

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, $CH_2 \cdot O \cdot NH_2$,
 $\overset{\cdot}{C}OOH$,

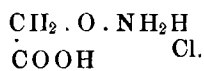
¹⁾ Diese Verbindung habe ich früher Benzenylchloroximglycolsäure genannt; die Bezeichnung Benzenylchloroximessigsäure ist richtiger und erinnert sofort an Hydroxylaminessigsäure, als deren Derivat sie erscheint.

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

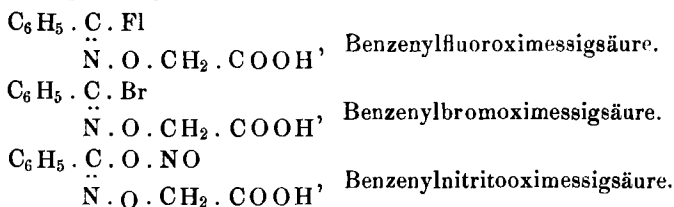
Den Configurationsbeweis gedachte ich in der Weise zu erbringen, dass ich durch Ersatz des Chlors in den Benzenylchloroximessigsäuren durch Aethoxyl dieselben in Aethylbenzhydroximsäuren verwandelte, um die entstehenden Verbindungen mit den geometrischen Isomeren zu vergleichen, welche durch Einführung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

leicht durchführen, die entstehenden Säuren $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{C}}} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$
 $\text{N} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$
 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 Benzoäther auf, und beim kurzen Erwärmen mit derselben sind die Verbindungen vollständig gespalten. Die Spaltungsproducte sind Benzoäther und salzsaure Hydroxylaminessigsäure.

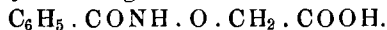


Um zu erforschen, ob analog der Benzenylchloroximessigsäure auch andere Verbindungen in 2 Formen auftreten, wurden folgende Verbindungen dargestellt.



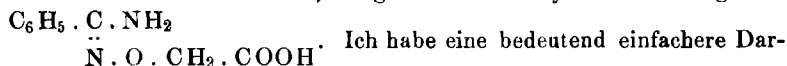
Bei keiner dieser Verbindungen konnte jedoch bis jetzt eine analoge Umwandlung beobachtet werden.

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.

stellungsmethode dieser Verbindung aufgefunden; sie beruht darauf, dass das Kaliumsalz der Säure viel schwerer löslich ist als das Natriumsalz.

Man arbeitet am besten nach folgender Vorschrift: 1 Mol. Chlor-essigäther und 1 Mol. Benzenylamidoxim werden mit gewöhnlichem Alkohol bis zur klaren Lösung vermischt; zu derselben giebt man 2 Mol. Kalilauge in wenig Wasser gelöst und setzt noch so viel Alkohol zu, bis alles klar gelöst ist.

Dieses Gemisch wird auf dem Wasserbad am Rückflusskühler 4 Stunden erhitzt und dann der Alkohol abgedampft; beim Erkalten der zurückbleibenden wässrigen Lösung erstarrt das Ganze zu einem Krystallbrei des Kaliumsalzes der Benzenylamidoximessigsäure. Durch einmaliges Umkrystallisiren aus Wasser ist es rein und stellt scharf zugespitzte grosse Blätter dar.

Die Benzenylchloroximessigsäure wurde nach der früher angegebenen Methode dargestellt.

Aethylbenzhydroximessigsäure,
$$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$$

$$\quad \quad \quad \ddot{\text{N}} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}.$$

Diese Verbindung wurde sowohl aus der α - als auch aus der β -Modification der Benzenylchloroximessigsäure gewonnen. Zu 1 Mol. in absolutem Alkohol gelöster Benzenylchloroximessigsäure giebt man eine Lösung von 2 Mol. Natrium in absolutem Alkohol, erhitzt während 3 Stunden auf dem Wasserbad und verdampft zum Schluss den Alkohol. Man erhält einen syropförmigen Rückstand, der in Wasser aufgenommen wird; durch tropfenweisen Zusatz von Salzsäure fällt man die Aethylbenzhydroximessigsäure aus und extrahirt dieselbe mit Aether. Sie stellt ein dickflüssiges Oel dar, welches nicht krystallisirt.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{NO}_4$.

Procente: C 59.19, H 5.8, N 6.2.

Gef. » » 58.8, » 6.2, » 6.5.

Als man genau in derselben Weise mit der β -Benzenylchloroximessigsäure verfuhr, erhielt man ein ähnliches Oel, dessen Analyse Folgendes ergab.

Analyse: Ber. Procente: C 59.19, H 5.8, N 6.2.

Gef. » » 59.01, » 6.0, » 6.35.

Die Salze beider Säuren sind ölig oder harzig, krystallisirte Derivate konnten bis jetzt nicht erhalten werden, und das Gleiche ist der Fall mit den Säuren, welche durch Einwirkung von Chloressigäther auf Aethylbenzhydroximsäure erhalten werden, wodurch eine Unterscheidung der eventuell isomeren Säuren bis jetzt verhindert wurde.

Gegen wässrige Mineralsäuren sind die Aethylbenzhydroximessigsäuren sehr empfindlich, durch kurzes Erwärmen mit Salzsäure werden

dieselben zersetzt, wobei reichlich Benzoëäther 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, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C} \cdot \text{Br}$
 $\text{N} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$.

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

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.

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

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

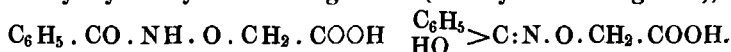
Weisse glänzende Blättchen, leicht löslich in Alkohol, Aether; wird durch heisses Wasser zersetzt, unter Abspaltung von Benzoësäure. Schmelzpunkt 95—96°.

Analyse: Ber. Procente: N 12.5.

Gef. » » 12.7.

¹⁾ Tiemann, diese Berichte 1891, 3453.

Benzoylhydroxylaminessigsäure (Benzhydroxamessigsäure),



Wird erhalten aus der Benzenylnitritoximessigsäure 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 kry-
stallisirt aus Aether um. Schmelzpunkt 135–138°.

Analyse: Ber. Procente: N 7.1.

Gef. » » 7.4.

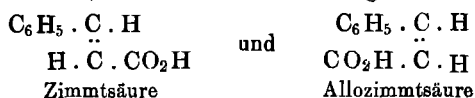
Bis jetzt ist es nicht gelungen, die hier erwähnten Verbindungen in isomere Modificationen überzuführen, die Versuche werden fort-
gesetzt.

Zürich, Chemisches Laboratorium des Polytechnikums.

299. C. Liebermann: Ueber eine neue Synthese der Allo- zimmtsäure.

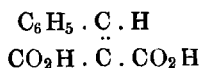
(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Wenn auch die Isomerie der Zimmt- und Allozimmtsäure 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.