

Allein demselben könnte auch die Formel

$$\begin{array}{c}
 \text{C} \cdot \text{CONHBr} \\
 \text{BrC} \quad \text{CBr} \\
 \text{(HO)C} \quad \text{C(OH)} \\
 \text{N}
 \end{array}
 \quad \text{zu-}$$

kommen.

Um zwischen diesen beiden Möglichkeiten zu entscheiden, gedenke ich die Citrazinsäure zu bromiren. Ist die erstere Formel für das Citrazinamid die richtige, so wird man auch hier ein Tribromderivat, im anderen Falle ein Dibromsubstitutionsproduct erwarten.

Gonville & Cains College, Cambridge.

297. Alfred Werner. Ueber Stereoisomerie bei Derivaten der Benzhydroxamsäure.

[2. Abhandlung.]

(Eingegangen am 10. Juni.)

In einer im vorigen Jahre in diesen Berichten veröffentlichten Abhandlung über dasselbe Thema habe ich versucht, durch Einführung einer einheitlichen Nomenclatur, die in den Formeln der Benzhydroxamsäurederivate zum Ausdruck gelangenden Beziehungen, auch in der Benennung der Verbindungen möglichst genau wiederzugeben. Ich bezeichnete die Verbindungen, in denen unzweifelhaft eine Oximgruppe angenommen werden muss als Benzhydroximsäuren, zum Unterschied von denjenigen, deren Formel vor der Hand nicht eindeutig erscheint, da deren Eigenschaften sowohl mit der Formel

$$\text{R} \cdot \text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \text{//} \end{array} \text{N} < \begin{array}{l} \text{H} \\ \text{OR} \end{array}$$

als auch mit der Formel $\text{R} - \text{C} \begin{array}{l} \text{OH} \\ \text{//} \end{array} \text{N} \cdot \text{OR}$ vereinbar sind.

Für die Benzhydroximsäuren wurde der Beweis erbracht, dass die von Lossen in jener Gruppe beobachteten sogenannten physikalischen Modificationen, auf geometrische Stickstoffisomerie zurückzuführen sind, dass jene Verbindungen geometrisch isomere Oxime darstellen.

Dieser Beitrag zur Chemie der Benzhydroxamsäurederivate wurde von Lossen kurz nachher besprochen¹⁾; seine Kritik zwingt mich, den in ihr vielleicht zum Ausdruck gelangenden Vorwurf, ich hätte mich unberechtigter Weise in das Arbeitsgebiet hineingedrängt, zurückzuweisen.

Die Arbeit wurde ausgeführt um die von Hantzsch und mir über die Natur der Isomeren Lossen's ausgesprochene Ansicht²⁾ zu

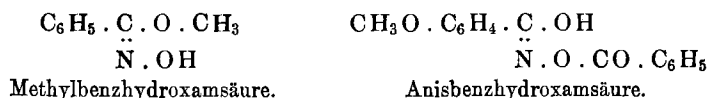
¹⁾ Diese Berichte 25, 433.

²⁾ Diese Berichte 22, 21.

begründen; diese Verbindungen erschienen als geometrisch isomere Oxime und ihre Untersuchung war damals für unsere Theorie von aktueller Wichtigkeit; ausserdem hatte W. Lossen auf eine Anfrage von Prof. Hantzsch brieflich mitgeteilt, dass uns das Arbeiten auf dem Gebiete freistehe, da wir von neuen Gesichtspunkten ausgehend, zur Untersuchung dieser Verbindungen veranlasst wurden.

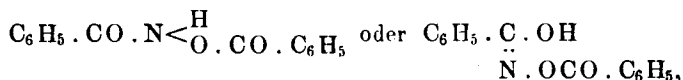
W. Lossen hat gegen meinen Nomenclaturvorschlag verschiedene Einwände erhoben, welche kurz besprochen werden mögen.

Indem W. Lossen zugiebt, dass meine Nomenclatur streng systematisch ist, wird nach meiner Ansicht die Berechtigung derselben auch von ihm anerkannt, obwohl er es vorzieht, an der historischen Nomenclatur festzuhalten. Zur Charakteristik dieser historischen Nomenclatur sei nur noch einmal darauf hingewiesen, dass sie für ganz verschieden constituirte Verbindungen, zu ganz gleich gebildeten Namen führt, wie z. B.



Wenn jeder, der einen Einblick in die wechselseitigen Beziehungen zwischen den Derivaten der Benzhydroxamsäure zu haben wünscht, zunächst sämtliche Arbeiten nachlesen muss, um die historischen Namen zu verstehen, so muss ich es noch einmal als dringend nöthig erachten, an Stelle dieser Namen solche zu setzen, welche ihre Constitution zum Ausdruck bringen.

Lossen findet, dass die von mir für die sogenannte Dibenzhydroxamsäure,



vorgeschlagene Bezeichnung, Benzhydroxamsäurebenzoyl ester unrichtig sei. Dieser Namen ist nach der bei anderen Oximen gebräuchlichen Regel gebildet; die Benzoylderivate von Oximen werden Benzoyl ester genannt, und da die Benzhydroxamsäure als Oxim betrachtet werden kann, so ist auch diese Namenbildung berechtigt. Wenn man nur die Namen, aber nicht die Natur der Verbindungen in Betracht zieht, könnte man allerdings die Verbindung Benzhydroxamsäure-Benzoesäureanhydrid nennen, niemand wird aber wohl zugeben wollen, dass ein Säureanhydrid nach der Schotten'schen Benzoylirungsmethode entstehen kann; nach dieser Methode entstehen Benzoyl ester von Alkoholen, Oximen u. s. w., aber keine Säureanhydride; der vorgeschlagene Namen ist somit auch mit der Bildung in Uebereinstimmung.

Lossen hebt hervor, dass das Verhältniss von Aethylbenzhydroximsäure zu benzhydroxamsaurem Aethyl demjenigen von Aethylmilchsäure zu milchsäurem Aethyl entspricht. Es ist klar, dass an dieser Beziehung nichts geändert wird, wenn wir statt Aethyl ein saures Radikal z. B. Benzoyl einführen, mag dadurch auch die übrigbleibende Hydroxylgruppe ihre Function leicht ändern, dem benzhydroxamsauren Aethyl entspricht das benzhydroxamsaure Benzoyl; beide entsprechen dem milchsäuren Aethyl. Wenn wir den Wasserstoff in der Hydroxylgruppe des milchsäuren Aethyls durch Kalium ersetzen, so kommen wir zum Kaliummilchsäureäther, genau so vom Benzhydroxamsäurebenzoyl ester zum

Kaliumbenzhydroxamsäurebenzoyl ester. $C_6H_5 \cdot C \begin{smallmatrix} \nearrow OK \\ \searrow N.O.CO.C_6H_5 \end{smallmatrix}$

Der Name ist somit vollständig richtig gebildet. Wenn man, was Lossen tadelt, aus demselben nicht heraushört, dass wir es mit dem Salz einer Säure zu thun haben, so hat dies seinen Grund darin, dass wir gar keine eigentliche Säuregruppe vor uns haben, sondern nur ein schwach saures Wasserstoffatom. Die Substitution analoger Wasserstoffatome in anderen Verbindungen führt zu Namen, denen man ganz das Gleiche vorwerfen könnte z. B. Kaliumnitromethan, Kaliumacetessigester, Kaliumsalicylaldehyd u. s. w.

Die übrigen Einwände Lossen's gegen meinen Nomenclaturvorschlag sind nicht sachlicher Natur und können deshalb übergangen werden.

Auch die experimentellen Thatfachen und die aus denselben gezogenen Schlüsse hat Lossen in seiner Kritik in Frage gestellt, es sei nun auf diesen Theil näher eingetreten.

In der angeführten Abhandlung habe ich den Beweis für die Auffassung der physikalischen Modificationen der Aethylbenzhydroximsäuren als geometrische Isomere in vier verschiedene Theile zerlegt.

1. Nachweis der chemischen Individualität der verschiedenen Modificationen durch Darstellung verschiedener Acetyl- und Paranitrobenzyl derivate. Diese chemische Individualität war, wie Lossen nach Erscheinen meiner Abhandlung mitgetheilt hat, schon früher für die verschiedenen Modificationen der Aethylanishydroximsäure und Aethylparatolylhydroximsäure nachgewiesen worden; die betreffenden Beobachtungen waren jedoch nur in Inauguraldissertationen veröffentlicht, und somit bis zur letzten Abhandlung Lossen's wohl den meisten Chemikern unbekannt. Die chemische Individualität der verschiedenen Modificationen steht somit über jedem Zweifel; ich habe den Nachweis inzwischen noch dadurch vervollständigt, dass es mir gelungen ist, aus der (α -) d. h. Aethylsynbenzhydroximsäure den Synbenzoyl ester darzustellen, während unter den bis jetzt eingehaltenen Bedingungen stets nur der Antiester erhalten worden war. Auch

über den zweiten Theil, der den Beweis erbringt, dass die Verbindungen gleiche Moleculargrösse besitzen, herrscht nach den beiderseitigen Bestimmungen kein Zweifel mehr. Der dritte Theil bestand im Nachweis, dass den verschiedenen Modificationen die gleiche Strukturformel zukommt; derselbe war durch die Arbeiten von Lossen im Allgemeinen gegeben und wurde durch quantitative Bestimmung der Spaltungsproducte, Hydroxylamine und Bensoëssäure über jeden Zweifel erhoben.

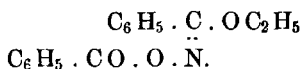
Die heftigste Kritik Lossen's wendet sich aber gegen den vierten Theil der Beweisführung, die Bestimmung der Raumformeln der geometrisch isomeren Aethylbenzhydroximsäuren.

Lossen bezweifelt die Richtigkeit mehrerer meiner Beobachtungen, ohne jedoch diese Zweifel zu begründen. Wie ich im Folgenden zeigen werde, sind die früheren Beobachtungen bis auf einen Punkt vollständig den Thatsachen entsprechend, und dieser Punkt ist für die Beweisführung unwesentlich; er betrifft den Wassergehalt des Phosphorsäureäthers, der aus Aethylantibenzhydroximsäure erhalten wird.

Aus dem früher erhaltenen, zu niedrigen Kohlenstoffgehalt berechnete ich die Formel $\left(\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{N} \cdot \text{O} \end{array} \right)_3 \text{PO} + \text{H}_2\text{O}$, während neue Analysen zur Formel $\left(\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{N} \cdot \text{O} \end{array} \right)_3 \text{PO}$ geführt haben.

Experimenteller Theil.

I. Darstellung von Aethylsynbenzhydroximsäurebenzylester aus Aethylsynbenzhydroximsäure,



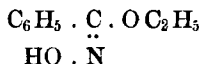
Nach den bis jetzt vorliegenden zahlreichen Versuchen über Benzoylirung von α -, d. h. Aethylsynbenzhydroximsäure war man berechtigt, anzunehmen, dass bei dieser Reaction stets eine Umlagerung in die Antisäure, resp. in den Antiester vor sich geht; stets war Aethylantibenzhydroximsäurebenzylester erhalten worden; es war dies wohl einer der Hauptgründe, welche Lossen veranlasst hatten, die verschiedenen Aethylbenzhydroximsäuren als physikalische Modificationen zu betrachten. Verwendet man aber zur Benzoylirung statt verdünnte Natronlauge, wie es gewöhnlich geschieht, concentrirte Kalilauge, so erhält man quantitativ ohne Umlagerung den Synester.

1 g Synsäure wurde in concentrirter Kalilauge gelöst und unter Schütteln mit 0.8 g Benzoylchlorid versetzt; es wurden 1.5 g Ester

erhalten, der nach einmaligem Umkrystallisiren aus Aether den Schmelzpunkt 58° besass und durch Erhitzen mit concentrirtem Kali die ursprüngliche Synsäure mit dem Schmelzpunkt $53-54^{\circ}$ zurückbildete.

II. Beckmann's Umlagerung in ihrer Anwendung auf die beiden Aethylbenzhydroximsäuren.

a) Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Aethylsynbenzhydroximsäure,



Die Arbeitsweise entsprach vollständig der früher ¹⁾ angegebenen, war also im Allgemeinen die zur Bestimmung der Raumformeln von Oximen von Hantzsch vorgeschlagene. Die loc. cit. gemachte Angabe, dass sich das zuerst ausgeschiedene salzsaure Salz wieder löst, bedeutet, dass durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid Veränderung und dabei Lösung erfolgt.

Nach vollständigem Verschwinden des salzsauren Salzes wird auf Eis gegossen, mit alkoholfreiem Aether aufgenommen und mit Soda gewaschen. Das nach dem Trocknen und Verdunsten des Aethers zurückbleibende Oel enthielt 18.2 pCt. Chlor, während die Formel $\text{H}_5\text{C}_2\text{O}^{\text{Cl}} > \text{C} = \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ 19.3 pCt. verlangt, trotzdem reagierte dasselbe nicht sauer. Lässt man das Oel nicht ganz trocken mit etwas Alkali stehen, so ist es nach einigen Tagen erstarrt, ein grosser Theil der Substanz ist Phenylurethan, ein kleiner Diphenylharnstoff; lässt man das Oel stark feucht stehen, so bildet sich nur wenig Phenylurethan, etwas mehr Diphenylharnstoff, die Hauptmenge der Zersetzungsproducte ist jedoch salzsaures Anilin.

Ein anderes Product konnte trotz mehrfachen Wiederholens der Reaction nicht nachgewiesen werden, speciell war unter den eingehaltenen Versuchsbedingungen kein Phosphorsäureäther entstanden.

Erhitzt man das trockene Oel für sich, so nimmt der scharfe Geruch desselben bedeutend zu, gleichzeitig tritt eine theilweise Zersetzung ein. Das entstehende Product enthält Phenylcyanat.

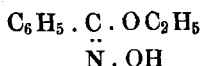
Die wiederholten Versuche bestätigen somit vollständig die frühere Auffassung über die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Aethylsynbenzhydroximsäure. Die Eigenschaften des ersten öligen Umlagerungsproductes führen zum Schluss, dass dasselbe zum grössten Theil aus Anilidochlorkohlensäureäther besteht.

Ein Versuch, den Anilidochlorkohlensäureäther synthetisch aus Phenylurethan durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid darzu-

¹⁾ Diese Berichte 25, 38.

stellen, schlug fehl; bei der Reactionstemperatur entsteht als Hauptproduct Phenylcyanat.

b) Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf
Aethylantibenzhydroximsäure,



Die Versuchsanordnung war dieselbe wie die früher angegebene¹⁾.

Unter den dort eingehaltenen Bedingungen konnte der Phosphorsäureäther in einer Ausbeute von 70 pCt. erhalten werden; ein kleiner Theil der Säure scheint sich der Umlagerung zu entziehen, denn beim nachherigen Waschen mit Wasser tritt der Geruch nach Benzoäther auf; dieser Benzoäther verdankt seine Entstehung wahrscheinlich der Einwirkung der wässrigen Salzsäure auf unveränderte Säure. Trotz der speciell darauf verwendeten Mühe konnte keines der bei der Synsäure beobachteten Producte sicher nachgewiesen werden.

Die Analyse des Phosphorsäureäthers ergab:

Analysis: Ber. für $C_{27}H_{30}O_7N_3P$.

Procenta: C 60.1, H 5.5, N 7.7, P 5.7.

Gef. » » 59.8, 60.0, » 5.9, 5.7, » 8.0, » 5.5.

Der früher zu niedrig gefundene Kohlenstoffgehalt hatte mich veranlasst, die Formel $\left(\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \text{N} \cdot \text{O} \end{array} \right)_3 \text{PO} + \text{H}_2\text{O}$ aufzustellen, welche hiermit berichtigt wird zu $\left(\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \text{N} \cdot \text{O} \end{array} \right)_3 \text{PO}.$

Die chemische Natur der Verbindung als Phosphorsäureäther der Aethylantibenzhydroximsäure konnte in unzweideutiger Weise durch rückläufige Spaltung in die Componenten bewiesen werden. Kocht man die Verbindung mit alkoholischem Kali, bis sich der Alkohol verflüchtigt hat, so lässt die erhaltene Lösung beim Verdünnen mit Wasser nichts mehr ausfallen, ein Zeichen, dass der Körper verändert wurde. Leitet man Kohlensäure ein, so entsteht eine milchige Trübung, die bald erstarrt. Aus Aether umkrystallisirt, zeigt der Körper den Schmelzpunkt 67°; durch verdünnte Salzsäure wird er gespalten in Benzoeäther und Hydroxylamin, eine Stickstoffbestimmung ergab:

Analyse: Ber. Procente: N 8.8.

Gef. » » 8.9.

Es ist somit Aethylantibenzhydroximsäure zurückgewonnen worden. Die wässrige Lösung, welche durch Ausäthern von Hydroximsäure befreit war, gab mit Salpetersäure angesäuert und mit Ammonmolyb-

¹) Diese Berichte 25, 40.

dat versetzt, den für Phosphorsäure charakteristischen Niederschlag in reichlicher Menge.

Wie aus diesen Versuchen hervorgeht, waren die früher in Bezug auf die Configuration der geometrisch isomeren Aethylbenzhydroximsäuren gezogenen Schlüsse den Thatsachen entsprechend; die sogenannte α -Modification hat die Configuration mit Nachbarstellung von C_6H_5 und OH ; die β -Modification die Configuration mit Nachbarstellung von $.O.C_2H_5$ und OH .

Die Annahme Lossen's, das primäre Einwirkungsproduct von Phosphorpentachlorid auf Aethylsynbenzhydroximsäure sei Phenylcyanat, entspricht den Thatsachen nicht. Die weitere Annahme, dass sowohl bei der Syn- als auch bei der Antisäure bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid zwei Reactionen nebeneinander verlaufen, wovon die eine Beckmann'sche Umlagerung, die andere Bildung von Phosphorsäureäther bedingt, ist unhaltbar. Aus Synsäure entsteht in sehr guter Ausbeute Anilidochlorkohlensäureäther, ein Phosphorsäureäther konnte nicht beobachtet werden; aus der Antisäure entsteht Phosphorsäureäther, andere Umsetzungsproducte entstehen nicht oder wenigstens nur in minimalen Mengen.

Damit glaube ich dargethan zu haben, wie wenig die von Lossen an meiner Arbeit geübte Kritik sich auf objective Beurtheilung der thatsächlichen Verhältnisse gründete.

Zürich, Chemisches Laboratorium des Polytechnikums.

298. Alfred Werner: Ueber Hydroxylaminessigsäure und Derivate derselben.

(Eingegangen am 10. Juni.)

In diesen Berichten (25, 27), habe ich die Beobachtung mitgetheilt,

dass die Benzenylchloroximessigsäure¹⁾ $C_6H_5 \cdot \overset{\cdot}{C} \cdot Cl$
 $N \cdot O \cdot CH_2 \cdot COOH$.

in 2 Modificationen besteht. Es ist sehr wahrscheinlich, dass diese Modificationen geometrische Isomere darstellen, und ich habe deshalb versucht, die Raumformeln derselben zu bestimmen; die Versuche haben das Angestrebte bis jetzt nicht erreicht, dabei ist jedoch ein interessanter Körper, nämlich die Hydroxylaminessigsäure, $CH_2 \cdot O \cdot NH_2$,
 $\overset{\cdot}{C}OOH$,

¹⁾ Diese Verbindung habe ich früher Benzenylchloroximglycolsäure genannt; die Bezeichnung Benzenylchloroximessigsäure ist richtiger und erinnert sofort an Hydroxylaminessigsäure, als deren Derivat sie erscheint.