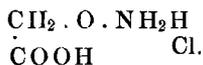


erhalten worden, über deren Darstellung ich hier vorläufig berichten möchte.

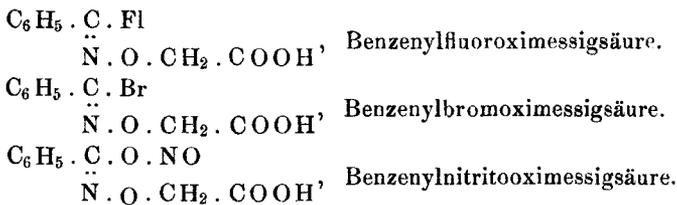
Den Configurationsbeweis gedachte ich in der Weise zu erbringen, dass ich durch Ersatz des Chlors in den Benzenylchloroximessigsäuren durch Aethoxyl dieselben in Aethylbenzhydroximsäuren verwandelte, um die entstehenden Verbindungen mit den geometrischen Isomeren zu vergleichen, welche durch Einführung von $\cdot\text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$ in die Aethylbenzhydroximsäuren entstehen. Diese Reactionen lassen sich in der That

leicht durchführen, die entstehenden Säuren $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \overset{\cdot\cdot}{\text{C}} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$ sowohl, als ihre Salze sind jedoch nicht in krystallisirtem Zustand zu erhalten und konnten somit nicht identificirt werden.

Im Gegensatz zu den Benzenylchloroximessigsäuren, welche gegen Säuren sehr beständig sind, sind die daraus entstehenden Aethylbenzhydroximsäurederivate sehr empfindlich. Schon beim Uebergiessen mit Salzsäure tritt der Geruch nach Benzoëäther auf, und beim kurzen Erwärmen mit derselben sind die Verbindungen vollständig gespalten. Die Spaltungsproducte sind Benzoëäther und salzsaure Hydroxylaminessigsäure.



Um zu erforschen, ob analog der Benzenylchloroximessigsäure auch andere Verbindungen in 2 Formen auftreten, wurden folgende Verbindungen dargestellt.



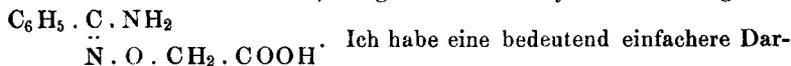
Bei keiner dieser Verbindungen konnte jedoch bis jetzt eine analoge Umwandlung beobachtet werden.

Aus der Benzenylnitritoximessigsäure erhielt ich endlich noch die Benzoylhydroxylaminessigsäure



Ueber Hydroxylaminessigsäure.

Den Ausgangspunkt der nachfolgend beschriebenen Versuche bildet die zuerst von Koch¹⁾ dargestellte Benzenylamidoximessigsäure



¹⁾ Diese Berichte 22, 3161.

dieselben zersetzt, wobei reichlich Benzoäther entsteht. Man entfernt denselben durch Ausschütteln mit Aether, dampft die wässrige Lösung ein, wäscht noch einmal mit Aether und krystallisirt aus heissem Alkohol um. Man erhält weisse, derbe Nadeln, welche das salzsaure Salz der Hydroxylaminessigsäure sind:

Analyse: Ber. Procente: N 10.9, Cl 27.6.
Gef. » » 10.86, » 27.6.

Dasselbe schmilzt bei 147—148° unter Gasentwicklung.

Die freie Hydroxylaminessigsäure scheint flüssig zu sein, ihre eingehende Untersuchung ist gleichzeitig mit dem Versuch, die isomere Säure $\text{COOH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{OH}$ darzustellen, in Angriff genommen.

Benzenylbromoximessigsäure, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \overset{\cdot}{\text{C}} \cdot \text{Br}$
 $\text{N} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$.

Die Benzenylbromoximessigsäure wurde genau in derselben Weise dargestellt wie die entsprechende Chlorverbindung.

In Aether und Alkohol ist sie sehr leicht löslich, man kann sie auch aus heissem Wasser umkrystallisiren, Schmelzpunkt 135—136°.

Analyse: Ber. Procente: N 5.4.
Gef. » » 5.33.

Benzenylfluoroximessigsäure, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \overset{\cdot}{\text{C}} \cdot \text{Fl}$
 $\text{N} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$.

Das Kaliumsalz der Benzenylamidoximessigsäure wird in gesättigter wässriger Lösung in einer Platinschale mit Fluorwasserstoffsäure versetzt und dazu Natriumnitrit in kleinen Portionen unter stetigem Umrühren zugegeben. Es scheiden sich nach kurzer Zeit perlmutterglänzende Blättchen ab, die aus Alkohol umkrystallisirt werden; auch aus heissem Wasser kann man sie umkrystallisiren. Leicht löslich in Aether. Schmelzpunkt 135°.

Analyse: Ber. Procente: N 7.1.
Gef. » » 7.3.

Interessant ist zu bemerken, dass die Fluor-, Chlor- und Bromoximessigsäure denselben Schmelzpunkt haben.

Benzenylnitritoximessigsäure, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \overset{\cdot}{\text{C}} \cdot \text{ONO}$
 $\text{N} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$.

Man verfährt wie bei den früheren Darstellungen, nur verwendet man Schwefelsäure¹⁾.

Weisse glänzende Blättchen, leicht löslich in Alkohol, Aether; wird durch heisses Wasser zersetzt, unter Abspaltung von Benzoësäure. Schmelzpunkt 95—96°.

Analyse: Ber. Procente: N 12.5.
Gef. » » 12.7.

¹⁾ Tiemann, diese Berichte 1891, 3453.

Benzoylhydroxylaminesigsäure (Benzhydroxamessigsäure),



Wird erhalten aus der Benzenylnitritooximessigsäure durch Lösen in mässig concentrirter Kalilauge und Erwärmen; längeres Erwärmen ist zu vermeiden, weil sich Benzoësäure bildet.

Man fällt durch tropfenweisen Zusatz verdünnter Säure und krystallisirt aus Aether um. Schmelzpunkt 135–138°.

Analyse: Ber. Procente: N 7.1.

Gef. » » 7.4.

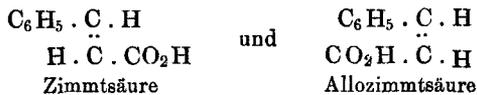
Bis jetzt ist es nicht gelungen, die hier erwähnten Verbindungen in isomere Modificationen überzuführen, die Versuche werden fortgesetzt.

Zürich, Chemisches Laboratorium des Polytechnikums.

299. C. Liebermann: Ueber eine neue Synthese der Alloximmsäure.

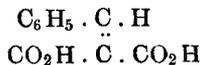
(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Wenn auch die Isomerie der Zimmt- und Alloximmsäure sich in keiner anderen Weise als durch die van't Hoff-Wislicenus'sche Theorie erklären lässt, und die aus letzterer abgeleiteten Raumformeln:



die Erscheinungen im Ganzen recht gut erklären, so fehlt doch auch hier, wie in den meisten Fällen der Stereoisomerie, der positive, auf directe Construction gegründete Beweis für dieses Formelverhältniss.

In dem Suchen nach einem solchen directeren Beweise habe ich mich mit der Benzalmalonsäure befasst, welche nach ihren Entdeckern Claisen und Crismer¹⁾ und Fittig und Stuart²⁾ sehr leicht darstellbar ist, und zweifellos die Constitution $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{C}(\text{CO}_2\text{H})_2$, d. i. die Raumformel:



besitzt.

Entsprechend dieser Formel zerfällt die Benzalmalonsäure beim Erhitzen gegen 195° nach Claisen und Crismer quantitativ in Zimmtsäure und Kohlensäure.

¹⁾ Ann. d. Chem. 218, 129.

²⁾ Diese Berichte 16, 1436.