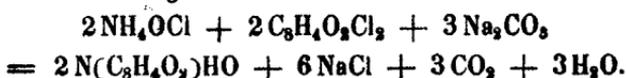


14. Phtalylhydroxylamin *); Ueberführung der Phtalsäure in Salicylsäure;

von Dr. *Lassar Cohn* **).

Darstellung des Phtalylhydroxylamins.

Salzsaures Hydroxylamin wurde in wenig Wasser gelöst und hierauf abwechselnd in kleinen Portionen Natriumcarbonat und von Phosphorverbindungen freies Phtalylchlorid zugegeben, jedoch so, daß die Flüssigkeit stets alkalisch reagirte. Die Einwirkung ist ziemlich heftig und man muß von Zeit zu Zeit kühlen. Nachdem man etwa $\frac{3}{4}$ der theoretischen Menge des Phtalylchlorids zugegeben, prüft man auf freies Hydroxylamin und giebt dann noch so lange abwechselnd Natriumcarbonat und Säurechlorid zu, als man bei erneuter Prüfung die Hydroxylaminreaction erhält. Die Einwirkung geht nach folgender Gleichung vor sich :



Die Flüssigkeit verwandelt sich allmählig in einen rothen Brei, der fast ausschließlicly aus Phtalylhydroxylamin besteht; er erscheint in Folge der Bildung des Natriumsalzes desselben, welche durch überschüssiges Natriumcarbonat veranlaßt wird, rothgefärbt.

Man filtrirt durch ein Faltenfilter und giebt zu dem dunkelrothen Filtrat Salzsäure bis fast zum Verschwinden der

*) Die ersten Versuche zur Darstellung von phtalylhaltigen Derivaten des Hydroxylamins sind schon vor einiger Zeit in meinem Laboratorium in Heidelberg von Herrn H. Rotermund ausgeführt worden. Derselbe wies die Bildung und den sauren Charakter des Phtalylhydroxylamins nach. *Lossen.*

**) Auszug aus dessen Inauguraldissertation, Königsberg 1880.

rothen Farbe; hierbei fällt Phtalylhydroxylamin als weißer Niederschlag aus, während die Phtalsäure, deren Natriumsalz durch theilweise directe Einwirkung von Phtalylchlorid auf das Natriumcarbonat entsteht, noch nicht gefällt wird. Den Rückstand behandelt man noch so oft mit einer möglichst starken kalten Lösung von Natriumcarbonat, als er sich damit roth färbt, wobei er sich allmählig fast vollkommen löst. Man filtrirt möglichst schnell und fällt sofort mit Salzsäure.

Die Ausbeute an Phtalylhydroxylamin ist nicht sehr groß: einmal gaben 115 g NH_4OCl 58 g = 21,6 pC., ein anderes Mal 100 g NH_4OCl bei sehr schnellem Arbeiten 130 g Phtalylhydroxylamin = 55,5 pC. der theoretischen Menge. Das Phtalylhydroxylamin zeigt ganz das Verhalten einer Säure, treibt Kohlensäure aus ihren Salzen aus und verbindet sich mit Basen zu Salzen. In Wasser löst es sich etwas, leicht in kochendem Alkohol und krystallisirt aus demselben in Nadeln oder Blättchen; in Aether, Benzol und Schwefelkohlenstoff ist es unlöslich, in ätzenden und kohlensauren Alkalien löst es sich mit rother Farbe. Sein Schmelzpunkt liegt bei 230° (uncorrigirt, wie auch alle folgenden Temperaturangaben). Beim Schmelzen tritt unter Stickstoffentwicklung Zersetzung ein, über die näheres weiter unten folgt. Nach mehrfachem Umkrystallisiren stellt es ein schwach gelb gefärbtes Pulver dar.

0,2758 g gaben 21,97 ccm Stickstoff feucht gemessen bei $724,4$ mm Barometerstand und 24° C.

0,2218 g gaben 17,62 ccm Stickstoff feucht gemessen bei $725,04$ mm Barometerstand und 24° C.

0,3475 g gaben 0,7417 CO_2 und 0,1084 H_2O .

0,2008 g " 0,4298 " " 0,0661 "

	Berechnet für $\text{C}_8\text{H}_5\text{NO}_2$	Gefunden	
C	58,88	58,22	58,32
H	3,07	3,46	3,6
N	8,59	8,80	8,79.

Salze des Phtalylhydroxylamins.

Alle Salze des Phtalylhydroxylamins sind lebhaft gefärbt; näher untersucht wurden das Kaliumsalz (roth), Natriumsalz (roth), Silbersalz (dunkelroth), Bleisalz (gelbroth), Baryumsalz (hellroth). Es geben mit dem Kaliumsalz Niederschläge: Kupfersulfat (grün, nur in concentrirter Lösung), Mangansulfat (hellbraun), Chromalaun (eigelt), salpetersaures Quecksilberoxydul (bräunlich), Quecksilberchlorid (citronengelb); Kobaltnitrat und Nickelsulfat werden nicht gefällt.

Das Kaliumsalz.

Es wurde durch Ausfällen von in Alkohol gelöstem Phtalylhydroxylamin mit der theoretischen Menge alkoholischen Kaliumhydroxyds dargestellt und ist in Alkohol nicht ganz unlöslich. Aus Wasser umkrystallisirt kann das Salz so wie die folgenden nicht werden, da sie sich mit demselben unter Bildung anderer Körper (siehe weiter unten) zersetzen. Auf dem Platinblech erhitzt bläht es sich auf und verbrennt dann unter Hinterlassung stark kohlehaltigen Kaliumcarbonats.

0,2003 g gaben	0,0864	SO ₄ K ₂ .
	Berechnet für	Gefunden
	C ₈ H ₄ NO ₂ K	
K	19,40	19,38.

Das Natriumsalz.

Es wurde auf dieselbe Weise wie das Kaliumsalz erhalten und stellte ebenfalls ein rothes amorphes Pulver dar. Sein Verhalten ist ganz wie das des Kaliumsalzes.

0,1536 g gaben	0,1031	SO ₄ Na ₂ .
	Berechnet für	Gefunden
	C ₈ H ₄ NO ₂ Na	
Na	12,43	13,17.

Das Silbersalz.

Es wurde durch doppelte Umsetzung aus dem Phtalyl-

hydroxylaminkalium und salpetersaurem Silber erhalten. Der entstehende voluminöse Niederschlag saugt die Flüssigkeit auf und bildet mit ihr ein Magma, aus dem sich auch bei längerem Stehen das Salz nicht absetzt. Der an der Luftpumpe gut abgesogene Niederschlag hält hartnäckig Feuchtigkeit zurück, von der er durch Liegen über Schwefelsäure kaum vollständig befreit werden kann, wenn auch der Silbergehalt allmählig zunimmt. Trocknes Salz erhält man, wenn man den Niederschlag, der durch Abpressen möglichst von Flüssigkeit befreit ist, lange Zeit über Schwefelsäure liegen läßt; um ihn von anhängendem Papier zu befreien, muß er durch Müllergaze gebeutelt werden.

0,5449 g $C_8H_4NO_3Ag$ gaben 0,2185 Ag.

	Berechnet	Gefunden
Ag	40,00	40,01.

Während die Säure, wie aus dem vorhergehenden folgt, mit einwerthigen Metallen neutrale Salze bildet, sind die Salze mit zweiwerthigen Metallen bedeutend complicirter zusammengesetzt.

Das Bleisalz.

Es zeigt bei verschiedenen Darstellungen keine constante Zusammensetzung. Durch doppelte Umsetzung aus Phtalylhydroxylaminkalium und essigsäurem Blei erhalten stellte es einen hellgelben Niederschlag dar.

0,6647 g gaben 0,507 $SO_4Pb = 52,05$ pC.; das basische Salz $C_8H_4NO_3 \left. \begin{array}{l} \\ HO \end{array} \right\} Pb$ verlangt 53,6 pC.

Ein zweites auf dieselbe Weise dargestelltes Salz enthielt nur 45,5 pC. Pb.

Genauer untersucht wurde das Salz, welches bei der Umsetzung theoretischer Mengen Phtalylhydroxylaminkaliums mit salpetersaurem Blei erhalten wurde; es war von hellrother Farbe.

Überführung der Phtalsäure in Salicylsäure. 299

- 0,8285 g gaben 0,2042 SO₄Pb = 42,4 pC.
 0,2647 g " 0,2118 CO₂ und 0,0445 H₂O.
 0,6506 g " 25,2 ccm Stickstoff feucht gemessen bei 746,3 mm
 Barometerstand und 16° C.
 0,1790 g gaben 6,8 ccm Stickstoff feucht gemessen bei 746,0 mm
 Barometerstand und 12,5° C.

	Berechnet für	Gefunden	
	Pb(C ₈ H ₄ NO ₂) ₂ + Pb $\left\langle \begin{array}{l} \text{C}_8\text{H}_4\text{NO}_2 \\ \text{OH} \end{array} \right\rangle + 3 \text{H}_2\text{O}$		
Pb	42,6	42,4	
N	4,32	4,51	4,57
C	29,5	28,0	
H	1,9	1,9	

Das Baryumsalz.

Es wurde durch Umsetzung von Phtalylhydroxylamin-kalium mit Chlorbaryum erhalten.

- 0,1907 g gaben 0,1086 SO₄Ba = 33,3 pC. Ba und 0,040 AgCl
 = 5,03 pC. Cl.
 0,1185 g gaben 0,1645 CO₂ und 0,0285 H₂O.
 0,2027 g " 9 ccm Stickstoff feucht gemessen bei 743,7 mm
 Barometerstand und 15° C.

Die gefundenen Zahlen stimmen noch am besten zu folgender Formel :

	Berechnet für	Gefunden	
	4 Ba(C ₈ H ₄ NO ₂) ₂ + BaCl ₂		
Ba	33,3	33,3	
Cl	3,46	5,08	
C	37,4	37,7	
H	1,56	2,7	
N	5,4	5,2	

Aehnliche complicirte Salze von Hydroxamsäuren sind schon früher von Stein (diese Annalen **150**, 252), H. Lossen (daselbst **150**, 317 ff.), W. Lossen (das. **161**, 353 ff.) und Hodges (daselbst **182**, 215) beschrieben worden.

Aethylphtalylhydroxylamin.

Aufser den anorganischen Salzen habe ich noch die Aethylverbindung des Phtalylhydroxylamins durch Einwirkung

von Jodäthyl auf abgepresstes und mit Aether übergossenes Silbersalz dargestellt; nach drei- bis viertägigem Stehen im Dunkeln ist alles Silber in Jodsilber verwandelt, die Flüssigkeit wird von diesem abfiltrirt und der Rückstand noch öfters mit warmem Aether ausgezogen. Nach dem Verdunsten des Aethers erhält man farblose Krystalle, welche, um sie von regenerirtem Phtalylhydroxylamin zu befreien, mit Natriumcarbonat, so lange dieses sich noch roth färbt, ausgezogen werden. Der hierauf nochmals in Aether gelöste Ester giebt nach Zusatz von Petroläther bei langsamem Verdunsten aus einem Kochfläschchen 3 bis 4 cm lange Krystalle, die sich aber ihrer gekrümmten Flächen wegen zu krystallographischen Untersuchungen nicht eignen; erst nach vielfachem Umkrystallisiren gelingt es zur Messung Krystalle zu erhalten. Die Verbindung krystallisirt wahrscheinlich nur in einer Modification; die neben den großen Krystallen in geringer Menge sich abscheidenden Nadeln erwiesen sich stets als regenerirtes Phtalylhydroxylamin; eine zweite Modification, die bei ähnlichen Verbindungen oft beobachtet ist, habe ich nicht bemerkt. Der Schmelzpunkt des Aethylphtalylhydroxylamins liegt bei 103 bis 104°, sein Erstarrungspunkt bei etwa 85°; Zersetzung tritt beim Schmelzen nicht ein.

0,2302 g gaben 0,1180 H₂O und 0,5294 CO₂.

0,2207 " " 0,099 " " 0,5036 "

0,2675 " " 17,1 ccm Stickstoff feucht gemessen bei 748,5 mm Barometerstand und 15° C.

	Berechnet für	Gefunden	
	C ₁₀ H ₉ NO ₂		
C	62,82	62,73	62,2
H	4,71	5,6	4,98
N	7,33	7,49	—

Anmerkung : Zum Vergleich mit dem *Phtalylhydroxylamin* wurde das *Phtalimid* $C_6H_4 \begin{matrix} \text{CO} \\ \diagdown \\ \diagup \\ \text{CO} \end{matrix} \text{NH}$ durch Sublimation von phtalsaurem Ammoniak dargestellt. Es bildet zarte weisse

Blättchen und schmilzt bei 238°; in Kalilauge löst es sich leicht und wird durch Säuren unverändert daraus wieder abgeschieden. Sein Kaliumsalz, welches durch Einwirkung von alkoholischem Kali in theoretischer Menge auf in Alkohol gelöstes Phtalimid erhalten wurde, stellt weiße Blättchen dar.

0,2305 g gaben 0,1140 SO_4K_2 .

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{C}_8\text{H}_4\text{NO}_3\text{K}$	
K	21,1	22,1.

Das Silbersalz wurde aus dem Kaliumsalz durch doppelte Umsetzung erhalten und stellt einen weissen, schwerlöslichen, lichtbeständigen Niederschlag dar.

0,174 g gaben 0,073 Ag.

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{C}_8\text{H}_4\text{NO}_3\text{Ag}$	
Ag	42,6	41,9.

Verhalten des Phtalylhydroxylamins beim Erhitzen.

Durch Erhitzen von Hydroxamsäuren in die der Rest von Monocarbonsäuren eingeführt ist, gelingt es die Carboxylgruppe der angewandten Säure durch die Amidgruppe zu ersetzen (diese *Annalen* **175**, 315). Das Phtalylhydroxylamin konnte dem entsprechend Phenylendiamin liefern, doch gelang es trotz zahlreicher Versuche nicht, diese oder andere kohlenstoffhaltige basische Substanzen zu erhalten. Beim Erhitzen sublimirt stets zwischen 55 und 65 pC. der angewandten Substanz Phtalsäureanhydrid ab, und ausserdem entweicht Stickstoff. Um den Verbleib der ganzen Stickstoffmenge zu constatiren, wurde dieselbe quantitativ in den einzelnen Reactionsproducten bestimmt. Als freier Stickstoff entweichen beim Erhitzen 2,02 pC., als Ammoniak 0,1 pC., in der Schmelze wurde nach dem Ausziehen mit Salzsäure 1,5 pC. und im salzsauren Auszuge wurden 2 pC. als Ammoniak gefunden. Die geringen Mengen von sonst entstandenen Stickstoffverbindungen konnten nicht bestimmt werden: so trat jedesmal

beim Erhitzen ein starker Geruch nach Blausäure auf. Im ganzen wurden 5,68 pC. gefunden, während theoretisch 8,59 pC. verlangt werden, also 2,91 pC. Verlust; dieser rührt größtentheils davon her, dafs die Zersetzung, wie aus den wechselnden Mengen des absublimirenden Phalsäureanhydrids folgt, nicht gleichmäfsig verläuft und zu den Bestimmungen die Zersetzungsproducte von verschiedenen Darstellungen benutzt werden mußten.

Untersuchung der Einwirkung von Kali auf Phtalylhydroxylamin.

Die Ersetzung der Carboxylgruppe durch die Amidgruppe gelingt nicht nur durch Erhitzen der entsprechenden Hydroxamsäuren, sondern auch durch das Kochen ihrer Alkalisalze mit Wasser (siehe diese Annalen **175**, 257 ff.). Die Reaction verläuft dort verschieden je nach der Menge des angewandten Alkalis; dasselbe ist beim Phtalhydroxylamin der Fall. — *Zuerst soll die Einwirkung eines Moleculs Kali beschrieben werden.*

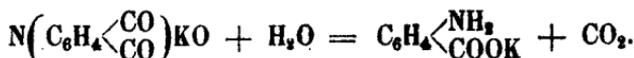
Um den Verlauf der Reaction leichter verfolgen zu können, wurde statt wässrigen alkoholischen Kali angewandt. Giebt man zu Phtalylhydroxylamin 1 Mol. alkoholischen Kali's, so bildet sich sofort rothes Phtalylhydroxylaminkalium; dieses wurde mit dem Alkohol etwa eine Stunde am Rückfluskühler gekocht, bis sich alles zu einer klaren schwach gelb gefärbten Flüssigkeit gelöst hatte. Beim Erkalten scheidet sich ein Kaliumsalz aus, das in Wasser sehr leicht löslich ist. Sowohl diese Lösung, wie auch die ursprüngliche alkoholische Mutterlauge (nach Verjagen des Alkohols durch Einengen) geben auf Salzsäurezusatz einen Niederschlag, der nach dem Absaugen an der Luftpumpe bald pulvrig wird und den Schmelzpunkt 144° zeigt. Obwohl dieser Körper weiter nicht gereinigt wurde, so erlaubt die Analyse dennoch den Schlufs, dafs er Amidbenzoësäure ist.

0,1801 g gaben 0,4000 CO₂ und 0,0842 H₂O.

0,0620 g gaben 5,8 ccm Stickstoff feucht gemessen bei 726 mm Barometerstand und 17° C.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_6H_4 \begin{matrix} \swarrow COOH \\ \searrow NH_2 \end{matrix}$	
C	61,3	60,52
H	5,11	5,16
N	10,22	10,56.

Der Schmelzpunkt ändert sich weder beim Umkrystallisiren noch beim Sublimiren und stimmt mit den früheren Angaben über den Schmelzpunkt der Anthranilsäure überein. Die Reaction geht nach folgender Gleichung vor sich :



Diese Reaction entspricht der von Lossen beschriebenen Spaltung der Benzhydroxamsäure in Anilin und Kohlensäure (diese Annalen **173**, 320). Zum weiteren Beweise, das die entstandene Säure Amidobenzoësäure ist, wurde sie mit Kalk destillirt, worauf Anilin sowohl durch den charakteristischen Geruch seines Dampfes als auch durch die Chlorkalkreaction nachgewiesen wurde. Nach den Angaben von Hübner und Petermann (diese Ann. **149**, 139) verbindet sich die Orthoamidobenzoësäure (von ihnen als Metaverbindung bezeichnet) mit Schwefelsäure und krystallisirt dieses Salz aus Wasser mit 2 Mol., aus Alkohol mit 1 Mol. Krystallwasser. Ganz so verhält sich das aus der von mir erhaltenen Amidobenzoësäure dargestellte Sulfat.

0,4190 g aus Wasser umkrystallisirt und über Schwefelsäure bis zur Gewichtskonstanz getrocknet verloren beim Erhitzen auf 120° 0,039 H₂O.

	Berechnet für	Gefunden
	$(C_7H_7NO_2)_2SO_4H_2 + 2 \text{ aq.}$	
2 H ₂ O	8,82	9,30

Nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol verloren 0,2763 g 0,0138 H₂O.

	Berechnet für	Gefunden
	$(C_7H_7NO_2)_2SO_4H_2 + 1 \text{ aq.}$	
1 H ₂ O	4,62	4,99.

Da die Orthoamidobenzoësäure beim Behandeln mit salpetriger Säure Salicylsäure liefert, so wurde ein Theil mit Schwefelsäure versetzt und die berechnete Menge einer titrirten Lösung von salpetrigsaurem Kalium zugegeben; von Schwefelsäure muß man einen Ueberschufs nehmen, da das salpetrigsaure Kalium meist Kalihydrat enthält. Dann wurde die Flüssigkeit mit Aether ausgeschüttelt und der Aether verdunstet. Die Salicylsäure hinterbleibt als braune Kruste, die erst aus Wasser und hernach nochmals aus Aether umkrySTALLISIRT den richtigen Schmelzpunkt 156° und die violette Eisenreaction zeigt.

0,3436 g gaben 0,1343 H_2O .

0,160 g gaben 0,3592 CO_2 und 0,063 H_2O .

	Berechnet für	Gefunden
	$C_7H_6O_3$	
C	60,87	missglückt 61,2
H	4,35	4,36 bis 4,38.

Anmerkung : Da später ein Versuch, Phtalylhydroxylamin in Amidobenzoësäure überzuführen, misslang, so lasse ich genaue Angabe über die Ausführung folgen : 2 g Phtalylhydroxylamin wurden in 20 ccm Alkohol vom specifischen Gewicht 0,808 bei $18^{\circ} C$. gelöst, hierauf die theoretische Menge alkoholischen Kalis (114 g KOH in 1000 ccm Alkohol) zugegeben. Nach einstündigem Kochen am Rückflusskühler war das rothe Kaliumsalz verschwunden und die Flüssigkeit klar geworden. Sie wurde sogleich auf dem Wasserbade zur Trockne gedampft, das amidobenzoësaure Kalium in möglichst wenig Wasser gelöst und zu dieser Lösung die dem angewandten Kaliumhydroxyd entsprechende Menge Salzsäure gegeben, worauf die Anthranilsäure ausfiel. Die Ausbeute betrug 1,5 statt 1,7 g.

Die Ueberführung der Phtalsäure in Salicylsäure, wie überhaupt die directe Ueberführung der Dicarbonsäuren in die Oxymonocarbonsäuren ist bisher nicht ausgeführt; der Zu-

sammenhang der Oxysäuren mit den Phtalsäuren ist bisher immer durch Zwischenglieder, wie Sulfobenzoësäure, aus denen beide gewonnen werden konnten, klar gelegt worden.

Verhalten des Phtalylhydroxylamins gegen 2 Mol. Kalihydrat.

Auch hier wurde alkoholisches Kali angewandt. 10 g Phtalylhydroxylamin wurden mit der 2 Mol. KOH entsprechenden Menge alkoholischen Kalis versetzt : nach kurzem Erwärmen auf dem Wasserbade erhält man eine klare Lösung, die beim Erkalten durch reichlich ausgeschiedene Mengen eines Kaliumsalzes erstarrt; die Mutterlauge liefert auch noch geringe Mengen desselben Salzes, und da Nebenproducte nicht entstehen, so ist die Ausbeute eine theoretische. Löst man das Kaliumsalz in kaltem Wasser, worin es sehr leicht löslich ist, so krystallisirt es allmähig aus der Lösung in schwach gelb gefärbten harten Krystallen. Eine Analyse derselben nach 24 stündigem Liegen über Schwefelsäure ergab :

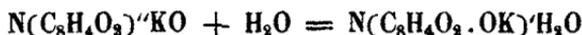
0,2403 g gaben 0,0948 SO_4K_2 .

0,3981 g gaben 22,2 ccm Stickstoff, feucht gemessen bei 743,4 mm Barometerstand und 17° C.

0,4348 g gaben 0,6817 CO_2 und 0,1140 H_2O .

	Berechnet für $\text{C}_8\text{H}_6\text{NO}_4\text{K}$	Gefunden
K	17,6	17,68
C	43,8	43,24
H	2,2	2,82
N	6,39	6,43

Die Einwirkung des überschüssigen Kalis erfolgt also nach der Gleichung :



Ich betrachte das erhaltene Salz als das einer Säure, welche zu dem Hydroxylamin in der nämlichen Beziehung steht, in der die noch nicht dargestellte Phtalaminsäure zu

dem Ammoniak steht. Ich will diese Säure *Hydroxylphtalaminsäure* nennen.

Dafs das Salz in der That so aufzufassen ist, ergibt sich sowohl aus seiner Bildungsweise, als aus seinem Verhalten.

Die Bildung erfolgt durch Einwirkung von 2 Mol. Alkali auf 1 Mol. Phtalylhydroxylamin. In letzterem sind zwei Wasserstoffatome der Hydroxylaminmolekel durch das zweiwerthige Phtalyl ersetzt. Schon Roter mund hat nachgewiesen (diese Annalen 175, 268), dafs bei Einwirkung von 2 Mol. Alkali auf 1 Mol. Dibenzhydroxamsäure unter Aufnahme von Wasser Benzoësäure und Benzhydroxamsäure entstehen. Dieser Reaction analog erfolgt auch bei Einwirkung von 2 Mol. Alkali auf 1 Mol. Phtalylhydroxylamin unter Wasseraufnahme Bildung eines Monosubstitutionsproducts des Hydroxylamins. Dagegen entspricht die Bildung von Anthranilsäure bei Einwirkung von 1 Mol. Alkali auf 1 Mol. Phtalylhydroxylamin der ebenfalls von Roter mund beschriebenen Zersetzung der Dibenzhydroxamsäure bei Einwirkung von 1 Mol. Alkali; auch bei der letzteren erfolgt Ersatz der Carboxylgruppe durch die Amidgruppe.

Auch die Eigenschaften des erhaltenen Kaliumsalzes entsprechen denjenigen eines Monosubstitutionsproducts des Hydroxylamins. Alle bis jetzt dargestellten Monohydroxamsäuren geben mit Eisenchlorid eine violette Färbung; auch das erhaltene Kaliumsalz zeigt diese Reaction.

In der Hydroxylphtalaminsäure müssen 2 At. Wasserstoff durch Metall vertretbar sein; sie enthält die Atomgruppe CO.OH und leitet sich auferdem vom Hydroxylamin durch Vertretung eines Wasserstoffatoms desselben durch ein Säureradical ab. Der Ersatz eines Wasserstoffatoms im Hydroxylamin durch ein Säureradical bewirkt aber bekanntlich, dafs ein weiteres Hydroxylaminwasserstoffatom durch Metall vertretbar wird. Wenn das erhaltene Kaliumsalz trotz vorhandenen Ueberschusses von Kaliumhydrat kein Dikaliumsalz, sondern ein Mono-

kaliumsalz ist, so erklärt sich dieß leicht aus der mehrfach nachgewiesenen Eigenschaft der Monohydroxamsäuren nur saure Alkalisalze zu bilden; auch die zweibasische Oxalhydroxamsäure bildet selbst bei Ueberschufs von Alkali nur ein Monokaliumsalz (H. Lossen, diese Annalen **150**, 319).

Dafs thatsächlich ein zweites Wasserstoffatom der Hydroxylphtalaminsäure durch Metall ersetzbar ist, ergibt sich aus der Analyse des Bleisalzes. Dasselbe fällt auf Zusatz von Bleiacetat zu der Lösung des Kaliumsalzes als weißer Niederschlag aus.

0,7487 g gaben 0,6032 Bleisulfat, entsprechend 55,0 pC. Pb; die Formel $\text{NC}_6\text{H}_4\text{PbO}_4$ verlangt 53,6 pC. Pb.

Die Lösung des Kaliumsalzes giebt mit salpetersaurem Blei und salpetersaurem Quecksilberoxydul weiße Niederschläge; mit Silbernitrat, Chlorbaryum, Chlorstrontium, Chlorcalcium und Chromalaun entstehen nur in concentrirten Lösungen Niederschläge; Magnesiumsulfat, Kobaltnitrat, Nickel-sulfat und Quecksilberchlorid werden nicht gefällt.

Die freie Hydroxylphtalaminsäure wurde bis jetzt nur in Lösung erhalten; bei Versuchen sie aus derselben zu gewinnen wurde auffallenderweise Phtalylhydroxylamin zurückgebildet. Die Hydroxylphtalaminsäure muß in Wasser löslich sein, denn auf Zusatz von Salzsäure zu der Lösung des Kaliumsalzes scheidet sich nichts aus; diese angesäuerte Lösung giebt nichts ab an Aether, Benzol oder Schwefelkohlenstoff, wenn man sie mit diesen Flüssigkeiten durchschüttelt. Eine wässrige Lösung der Säure wurde erhalten durch Zerlegung des in Wasser vertheilten Bleisalzes mit Schwefelwasserstoff. Diese Lösung reagirte sauer und zeigte die violette Eisenreaction. Nach einigen Tagen schieden sich aus derselben lange Nadeln vom Aussehen und Schmelzpunkt des Phtalylhydroxylamins ab. Eine Stickstoffbestimmung bestätigt dessen Entstehung :

0,357 g gaben 26,4 ccm Stickstoff, feucht gemessen bei 17,5° und 740,6 mm Barometerstand.

	Berechnet	Gefunden
N	8,58	8,50.

Wird die Lösung der Hydroxylphtalaminsäure auf circa 45° erwärmt, so färbt sie sich nicht mehr mit Eisenlösung, zeigt aber auf Zusatz von Alkali die rothe Farbe der Lösungen der Phtalylhydroxylaminverbindungen. — Die Hydroxylphtalaminsäure geht also selbst in wässriger Lösung leicht unter Abspaltung von Wasser wieder in Phtalylhydroxylamin über.

Verhalten des Phtalylhydroxylamins gegen wässrige Kalilauge.

Beim Kochen von Phtalylhydroxylamin mit wässriger Kalilauge konnte die Entstehung von Anthranilsäure nicht beobachtet werden, mochten nur 1 Mol. oder 2 Mol. Kaliumhydrat angewandt sein.

Eine in der angesäuerten Lösung durch Eisenchlorid entstehende Violettfärbung weist auf die Entstehung einer Monohydroxamsäure hin; ob vielleicht nebenbei noch andere Umsetzungsproducte gebildet werden, was aber wenig wahrscheinlich, ist weiter nicht untersucht worden. — Weitergehende Spaltung des Phtalylhydroxylamins tritt ein, wenn man es mit möglichst starkem wässrigen Kali behandelt; das feste Kali war kurz vorher zur Entfernung etwaigen Ammoniaks geschmolzen. Destillirt man einen Theil der bei dieser Reaction erhaltenen Flüssigkeit ab, so kann man im Destillat durch die Kupferreaction Hydroxylamin und dessen weiteres Spaltungsproduct Ammoniak durch Platinchlorid nachweisen, während Aether der ursprünglichen Lösung nach dem Ansäuern mit Salzsäure Phtalsäure entzieht. Diese wurde erstens durch ihren Schmelzpunkt erkannt und dann auch in ihr Anhydrid übergeführt, dessen Nadeln den Schmelzpunkt 128° zeigten.

Durch Eisenchlorid wird auch hier die angesäuerte Lösung violett gefärbt, was auf Entstehung einer Monohydroxylaminsäure hinweist. Das Phtalylhydroxylamin zerfällt also durch starkes Kali unter Aufnahme von Wasser grosentheils nach der Gleichung :



Einwirkung von Kali auf Aethylphtalylhydroxylamin.

— In der Hoffnung ähnliche Zersetzungsproducte zu erhalten, wie sie früher beim Behandeln von Dibenzhydroxamsäureäthylester mit starkem wässrigen Kali erhalten waren (siehe die vorhergehende Abhandlung), wurde Aethylphtalylhydroxylamin der Einwirkung desselben ausgesetzt. Zwar wurde der Ester sofort gelöst, doch gelang es weder durch Einleiten von Kohlensäure (welche die Aethylbenzhydroxamsäure aus ihren Salzen freimacht, die sich dann mit Aether ausschütteln läßt) noch auf anderem Wege wohlcharakterisirte Spaltungsproducte zu erhalten; ich habe nur constatiren können, dafs bei der Reaction freier Stickstoff oder Ammoniak nicht auftreten.

Nachdem Phtalylhydroxylamin durch Einwirkung alkoholischen Kalis die im vorhergehenden beschriebenen Spaltungsproducte ergeben hatte, wurde dieses Reagens auch in seiner Einwirkung auf Aethylphtalylhydroxylamin untersucht; es wurde ein Molecul Kali auf ein Molecul der Verbindung angewandt.

Da Angaben über das Verhalten der beiden Modificationen des *Dibenzhydroxamsäureäthylesters* nur gegenüber starker wässriger Kalilauge vorliegen, so wurde vorerst die Einwirkung alkoholischer Kalilauge untersucht, wozu mir Herr Professor Lossen von beiden Modificationen die nöthige Menge zur Verfügung stellte. Die Zersetzung verläuft ganz wie Gürke sie für wässriges Kali angiebt. Das abgeschiedene benzoësaure Kalium wurde bei der α -Modification durch Salzsäure zerlegt und von der Benzoësaure der Schmelzpunkt be-

stimmt — er lag bei 122° statt bei 120°; bei der β -Modification wurde eine Kaliumbestimmung gemacht :

0,2354 g gaben 0,1008 SO_4K_2 .

	Berechnet für $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2\text{K} + 3\text{H}_2\text{O}$	Gefunden
K	18,22	19,19.

Auch von alkoholischer Kalilauge wird die β -Modification schwerer als die α -Modification angegriffen, ebenso wie das Gürke für wässriges Kali angiebt. Während diese beiden, so lange noch keine Einwirkung des Kali's stattgefunden hat, aus ihrer alkoholischen Lösung durch Wasser gefällt werden, ist dies beim Aethylphtalylhydroxylamin nicht der Fall; ein in Folge dieser Beobachtung angestellter Versuch zeigte, daß das Aethylphtalylhydroxylamin sich auch in verdünnter wässriger Kalilauge bei längerem Stehen klar löst, während α - und β -Dibenzhydroxamsäureäthylester von derselben nicht aufgenommen werden.

Löst man *Aethylphtalylhydroxylamin* in wenig Alkohol und giebt dann genau ein Molecul *alkoholischen Kali's* hinzu, so bleibt die Lösung auch bei längerem Stehen klar, während die Lösung von α - und β -Dibenzhydroxamäthylester durch Abscheidung von benzoësaurem Kalium getrübt wird. Destillirt man den Alkohol ab, so hinterbleibt eine durchscheinende amorphe Masse, die auch in Wasser leicht löslich ist. Zu ihrer Reinigung wurde sie mit absolutem Alkohol aufgenommen und aus demselben durch Aether gefällt, schied sich aber wieder dickflüssig ab. Nach längerem Stehen über Schwefelsäure setzten sich jedoch an einer Stelle Krystalle ab und alles übrige erstarrte, sobald es mit diesen berührt wurde. Von diesem Kaliumsalz sowie einem daraus erhaltenen Silber-
salz wurden Analysen gemacht, aus denen sich nicht viel schliefen läßt, da sie zu bedeutend verschiedenen Moleculargewichten der Säure führen. Aus Mangel an Material

musste von einer weiteren Untersuchung dieser Körper Abstand genommen werden; es ist nur soviel erwiesen worden, dass auf diesem Wege Umwandlungsproducte des Aethylphtalylhydroxylamins zu erhalten sind. Wäre eine Aethylphtalylhydroxamsäure entsprechend der Aethylbenzhydroxamsäure entstanden, so hätte man durch Kochen mit Salzsäure salzsaureres Hydroxylamin neben Phtalsäureester erhalten müssen (siehe die vorhergehende Abhandlung); dieses liefs sich jedoch bei einem solchen Versuch nicht nachweisen, was auf einen andern Verlauf der Reaction hindeutet. Vielleicht verläuft sie der Einwirkung von einem Molecul Kali auf Phtalylhydroxylamin analog und es entsteht eine äthylirte Amidobenzoësäure $C_6H_4 \begin{matrix} \text{COOH} \\ \text{NHC}_2H_5 \end{matrix}$, zu der auch ungefähr die analysirten Salze stimmen. Sie würde natürlich auf Zusatz von Salzsäure kein Hydroxylamin abspalten können.

Trockne Destillation des Aethylphtalylhydroxylamins.

Erhitzt man das Aethylphtalylhydroxylamin weit über seinen Schmelzpunkt (104°), so fängt es bei etwa 270° zu destilliren an und der Geruch nach Aldehyd tritt deutlich auf. Diefs veranlafste zu der Annahme, dass hier die Reaction analog der des Dibenzhydroxamsäureäthylesters vor sich gehen werde und sich aufer Aldehyd Phtalonitril (Dicyanbenzol) bilden werde; statt zu zerfallen destillirt aber der Ester unter ganz geringer Zersetzung, was unzweifelhaft dadurch bewiesen wird, dass das Destillat beim Umkrystallisiren aus Aether Krystalle liefert, die mit denen des Aethylphtalylhydroxylamins identisch sind. Die Vergleichenng der Krystalle verdanke ich der Güte des Herrn Professor Klein in Göttingen.

Es sei mir erlaubt an dieser Stelle demselben, sowie Herrn Prof. L o s s e n für die viele Unterstützung, die er mir im Laufe meiner Arbeit angeedeihen liefs, meinen besten Dank zu sagen.

Es folgen hier die Analysen des Destillationsproducts :

0,1621 g gaben 9,7 ccm Stickstoff feucht gemessen bei 740,1 mm
Barometerstand und 16,5° C.;

0,3011 g gaben 0,6994 CO₂ und 0,1298 H₂O;

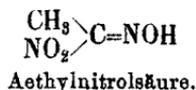
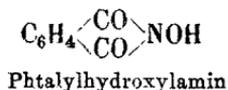
0,174 g " 0,402 " " 0,079 "

Die zweite Analyse war von möglichst gut ausgebildeten Kry-
stallen gemacht :

	Berechnet für	Gefunden	
	$C_6H_4 \left\langle \begin{array}{l} CO \\ CO \end{array} \right\rangle (NO) C_2H_5$		
C	62,82	63,36	63,00
H	4,71	4,81	5,17
N	7,38	6,89	—

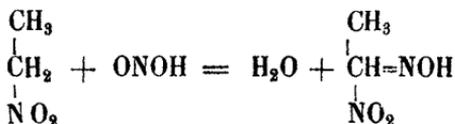
Der Versuch die Dampfdichte des Körpers zu bestimmen, um festzustellen, ob demselben die einfache Formel C₈H₅NO₃, oder ein doppelt so großes Moleculargewicht zukommt, scheiterte an der dazu nöthigen zu hohen Temperatur. Da die Bestimmung nach Dumas nicht auszuführen ist, weil bei gewöhnlichem Luftdruck, wie angegeben, eine geringe Zersetzung eintritt, so mußte sie nach Hofmann's Methode in der Barometerleere gemacht werden, doch reichte der Dampf von Benzoësäureamyläther (Siedepunkt 245° uncorr.) noch nicht aus die Substanz zu vergasen, so dafs von einer Dampfdichtebestimmung Abstand genommen wurde. Diefs ist das dritte, bis jetzt als unzersetzt flüchtig bekannte Hydroxylamin-derivat; über die beiden andern siehe die vorangehenden Abhandlungen.

Zum Schlufs möchte ich noch darauf hinweisen, dafs die Nitrolsäuren Victor Meyer's (diese Annalen **175**, 88) eine gewisse Aehnlichkeit in der Structur und in Aeuferlichkeiten mit dem Phtalylhydroxylamin zeigen. In beiden ist die Gruppe NOH an einen zweierthigen Rest gebunden :



Ihre Aehnlichkeit im äußeren ist dadurch charakterisirt, dafs beide Körper, obwohl selbst farblos, mit der kleinsten Menge Alkali sich roth färben. Meyer rühmt die Empfindlichkeit der Nitrolsäuren beim Titiren (diese Annalen **175**, 103), und es genügt die geringste Menge Ammoniakdampf, um feuchtes Phtalylhydroxylamin roth zu färben. Alle Salze von bisher bekannten Hydroxamsäuren sind übrigens farblos.

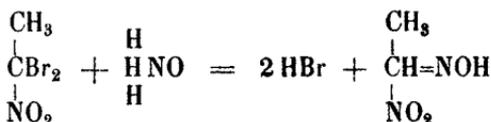
Man erhält die Aethylnitrolsäure auf zwei Arten :



Nitroäthan + salpetrige Säure

Aethylnitrolsäure

und



Dibromnitroäthan + Hydroxylamin

Aethylnitrolsäure.

Dafs die auf beide Arten erhaltenen Säuren identisch, nicht etwa metamer sind, wird durch ihr in jeder Beziehung gleiches Verhalten bewiesen (siehe diese Annalen **175**, 30).

Dieses weist darauf hin, dafs im Hydroxylamin noch die Structur der salpetrigen Säure erhalten ist; da aber die Structur der salpetrigen Säure nicht feststeht, so gewährt diefs keinen weiteren Einblick in die Structurverhältnisse des Hydroxylamins.

So lange für das Hydroxylamin selbst eine Structurformel nicht feststeht, wird man auch keine für seine Derivate aufstellen können. Trotzdem kann die Frage aufgeworfen werden, welche Molecularformel muthmafslich dem Phtalylhydroxylamin zukommt. Dasselbe zeigt manche Analogieen mit andern, einwerthige Säureradicale enthaltenden Dihydroxamsäuren. Man könnte ihm daher auch die Formel $\text{N}_2(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_2)_2\text{H}_2\text{O}_2$ beilegen, statt der im vorstehenden gebrauchten einfacheren Formel

$N(C_8H_4O_2)HO$. Für die letztere scheint mir hauptsächlich der Siedepunkt der Aethylverbindung $N(C_8H_4O_2)(C_2H_5)O$ zu sprechen. Gürke fand den Siedepunkt 244° für die Verbindung $N(C_7H_5O)(C_2H_5)_2O$, deren Moleculargewicht durch die Dampfdichtebestimmung feststeht. Da das Aethylphtalylhydroxylamin bei ungefähr 270° destillirt, so erscheint es wenig wahrscheinlich, daß diesem Körper die Formel $N_2(C_8H_4O_2)_2(C_2H_5)_2O_2$ zukommt; vielmehr dürfte sowohl diese Verbindung als das Phtalylhydroxylamin selbst sich von *einem* Molecul Hydroxylamin ableiten und daraus sich das in mancher Beziehung von dem anderer Dihydroxamsäuren abweichende Verhalten der letzteren Verbindung erklären.

Königsberg, im Juli 1880.

Untersuchungen über die Constitution einiger Alkaloïde der Chinarinden;

von *O. Hesse*.

(Eingelaufen am 4. Juli 1880.)

Bekanntlich herrscht über die Form, in welcher der Sauerstoff in den gewöhnlicheren Chinaalkaloïden enthalten ist, immer noch große Unklarheit. Zwar glaubt Zorn *) in diesen Alkaloïden das Vorkommen von je einem Hydroxyl nachgewiesen zu haben, indem er gefunden haben will, daß bei der Einwirkung von hoch concentrirter Salzsäure auf diese Basen deren Hydroxyle durch Chlor ausgetauscht werden; allein die weiteren Angaben, welche Zorn über seine ver-

*) Journal für praktische Chemie [2] 8, 279.