

Analyse ergab 11.20 pCt Krystallwasser (ber. für $C_8H_6N_4O_8 + 2H_2O$: 11.25 pCt) und 33.69 pCt C, 2.22 pCt H, 19.79 pCt N, 44.30 pCt O (ber. für $C_8H_6N_4O_8$: 33.80 pCt C, 2.11 pCt H, 19.71 pCt N, 44.38 pCt O). Die Annahme, dass ein Glucosid unverändert bis in die Melasse gelangen könne, erscheint im ersten Augenblicke befremdend; bedenkt man aber, dass z. B., wie Drenckmann (Z. f. Rübenz.-Ind. 46, 478) zeigte, Dicksäfte zuweilen grössere Mengen eines dem Rindenzellgewebe unreifer Rüben entstammenden Gerbsäure-Glucosides enthalten, das erst durch andauerndes Kochen in concentrirter, stark alkalischer Lösung bei höherer Temperatur allmählich zerfällt, so sieht man ein, dass sich allgemeine Analogieschlüsse in dieser Richtung nicht ohne weiteres ziehen lassen.

500. Alfred Werner und R. Falck: Ueber α -Hydroxylaminbuttersäure.

(Eingeg. am 31. October; mitgetheilt in der Sitzung von Herrn C. Schotten.)

In drei früheren Mittheilungen¹⁾ wurden die Resultate mitgetheilt, welche bei der Darstellung von Hydroxylamin-Essigsäure, -Propionsäure und -Isobuttersäure gewonnen worden waren. Wir haben nun die α -Hydroxylaminbuttersäure dargestellt und dabei folgende Beobachtungen gemacht.

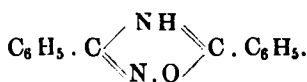
Einwirkung von α -Brombuttersäureäthylester auf Benzenylamidoxim.

Als Umsetzungsproducte der Einwirkung von 1 Mol. α -Brombuttersäureäthylester auf 1 Mol. Benzenylamidoxim und 2 Mol. Alkali in alkoholischer Lösung in der Wärme treten folgende Producte auf:

- 1) Benzenylamidoximbuttersäureäthylester,
$$C_6H_5 \cdot \overset{\cdot\cdot}{C} \cdot NH_2 \quad \overset{\cdot\cdot}{N} \cdot O \cdot CH < \begin{matrix} C_2H_5 \\ COOC_2H_5 \end{matrix}$$
- 2) Benzenylamidoximbuttersaures Kalium,
$$C_6H_5 \cdot \overset{\cdot\cdot}{C} \cdot NH_2 \quad \overset{\cdot\cdot}{N} \cdot O \cdot CH < \begin{matrix} C_2H_5 \\ COOK \end{matrix}$$
- 3) Benzenylamidoximbuttersäure-Esoanhydrid,
$$C_6H_5 \cdot \overset{\cdot\cdot}{C} \begin{matrix} \nearrow NH \\ \searrow N \\ \text{O} \end{matrix} \begin{matrix} CO \\ \nearrow CH \cdot C_2H_5 \end{matrix}$$

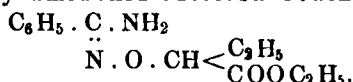
Zur Trennung der drei Substanzen wird das von Alkohol befreite Reactionsgemisch mit Alkali versetzt. Der Ester bleibt unlöslich zurück, verunreinigt mit wenig Dibenzenylazoxim:

¹⁾ Diese Berichte 26, 1567; 27, 3350; 28, 1370.



Versetzt man die alkalische Lösung mit einem Ueberschuss von Salzsäure, so fällt das Esoanhydrid aus, während die Amidoximbuttersäure als Salz in Lösung geht. Diese Lösung wurde stets in später zu erörternder Weise auf Benzenylchloroximbuttersäure verarbeitet.

Benzenylamidoximbuttersäureäthylester,



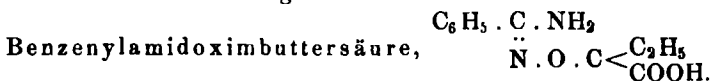
Diese Verbindung wurde aus dem oben erwähnten unreinen Ester durch Ueberführung in das salzsaure Salz, Reinigung des letzteren durch mehrmaliges Umkrystallisiren und Abscheiden des Esters mit der äquivalenten Menge Kalihydrat rein erhalten. Das abgeschiedene Oel wird in Aether aufgenommen, und die getrocknete Lösung verdunstet. Man erhält stets, auch aus alkoholischen Lösungen, zunächst ein Oel, welches nach einiger Zeit erstarrt und dann einen bei 57° schmelzenden weissen Körper darstellt.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_3$.

Procente: N 11.20.

Gef. » » 11.35.

Die Verbindung ist leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, unlöslich in Wasser und Ligroin.



Am leichtesten erhält man diese Verbindung in reinem Zustand, wenn man den oben beschriebenen Ester mit der äquivalenten Menge alkoholischen Kalis verseift. Nach mehrstündigem Stehen wird die Säure durch vorsichtigen Zusatz von verdünnter Salzsäure ausgefällt und aus Alkohol umkrystallisirt.

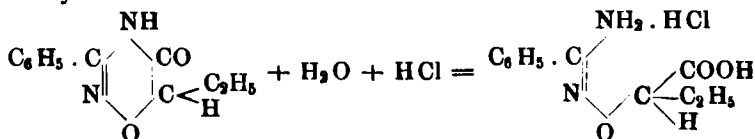
Die Verbindung stellt weisse Krystalle vom Schmp. 81—82° dar; in Wasser äusserst schwer löslich, schwer löslich in Ligroin und Benzol, dagegen leicht löslich in Alkohol und Aether.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_3$.

Procente N 12.76.

Gef. » » 12.61.

Das salzsaure Salz der Benzenylamidoximbuttersäure erhält man am leichtesten durch Einwirkung von concentrirter Salzsäure auf das Esoanhydrid:



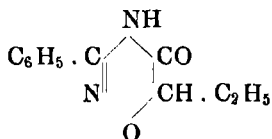
Zu diesem Zweck werden 3—4 g des Esoanhydrids in einer Einschmelzröhre mit etwa 10 ccm concentrirter Salzsäure auf 100—120° erhitzt. Höheres Erhitzen ist unzweckmässig, weil Benzoësäure abgespalten wird. Nach dem Erkalten wird die Lösung mit wenig Wasser aus der Röhre gespült, zunächst zur Entfernung von Benzoësäure ausgeäthert und dann im Vacuum eingedunstet. Es scheiden sich nach einiger Zeit prismatische Krystalle ab, die aus Wasser umkrystallisirt werden (Verdunsten bei gewöhnlicher Temperatur). Im Schmelzpunktsröhrchen schmilzt die salzsaure Benzenylamidoximbuttersäure bei 148°; in Wasser und Alkohol ist sie leicht löslich, in organischen Lösungsmitteln wie Aether, Ligroin, Benzol u. s. w. unlöslich.

Analyse: Ber. für $C_{11}H_{15}N_2O_3Cl$.

Procente: C 51.06, H 5.80.

Gef. » » 50.84, » 5.94.

Benzenylamidoximbuttersäureanhydrid,



Diese Substanz bildet das Hauptproduct der Einwirkung von α -Brombuttersäureäther auf Benzenylamidoxim. Die Isolirung aus dem Reaktionsgemisch wurde in der Einleitung angegeben. Zur Reinigung löst man wiederholt in Alkali und fällt mit Salzsäure, zum Schluss wird aus heissem Wasser umkrystallisirt. Man erhält farblose Prismen vom Schmp. 106°. In kaltem Wasser fast unlöslich, löst sich die Verbindung in ziemlicher Menge in heissem Wasser, leicht ist sie löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

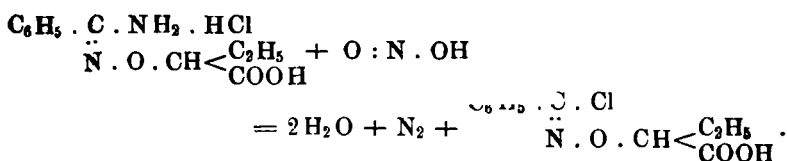
Analyse: Ber. für $C_{11}H_{12}N_2O_2$.

Procente: C 64.70, H 5.88, N 13.72.

Gef. » » 64.47, » 6.08, » 13.81.

Benzenylchloroximbuttersäure, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C} \cdot \text{Cl}$
 $\text{N} \cdot \text{O} \cdot \text{CH} < \begin{array}{l} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{COOH} \end{array}$

In grösserer Menge, aber in wenig reinem Zustande, erhält man diese Verbindung, wenn man die bei der Isolirung des Esoanhydrids erhältliche salzsaure Lösung mit Natriumnitritlösung versetzt. Zur Darstellung der reinen Verbindung wurde indess von reiner salzsaurer Benzenylamidoximbuttersäure ausgegangen. Man löst dieselbe hierzu in verdünnter Salzsäure und lässt unter Vermeidung von Erwärmung Natriumnitritlösung zufließen. Es scheidet sich dann der nach folgender Gleichung entstandene Chlorkörper als feste weisse Masse ab.

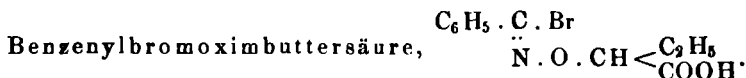


Um denselben zu reinigen, fällt man ihn aus der filtrirten alkalischen Lösung mit Mineralsäure aus. Durch Lösen in Eisessig und vorsichtigen Zusatz von Wasser zu dieser Lösung erhält man ihn in leichten farblosen Nadeln oder Blättchen vom Schmp. 77°. In kaltem Wasser ist er fast unlöslich, dagegen löst er sich leicht in Alkohol, Aether, Benzol und Eisessig.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{NO}_3\text{Cl}$.

Procente: C 54.65, H 4.96, N 5.79,

Gef. » » 54.58, » 5.17, » 5.99.



Diese Verbindung wird, analog wie der Chlorkörper aus der bromwasserstoffsäuren Benzenylamidoximbuttersäure, die durch Spaltung des Isoanhydrids mit Bromwasserstoffsäure leicht erhalten werden kann, gewonnen.

Die Reinigung erfolgt genau wie bei der Chlorverbindung; der Schmelzpunkt lag bei 68.50; in Wasser unlöslich, zeigt sich der Bromkörper leicht löslich in Alkohol, Aether, Ligroin, Benzol und Eisessig.

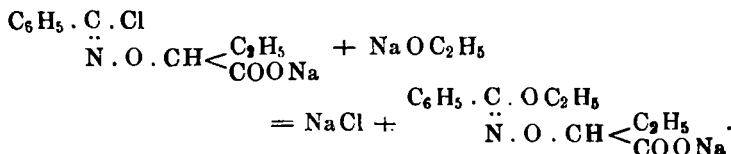
Analyse: Ber. für $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_3\text{NBr}$.

Procente: N 4.86.

Gef. » » 4.86.



Als Ausgangsproduct zur Darstellung dieser Verbindung wird Benzenylchloroximbuttersäure verwendet. Man erhitzt die mit 2 Mol.-Gew. Natriumäthylat versetzte alkoholische Lösung derselben während 4 bis 5 Stunden auf dem Wasserbade am Rückflusskühler. Es findet folgender Umsatz statt:



Man destillirt den Alkohol ab und löst den Rückstand in Wasser. Durch Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure erhält man aus der wässrigen Lösung eine ölige Fällung, die in Aether aufgenommen

wird. Der ölige Körper, der beim Verdunsten der getrockneten ätherischen Lösung zurückbleibt, erstarrt bald zu einer Krystallmasse; durch Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man farblose Nadeln. Schmp. 72°.

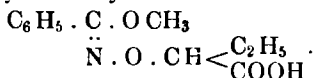
Analyse: Ber. für $C_{13}H_{17}NO_4$.

Procente: C 62.15, H 7.77.

Gef. » » 62.25, » 7.60.

In Alkohol, Aether und Benzol ist die Verbindung leicht löslich, in Wasser unlöslich.

Methylbenzhydroximbuttersäure,



Dieser Körper wird auf analogem Wege gewonnen, wie der soeben beschriebene, auch die Reinigung wird in derselben Weise wie oben durchgeführt. Nach Verdunsten des Aethers bleibt ein Oel zurück, welches nur äusserst langsam fest wird. Die feste Verbindung zeigt den Schmelzpunkt 68°.

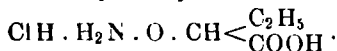
Analyse: Ber. für $C_{12}H_{15}NO_4$.

Procente: N 6.00.

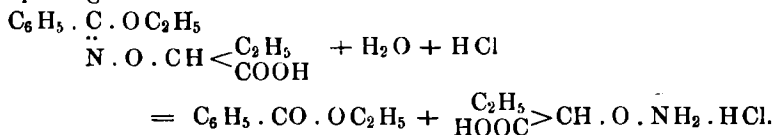
Gef. » » 6.15.

Die Substanz zeigt dieselben Löslichkeitsverhältnisse wie der entsprechende Aethylkörper.

Salzsaure α -Hydroxylaminbuttersäure,



Dieser Körper wird durch Spaltung der Aethylbenzhydroximbuttersäure gewonnen. Die letztere wird mehrere Mal mit verdünnter Salzsäure auf dem Wasserbad zur Trockne verdampft, wobei folgende Spaltung eintritt:



Der Rückstand wird mit Aether behandelt, und das Ungelöste in Wasser aufgenommen. Beim Eindunsten der wässerigen Lösung scheidet sich die salzsaure Hydroxylaminbuttersäure in weissen Krystallen ab, die durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt werden. Die Krystalle zeigen den Schmp. 165.5°, sind in Wasser leicht, in Alkohol schwer löslich. Aether und andere organische Lösungsmittel lösen sie nicht.

Analyse: Ber. für $C_6H_{10}NO_3Cl$.

Procente: C 30.80, H 6.43.

Gef. » » 30.62, » 6.51.

α -Hydroxylaminbuttersäure, $\text{C}_3\text{H}_5 > \text{CH} \cdot \text{O} \cdot \text{NH}_2$.
 HOOC

Zur Darstellung der freien α -Hydroxylaminbuttersäure wurde das Silbersalz derselben durch Einwirkung zweier Moleküle Silberoxyd auf das salzsaure Salz dargestellt. Das Silbersalz wurde durch Schwefelwasserstoff zerlegt, und die erhaltene wässrige Lösung auf dem Wasserbad concentrirt. Man erhält eine weisse Substanz, die bei 156° unter Zersetzung schmilzt. Eine Stickstoffbestimmung stimmte auf die erwartete Verbindung, doch konnte dieselbe wegen Substanzmangel nicht eingehender untersucht werden. In Wasser und Alkohol ist sie leicht löslich, in Aether und Ligroin unlöslich.

Analyse: Ber. für $\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_3\text{N}$.

Procente: N 11.76.

Gef. » » 11.84.

Universität Zürich, October 1896.

501. G. Ciamician und P. Silber: Hrn. Hesse zur Antwort.

(Eingegangen am 9. November.)

Im letzten Hefte dieser Berichte (29, 2322) kommt Hr. Hesse auf die Schmelzpunktsfrage des Phenylcumalins nochmals zurück; jedoch abermals ohne beweisende Thatsachen für die Richtigkeit seiner Behauptungen zu bringen.

Wir hatten für diesen Körper den Schmelzpunkt 68° angegeben¹⁾, Hr. Hesse fand dagegen $61 - 62^\circ$ und glaubte unsere Angabe auf einen Gehalt unseres Präparats an Cotoïn zurückführen zu sollen²⁾. Wir haben die Unrichtigkeit dieser Vermuthung unlängst durch J. A. Leben³⁾ zurückweisen lassen. Statt nun die Reinheit seines Phenylcumalins doch einmal durch die Analyse zu prüfen, hilft sich Hr. Hesse einfach mit der Behauptung, es seien unsere Schmelzpunktangaben überhaupt um 4° oder 6° zu hoch.

Diese sonderbare Art, immer von der eigentlichen Frage abzulenken und durch allerlei Ausflüchte dieselbe zu umgehen, kennen ja leider zur Genüge alle diejenigen, welche das Unglück hatten, mit Hrn. Hesse das gleiche Gebiet zu bearbeiten; auf die bleibenden Folgen solcher Art, die Polemik zu führen, kommen wir weiter unten nochmals zurück.

Wir wollen nun zunächst bemerken, dass alle Thermometer, die in unserem Laboratorium zu Schmelzpunkts- und Siedepunkts-Bestimmungen dienen, alljährlich mehrere Male auf ihre Richtigkeit geprüft

¹⁾ Diese Berichte 27, 841. ²⁾ Ebend. 28, 2508. ³⁾ Ebend. 29, 1673.