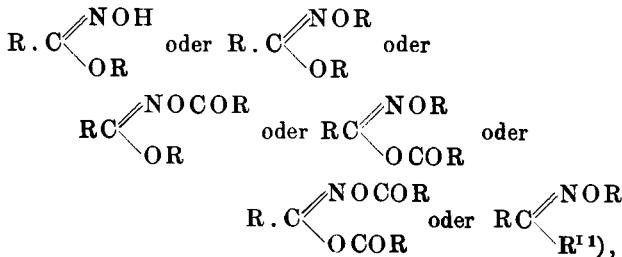


Hydroximsäuren überhaupt abzusehen. Diejenigen aus den Hydroxamsäuren darstellbaren Körper, welche eine Oximid- oder Alkyloximid- oder Acyloximidgruppe enthalten, werden zweckmässiger als Oximid- bzw. substituirte Oximidverbindungen, also je nachdem die eine oder andere der Formeln:



in Frage kommt, als Oximido-, Alkyloximido-, Acyloximidoalkyläther oder -säureester bezeichnet; ich glaube, dass dadurch der Ueberblick über die betreffenden Verbindungen und darunter auch über die sogenannten physikalischen Isomeren Lossen's, welche letzteren durch besondere Präfixe zu unterscheiden sind, erheblich erleichtert wird. Ich babe einige in diese Klasse gehörige Verbindungen aus dem Benzenylamidoximäethyläther dargestellt, welche ich in der folgenden Mittheilung beschreibe.

555. Ferd. Tiemann: Ueber die Einwirkung von salpetriger Säure auf Benzenylamidoximäethyläther.

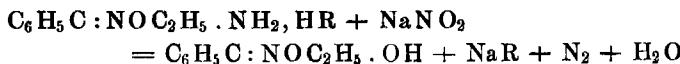
[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. No. DCCCLIX; vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.]

Die Wechselwirkung zwischen Benzenylamidoximäethyläther und salpetriger Säure habe ich auf Grund von gemeinschaftlich mit Paul Krüger ausgeführten Versuchen in diesen Berichten, Jahrgang XVII, S. 1689, und Jahrgang XVIII, S. 732 und 736, erörtert. Die folgenden Angaben sollen zur Ergänzung der damals gemachten Mittheilungen dienen.

Wenn man in die mit einer Mineralsäure oder einer stärkeren organischen Säure angesäuerte Lösung des Benzenylamidoximäethyl-

¹⁾ R' bezeichnet darin ein einwertiges Atom, wie Cl oder Br oder einen einwertigen Rest einer Mineralsäure.

äthers allmählich die äquimolekulare Menge Natriumnitrit bringt, so findet, ähnlich wie bei der durch salpetrige Säure leicht zu bewerkstelligenden Umwandlung der Phenylamidoessigsäure in Mandelsäure, eine regelmässige Stickstoffentwicklung gewöhnlich unter Abscheidung eines ölichen Reactionsproductes statt; Krüger und ich waren mithin zu der Annahme berechtigt, dass die Reaction im Sinne der Gleichung:



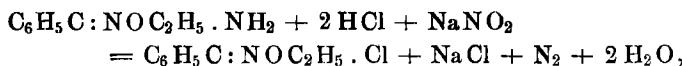
verlaufe, und haben das ölige Reactionsproduct aus diesem Grunde zuerst als einen Benzhydriximsäureäethyläther von der soeben angegebenen Formel angesprochen.

Die weitere Untersuchung hat gezeigt, dass diese Annahme nicht zutrifft und dass verschiedene Reactionsproducte erhalten werden, je nach den Säuren, mit denen man die Auflösung des Benzenylamidoximäethyläthers versetzt.

Benzyläthoximchlorid,



entsteht nach der Gleichung:



wenn man zum Ansäuern Salzsäure verwendet.

Benzyläthoximbromid,



wird dagegen erhalten, wenn man die gut gekühlten Lösungen von 1 Mol. Benzenylamidoximäethyläther in 2 Mol. Bromwasserstoffsäure und von 1 Mol. Natriumnitrit in Wasser vorsichtig mit einander vereinigt. Die Flüssigkeit trübt sich und setzt unter träger Stickstoffentwicklung allmählich ein specifisch schweres, aromatisch riechendes Oel ab. Der Verlauf der Reaction kann durch gelindes Erwärmeln bis auf 40° und Reiben mit einem Glasstabe beschleunigt werden. Das Ende derselben giebt sich durch Klärung der Lösung und Aufhören der Stickstoffentwicklung zu erkennen. Das Reactionsproduct wird in Aether aufgenommen, die ätherische Lösung mit entwässertem Kupfersulfat getrocknet und das beim Verdunsten des Aethers zurückbleibende Oel der Destillation im luftverdünnten Raume unterworfen. Das Benzyläthoximbromid siedet bei einem Druck von 45 mm um 150°. Es ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Das Brom ist in der soeben beschriebenen Verbindung etwas

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 732.

leichter beweglich als das Chlor im Benzenyläthoximchlorid; die auf dem Austausch des Bromatomes gegen andere Atome oder einwertige Atomgruppen beruhende Reactionsfähigkeit soll durch neue Versuche genauer festgestellt werden. Elementaranalyse:

	Theorie	Versuch		
C ₉	108	47.37	47.33	—
H ₁₀	10	4.38	4.44	—
N	14	6.14	—	6.34
O	16	7.02	—	—
Br	80	35.09	—	—
	228	100.00.		34.79

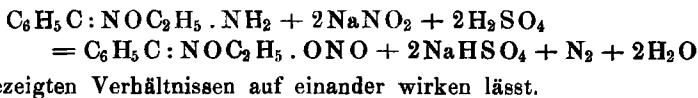
Benzenyläthoximidosalpetrigsäureester,
 (Benzoyläthoximnitrit),
 (C₆H₅C:NOC₂H₅).ONO.

Die Einwirkung von Natriumnitrit auf den in Schwefelsäure gelösten Benzenylamidoximäthyläther ist bereits, diese Berichte XVIII, 737, geschildert worden. Es tritt dabei immer eine äusserst heftige Reaction ein, bei welcher die Flüssigkeit explosionsartig aus den verwandten Gefässen geschleudert wird, wenn man die Temperatur auf 30—50° steigen lässt.

Arbeitet man dagegen mit Lösungen, welche vor dem Mischen mit Eis sorgfältig gekühlt worden sind, und lässt man die Reaction schliesslich bei Zimmertemperatur zu Ende gehen, so erhält man als Product ein gelbes Oel, welches stark explosive Eigenschaften besitzt. Anfangs glaubte ich in dieser Substanz eine Diazoverbindung als Zwischenproduct gefasst zu haben.

Versuche, welche H. Wolff¹⁾ im hiesigen Institut mit dem Phenylallenylamidoximäthyläther angestellt hat, haben auch zur Aufklärung der chemischen Natur des obigen Oeles geführt. H. Wolff hat beobachtet, dass bei der Einwirkung von Natriumnitrit auf eine mit Schwefelsäure angesäuerte Lösung des Phenylallenylamidoximäthyläthers Phenylallenyläthoximidosalpetrigsäureester C₆H₅CH=CH.C:NOC₂H₅.ONO entsteht.

Das obige Oel hat eine analoge Zusammensetzung; es ist der Benzenyläthoximidosalpetrigsäureester und wird in reichlichster Ausbeute erhalten, wenn man unter Beobachtung der mehrfach erörterten Vorsichtsmaassregeln Benzenylamidoximäthyläther, Schwefelsäure und Natriumnitrit in den durch die Gleichung:



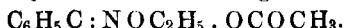
¹⁾ Diese Berichte XXII, 2395.

Das Oel wird in Aether aufgenommen, die ätherische Lösung zur Entfernung kleiner Mengen unveränderten Benzenylamidoximäethyläthers mit verdünnter Schwefelsäure und alsdann behufs Abtrennung der in Folge einer weiter fortgeschrittenen Zersetzung stets gebildeten Benzoësäure mit Natriumbicarbonatlösung geschüttelt. Man trocknet alsdann die ätherische Lösung mit entwässertem Kupfersulfat und verdunstet den Aether.

Das Benzenyläthoximnitrit ist indessen eine weniger beständige Verbindung als das Phenylallenyläthoximnitrit und hat aus diesem Grunde nicht in chemisch reinem Zustande gewonnen werden können. Seine Zusammensetzung ergiebt sich aber aus seinen Zersetzungssproducten. Nimmt man die Verbindung durch vorsichtiges Erwärmen in Alkalilauge auf, so ist in der Auflösung durch Jodzinkstärkelösung beim Ansäuern mit Schwefelsäure salpetrige Säure leicht nachzuweisen.

Zersetzt man das Oel schnell durch Salzsäure, so treten Benzoësäure und Aethoxylamin als Zersetzungssproducte auf. Schüttelt man eine ätherische Lösung des Oeles längere Zeit mit Kalilauge, so findet eine Verseifung des Salpetrigsäureesters statt und aus der Kalilauge wird durch Kohlensäure Benzhydrosäureäthyläther in Freiheit gesetzt, der, nach der Vorschrift von Waldstein¹⁾ gereinigt, unschwer in Krystallen zu gewinnen ist.

Benzyläthoximidoessigsäureester.



Diese Verbindung entsteht, wenn man Benzenylamidoximäethyläther in concentrirter Essigsäure löst und in die Auflösung bei Zimmertemperatur allmählich die äquimolekulare Menge von Natriumnitrit in wässriger Lösung einträgt. Es findet dabei eine regelmässige Stickstoffentwicklung statt. Nachdem diese zu Ende gekommen, fügt man Aether hinzu und trägt unter Abkühlen behufs Neutralisation der Essigsäure vorsichtig Natriumbicarbonat ein. Unter diesen Bedingungen wird der Ammoniakrest, NH₂, des Benzenylamidoximäethyläthers ziemlich glatt gegen den einwerthigen Essigsäurerest, OCOCH₃, ausgetauscht; bei vorsichtigem Arbeiten lässt sich eine unter Bildung von Benzoësäure und Aethoxylamin erfolgende weitergehende Zersetzung des Benzenylamidoximäethyläthers vollständig vermeiden. Die ätherische Lösung des Reactionsproductes wird mit Natriumbicarbonatlösung wiederholt durchgeschüttelt, mit Wasser gewaschen und schliesslich mit entwässertem Kupfersulfat getrocknet.

Der Benzenyläthoximidoessigsäureester hinterbleibt bei dem Verdunsten des Aethers als gelbes Oel, welches bislang nicht zur Krystallisation gebracht werden konnte.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 181, 385.

Elementaranalyse:

	Theorie	Versuch
C ₁₁	132	63.77
H ₁₃	13	6.28
N	14	6.76
O ₃	48	23.19
	207	100.00

Der Benzenyläthoximidoessigsäureester löst sich leicht in Alkohol und Aether, zersetzt sich bei der directen Destillation unter Bildung von Carbanil und wird beim Kochen mit Wasser unter Abspaltung von Essigsäure theilweise zersetzt.

Bei vorsichtigem Erwärmen mit wässriger alkoholischer Kalilauge wird der Ester unter Bildung von Kaliumacetat und der Kaliumverbindung des Benzhydroxamsäureäthyläthers verseift.

Auch bei der Destillation des beschriebenen Essigsäureesters mit Wasserdampf bleiben kleine Mengen von Benzhydroxamsäureäthyläther im Destillirkolben zurück und scheiden sich beim Erkalten in Kry stallen aus.

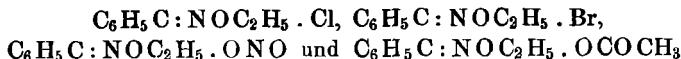
Elementaranalyse des Benzhydroxamsäureäthyläthers:

	Theorie	Versuch
C ₉	108	65.45
H ₁₁	11	6.67
N	14	8.49
O ₂	32	19.39
	165	100.00

Bei der Destillation des Benzenyläthoximidoessigsäureesters mit Wasserdampf scheint, abgesehen von der bereits erwähnten theilweisen Abspaltung von Essigsäure, welche das Auftreten des Benzhydroxamsäureäthyläthers unter diesen Umständen erklärt, noch eine anderweitige, bislang nicht näher untersuchte Zersetzung dieser Verbindung stattzufinden; eine Reinigung derselben ist allem Anschein nach auf diesem Wege nicht zu erreichen.

Es ist besonders bemerkenswerth, dass bei den beschriebenen, durch salpetrige Säure veranlassten Zersetzung des Benzenylamidoximäthyläthers unschwer eine Ersetzung des Ammoniakrestes, NH₂, dieser Verbindung durch Cl, Br und durch die einwertigen Reste der salpetrigen Säure, ONO, und der Essigsäure, OCOCH₃, nicht aber durch den Wasserrest, OH, direct zu bewirken ist.

Wohl lassen sich die dabei entstehenden Verbindungen



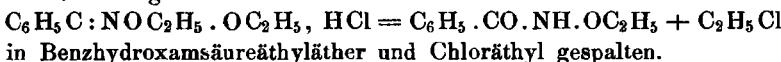
mehr oder weniger direct in Benzhydroxamsäureäthyläther



umwandeln, aber aus diesen Umwandlungen sind meines Erachtens keine Rückschlüsse auf die chemische Structur des Benzhydroxamsäureäthyläthers zu ziehen, da analoge tautomere Umlagerungen unter gleichen Bedingungen in der Classe der Säureamide des Oesteren beobachtet worden sind.

Die Löslichkeit des Thiobenzanilids in Kalilauge beruht voraussichtlich auf der Bildung einer nach der Formel $C_6H_5C:N(C_6H_5.S)K$ zusammengesetzten Kaliumverbindung. Niemand wird, weil das Thiobenzamid aus der alkalischen Lösung durch Säuren unverändert wieder abgeschieden werden kann, die Formel $C_6H_5C:NC_6H_5.SH$ als einzige zulässige für diese Verbindung erklären. Weit begründeter erscheint die Annahme, dass die Elemente sich in der durch die allgemeinen Formeln $R.C:NR.OH$ und $R.C:NR.SH$ gegebenen Gruppierung in einem sehr labilen Gleichgewichtszustande befinden, und dass im Ammoniakrest substituirte Amide und Thioamide, wenn sie in diesem Zustande aus stabilen Derivaten abgeschieden werden, entweder sofort in die durch die Formeln, $R.CO.NHR$, oder $R.CS.NHR$, repräsentirten stabilen Gleichgewichtszustände zurückkehren oder unter Aufnahme der Elemente des Wassers in Säuren und substituirte Ammoniakte zerfallen.

Lossen hat Benzenyläthoximidoäthyläther¹⁾, $C_6H_5C:NOC_2H_5.OC_2H_5$, durch Erhitzen mit alkoholischer Kalilauge auf 168° in Alkohol und die Kaliumverbindung des Benzhydroxamsäureäthyläthers zerlegt und aus der letzteren freien Benzhydroxamsäureäthyläther, $C_6H_5CO.NHOOC_2H_5$, abgeschieden; er hat ferner das²⁾ durch Einleiten von trockenem Salzsäuregas in Benzenyläthoximidoäthyläther erhaltene Chlorhydrat desselben durch Erwärmen auf dem Wasserbade gemäss der Gleichung:



Nach meiner Ansicht finden bei diesen Bildungsweisen des Benzhydroxamsäureäthyläthers ebenfalls tautomere Umlagerungen statt, sie sind deshalb nicht anders als die von mir im Vorstehenden erörterten Bildungsweisen der nämlichen Verbindung zu beurtheilen; beweiskräftige Rückschlüsse auf die Atomgruppierung im Molekül der Hydroxamsäuren lassen sich daraus nicht ziehen.

Bei der Ausführung der im Vorstehenden beschriebenen, bereits vor mehreren Jahren angestellten Versuche habe ich mich der thatkräftigen Unterstützung des Hrn. Dr. Paul Krüger zu erfreuen gehabt, welchem ich dafür auch an dieser Stelle verbindlichst danke.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 252, 219.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 252, 223.