

Es sei gleich bemerkt, dass der Versuch die Annahme nicht bestätigt hat.

Molekulargewicht in Aether.

Lösungsmittel	Substanz	Erhöhung
26.368	0.197	0.105

Molekulargewicht: Gef. 150.12.

Ber. 151.

2. Bestimmung.

Lösungsmittel	Substanz	Erhöhung
25.1	0.1492	0.085

Molekulargewicht: Gef. 148.

Ber. 151.

Molekulargewicht in Eisessig.

Lösungsmittel	Substanz	Depression
29.593	0.2238	0.20

Molekulargewicht: Gef. 147.

Ber. 151.

Die Molekulargrösse der Methylbenzhydroximsäure vom Schmelzpunkt 101° ist die einfache. Durch Polymerie in gewöhnlichem Sinne lässt sich also die Verschiedenheit der beiden Modificationen der Methylbenzhydroximsäure nicht erklären, von einer Structur- oder Stereoisomerie kann man, weil beide Modificationen identische Derivate geben, ebenfalls nicht sprechen. Man muss somit annehmen, dass eine Art physikalischer Isomerie vorliegt, wobei mir die Annahme einer auf den festen Zustand beschränkten Polymerie die einfachste Erklärung für die Thatsachen zu bieten scheint.

Den HHrn. Dr. Schmies und F. Fassbender spreche ich hiermit für ihre rege Mithülfe meinen besten Dank aus.

Zürich, März 1896. Universitätslaboratorium.

209. Alfred Werner und J. Subak: Ueber Stereoisomerie bei Derivaten der Benzhydroxamsäure.

[IV. Mittheilung.]

(Eingegangen am 2. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Reissert.)

Ueber stereoisomere Methylbenzhydroximsäuren.

I. Methylantibenzhydroximsäure, $\text{H}_5\text{C}_6 \cdot \text{C} \cdot \text{OCH}_3$
 $\text{N} \cdot \text{OH}$

In ein gekühltes Gemisch gleicher Moleküle Benzonitril und Methylalkohol wird ein trockner Strom von Salzsäuregas bis zur Sättigung eingeleitet¹⁾. Nach kurzer Zeit erstarrt die ganze Flüssig-

¹⁾ Diese Berichte 10, 1890.

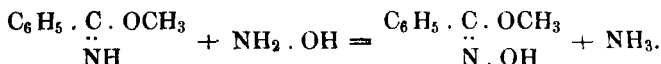
keit zu einem harten Krystallkuchen der mit absolutem Aether rein gewaschen wird. Er besteht aus salzsaurem Benzimidomethyläther,



Man trägt denselben in eine Lösung von Kalihydrat ein, schüttelt mit Aether aus und gewinnt durch Verdunsten des letzteren den freien Imidoäther.

Unter folgenden Versuchsbedingungen trägt man den Benzimidomethyläther in eine Lösung von salzsaurem Hydroxylamin ein.

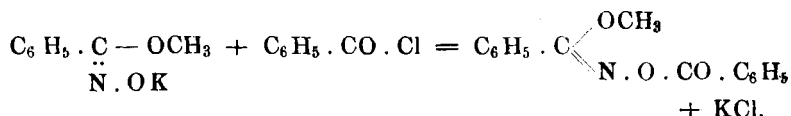
Die Hydroxylaminlösung ist verdünnt zu verwenden, das Eintragen von etwa 50 g Imidoäther soll innerhalb 5 Minuten beendet sein, Erwärmung ist zu vermeiden. Man äthert sofort aus. Die Bildung der Methylbenzhydroximsäure erfolgt nach folgender Gleichung:



Das erhaltene dickflüssige Oel ist ein Gemisch zweier Methylbenzhydroximsäuren, welche, wie später beschrieben wird, getrennt werden können oder aber nach folgendem Verfahren in β -Methylbenzhydroximsäure übergeführt werden.

Das Gemisch der beiden Verbindungen wird in verdünnter Natronlauge gelöst, allmählich mit der berechneten Menge Benzoylchlorid (1 Mol. auf 1 Mol. Säure) versetzt und so lange geschüttelt, bis der Geruch des letzteren verschwunden ist.

Auf diesem Wege wird aus beiden Methylbenzhydroximsäuren der Benzylester der β -Säure erhalten.



Es gelingt leicht, aus dem letzteren die entsprechende β -Methylbenzhydroximsäure darzustellen.

Man löst 1 Th. Aetzkali in 1 Th. Wasser, erhitzt zum Sieden und giebt zur siedenden Kalilauge 2–3 g des Benzylesters. Die Verseifung erfolgt sehr energisch; die entstandene krystallinische Masse wird in Wasser gelöst und in die filtrirte Lösung Kohlensäure eingeleitet. Die β -Methylbenzhydroximsäure scheidet sich dabei in kleinen Krystallen ab, die nach dem Umkrystallisiren aus Aether bei 64° schmelzen.

Die Verbindung ist leicht löslich in Alkohol und Benzol, sehr leicht in Aether und Eisessig, dagegen schwer löslich in Ligroin und fast unlöslich in Wasser.

Analyse: Ber. für $\text{C}_8\text{H}_9\text{NO}_2$.

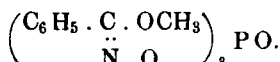
Procente: C 63.57, H 5.90.

Gef. » » 63.83, » 6.24.

Bestimmung der Configuration.

Zur Bestimmung der Configuration wurde die früher angewandte Einwirkung von Phosphorpentachlorid benutzt. Eine auf 0° abgekühlte ätherische Lösung der Säure wurde portionenweise mit einem Ueberschuss von Phosphorpentachlorid versetzt. Nach etwa einstündigem Stehen im Kältegemisch wurde die Lösung herausgenommen und langsam auf Zimmertemperatur gebracht, wobei die noch ausgeschiedene salzsaure Methylbenzhydroximsäure in Lösung geht. Giesst man nun in kaltes Wasser, wäscht mit verdünnter Sodalösung und äthert aus, so erhält man beim Verdunsten des Aethers in sehr guter Ausbeute kleine weisse Krystalle, die aus Alkohol umkrystallisirt bei 83° schmelzen.

Die Verbindung ist chlorfrei und erweist sich als Phosphorsäureäther der Methylbenzhydroximsäure.



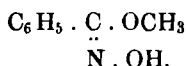
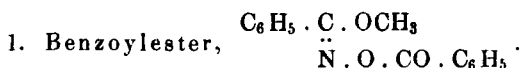
Analyse: Ber. für $\text{C}_{24}\text{H}_{24}\text{N}_3\text{O}_7\text{P}$.

Procente: C 57.94, H 4.82, N 8.45.

Gef. » » 57.68, » 5.01, » 8.68.

Der Phosphorsäureäther ist leicht löslich in Aether, warmem Alkohol, Benzol und Eisessig, schwerer löslich in kaltem Alkohol, fast unlöslich in Ligroin, ganz unlöslich in Wasser.

Da diese Methylbenzhydroximsäure beim Behandeln mit Phosphorpentachlorid keine Umlagerung erfährt, sondern einen Phosphorsäureäther bildet, so muss sie nach den früheren Entwicklungen als Methylantibenzhydroximsäure aufgefasst werden und ihr folgende Raumformel zuertheilt werden:

*Derivate der Methylantibenzhydroximsäure.*

Die Verbindung wurde nach der bekannten Schotten-Baumann'schen Methode durch Benzoylirung der Säure in verdünnter Natronhydratlösung gewonnen. Der Ester scheidet sich bald in Form kleiner Nadeln ab, welche umkrystallisirt den Schmp. 54° zeigen.

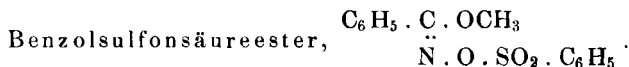
Analyse: Ber. für $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{NO}_3$.

Procente: C 70.58, H 5.09.

Gef. » » 70.49, » 5.37.

Die Verbindung ist leicht löslich in Aether und Ligroin, bedeutend weniger löslich in Benzol, Alkohol und Eisessig; in Wasser

ist sie unlöslich. Der hier beschriebene Benzylester ist identisch mit dem von Lossen¹⁾ beschriebenen β -dibenzhydroxamsauren Methyl.



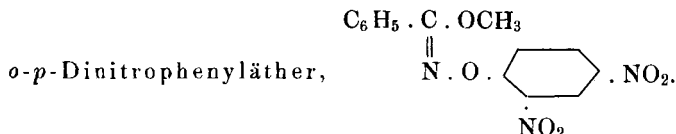
Dieser Ester bildet sich bei der Einwirkung von Benzolsulfonsäurechlorid auf Methylantibenzhydroximsäure in alkalischer Lösung.

1 Mol. Methylantibenzhydroximsäure wird in eine verdünnte Lösung von 1 Mol. Kalihydrat gegeben und nach und nach mit 1 Mol. Benzolsulfonsäurechlorid unter Umschütteln versetzt. Es tritt Erwärmung ein und es scheidet sich ein Oel ab, welches beim Abkühlen zu kleinen Nadeln erstarrt. Aus Alkohol umkrystallisiert zeigten sie den Schmp. 72°.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{NSO}_4$.

Procente: N 4.81, S 10.99.
Gef. » » 5.04, » 10.73.

Der Sulfonester löst sich leicht in Aether und Benzol, weniger leicht in Alkohol und Eisessig, schwer in Ligroin und gar nicht in Wasser.

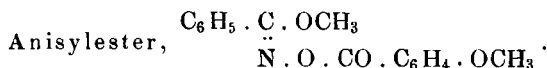


Die Darstellung dieses Aethers gestaltet sich sehr einfach. 1 Mol. Methylantibenzhydroximsäure wird in 1 Mol. Natriumäthylat enthaltendem absolutem Alkohol gelöst und diese Lösung mit einer absolut alkoholischen Lösung von 1 Mol. Dinitrochlorbenzol versetzt. Sofort scheidet sich der Dinitrophenyläther in Form feiner Nadeln ab, noch etwas verunreinigt mit Chlornatrium. Die Krystalle werden abgesaugt und zur Entfernung des Chlornatriums mit Wasser gewaschen. Aus reinem Alkohol erhält man sodann die Verbindung in schönen, feinen, schwach gelben Nadeln vom Schmp. 121°.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}_6$.

Procente: C 52.99, H 3.47.
Gef. » » 52.90, » 3.76.

Der Aether ist sehr leicht löslich in Benzol, schwerer löslich in kaltem Alkohol, unlöslich in Ligroin und Wasser. In heissem Alkohol, in Aether und Eisessig löst er sich leicht.



1 Mol. Methylantibenzhydroximsäure wird in 1 Mol. verdünnter Kalihydratlösung gelöst und 1 Mol. Anisylchlorid unter Schütteln zugesetzt.

¹⁾ Ann. d. Chem. 281, 236.

Das sich ausscheidende Oel wird in Aether aufgenommen und zur Entfernung anhaftender Anissäure mit verdünntem Alkali gewaschen. Nach dem Verdunsten des Aethers scheidet sich das Reactionsproduct in schönen Krystallen ab, die durch Umkrystallisiren gereinigt werden. Schmp. 55°.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{15}NO_4$.

Procente: C 67.36, H 5.26, N 4.91.

Gef. » » 67.15, » 5.46, » 5.20.

In Aether, Alkohol, Benzol und Eisessig ist der Anisylester leicht löslich, dagegen nur schwer in Ligoïn. In Wasser ist er unlöslich.

Carbanilidomethylantibenzhydroximsäure,



Die von H. Goldschmidt mit so gutem Erfolg zur Charakterisirung der Aldoxime angewandte Reaction, die Einwirkung von Phenylisocyanat, führte auch bei den Methylhydroximsäuren zu guten Resultaten.

1 Mol. Methylantibenzhydroximsäure wird in absolutem Aether gelöst und mit 1 Mol. Phenylisocyanat versetzt. Nach dem Verdunsten des Aethers bleibt zunächst eine ölige Masse zurück, die jedoch bald zu schönen kleinen Krystallen erstarrt und die aus Aether umkrystallisirt werden. Sie schmelzen bei 115°.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{14}N_2O_3$.

Procente: C 66.66, H 5.18, N 10.36.

Gef. » » 66.60, » 5.68, » 10.28.

Die Verbindung löst sich leicht in Benzol, Eisessig und Alkohol, weniger in Aether; sie ist unlöslich in Wasser.

II. Methylsynbenzhydroximsäure.

Lossen¹⁾ und seine Schüler haben durch Einwirkung von Jodmethyl auf das Silbersalz der Benzoyl-benzhydroxamsäure (Dibenzhydroxamsäure) einen Methyläther erhalten, der durch Verseifen in Methylbenzhydroximsäure übergeführt wurde. Die so als brauner Syrup erhaltene Verbindung, welche beim längeren Stehen im Vacuum Krystalle vom Schmp. 63° abscheidet, ist ein Gemisch der beiden geometrisch-isomeren Methylbenzhydroximsäuren; es gelang uns in der That, die auf diesem Wege erhaltene Verbindung in die beiden isomeren Säuren zu zerlegen und zwar durch fractionirte Ausätherung der alkalischen Lösung derselben.

Das Gemisch der Methylbenzhydroximsäuren wurde in Kali gelöst und durch Ausäthern in etwa 30 Fractionen zerlegt. Die ersten

¹⁾ Ann. d. Chem. 182, 226.

Fractionen waren reine Antisäure, die folgenden waren ein Gemisch der beiden Isomeren, die letzten Fractionen bestanden aus reiner Syn-Säure.

Dieselbe krystallisirt in kleinen reinen Nadeln vom Schmp. 44°. Beim längeren Stehen verflüssigt sie sich unter theilweisem Uebergang in Antisäure. Sie löst sich leicht in Aether, Alkohol, Benzol und Eisessig, etwas weniger leicht in Ligroin; in Wasser ist sie kaum löslich.

Analyse: Ber. für $C_8H_9NO_2$.

Procente: C 63.57, H 5.96
Gef. „ „ 63.93, „ 6.36.

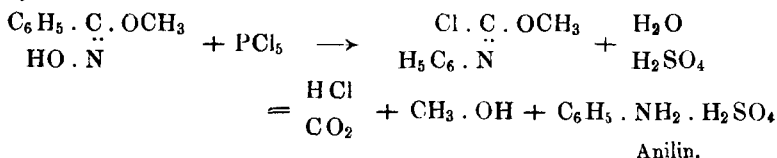
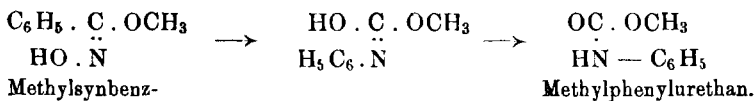
Bestimmung der Configuration.

α -Methylbenzhydroximsäure unter den, bei der isomeren Säure angegebenen Bedingungen mit Phosphorpentachlorid und Sodalösung behandelt, giebt beim Verdunsten der ätherischen Lösung ein esterartig, etwas stechend riechendes Oel, das sich an der Luft langsam zersetzt.

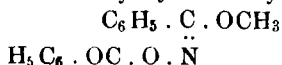
Mit conc. Schwefelsäure tritt vollständige Zersetzung ein unter Entwicklung von Kohlensäure und Salzsäure. Die schwefelsaure Lösung des Reactionsproductes wurde ausgeäthert und nach Uebersättigen mit Kalilauge mit Wasserdampf übergetrieben. Das Destillat enthält Anilin, welches durch die Chlorkalkreaction und durch Ueberführen in Acetanilid nachgewiesen wurde.

Der ätherische Auszug enthält Benzoëäther und Methylphenylurethan Schmp. 45—46°. Die beiden Verbindungen wurden durch Destillation im Vacuum von einander getrennt.

Nach diesen Ergebnissen ist diese Methylbenzhydroximsäure die Synsäure. Die Beckmann'sche Umlagerung und die Spaltung können schematisch folgendermaassen formulirt werden:



Benzoyl ester der Methylsynbenzhydroximsäure,



Diese Verbindung wird erhalten, wenn die Methylsynbenzhydroximsäure in einer möglichst concentrirten Lösung von Kalihydrat gelöst,

(damit bei der Benzoylirung keine Umlagerung in β -Säure eintrete, soll ein grosser Ueberschuss von Aetzkali zur Anwendung gelangen), langsam die berechnete Menge Benzoylchlorid zugesetzt und geschüttelt wird, bis der Geruch nach Benzoylchlorid verschwunden ist. Hierbei scheidet sich allmählich ein Oel aus, welches nach und nach erstarrt. Aus Aether umkrystallisirt schmilzt die Verbindung bei 55° .

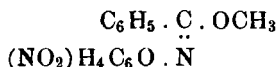
Analyse: Ber. für $C_{15}H_{13}NO_3$.

Procente: C 70.58, H 5.09, N 5.49.

Gef. » » 70.37, » 5.31, » 5.75.

Der Benzylester ist leicht löslich in Aether, Alkohol, Benzol, Eisessig, weniger in Ligroin, unlöslich in Wasser. Er ist verschieden von dem Ester der Antisäure.

o-p-Dinitrophenyläther der Methylsynbenzhydroximsäure



Die Einwirkung von *o-p*-Dinitrochlorbenzol auf Methylsynbenzhydroximsäure wird in der bei der Antisäure beschriebenen Weise durchgeführt. Der Dinitroäther fällt in Form kleiner Nadeln aus, die durch Waschen mit Wasser von Chlornatrium befreit werden. Aus Alkohol erhält man schöne gelbliche Nadeln vom Schmp. 152° .

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{11}N_3O_6$.

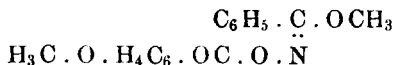
Procente: C 52.99, H 3.47

Gef. • » 53.06, » 3.71.

Die Schmelzpunkte der beiden stereoisomeren Dinitrophenyläther liegen nur 4° auseinander; dass sie dennoch vollständig verschieden sind, kann dadurch bewiesen werden, dass das Gemisch derselben eine Schmelzpunktsdepression von etwa 20° zeigt.

Ferner unterscheidet sich die Synverbindung durch bedeutend grössere Löslichkeit in Ligroin. In Benzol, Eisessig und warmem Alkohol ist der Synäther leicht löslich, bedeutend weniger in Aether und kaltem Alkohol; Wasser lässt ihn ungelöst.

Anisylester der Methylsynbenzhydroximsäure.



1 Mol. (0.5 g) Methylsynbenzhydroximsäure wurden in einem ziemlich grossen Ueberschuss von conc. Kalihydrat gelöst und mit 1 Mol. (0.6 g) Anisylchlorid geschüttelt. Es bildete sich ein gelblich-braunes Oel, welches in Aether aufgenommen wurde. Beim Verdunsten blieb ein fester, in weissen Blättchen krystallisirender Körper vom Schmp. $96-98^{\circ}$ zurück.

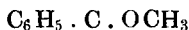
Beim Stehen scheint er sich ziemlich rasch zu verändern, unter Blaufärbung.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{15}NO_4$.

Procente: C 67.36, H 5.26, N 4.91.

Gef. » » 66.88, » 5.56, » 4.92.

Carbanilidomethylsynbenzhydroximsäure,



Die Anlagerung von Phenylisocyanat verläuft sehr glatt. 1 Mol. der Methylsynbenzhydroximsäure wird in absolutem Aether gelöst und 1 Mol. Phenylisocyanat zugefügt. Nach dem Verdunsten des Aethers erstarrt die ölige Flüssigkeit plötzlich zu einer fein krystallinischen Masse, welche umkrystallisirt bei 117^0 schmilzt.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{14}N_2O_3$.

Procente: C 66.66, H 5.18, N 10.36.

Gef. » » 66.92, » 5.56, » 10.57.

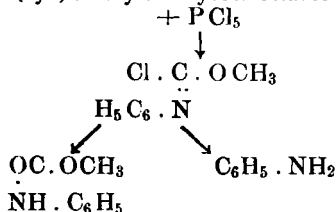
Die Verschiedenheit der aus den beiden stereoisomeren Methylbenzhydroximsäuren entstehenden Carbanilidproducte ergibt sich aus dem Schmelzpunkt eines Gemisches derselben, welcher bei 95^0 liegt.

In den Löslichkeitsverhältnissen weicht die Synverbindung bedeutend von der Antiverbindung ab. Sie ist schwer löslich in Aether, Ligroin und kaltem Alkohol, leichter löslich in Benzol, Eisessig und warmem Alkohol.

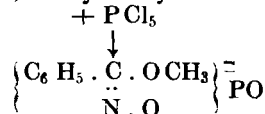
Uebersicht der isomeren Reihen.

A. Configurationsbeweis.

α -(Syn)-Methylbenzhydroximsäure



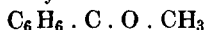
β -(Anti)-Methylbenzhydroximsäure



B) Derivate der beiden Isomeren.

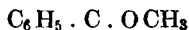
1. Benzylester.

I. Synreihe

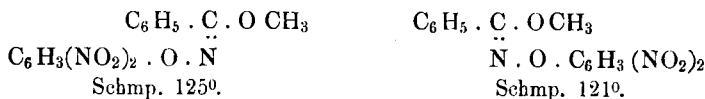


Schmp. 53^0 .

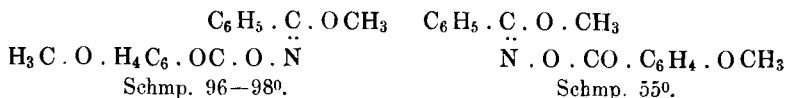
II. Antireihe



Schmp. 54^0 .

2. *o-p*-Dinitrophenyläther.

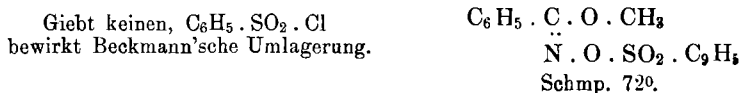
3. Anisylester.



4. Carbanilidoderivate.



5. Benzolsulfonester.



Zürich, Universitätslaboratorium, März 1896.

210. A. Werner und A. Gemeseus: Ueber Aethylen-
dihydroxylamin.

(Eingegangen am 2. April; mitgeteilt in der Sitzung von Hrn. A. Reissert.)

Eine von C. M. Luxmoore¹⁾ veröffentlichte Notiz über α -Aethylen-
dihydroxylamin-*di*hydrobromid, nach welcher diese Verbindung durch
Einwirkung von Aethylenbromid auf freies Hydroxylamin entstehen
soll, eine Bildungsweise, die nicht in Uebereinstimmung ist mit der
bis jetzt beobachteten Wirkungsweise des Hydroxylamins auf Halogen-
kohlenwasserstoffverbindungen²⁾, veranlasst uns, über die vorläufigen
Resultate einer Untersuchung über das Aethylen-*di*hydroxylamin zu
berichten.

Der Gang der Untersuchung ist kurz folgender. Als Ausgangs-
product dient Benzenylamidoxim. Dieses wird durch Einwirkung von
Aethylenbromid in alkalischer Lösung in den Aethylenäther über-
geführt.

¹⁾ Journ. Chem. Soc., London 67, 1018–19.

²⁾ Schramm, diese Berichte 16, 2183; Strassmann, diese Berichte
22, 419; A. Hantzsch und W. Wild, Ann. Chem. Pharm. 289, 285.