësäure aus. Der abfiltrirte Rückstand wurde fein zerrieben mit Sodalösung behandelt, um etwa gebildete Dibenzhydroxamsäure auszuziehen; 0,1015 der letzteren konnten durch Kohlensäure aus der Sodalösung ausgefällt werden. Der von Sodalösung ungelöste Theil gab an kalten Aether 0,02 g unverändertes α -Tribenzhydroxylamin ab. Der Rest zeigte nach dem Umkrystallisiren den Habitus und den Schmelzp. 142° der β -Modification.

0,091 g gaben 0,243 CO_2 und 0,041 H_2O .

0,1275 g gaben 4,75 cem Stickgas bei $21,5^{\circ}$ und 754 mm Druck.

	Berechnet für $\text{C}_{21}\text{H}_{15}\text{NO}_4$	Gefunden Störmer
C	73,0	72,8
H	4,3	5,0
N	4,1	4,2

Klare Krystalle von γ -Tribenzhydroxylamin wurden mit Salzsäure von 1,025 spec. Gew. eine Stunde lang auf dem Wasserbade erhitzt. Abspaltung von Benzoësäure und Dibenzhydroxamsäure wurde nicht beobachtet. Der Rückstand zeigte nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol Aussehen und den Schmelzp. 142° der β -Modification.

0,154 g gaben 0,4125 CO_2 und 0,061 H_2O ; entsprechend 73,1 pC. C und 4,4 pC. H.

β -Tribenzhydroxylamin wird durch verdünnte Salzsäure nicht wesentlich verändert, durch concentrirte langsam zersetzt.

γ -Tribenzhydroxylamin liess sich leichter und vollständiger als α -Tribenzhydroxylamin in die β -Modification verwandeln. Es mag dahin gestellt bleiben, ob der Uebergang überhaupt

leichter stattfindet, oder ob der Unterschied nur darauf beruht, dass die α -Modification durch verdünnte Salzsäure wesentlich leichter zersetzt wird als die γ -Modification, daher leichter Zersetzung als Umwandlung erfährt.

3. α - und β -Dibenz-*p*-tolhydroxylamin,
 $\text{C}_6\text{H}_5.\text{C}(\text{NO}.\text{CO}.\text{C}_6\text{H}_5)\text{O}.\text{CO}.\text{C}_7\text{H}_7$ (Klabund).

Beide Körper entstehen neben einander bei Einwirkung von *p*-Toluyhlchlorid auf in Petroläther vertheiltes dibenzhydroxamsaures Silber. In dem Petroläther bleibt nur eine ganz geringe Menge, wesentlich aus der β -Modification bestehend, gelöst. Die Hauptmenge des gebildeten Dibenztolhydroxylamins bleibt bei dem Chlorsilber. Durch Behandlung mit warmem Aether wird hauptsächlich die β -Modification gelöst, durch darauf folgendes Ausziehen mit kochendem Alkohol geht der Rest der β -Modification und die α -Modification in Lösung. Die durch Verdunsten der Lösungen erhaltenen Rückstände sind theils durch Umkrystallisiren aus Alkohol und Aether, theils durch fractionirtes Krystallisiren und mechanisches Auslesen getrennt worden.

Beide Modificationen krystallisiren in Nadeln oder Prismen und zeigen im Allgemeinen die Löslichkeitsverhältnisse triacylirter Hydroxylamine.

Die bei $131,5^{\circ}$ schmelzende α -Modification ist eine durch ihre Krystallform gut charakterisirte, jedenfalls selbständige Verbindung. Die β -Modification hat die nämliche Zusammensetzung wie die α -Modification. Dr. Klabund hielt die bei 104° schmelzende Verbindung für eine einheitliche, und Prof. Rinne constatirte, dass sie jedenfalls von der α -Modification krystallographisch verschieden ist. Da aber die Beschaffenheit der Krystalle zu wünschen liess, wurde die Verbindung nochmals sorgfältig umkrystallisirt; eine mit dem so gewonnenen Material neuerdings vorgenommene Untersuchung macht es zweifelhaft, ob die bei 104° schmelzende Modification krystallographisch einheitlich ist. Deshalb ist auch die Schmelzpunktangabe als eine vorläufige zu betrachten. Es kann auch

sein, dass zwei Modificationen von nahezu gleichem Schmelzpunkt vorliegen. Gleichen Schmelzpunkt haben die beiden Modificationen des Dibenzanishydroxylamins, und ebenso die beiden Modificationen des Benzdianishydroxylamins; die Selbständigkeit dieser schwer zu trennenden Verbindungen ist durch die krystallographische Verschiedenheit erwiesen.

Die bei $131,5^{\circ}$ schmelzende Modification des Dibenz-p-tolhydroxylamins nenne ich α -Modification wegen ihrer krystallographischen Aehnlichkeit mit α -Tribenzhydroxylamin⁶⁸).

0,1508 g α -Modification gaben 0,4085 CO₂ und 0,0674 H₂O.

0,1392 g β -Modification „ 0,374 CO₂ und 0,0601 H₂O.

	Berechnet für C ₂₂ H ₁₇ NO ₄	Gefunden Kla b und	
		α .	β .
C	73,3	73,9	73,3
H	4,7	5,0	4,8

Krystallographische Untersuchung
des α -Dibenz-p-tolhydroxylamins (Dr. Klautzsch).

Krystallform: Monoklin.

$$a : b : c = 1,41266 : 1 : 1,13259;$$

$$\beta = 81^{\circ} 36' 35''.$$

Beobachtete Formen:

OP (001); $\infty P \infty$ (100); $\infty P \infty$ (010); ∞P (110); —P (111);
P ($\bar{1}11$); zuweilen ein $mP \infty$ ($\bar{h}0l$). Gestreckt in der Richtung
der Axe b.

Fundamentalwinkel:

$$OP (001) : P (\bar{1}11) = 122^{\circ} 45'$$

$$\infty P (\bar{1}10) : P (\bar{1}11) = 142^{\circ} 22' 45''$$

$$\infty P \infty (010) : P (\bar{1}11) = 133^{\circ} 21'$$

OP (001) und $\infty P \infty$ (100) sind zumeist schlecht gebildet.

	Beobachtet:	Berechnet:
OP (001) : ∞P (110)	=	$95^{\circ} 14'$ $94^{\circ} 52' 15''$
OP (001) : $\infty P \infty$ ($\bar{1}00$)	= ca.	$83^{\circ} 24'$ $81^{\circ} 36' 35''$
$\infty P \infty$ (100) : ∞P (110)	= ca.	$124^{\circ} 53'$ $125^{\circ} 35' 7''$
P ($\bar{1}11$) : $\infty P \infty$ (100)	=	$66^{\circ} 55'$ $66^{\circ} 58' 15''$
—P (111) : $\infty P \infty$ (100)	= ca.	$121^{\circ} 52'$ $122^{\circ} 45' 2''$

⁶⁸) Diese Annalen **186**, 104.

Die Ebene der optischen Axen liegt senkrecht zu $\infty P \infty$ (010) im spitzen Winkel β und bildet mit der Axe a einen Winkel von ca. 37° . — $\rho < \nu$. — Dispersion der Mittellinie n nicht beobachtet. Axe $b =$ Axe a .

Kapitel IX. Aether der Amidoxime.

1. Benzenylamidoximmethyläther.
2. Benzenylamidoximpropyläther.
3. p-Tolenylamidoximäthyläther.
4. p-Tolenylamidoximmethyläther.
5. Anisylamidoximäthyläther.

Verschiedene Amidoximäther, deren eingehende Untersuchung nicht in unserem Arbeitsplane liegt, sind von uns dargestellt worden, theils zur Gewinnung von Alkylhydroxamsäureäthern und Hydroxamsäureäthern, theils zur Vergleichung der auf verschiedenen Wegen erhaltenen Alkylhydroxamsäureäther mit einander. Die Bedeutung dieser Verbindungen für unsere Untersuchungen beruht darauf, dass man zu denselben sowohl von den Amidoximen als von den Hydroxamsäuren und Alkylhydroxamsäuren aus gelangen kann⁶⁹⁾.

Kein Amidoximäther ist von uns in verschiedenen Modificationen erhalten worden, auch nicht wenn er aus verschiedenen Modificationen der nämlichen Verbindung dargestellt wurde.

1. Benzenylamidoximmethyläther, $C_6H_5.C(N.OCH_3).NH_2$ (Jacobson).

Diese bereits von Tiemann und Krüger⁷⁰⁾ beschriebene Verbindung wurde nach ihren Angaben dargestellt und mit den von ihnen beschriebenen Eigenschaften erhalten. Ein wenig Dibenzenylazoxim entstand als Nebenproduct.

0,339 g gaben 0,802 CO_2 und 0,2041 H_2O .

	Berechnet für	Gefunden
	$C_8H_{10}N_2O$	Jacobson
C	64,0	64,5
H	6,7	6,7

⁶⁹⁾ Diese Annalen **252**, 220.

⁷⁰⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **17**, 1689.

Krystallographische Untersuchung (Dr. Hecht).

Krystallsystem: Monoklin.

$$a : b : c = 2,717 : 1 : 2,116;$$

$$\beta = 121^{\circ} 52'.$$

Beobachtete Formen:

$$c = (001) \text{ } 0P; o = (011) P\infty; p = (\bar{2}11) 2P\bar{2}; m = (110) \infty P.$$

Farblose Krystalle, die Flächen m sind meistens gerundet, sodass die Messungen, bei welchen m benutzt ist, nur ungenau sind.

Beobachtet: Berechnet:

$o : o = (011) : (\bar{0}11) =$	$*121^{\circ} 48'$	—
$p : p = (\bar{2}11) : (\bar{2}11) =$	$*106^{\circ} 48'$	—
$o : p = (011) : (\bar{2}11) =$	$* 48^{\circ} 29'$	—
$o : p = (011) : (\bar{2}11) =$	$42^{\circ} 13'$	$42^{\circ} 15'$
$m : m = (110) : (\bar{1}10) =$	$133^{\circ} 8'$	$133^{\circ} 9'$
$m : p = (110) : (\bar{2}11) =$	$22^{\circ} 51'$	$23^{\circ} 9'$
$m : o = (\bar{1}10) : (011) =$	$45^{\circ} 47'$	$45^{\circ} 36'$
$m : c = (110) : (001) =$	$77^{\circ} 24'$	$77^{\circ} 53'$

Spaltbarkeit vollkommen nach c (001). Auf den Spaltblättchen tritt eine optische Axe aus. Sie liegt in der Symmetrieebene und ist nach dem positiven Ende der Klioaxe zugeneigt.

Die Neigung gegen die Plattennormale beträgt für rothes Licht ca. $17^{\circ} 20'$, für grünes Licht ca. $16^{\circ} 40'$.

Zwei Proben von äthylbenzhydroxamsaurem Methyl, deren eine aus α -Aethylbenzhydroxamsäure, deren andere aus β -Aethylbenzhydroxamsäure dargestellt war, wurden mit alkoholischem Ammoniak im geschlossenen Rohre bei $200-220^{\circ}$ zersetzt. Aus beiden wurde Benzenylamidoximmethyläther erhalten, der in seinen Eigenschaften und seiner Krystallform von dem direct aus Benzenylamidoxim dargestellten nicht abwich.

2. *Benzenylamidoximpropyläther*, $C_6H_5.C(N.O.C_3H_7).NH_2$
(Wiskirchen).

Dieser Aether wurde in der bekannten Weise durch Einwirkung von Natriumpropylat und Jodalkyl auf Benzenylamidoxim erhalten.

Das stark roth gefärbte Rohproduct enthielt etwas Dibenzenzylazoxim, welches beim Auflösen in Salzsäure ungelöst blieb. Aus der noch rothen salzsauren Lösung wurde durch Zusatz von Soda- lösung zunächst ein kleiner Theil des Benzenylamidoximpropyl- äthers niedergeschlagen, der sich ölig ausschied und den rothen Farbstoff mit sich riss. Nach Entfernung desselben wurde die Hauptmenge mit Sodalösung gefällt und mit Aether auf- genommen. Die ätherische Lösung hinterliess beim Verdunsten ein Oel, welches in einer Kältemischung fest wurde. Es war nicht leicht, besser ausgebildete Krystalle zu erhalten; schliesslich wurde die ätherische Lösung mit wenig Petroläther versetzt, sodann vorsichtig mit Petroläther überschichtet und die Krystallisation durch eingeworfene Krystallsplitterchen ein- geleitet.

Benzenylamidoximpropyläther schmilzt bei 27°.

0,198 g gaben 0,486 CO₂ und 0,149 H₂O.

0,177 g „ 22,8 ccm Stickgas bei 7° und 755 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₁₀ H ₁₄ N ₂ O	Wiskirchen
C	67,4	66,9
H	7,9	8,4
N	15,7	15,5

Krystallographische Untersuchung (Dr. Hecht).

Krystallsystem: Monoklin.

Beobachtete Formen:

$$b = (010) \propto P \infty; c = (001) 0P; m = (110) \propto P.$$

$$m : m = (110) : (110) = 56^{\circ} 53'$$

$$m : c = (110) : (001) = 69^{\circ} 44'$$

Farblose, nach b tafelförmige oder nach der Klinoaxe ge- streckte Krystalle.

Die Auslöschungsrichtung auf b halbirt ungefähr den Winkel der Kanten bm und bc.

Auf c tritt in Luft eine optische Axe aus, welche gegen die Normale nach der Verticalaxe zu geneigt ist.

3. *p*-Tolenylamidoximäthyläther, $C_7H_7.C(N.OC_2H_5).NH_2$
(Klabund).

Dieser Aether ist schon von Schubart⁷¹⁾ beschrieben.
Dr. Klabund erhielt die Verbindung:

a. aus *p*-Tolenylamidoxim,

b. durch Einwirkung von Ammoniak auf *p*-Tolenyläthoximidoäthyläther, d. h. auf äthyl-*p*-tolhydroxamsaures Aethyl, welches aus *p*-Tolenyläthoximchlorid dargestellt war.

Bei der Darstellung aus *p*-Tolenylamidoxim trat als Nebenproduct in äusserst geringer Menge Di-*p*-tolenylazoxim⁷²⁾ auf.

Zur Darstellung aus äthyl-*p*-tolhydroxamsaurem Aethyl wurde letzteres mit einem Ueberschuss von absolut alkoholischem Ammoniak zehn Stunden lang im Einschlussrohre auf 220 bis 230° erhitzt. Beim Oeffnen des Rohres zeigte sich ein geringer Druck, die Umsetzung war aber noch nicht vollendet, weshalb noch fünf Stunden lang auf 250° erhitzt wurde.

Sowohl a. als b. zeigten nach dem Umkrystallisiren aus Aether-Petroläther den Schmelzp. 61,5°, Schubart fand 64°.

0,2156 g gaben 0,5349 CO₂ und 0,1564 H₂O.

0,2308 g „ 32,5 cem Stickgas bei 17° und 746 mm Druck.

	Berechnet für C ₁₀ H ₁₄ N ₂ O	Gefunden Klabund
C	67,4	67,7
H	7,9	8,1
N	15,7	16,0

Krystallographische Untersuchung (Dr. Klautzsch).

a. und b. sind identisch.

Krystallsystem: Monoklin.

a : b : c = 0,539 : 1 : 0,272;

β = 69°.

⁷¹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **19**, 1487.

⁷²⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **22**, 2437.

Beobachtete Formen:

$\infty P\infty$ (010); $P\infty$ (011); ∞P (110).

Tafelförmig nach $\infty P\infty$ (010).

Fundamentalwinkel:

∞P (110) : $\infty P\infty$ (010) = $116^{\circ} 42'$

$P\infty$ (011) : $\infty P\infty$ (010) = $104^{\circ} 14'$

Ebener Winkel der Kanten ∞P (110) : $\infty P\infty$ (010) und $P\infty$ (011) : $\infty P\infty$ (010) auf $\infty P\infty$ (010) = 111° . Letzterer Winkel musste benutzt werden, da die Flächen von ∞P (110) und $P\infty$ (011) schmal und meist verrundet sind. $\infty P\infty$ (010) ist glatt. Das Axenverhältniss ist daher nur als angenähert zu betrachten.

Ebene der optischen Axen in $\infty P\infty$ (010). Die positive Mittellinie macht ca. 60° für Na-Licht mit der Richtung der Axe c und liegt im spitzen Winkel β . Vollkommene Spaltbarkeit nach $\infty P\infty$ (010).

4. *p*-Tolenylamidoximmethyläther, $C_7H_7.C(N.OCH_3)NH_2$
(Klabund).

Derselbe ist ebenfalls schon von Schubart⁷³⁾ beschrieben. Dargestellt wurde er durch Methylierung von *p*-Tolenylamidoxim. Wegen der Flüchtigkeit des Jodmethyls wurde das Reaktionsgemisch in einer Druckflasche drei Stunden lang im Wasserbade erhitzt. Der Inhalt der erkalteten Flasche roch nach Ammoniak; auch freies Hydroxylamin konnte in demselben nachgewiesen werden. Das Auftreten beider steht vermuthlich im Zusammenhange mit der Bildung von etwas *p*-Ditolenylazoxim, welche der Gleichung

entsprechen kann.

Der *p*-Tolenylamidoximmethyläther wurde aus Aether-Petroläther in kleinen, seideglänzenden Nadeln, durch Zusatz

⁷³⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **19**, 1489.

von Wasser zu der alkoholischen Lösung in 2—3 cm langen, prismatisch ausgebildeten Krystallen erhalten. Schmelzp. 85° , wie auch Schubart angiebt.

0,291 g gaben 0,7069 CO_2 und 0,1941 H_2O .

	Berechnet für $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}$	Gefunden Klabund
C	65,9	66,2
H	7,3	7,4

Krystallographische Untersuchung (Dr. B. Kühn).

Gelblichweisse, nadelförmige Krystalle ohne terminale krystallographische Begrenzung; sie bilden sechseckige Säulen, von welchen eine Fläche eine vorzügliche Spaltfläche ist. Auf dieser orientirt zur Längsrichtung auslöschenden Fläche tritt eine optische Axe excentrisch aus. Die Ebene der optischen Axen schneidet senkrecht auf der Spaltfläche ein und geht der Längsrichtung der Krystalle parallel. Hiernach ist der Körper als monoklin anzusehen.

Beobachtete Formen: $\infty P(110)$; $\infty P\infty(100)$. — $\infty P(110)$: $\infty P\infty(100)$ annähernd 112° .

Ebene der optischen Axen $\infty P\infty(010)$.

5. *Anisensylamidoximäthyläther*, $\text{C}_7\text{H}_7\text{O.C(N.OC}_2\text{H}_5\text{)NH}_2$ (Uecker).

Der Aether ist schon von Miller⁷⁴⁾ beschrieben; zu seiner Darstellung wurde Anisensylamidoxim mit einem Ueberschuss von Natriumäthylat und Jodäthyl sechs Stunden lang in einer Druckflasche in kochendem Wasser erhitzt. Der Aether blieb Wochen lang flüssig; er wurde schliesslich in verdünnter Salzsäure gelöst und durch Natronlauge wieder abgeschieden; er schied sich zwar ölig aus, wurde aber bald fest. Aus Aether-Petroläther wurden gut ausgebildete Krystalle erhalten, welche den von Miller angegebenen Schmelzp. 51° hatten.

⁷⁴⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **22**, 2792.

Krystallographische Untersuchung (Dr. Elich).

Krystalssystem: Monoklin.

$$a : b : c = 0,8080 : 1 : 0,9357;$$

$$\beta = 86^{\circ} 8' 43''.$$

Beobachtete Formen: $\infty P\infty$ (100); ∞P (110); $P\infty$ (011).

Gestreckt in der Richtung der Axe c.

Fundamentalwinkel:

$$\infty P (110) : \infty P (\bar{1}\bar{1}0) = 102^{\circ} 15'$$

$$\infty P\infty (100) : P\infty (011) = 92^{\circ} 49'$$

$$P\infty (011) : P\infty (0\bar{1}\bar{1}) = 93^{\circ} 56'$$

Beobachtet: Berechnet:

$$\infty P (110) : \infty P (\bar{1}\bar{1}0) = 78^{\circ} \qquad 77^{\circ} 45'$$

$$\infty P\infty (100) : \infty P (110) = 141^{\circ} \qquad 141^{\circ} 7' 30''$$

$$\infty P (110) : P\infty (011) = \text{ca. } 117^{\circ} 15' \qquad 117^{\circ} 48' 40''$$

Ebene der optischen Axen $\infty P\infty$ (010).

Auf $\infty P\infty$ (100) eine optische Axe mit sehr ausgeprägter Axendispersion.

Kapitel X. Zusammenfassung der Ergebnisse der Untersuchung.

1. Vorkommen oder Fehlen polymorpher Modificationen bei den einzelnen Klassen von Hydroxylaminderivaten.
2. Anzahl der polymorphen Modificationen.
3. Zusammenhang zwischen den Modificationen verschiedener polymorpher Verbindungen.
4. Theoretisches.

1. Vorkommen oder Fehlen polymorpher Modificationen bei den einzelnen Klassen von Hydroxylaminderivaten.

Schon ein Blick auf die Inhaltsangaben der vorausgehenden Kapitel zeigt, dass der Nachweis polymorpher Modificationen auf einzelne Klassen der Derivate der Hydroxamsäuren beschränkt ist. Sie sind bei *Alkylhydroxamsäuren*, bei *Dihydroxamsäure-äthern* und *triacylirten Hydroxylaminen* so vielfach nachgewiesen, dass man Polymorphie als eine allgemeine Eigenschaft dieser

Verbindungen ansehen kann. Am besten ergibt sich dieses aus einem auf Zahlen basirten Vergleiche.

Von sieben untersuchten Alkylhydroxamsäuren erwiesen sich fünf als dimorph. Von den beiden übrigen ist die eine, die Aethyl-m-tolhydroxamsäure, nur amorph erhalten worden; demnach erwiesen sich von sechs krystallisirt erhaltenen Alkylhydroxamsäuren fünf als dimorph.

Die zwölf⁷⁵⁾ krystallisirt erhaltenen Dihydroxamsäureäther sind sämmtlich polymorph; ein dreizehnter, das di-m-tolhydroxamsaure Aethyl, ist nur amorph erhalten.

Von acht⁷⁶⁾ krystallisirt erhaltenen triacylirten Hydroxylaminen sind sieben polymorph

Unter den 26 krystallisirten, diesen drei Klassen von Verbindungen angehörigen Individuen sind also nur zwei in nur einer Form beobachtet: Methylanishydroxamsäure und Dianisbenzhydroxylamin. Bei wiederholter Darstellung in grösserem Maassstabe werden wohl auch diese sich noch als polymorph erweisen.

Wenn bei den in den übrigen sechs Kapiteln beschriebenen Verbindungen Polymorphismus noch nicht beobachtet ist, so ist dadurch ein strenger Beweis dafür, dass er bei denselben nicht vorkommen kann, nicht erbracht. Gleichwohl sehe ich die Folgerung für berechtigt an, dass wenigstens für einzelne Gruppen das Bestehen polymorpher Modificationen sehr unwahrscheinlich gemacht ist. Zu diesen rechne ich vor allem die *Hydroxamsäuren*, die *Aether der Hydroxamsäuren* und die *Dihydroxamsäuren* (Kap. I, II, V). Bei diesen Verbindungen kommen zwei Beweise zusammen:

a. Sie können auf verschiedenen Wegen dargestellt werden. treten aber trotzdem nie in verschiedenen Modificationen auf.

⁷⁵⁾ Zu den in Kap. VI aufgeführten kommt das bereits früher von Pieper (diese Annalen **217**, 3 und 5) in zwei Formen beschriebene benzanishydroxamsaure Aethyl.

⁷⁶⁾ Zu den sieben früher (diese Annalen **186**, 1 ff.) beschriebenen kommt das in Kap. VIII aufgeführte Dibenz-p-tolhydroxylamin.

b. Mehrere von ihnen sind aus den verschiedenen Modificationen einer polymorphen Verbindung dargestellt, trotzdem stets mit den nämlichen Eigenschaften erhalten worden.

Dieselbe Benzhydroxamsäure wird erhalten aus:

α - und β -Aethylbenzhydroxamsäure und α -, β - und γ -Tribenzhydroxylamin;

dieselbe p-Tolhydroxamsäure aus:

α - und β -Aethyl-p-tolhydroxamsäure;

dasselbe benzhydroxamsäure Aethyl aus:

α - und β -Aethylbenzhydroxamsäure;

dasselbe benzhydroxamsäure Methyl aus:

α - und β -Aethylbenzhydroxamsäure;

dasselbe anishydroxamsäure Benzyl aus:

α - und β -Aethylanishydroxamsäure⁷⁷⁾;

dieselbe Dibenzhydroxamsäure aus:

α - und β -dibenzhydroxamsäurem Aethyl und α -, β - und γ -Tribenzhydroxylamin;

dieselbe Di-p-tolhydroxamsäure aus:

α - und β -di-p-tolhydroxamsäurem Aethyl;

dieselbe Benz-p-tolhydroxamsäure aus:

α - und β -benz-p-tolhydroxamsäurem Aethyl

Diesen drei Gruppen schliessen sich allem Anschein nach die von uns freilich nicht näher untersuchten *Amidoxime* und *Amidoximäther* an. Der Aethyl- und Methyläther des Benzenylamidoxims sind nicht nur auf verschiedenen Wegen, sondern auch aus α - und β -Aethylbenzhydroxamsäure stets mit den nämlichen Eigenschaften erhalten worden. Abgesehen davon haben Tiemann und seine Schüler eine so erhebliche Zahl von Amidoximen und Amidoximäthern in Händen gehabt und genauer untersucht, dass man wohl mit einiger Sicherheit schliessen kann, dass doch wenigstens bei einer oder der anderen dieser Verbindungen Polymorphismus beobachtet wäre, wenn er überhaupt bei denselben vorkäme.

⁷⁷⁾ Die Hydroxamsäureäther sind direct aus den Alkylhydroxamsäureäthern, indirect aus den Alkylhydroxamsäuren dargestellt.

Auch die *acylirten Hydroxamsäureäther* (Kapitel VII) sind nicht in mehreren Modificationen beobachtet worden. Die Ansicht, dass solche bei ihnen nicht vorkommen, kann bei dieser Gruppe nicht ganz so gut begründet werden, als bei den in Kapitel I, II und V beschriebenen Verbindungen. Es giebt nämlich nur eine einzige Bildungsweise der acylirten Hydroxamsäureäther, diejenige aus den Metallverbindungen der Hydroxamsäureäther, und die letzteren treten selbst nicht in mehreren Modificationen auf. Wenn nun bei der Acylierung der Hydroxamsäureäther das Product in mehreren Modificationen erhalten würde, von welchen die eine ganz bedeutend vorwiegend, die anderen dagegen nur untergeordnet aufträten, so könnten die letzteren immerhin bis jetzt übersehen worden sein. Jedenfalls kann man behaupten, dass sich bis jetzt ein sehr entschieden hervortretender Unterschied zwischen den acylirten Hydroxamsäureäthern und den triacylirten Hydroxylaminen gezeigt hat. Für die triacylirten Hydroxylamine giebt es auch nur die einzige Darstellungsmethode aus den Silbersalzen der ebenfalls nicht in verschiedenen Modificationen auftretenden Dihydroxamsäuren. Und doch sind dieselben beinahe ausnahmslos in mehreren, theilweise selbst in drei Modificationen beobachtet.

Endlich ist noch die Gruppe der *Alkylhydroxamsäureäther* (Kapitel IV) zu erwähnen, bei welchen wir verschiedene Modificationen nicht beobachtet haben. Viel ist daraus nicht zu schliessen, weil alle Glieder dieser Gruppe, welche wir in Händen hatten, Flüssigkeiten sind. Ich verweise auf das, was ich über äthylbenzhydroxamsaures Aethyl in diesen Annalen **252**, 205 gesagt habe ⁷⁸⁾.

⁷⁸⁾ Eine dimorphe Verbindung, welche hierher gerechnet werden kann, ist nach Werner's Beobachtung (Ber. d. deutsch. chem. Ges. **25**, 41 und 42) das äthylbenzhydroxamsaure p-Nitrobenzyl, welches in zwei verschiedenen Modificationen erhalten wird, je nachdem man Nitrobenzyl in α - oder β -Aethylbenzhydroxamsäure einführt. Die Hauptbedeutung dieses Versuches ist meiner Ansicht nach der Nachweis, dass man nicht gerade ein Acyl $\text{-CO.C}_x\text{H}_y$ in die ver-

2. Anzahl der polymorphen Modificationen.

Ganz ausser Zweifel gestellt ist, dass Tribenzhydroxylamin und Benzanisbenzhydroxylamin in drei Modificationen existiren. Beobachtungen, welche dafür sprechen, dass auch dibenzhydroxamsaures Propyl und p-tolbenzhydroxamsaures Aethyl in drei Modificationen auftreten können, sind bei Beschreibung derselben mitgetheilt worden. Diese Verbindungen sollen in grösserer Menge dargestellt werden, um mit aller Sicherheit die Frage zu entscheiden, ob sie in mehr als zwei Modificationen auftreten können, oder ob bei der Beobachtung ein Irrthum untergelaufen ist, welchen ich einstweilen für wenig wahrscheinlich halte. Nachdem bei den triacylirten Hydroxylaminen Trimorphismus nachgewiesen ist, erscheint das Auftreten der Dihydroxamsäureäther in drei Modificationen nicht unwahrscheinlich. Selbstverständlich gewinnt aber gerade die Frage, ob die der einen Gruppe angehörigen Verbindungen nur in zwei, die der anderen angehörigen in drei Modificationen auftreten können, ein besonderes Interesse.

3. Zusammenhang zwischen den Modificationen verschiedener polymorpher Verbindungen.

Die Präfixe α und β dienen uns zunächst nur zur Unterscheidung zweier Modificationen; als α -Modification wurde meistens die zuerst erhaltene bezeichnet. Da α -dibenzhydroxam-

schiedenen Modificationen einer Alkylhydroxamsäure einzuführen braucht, um zu einer ebenfalls in verschiedenen Modificationen auftretenden Verbindung zu gelangen. Umgekehrt möchte ich aber noch nicht schliessen, dass deshalb das Auftreten von Alkylhydroxamsäureäthern in mehreren Modificationen allgemeiner zu erwarten sei, z. B. auch dann, wenn Methyl, Aethyl, Benzyl u. s. w. in Alkylhydroxamsäuren eingeführt werden. Es ist nicht ausgeschlossen, dass gerade die Nitrogruppe des Nitrobenzyls einen wesentlichen Einfluss ausübt. Quantitativ betrachtet ist die Aenderung, welche das Radical $\text{CH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_5$ durch Ueberführung in $\text{CH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{NO}_2$ erfährt, grösser als diejenige, welche bei einer Verwandlung von $\text{CH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_5$ in $\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$ eintritt.

saures Aethyl bei der Spaltung α -Aethylbenzhydroxamsäure, β -dibenzhydroxamsaures Aethyl dagegen β -Aethylbenzhydroxamsäure giebt, so wurden die mit dem gleichen Präfixe bezeichneten Verbindungen als zusammengehörig betrachtet. Diese Zusammengehörigkeit trat aber schon nicht mehr in derselben Deutlichkeit hervor, als die Alkylhydroxamsäuren in Dihydroxamsäureäther zurückverwandelt wurden; denn beim Benzoyliren lieferten sowohl α - als β -Aethylbenzhydroxamsäure β -dibenzhydroxamsaures Aethyl. Werner⁷⁹⁾ hat neuerdings mitgetheilt, dass aus α -Aethylbenzhydroxamsäure auch α -dibenzhydroxamsaures Aethyl erhalten werden kann, wenn man nämlich in sehr concentrirter alkalischer Lösung benzoylirt. Das ändert aber nichts daran, dass aus α -Aethylbenzhydroxamsäure auch β -dibenzhydroxamsaures Aethyl entstehen kann.

Bei anderen Verbindungen sind ebenfalls wiederholt Unregelmässigkeiten beobachtet worden, welche es fraglich erscheinen lassen, ob die als α - und β -Modificationen im Einzelfall bezeichneten Verbindungen wirklich als einander entsprechende anzusehen sind. Manchmal geben zwei Modificationen desselben Dihydroxamsäureäthers bei der Spaltung ein und dieselbe Modification einer Alkylhydroxamsäure; so wurde aus α - und β -anisbenzhydroxamsaurem Aethyl die nämliche β -Aethylanishydroxamsäure erhalten. Manchmal entstehen durch Einführung von Acyl aus zwei Modificationen der nämlichen Alkylhydroxamsäure wieder zwei Modificationen desselben Dihydroxamsäureäthers, manchmal ein und dieselbe.

Trotz solcher Unregelmässigkeiten glaube ich einige Berechtigung zu der Ansicht zu haben, dass die von uns mit dem nämlichen Präfixe benannten Alkylhydroxamsäuren und Dihydroxamsäureäther auch zu einander gehören. Dieses und demnach auch das Princip, nach welchem wir benannt haben, ergibt sich aus der folgenden Tabelle, welche die α - und β -Modificationen der Dihydroxamsäureäther nebst ihrer Bildungs-

⁷⁹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **26**, 1564.

weise und den durch Spaltung aus ihnen erhaltenen Modificationen der Alkylhydroxamsäuren enthält. In derselben bedeutet die Bezeichnung Dih. die Entstehung aus einer Dihydroxamsäure, bezw. deren Silbersalz, das Zeichen α - oder β -Alk. die Entstehung aus einer α - oder β -Alkylhydroxamsäure, resp. die Entstehung einer solchen bei der Spaltung des Dihydroxamsäureäthers. Die Namen der einzelnen Dihydroxamsäuren und Alkylhydroxamsäuren anzuführen, ist überflüssig, da dieselben sich von selbst aus dem Namen des zugehörigen Dihydroxamsäureäthers ergeben.

	α -Modification		β -Modification	
	Bildungs- weise	Spaltungs- product	Bildungs- weise	Spaltungs- product
Dibenzhydroxamsaures Methyl	Dih.	β -Alk.	β -Alk.	β -Alk.
Dibenzhydroxamsaures Aethyl	Dih. α -Alk.	α -Alk.	Dih. α - u. β -Alk.	β -Alk.
Dibenzhydroxamsaures Propyl	Dih.	β -Alk. ?	β -Alk.	β -Alk.
Di-p-tolhydroxamsaures Aethyl	Dih.	α -Alk.	α - u. β -Alk.	β -Alk.
Dianishydroxamsaures Methyl	Dih.	β -Alk.	Dih. β -Alk.	β -Alk.
Dianishydroxamsaures Aethyl	Dih. α -Alk.	α -Alk.	β -Alk.	β -Alk.
Benz-p-tolhydroxamsaures Methyl	Dih.	β -Alk.	β -Alk.	β -Alk.
Benz-p-tolhydroxamsaures Aethyl	Dih. α -Alk.	α -Alk.	β -Alk.	β -Alk.
Benzanishydroxamsaures Aethyl	Dih.	α -Alk.	Alk. ?	β -Alk.
p-tolbenzhydroxamsaures Aethyl	Dih. α -Alk.	β -Alk.	β -Alk.	β -Alk.
Anisbenzhydroxamsaures Methyl	Dih.	β -Alk.	Dih. β -Alk.	β -Alk.
Anisbenzhydroxamsaures Aethyl	Dih.	β -Alk.	β -Alk.	β -Alk.

Aus der Tabelle ergibt sich Folgendes:

a. Alle α -Dihydroxamsäureäther sind aus den Silbersalzen der Dihydroxamsäuren erhalten.

b. Alle β -Dihydroxamsäureäther sind aus Alkylhydroxamsäuren erhalten.

c. Alle β -Dihydroxamsäureäther geben bei der Spaltung β -Alkylhydroxamsäuren⁸⁰).

d. Diejenigen α -Dihydroxamsäureäther, welche durch Acylierung von Alkylhydroxamsäuren entstehen, werden aus α -Alkylhydroxamsäuren erhalten.

e. β -Alkylhydroxamsäuren geben bei der Acylierung stets β -Dihydroxamsäureäther.

Natürlich ist ein Theil dieser Sätze nicht umkehrbar. Zur Ergänzung derselben und vollständigeren Darlegung des Sachverhaltes dient Folgendes:

a. Aus den Silbersalzen können neben den α -Modificationen der Dihydroxamsäureäther auch die β -Modificationen entstehen; soweit unsere Erfahrungen reichen, bilden sie sich in untergeordneten Mengen.

b. Auch α -Dihydroxamsäureäther können aus Alkylhydroxamsäuren entstehen.

c. β -Alkylhydroxamsäuren entstehen auch aus α -Dihydroxamsäureäthern.

Aus den Silbersalzen werden vorzugsweise die α -Modificationen, aus den Alkylhydroxamsäuren vorzugsweise die β -Modificationen der Dihydroxamsäureäther erhalten. Denn unter den zwölf α -Dihydroxamsäureäthern sind nur vier, welche aus Alkylhydroxamsäuren, unter den zwölf β -Dihydroxamsäureäthern nur drei, welche aus den Silbersalzen dargestellt sind.

⁸⁰) Dabei ist die Annahme gemacht, dass die nur in einer Form beobachtete Methylanishydroxamsäure eine β -Modification ist. Will man von dieser Annahme absehen, so scheiden die Fälle, in welcher diese unbestimmte Modification eine Rolle spielt, als unbestimmbar aus der Betrachtung aus.

Aus dem Angeführten ergibt sich, dass die durchgeführte Eintheilung, wenn auch vielleicht nicht in jedem einzelnen Falle, so doch im Ganzen zutreffend sein wird.

Unklärt bleiben einstweilen gewisse Unregelmässigkeiten im Verhalten einander entsprechender Verbindungen; warum aus α -di-p-tolhydroxamsaurem Aethyl α -Aethyl-p-tolhydroxamsäure, aus α -p-tolbenzhydroxamsaurem Aethyl dagegen β -Aethyl-p-tolhydroxamsäure entsteht, und warum aus α -dianishydroxamsaurem Aethyl α -Aethylanishydroxamsäure, aus α -anisbenzhydroxamsaurem Aethyl dagegen β -Aethylanishydroxamsäure entsteht, weiss ich nicht zu sagen. Vielleicht ergibt eine eingehendere Untersuchung, dass aus den α -Dihydroxamsäureäthern, aus welchen bisher β -Alkylhydroxamsäuren erhalten wurden, unter gewissen, einstweilen noch nicht aufgefundenen Bedingungen auch α -Alkylhydroxamsäuren entstehen können. Für eine solche Möglichkeit spricht Werner's Beobachtung, dass aus α -Aethylbenzhydroxamsäure α - oder β -Dibenzhydroxamsäureäther entsteht, je nachdem man sie beim Benzoyliren in concentrirter oder verdünnter Kalilauge löst.

Mehrfach ist beobachtet, dass β -Modificationen entstehen unter Bedingungen, unter welchen man die Entstehung von α -Modificationen erwarten konnte; das Umgekehrte ist uns niemals begegnet. Dies spricht für eine grössere Stabilität der β -Modificationen, und damit mag es auch zusammenhängen, dass uns die Wiederdarstellung der zunächst erhaltenen α -Methylbenzhydroxamsäure nicht gelang.

Die *krystallographische Untersuchung* hat zwar nicht zur Auffindung von allgemein giltigen Beziehungen zwischen Krystallform und chemischer Zusammensetzung, aber doch mehrfach zur Feststellung solcher Beziehungen zwischen einzelnen kleinen Gruppen von Verbindungen geführt. Diese Beziehungen finden sich allemal zwischen solchen Verbindungen, welche nach meiner Auffassung auch chemisch zusammengehören.

Auf die Aehnlichkeit der Krystallform von α -benz-*p*-tolhydroxamsaurem Aethyl mit derjenigen von α -benz-*p*-tolhydroxamsaurem Methyl und von α -di-*p*-tolhydroxamsaurem Aethyl ist bereits bei der Beschreibung dieser Verbindungen hingewiesen worden.

Ausserdem können neben einander gestellt werden:

Anishydroxamsaures Aethyl und Anishydroxamsaures Benzyl.

Beide monoklin.

Für den Aethyläther ist:

$$a : b : c = 1,3174 : 1 : 0,8563; \beta = 86^{\circ} 54';$$

für den Benzyläther ist:

$$a : b : c = 0,9314 : 1 : 0,8231; \beta = 85^{\circ} 9' 50''.$$

Die Axen *a* stehen fast im Verhältniss von 4 : 3 zu einander, die Axen *c* und die Winkel β sind recht ähnlich. Die optischen Verhältnisse der beiden Substanzen sind verschieden

α -Dibenzhydroxamsaures Methyl, Aethyl und Propyl; alle drei rhombisch.

β -Dibenzhydroxamsaures Methyl, Aethyl und Propyl; alle drei triklin, und zwar ergiebt sich für den

Methyläther $a : b : c = 1,6108 : 1 : 0,7226;$

$$\alpha = 115^{\circ} 24'; \beta = 112^{\circ} 41'; \gamma = 76^{\circ} 10';$$

Aethyläther⁸¹⁾ $3a : b : c = 1,6685 : 1 : 0,7137;$

$$\alpha = 118^{\circ} 25'; \beta = 102^{\circ} 37'; \gamma = 90^{\circ} 52';$$

Propyläther $a : b : c = 1,9767 : 1 : 0,7758;$

$$\alpha = 90^{\circ} 52'; \beta = 98^{\circ} 8'; \gamma = 84^{\circ} 33'.$$

Die Aehnlichkeiten in den Abmessungen der Axen *c* sind bemerkenswerth. Im Uebrigen zeigen sich starke Unterschiede.

β -Benz-*p*-tolhydroxamsaures Aethyl und β -*p*-tolbenzhydroxamsaures Aethyl.

Beide monoklin. Es ist für

ersteres $a : b : c = 1,0882 : 1 : 0,6851; \beta = 84^{\circ} 35' 23''$,

letzteres $a : b : c = 1,0766 : 1 : 1,8364; \beta = 83^{\circ} 50'.$

⁸¹⁾ Diese Annalen **205**, 284.

Die Aehnlichkeit in den Axen a und im Winkel β ist bemerkenswerth. Die optischen Verhältnisse sind verschieden.

Benzäthylbenzhydroxylamin und p-Toläthyltolhydroxylamin.

Beide rhombisch, es ist für

$$\text{ersteres}^{82)} \quad a:b:c = 0,6242 : 1 : 2,5873;$$

$$\text{letzteres} \quad a:b:c = 0,6805 : 1 : 0,7604.$$

Die Aehnlichkeit in den Axen a ist bemerkenswerth. Die Werthe der Axen c stehen gröblich im Verhältniss 3 : 1. Ebene der optischen Axen bei beiden Verbindungen $\propto P\infty$.

α -Tribenzhydroxylamin und α -dibenz-p-tolhydroxylamin.

Beide monoklin; es ist für

$$\text{ersteres} \quad a:b:c = 1,8536 : 1 : 1,1418; \beta = 81^\circ 24';$$

$$\text{letzteres} \quad a:b:c = 1,4127 : 1 : 1,1326; \beta = 81^\circ 36' 35''.$$

Bemerkenswerth ist die Gleichheit der c -Axen und der Winkel β .

4. Theoretisches.

a. Structurformeln der Hydroxamsäurederivate im Allgemeinen.

In der dritten Abhandlung über die Structurformel des Hydroxylamins und seiner amidartigen Derivate⁸³⁾ habe ich nachzuweisen gesucht, dass das Verhalten aller von uns untersuchten Derivate der Hydroxamsäuren am besten zu erklären ist, wenn man den einfachsten Hydroxamsäuren selbst die allgemeine Formel $C_xH_y.C(N.OH).OH$ beilegt. Nach dieser Auffassung gehören dieselben zu den asymmetrischen Oximen.

Es ist bekannt, dass viele der letzteren in zwei verschiedenen Formen auftreten, welche vielfach als structuridentisch, aber als stereoisomer betrachtet werden.

Neben der Formel $C_xH_y.C(N.OH).OH$ kommt aber auch noch die früher von mir den Hydroxamsäuren beigelegte Formel $HO.NH(CO.C_xH_y)$ in Betracht.

⁸²⁾ Diese Annalen **217**, 8.

⁸³⁾ Diese Annalen **252**, 170 ff.

Man kann die Frage aufwerfen, ob man letztere Formel für die Hydroxamsäuren beibehalten und denjenigen ihrer Derivate, bei welchen Polymorphismus nicht beobachtet ist, von derselben abgeleitete Formeln beilegen soll, so dass als asymmetrische Oxime nur diejenigen Gruppen von Hydroxamsäurederivaten betrachtet würden, deren Glieder polymorph sind.

Diese Frage ist meiner Ansicht nach bei dem jetzigen Standpunkte der Untersuchung zu verneinen, und zwar deshalb, weil der Polymorphismus fehlt bei mehreren Gruppen, welche unbestritten zu den asymmetrischen Oximen gehören; so bei den Amidoximen und deren Aethern und bei den acylierten Hydroxamsäureäthern. Die Anzahl der beobachteten structurisomeren Verbindungen lässt es nicht zu, die letzteren von der Formel $\text{HO.NH}(\text{CO.C}_x\text{H}_y)$ abzuleiten.

Das Fehlen des Polymorphismus bei Hydroxamsäuren, Hydroxamsäureäthern und Dihydroxamsäuren kann also auch nicht als Beweis dafür, dass sie nicht zu den asymmetrischen Oximen gehören, betrachtet werden. Zieht man aber das Gesamtverhalten dieser Verbindungen, namentlich ihre einfachen genetischen Beziehungen zu solchen Körpern, die unbestritten zu den asymmetrischen Oximen gehören, in Betracht, so erklären diese sich am einfachsten durch Ableitung von einer gemeinschaftlichen, der Formel $\text{C}_x\text{H}_y.\text{C}(\text{N.OH}).\text{OH}$ entsprechenden Muttersubstanz.

b. Versuche, die Natur der polymorphen Modificationen der nämlichen Verbindung zu erklären.

Die Eigenthümlichkeit der in den einzelnen Modificationen der nämlichen Verbindung auftretenden Metamerie ist sowohl durch meine früheren Arbeiten, als durch die vorstehende Mittheilung gekennzeichnet. Besondere Erscheinungen verlangen besondere Erklärungsversuche; es wäre unbillig, wollte man verlangen, dass die letzteren von vornherein ganz einwandfrei sein und jeder Anforderung genügen sollten. Es ist nie zu vergessen, dass eine Hypothese über die Ursache der Erschei-

nungen überhaupt nicht bewiesen wird, dass höchstens dargethan wird, dass sie in gutem Einklang mit den beobachteten That- sachen steht. Ob aber ein solcher Einklang vorhanden ist, das zu beurtheilen ist im Einzelfall dem subjectiven Ermessen des Einzelnen überlassen. Von diesem Gesichtspunkte aus er- scheint es mir gerechtfertigt, auch solche Erklärungsversuche in Betracht zu ziehen, welche ich nicht als jeder denkbaren Anforderung genügend betrachte.

Die Meinung, dass die verschiedenen Modificationen der- selben Verbindung polymere Körper⁸⁴⁾ sein könnten, halte ich gegenüber den ausgeführten Molekulargewichtsbestimmungen für hinfällig.

Die Hypothese von Hantzsch und Werner.

„Der Beweis, dass die „physikalisch“ isomeren Derivate der Benzhydroxamsäure in Wahrheit Stereoisomere sind, ist durch Untersuchung der beiden Aethylbenzhydroximsäuren“... „erbracht worden.“

Das lautet beinahe, als ob Werner, welcher den Satz geschrieben hat⁸⁵⁾, die Lage der Atome in der Molekel tri- gonometrisch und die Entfernungen derselben von einander mit dem Maassstabe in der Hand festgestellt hätte. Ich bin nicht der Ansicht, dass der Autor solches sagen wollte, seine Meinung geht wohl vielmehr einfach dahin, dass diejenige Hypothese, welche von ihm und Hantzsch zur Erklärung der Verschiedenheit der als structuridentisch betrachteten asym- metrischen Oxime aufgestellt worden ist, sich ebenso gut zur Erklärung der Verschiedenheit der α - und β -Aethylbenz- hydroxamsäure anwenden lässt.

Wird der Satz in diesem Sinne gefasst, so habe ich keine erheblichen Einwendungen gegen denselben zu machen⁸⁶⁾ trotz

⁸⁴⁾ Diese Annalen **186**, 52; **205**, 294.

⁸⁵⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **25**, 32.

⁸⁶⁾ Es versteht sich von selbst, dass ich damit kein Urtheil über die von Hantzsch und Werner vertretene Hypothese im Allgemeinen ausspreche. Eine eingehende Würdigung derselben würde hier

gewisser Unterschiede zwischen Alkylhydroxamsäuren und Aldoximen bezw. Ketoximen, zu welchen ich namentlich die grössere Beständigkeit der Modificationen der ersteren rechne.

Die meisten Versuche, welche Werner zur experimentellen Begründung seiner Ansicht angestellt hat, stehen in gutem Einklang mit denjenigen, welche von meinen Schülern gemacht und in ihren Dissertationen auch schon vor dem Erscheinen der Abhandlung Werner's veröffentlicht worden sind.

Nicht untersucht wurde von uns die Einwirkung von Phosphorpentachlorid, bei welcher nach Werner α -Aethylbenzhydroxamsäure in ein sehr labiles Chlorid, β -Aethylbenzhydroxamsäure dagegen in einen Körper verwandelt wird, welcher bei nachfolgender Behandlung mit Wasser den Phosphorsäureäther derselben giebt. Gerade dieses Versuchsergebniss wird meiner Ansicht nach nicht ausreichend durch die von Hantzsch und Werner aufgestellte Hypothese erklärt. Es entspräche derselben, wenn aus den beiden Verbindungen

zwei entsprechende Chloride

zu weit führen; ich müsste vor allem eingehen auf die Bedenken gegen die Anschauung, dass die freie Beweglichkeit der Atome durch doppelte Bindung gehemmt wird, welche ich früher mehr angedeutet als ausgeführt habe, durch die Entgegnung von Wislicenus jedoch nicht für erledigt betrachte. Ich gedenke bei anderer Gelegenheit auf den Gegenstand zurück zu kommen. — Ich gehe absichtlich auch nicht ein auf die Ansichten von V. Meyer und Anderen, welche die Verschiedenheit asymmetrischer Oxime ebenfalls in stereochemischem Sinne, jedoch in etwas anderer Weise als Hantzsch und Werner, deuten. Natürlich kann man auch von diesen Ansichten sagen, dass sie sich zur Erklärung der Verschiedenheit der Modificationen der Alkylhydroxamsäuren verwenden lassen.

entstünden, von welchen das eine möglicher Weise labiler als das andere sein könnte. Dagegen scheinen mir die gebrauchten Configurationsformeln keinen Aufschluss zu geben über die Frage, weshalb in der α -Verbindung das Hydroxyl durch Chlor ersetzt wird, in der β -Verbindung dagegen nicht.

Weit wichtiger als die Frage nach dem, meines Erachtens noch genauer zu untersuchenden Verlaufe dieser Reaction ist der Umstand, dass die von Hantzsch und Werner aufgestellte Hypothese nur zwei stereoisomere asymmetrische Oxime voraussehen lässt. Dieselbe kann demnach wohl auf Alkylhydroxamsäuren angewandt werden, nicht aber auf Hydroxamsäurederivate, welche in mehr als zwei Modificationen auftreten.

Andere Versuche, die Verschiedenheit der Modificationen durch stereochemische Hypothesen zu erklären.

Schon in meiner letzten Abhandlung über amidartige Derivate des Hydroxylamins habe ich die Meinung ausgesprochen, dass die Verschiedenartigkeit der Modificationen vielleicht durch stereochemische Hypothesen erklärt werden könne⁸⁷⁾. Ich will kurz anführen, welche Betrachtung mir damals vorschwebte.

In allen den betreffenden Verbindungen, bei welchen Polymorphismus nachgewiesen ist, kommt ein Kohlenstoffatom vor,

welches mit drei von einander verschiedenen Radicalen direct verbunden ist. Sieht man nun von allen speciellen Hypothesen, auch von derjenigen der Fixirung eines Atomes in bestimmter Lage durch mehrfache Bindung ab, so ist der allgemeinste Fall derjenige, dass dieses Kohlenstoffatom und die Schwerpunkte der direct mit demselben verbundenen Radicale in den Ecken eines Tetraëders liegen. Dann können aber zwei stereo-

⁸⁷⁾ Diese Annalen **252**, 210.

chemisch verschiedene Verbindungen zwei Tetraëdern entsprechen, welche sich zu einander wie Bild und Spiegelbild verhalten, im Sinne der beiden Formelbilder⁸⁸⁾.

Es mag dahingestellt sein, ob eine solche Hypothese gelegentlich zur Erklärung solcher Metameriefälle, die sich nicht ungezwungen auf Strukturverschiedenheit zurückführen lassen, Verwerthung finden kann: auf die Hydroxamsäurederivate scheint sie mir bei näherer Erwägung nicht anwendbar zu sein; erstens deshalb, weil die Verschiedenheit der in zwei Modificationen auftretenden Hydroxamsäurederivate nicht derjenigen enantiomorpher Gestalten entspricht, und zweitens, weil manche Hydroxamsäurederivate in drei Modificationen auftreten.

Die Verschiedenheit der letzteren kann allenfalls eine Erklärung in stereochemischem Sinne erfahren, wenn man die Hypothese macht, dass gerade der denkbar allgemeinste Fall, nach welchem die oben erwähnten vier Schwerpunkte in den Ecken eines Tetraëders liegen, für sie *nicht* zutrifft, dass dagegen die vier Punkte aus irgend einem Grunde in derselben Ebene liegen. Sieht man dann von jeder specielleren Annahme über ihre gegenseitige Lage ab, so werden sie in den Ecken eines Vierecks liegen; mag dessen Gestalt sein, welche sie wolle, so sind für die vier Ecken in ganz allgemeinem Sinne drei verschiedene Lagen denkbar, je nachdem R_1 oder R_2 oder R_3 mit C durch die Diagonale des Vierecks verbunden ist. Ich bin der Meinung, dass man dieser zunächst rein geometrischen Vorstellung auch eine statische Deutung geben kann, verzichte aber einstweilen auf eine eingehende Erörterung der letzteren.

⁸⁸⁾ Schon Hantzsch und Werner haben die nämliche Betrachtung auf Verbindungen angewandt, in welchen ein Stickstoffatom mit drei von einander verschiedenen Radicalen verbunden ist; Ber. d. deutsch. chem. Ges. **23**, 20.

*Versuche, die verschiedenen Modificationen als structur-
verschiedene Verbindungen zu deuten.*

So lange eine Deutung der verschiedenen Modificationen in stereochemischem Sinne, welche in jeder Beziehung befriedigt, nicht vorliegt, fragt es sich, ob ihre Verschiedenheit nicht doch noch auf Strukturverschiedenheit zurückzuführen ist, selbst wenn die Art der letzteren auf den ersten Blick als etwas aussergewöhnlich erscheinen mag.

Ich halte es nicht für ausgeschlossen, dass die beiden Modificationen der Aethylbenzhydroxamsäure eine genügende Deutung erfahren, wenn man denselben die structurverschiedenen Formeln

beilegt. Schwach saure Eigenschaften, Spaltung in Hydroxylamin und Benzoësäureester, Entstehung aus, und Ueberführung in zwei analog zusammengesetzte Dibenzhydroxamsäureäther, kurz die wesentlichsten Umsetzungen sind im Einklang mit diesen Formeln.

Man kann gegen die Formel

einwenden, dass aus einer derselben entsprechenden Verbindung durch weitere Aethylirung eine Verbindung

entstehen müsse, während doch das äthylbenzhydroxamsaure Aethyl, mag es aus α - oder aus β -Aethylbenzhydroxamsäure gewonnen sein, nach seinem Verhalten der Formel

entspricht.

Darauf lässt sich erwidern, dass bis jetzt ein Unterschied zwischen dem aus α - oder β -Aethylbenzhydroxamsäure gewonnenen äthylbenzhydroxamsauren Aethyl nicht nachgewiesen ist⁸⁹⁾, dass deshalb nur die Frage zu beantworten ist, ob durch Aethylirung einer Verbindung

eine Verbindung $\text{C}_6\text{H}_5\text{.C(N.OC}_2\text{H}_5\text{).OC}_2\text{H}_5$ entstehen kann. Das halte ich keineswegs für ausgeschlossen. Man kennt That-sachen, welche beweisen, dass ein an ein Stickstoffatom ge-bundenes Wasserstoffatom durch ein Metall vertreten werden kann, dass es aber trotzdem Schwierigkeiten macht, das Metallatom gegen Alkyl auszutauschen. Die Versuche von Menschutkin und Landsberg⁹⁰⁾ zeigen, dass es unmöglich oder schwierig ist, aus den Metallverbindungen der Imide zweibasischer Säuren die entsprechenden Alkylverbindungen zu erhalten. Tafel und Enoch⁹¹⁾ haben gefunden, dass durch Einwirkung von Jodäthyl auf die Silberverbindungen mehrerer Amide nicht, wie zunächst zu erwarten stand, Alkylamide ge-bildet werden, sondern die mit denselben metameren Imidoäther.

Für die drei Modificationen des p-tolbenzhydroxamsauren Aethyls ziehe ich folgende drei Structurformeln in Betracht:

⁸⁹⁾ Die beiden nach Werner durch Einführung von Nitrobenzyl in α - und β -Aethylbenzhydroxamsäure entstehenden Verbindungen sind noch so wenig untersucht, dass ich einstweilen von denselben absehe.

⁹⁰⁾ Diese Annalen **215**, 179, 194, 211.

⁹¹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **23**, 103, 1550.

Zu Gunsten dieser Formeln lässt sich vorbringen:

1) Sie drücken, entsprechend dem geringen Unterschied im Verhalten, eine nur geringe Verschiedenheit der Structur aus.

Dass aus einer der Formel I entsprechenden Verbindung eine der Formel II entsprechende entstehen kann, ist durch Beckmann's Untersuchungen wahrscheinlich gemacht.

I und III sind einander ebenfalls nahe verwandt. Schreibt man die Formel I, wie es meist üblich ist, mit doppelten Bindungen zwischen mehrwerthigen Atomen, so hat man

Man sieht leicht, dass Formel III sich von I nur dadurch unterscheidet, dass in der ersteren die doppelten Bindungen in einfache übergegangen sind, indem die mehrwerthigen Atome sich gegenseitig sättigen. Noch deutlicher erscheint dieses, wenn man statt der doppelten Bindungen freie Affinitätseinheiten annimmt, also Formel I

schreibt.

Andererseits zeigt sich aber auch eine grosse Aehnlichkeit zwischen II und III, wie sich durch Betrachtung der Formeln auch ohne weitere Erklärung ergibt.

2) Die Annahme, dass eine gegenseitige Sättigung mehrwerthiger Atome im angegebenen Sinne eintreten kann, findet ihre Stütze in Reactionen, welche allgemein derselben entsprechend gedeutet werden.

Wenn Aldehyd in Paraldehyd übergeht, sättigen die Sauerstoff- und Kohlenstoffatome der in drei Molekülen Aldehyd enthaltenen drei CO-Gruppen sich gegenseitig. Aus

In analoger Weise sind der Uebergang von Cyansäure in Cyanursäure, von Isocyanursäureestern in Isocyanursäureester, von Acetylen in Benzol und andere bekannte Vorgänge zu deuten⁹²⁾. Wenn die Möglichkeit solcher Reactionen zwischen getrennten Molekeln zugegeben wird, so steht auch der Annahme nichts im Wege, dass entsprechende Absättigungen innerhalb einer und derselben Molekel möglich sind, sobald dieselbe mehrere Gruppen ungesättigter mehrwerthiger Atome enthält.

3) Die weitgehende Uebereinstimmung im Verhalten der drei Modificationen findet in den nahe übereinstimmenden Structurformeln ihren Ausdruck, denn mit jeder derselben sind die bekannten Umsetzungen ungezwungen in Einklang zu bringen.

Jede erklärt die Spaltung in Hydroxylamin, Benzoësäure und Toluylsäureester, sowie den Uebergang in p-Tolbenzhydroxamsäure durch Ersatz von Aethyl durch Wasserstoff⁹³⁾; durch Vertretung von Benzoyl durch Wasserstoff können zwei, nicht aber drei Aethyl-p-tolhydroxamsäuren entstehen⁹⁴⁾.

⁹²⁾ Es kann ausser Betracht bleiben, dass die Rückverwandlung der polymeren in die einfache Verbindung bald leicht, bald schwer, bald überhaupt nicht erfolgt.

⁹³⁾ Als Dihydroxamsäure wird diese nur in einer Modification auftreten; deshalb muss bei wenigstens zwei Modificationen des p-tolhydroxamsauren Aethyls mit der Bildung der p-Tolbenzhydroxamsäure ein Bindungswechsel Hand in Hand gehen. Einen solchen wird man aber stets annehmen müssen, mag man die Verschiedenheit der drei Modificationen des p-tolbenzhydroxamsauren Aethyls deuten wie man will.

⁹⁴⁾ Dem entsprechend sind zwei Modificationen der Aethyl-p-tolhydroxamsäure beobachtet. Wenn aus jeder der drei Modificationen des p-tolbenzhydroxamsauren Aethyls die nämliche, die β -Modi-

Vergleicht man dagegen die drei Formeln mit denjenigen, welche ich anderen metameren Verbindungen beigelegt habe, deren grössere Verschiedenheit im Verhalten sie schon längst deutlich als structurverschieden erkennen liess, so zeigt sich, dass der grösseren Verschiedenheit im Verhalten auch eine erhebliche Verschiedenheit der Structurformel entspricht. Es genügt als Beispiele zu erwähnen: Benz-p-tolhydroxamsaures Aethyl⁹⁵⁾, $C_6H_5.C(NO.CO.C_7H_7).OC_2H_5$, und Benzäthyl-p-tolhydroxylamin, $C_6H_5.C(N.OC_2H_5).O.CO.C_7H_7$.

Dass man die drei Modificationen triacylirter Hydroxylamine in ähnlicher Weise deuten kann, wie diejenigen der Dihydroxamsäureäther, bedarf keiner näheren Auseinandersetzung.

Ich bin der Meinung, dass es doch nicht ganz aussichtslos ist, die Verschiedenheit der einzelnen Modificationen der Hydroxamsäurederivate auf Structurverschiedenheit zurückzuführen, und zwar in engem Anschluss an Hypothesen, deren Zulässigkeit unbestritten genannt werden kann.

Fortgesetzte Versuche werden über den Werth der einzelnen Erklärungsversuche entscheiden. Ich denke besonders an eine eingehendere Untersuchung von Alkylhydroxamsäureäthern und von acylirten Hydroxamsäureäthern, an Aufsuchung der dritten Modification bei einer grösseren Anzahl von Dihydroxamsäureäthern und triacylirten Hydroxylaminen, an weitergehende Vergleichung der einzelnen Modificationen mit einander.

fication erhalten wurde, so kommt dabei in Betracht, was weiter oben über die grössere Beständigkeit der β -Modificationen gesagt wurde.

⁹⁵⁾ In einer seiner Modificationen.