

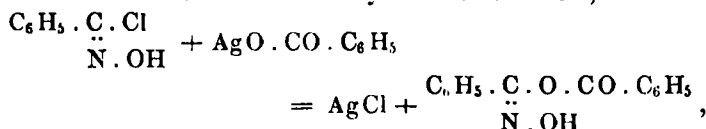
250. A. Werner und W. Skiba: Ueber Umlagerungen
in der Benzhydroxamsäuregruppe.

(Eingegangen am 1. Juni.)

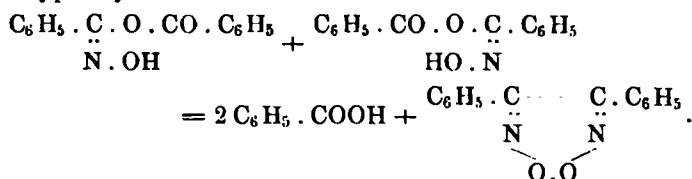
In einer früheren Mittheilung¹⁾ wurde der Nachweis erbracht, dass die als Dibenzhydroximsäure zu bezeichnende Verbindung, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}(\text{OH})_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, die auch als gemischtes Anhydrid von Benz-

hydroximsäure²⁾, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}(\text{OH})_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{OH}$, und Benzoëssäure, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{OH}$, betrachtet werden kann, sehr unbeständig ist. Bei der Einwirkung

von benzoësaurem Silber auf Benzhydroximsäurechlorid,



entsteht sie, eine bei 95° schmelzende Verbindung. Sie kann nur kurze Zeit unverändert aufbewahrt werden, weil sie sich sehr bald in Benzoylbenzhydroxamsäure (Dibenzhydroxamsäure), $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, umwandelt. Das genauere Studium der spontanen Veränderung der Dibenzhydroximsäure hat nun ergeben, dass neben der Benzoylbenzhydroxamsäure als Zersetzungsproducte auch Benzildioximhyperoxyd und Benzoëssäure auftreten.



Die Absicht, womöglich den Mechanismus dieser doppelten Umwandlung klar zu legen, gab Anlass zu folgender Untersuchung, in der wir durch Variation der Hydroximsäurechloride einerseits und der Silbersalze andererseits die Darstellung neuer Repräsentanten der Dibenzhydroximsäurereihe anstrebten. Unsere Bemühungen in dieser Richtung waren vergebens, wir haben *m*-chlor-, *m*-nitro- und *p*-nitro-

benzoësaures Silber auf $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C} \cdot \text{Cl} \\ \text{N} \cdot \text{OH} \end{array}$, benzoë- und *m*-nitrobenzoë-

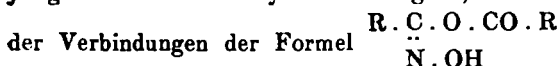
saures Silber auf *m*-Nitrobenzhydroximsäurechlorid, $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{NO}_2 \text{ (m)} \\ \text{C} \cdot \text{Cl} \\ \text{N} \cdot \text{OH} \end{array}$,

und endlich benzoë- und *p*-nitrobenzoë-saures Silber auf *p*-Nitrobenz-

¹⁾ Tautomere Formel der Benzhydroxamsäure, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{OH}$.

²⁾ Diese Berichte 27, 2198.

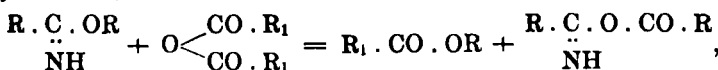
hydroximsäurechlorid einwirken lassen, in keinem Fall jedoch die erwartete Dibenzhydroximsäure in reinem Zustande zu isoliren vermocht, trotzdem in einzelnen Fällen die grössere Aetherlöslichkeit des primären Reactionsproductes auf die ephemere Existenz derselben hinwies. Es bedingt somit der Eintritt der Radicale Cl und NO₂, gleichgültig, ob in den Kern des Hydroximsäurechlorids oder in denjenigen des zweiten Acylrestes erfolgend, eine Stabilitätsverminderung



Auf die Unbeständigkeit der Diacylhydroximsäuren, resp. auf die Unmöglichkeit, bestimmte derselben aus Triacylhydroxylaminen zu erhalten, hat schon Lossen¹⁾ aufmerksam gemacht; so hat derselbe z. B. gezeigt, dass aus einer Verbindung, der man nach ihrer Entstehung die Formel
$$\begin{array}{c} \text{R} \cdot \text{C} \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OCH}_3 \\ \text{N} \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$$
 wird zuweisen müssen,

beim Behandeln mit alkohol. Kali nicht
$$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C} \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OCH}_3 \\ \text{N} \cdot \text{OH} \end{array}$$
, sondern
$$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OCH}_3$$
 entsteht.

Auch die von Pinner nachgewiesene Umlagerung der bei der Einwirkung von Säureanhydriden auf Imidoäther zu erwartenden Acylisoamide,



in gemischte secundäre Säureamide,
$$\begin{array}{c} \text{R} \cdot \text{CO} \\ \text{R}_1 \cdot \text{CO} \end{array} \text{NH}$$
 (Pinner, diese Berichte 25, 1434), kann in Parallele gestellt werden zu den in der Dibenzhydroxamsäuregruppe beobachteten Umwandlungen.

An Stelle der erwarteten Verbindungen
$$\begin{array}{c} \text{R} \cdot \text{C} \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{R}' \\ \text{N} \cdot \text{OH} \end{array}$$
, treten

bei der Einwirkung von Silbersalzen organischer Säuren nur die Hydroximsäurechloride die nach den beiden typischen Zersetzungsreactionen zu erwartenden Producte auf: Acylbenzhydroxamsäuren, benzildioximhyperoxydartige Verbindungen und Benzoësäuren.

Die Substituenten im Phenylrest des Hydroximsäurechlorids oder der Säure des Silbersalzes wirken jedoch in hervorragendem Maasse auf die Richtung des Zersetzungsprocesses ein; während in einzelnen Fällen das Endproduct, ähnlich wie bei der Dibenzhydroximsäure, hauptsächlich aus Acylbenzhydroxamsäure besteht, erhält man von dieser in anderen Fällen fast nichts, sondern in der Hauptsache Benzildioximhyperoxydkörper.

Folgende Uebersicht giebt über diese Verhältnisse Aufschluss.

¹⁾ Ann. d. Chem. 186, 42.

Dibenzhydroximsäure		Acylhydroxamsäure (Diacylhydroxamsäuren)		Dioximhyperoxyd	
1.	$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C} \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ N. OH	$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ Hauptproduct	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}_2\text{N}_2\text{O}_2$ sehr wenig		
2.	$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C} \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{Cl}(m)$ N. OH	$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{Cl}$ Hauptproduct	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}_2\text{N}_2\text{O}_2$ wenig		
3.	$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C} \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2(m)$ N. OH	$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2(m)$ Hauptproduct	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}_2\text{N}_2\text{O}_2$ wenig		
4.	$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C} \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2(p)$ N. OH	$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2(p)$ wenig	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}_2\text{N}_2\text{O}_2$ Hauptproduct		
5.	$\text{NO}_2(m) \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C} \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2(m)$ N. OH	$\text{NO}_2(m) \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2(m)$ wenig	$[\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2(m)]_2\text{C}_2\text{N}_2\text{O}_2$ Hauptproduct		
6.	$\text{NO}_2(m) \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C} \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ N. OH	$\text{NO}_2(m) \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ wenig	$[\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2(m)]_2\text{C}_2\text{N}_2\text{O}_2$ Hauptproduct		
7.	$\text{NO}_2(p) \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C} \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2(p)$ N. OH	$\text{NO}_2(p) \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2(p)$ nichts	$[\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2(p)]_2\text{C}_2\text{N}_2\text{O}_2$ ausschliesslich		
8.	$\text{NO}_2(p) \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C} \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ N. OH	$\text{NO}_2(p) \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ nichts	$[\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2(p)]_2\text{C}_2\text{N}_2\text{O}_2$ ausschliesslich		

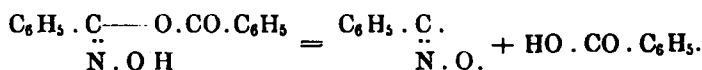
Aus diesem experimentellen Ergebniss ist der Schluss abzuleiten, dass allgemein der Eintritt der Nitrogruppe in einen der aromatischen Kerne die Bildung der Acylhydroxamsäure zurückdrängt, resp. die Bildung von Dioximhyperoxyden günstig beeinflusst.

Der Vergleich der Versuche 3 und 5 und der Versuche 4 und 8 zeigt ferner, dass dieser Einfluss am grössten wird, wenn die Substitution im Kern des Hydroximsäurechlorids stattgefunden hat. Sehr charakteristisch tritt auch der Unterschied in der Stärke der Wirkung der Nitrogruppe in den verschiedenen Stellungen im Phenylrest zu Tage; in Parastellung ist diese Wirkung nämlich eine viel intensivere, als in Metastellung, wie durch Vergleich der Resultate von Versuch 6 und 8 resp. 5 und 7 deutlich zu erkennen ist.

Durch den eigenthümlichen Einfluss, den die in die aromatischen Kerne eintretenden Substituenten auf das quantitative Verhältniss der beiden charakteristischen Zersetzungsreactionen ausüben, wird die Frage aufgeworfen, ob diese Zersetzungen, trotz der verschiedenen Endproducte, nicht doch ihrem Wesen nach mit einander verwandt sind.

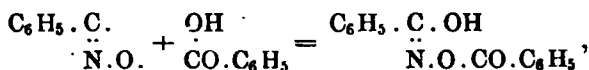
Dies dürfte als nicht unwahrscheinlich zu betrachten sein, wenn man folgenden Ueberlegungen folgt.

Die Unbeständigkeit der Dibenzhydroximsäuren beruht auf der leichten Abspaltbarkeit von Säure nach folgendem Schema:

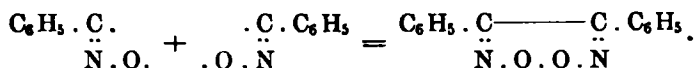


Der so entstandene ungesättigte Rest $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \underset{\text{N} \cdot \text{O} \cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{C}}} \cdot$ kann sich nun

nach zwei Richtungen weiter verändern, je nachdem der abgespaltenen Säure die Fähigkeit zukommt sich wieder anzulagern, in folgender Weise:



oder ihr diese Fähigkeit abgeht; im letzteren Falle tritt Polymerisation des ungesättigten Molekülrestes ein, in folgender Art:



Diese Betrachtungsweise ermöglicht es somit, eine Erklärung der beiden Zersetzungsreactionen auf einheitlicher Grundlage abzuleiten.

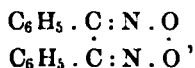
Experimenteller Theil.

Einwirkung von *m*-chlorbenzoësaurem Silber
auf Benzhydroximsäurechlorid.

Wird Benzhydroximsäurechlorid, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \overset{\cdot\cdot}{\text{C}} \cdot \text{Cl}$, in absolut äthe-
N.OH

rischer Lösung mit einem Ueberschuss scharf getrockneten, *m*-chlorbenzoësauren Silbers geschüttelt, nach etwa einer halben Stunde die ätherische Lösung abfiltrirt und im Vacuum verdunstet, so bleibt ein Reactionsproduct von sehr unscharfem Schmelzpunkt zurück; bei etwa 125° tritt theilweise Verflüssigung desselben ein und erst bei $140\text{--}142^\circ$ ist die Substanz vollständig geschmolzen. Durch mehrfaches Umkrystallisiren aus Alkohol können aus diesem Product prismatische Krystalle vom Schmp. 156° erhalten werden.

Aus dem ätherischen Rückstand, der den unscharfen Schmelzpunkt zeigt, wird beim Ausziehen mit wenig Aether eine Verbindung gewonnen, welche nach dem Umkrystallisiren den Schmp. $114\text{--}115$ zeigt und Benzdioximhydroxyd,



ist. Der schwerer lösliche Rückstand zeigt den Schmp. 154° ; nach einmaligem Umkrystallisiren desselben werden die oben erwähnten, kurzprismatischen, farblosen Kryställchen vom Schmp. 156° erhalten.

Die Analyse dieser letzteren ergab:

0.100 g Subst. : 4.7 ccm N (13° , 725 mm).

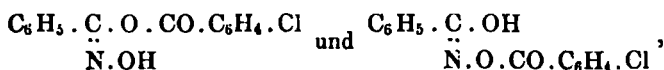
0.2016 g Subst. : 0.449 g CO_2 , 0.0704 g H_2O .

0.15 g Subst. : 0.0746 g AgCl .

$\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_3\text{NCl}$. Ber. C 60.98, H 3.63, N 5.08, Cl 12.88.

Gef. » 60.74, » 3.88, » 5.27, » 12.30.

Für die durch die Analyse gefundene empirische Formel ergeben sich unter Berücksichtigung der Bildungsweise zwei structurelle Auflösungen, nämlich



zwischen welchen zu entscheiden die synthetische Darstellung der letzteren Verbindung aus Benzhydroxamsäure und Metachlorbenzoylchlorid leicht gestatten musste. Die Reaction wurde in der Weise durchgeführt, dass die Benzhydroxamsäure in Wasser gelöst, mit einem Ueberschuss von Soda versetzt und mit Metachlorbenzoylchlorid so lange durchgeschüttelt wurde, bis der Geruch des letzteren verschwunden war. Das unlösliche Reactionsproduct ballte sich zu erbsengrossen, kugeligen Stücken zusammen; ausgewaschen und ge-

ziehen. Der in Aether schwerer lösliche Antheil gab beim Umkrystallisiren aus Benzol farblose, zu Rosetten vereinigte Nadeln vom Schmp. 147—148°.

0.100 g Sbst.: 8.4 ccm N (11°, 733 mm).

$C_{14}H_{10}N_2O_5$. Ber. N 9.79. Gef. N 9.64.

Bei fortgesetztem Umkrystallisiren aus Benzol stieg der Schmelzpunkt der neuen Verbindung bis auf 151°. Der hohe Schmelzpunkt dieser Substanz und ihre Beständigkeit liessen voraussehen, dass sie als *m*-Nitrobenzoyl-ester der Benzhydroxamsäure aufzufassen sein würde. Um hierüber Klarheit zu erhalten, wurde der letztere durch Einwirkung von *m*-Nitrobenzoylchlorid auf Benzhydroxamsäure in Sodalösung synthetisirt. Das Reactionsproduct, kleine, derbe Kugeln darstellend, wurde, nach dem Waschen und Trocknen, aus siedendem Benzol umkrystallisirt, wobei die charakteristischen, centrisch gruppirten Nadeln erhalten wurden, deren Schmelzpunkt zunächst bei 147—148° lag.

0.1084 g Sbst.: 0.2320 g CO_2 , 0.0366 g H_2O .

$C_{14}H_{10}N_2O_5$. Ber. C 58.74, H 3.49.

Gef. » 58.38, » 3.74.

Das Hauptreactionsproduct bei der Einwirkung von *m*-nitrobenzoësaurem Silber auf Benzhydroximsäurechlorid ist somit *m*-Nitrobenzoylbenzhydroxamsäure, $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$.

Einwirkung von *p*-nitrobenzoësaurem Silber auf Benzhydroximsäurechlorid.

Wird Benzhydroximsäurechlorid in absolutem Aether aufgenommen und während etwa $\frac{3}{4}$ Stunden mit fein gepulvertem, scharf getrocknetem, *p*-nitrobenzoësaurem Silber tüchtig durchgeschüttelt, so hinterlässt die vom Unlöslichen getrennte ätherische Lösung beim Verdunsten einen Rückstand, der einen sehr unscharfen Schmelzpunkt zeigt; bei 160° fängt derselbe an sich zu bräunen und schmilzt dann etwa bei 220° zur braunen Flüssigkeit.

Zur Zerlegung des Gemisches zieht man dasselbe mit etwas Aether aus; die ätherische Lösung scheidet beim Eindunsten prismatische Krystalle vom Schmp. 114—115° aus — Benzildioximhyperoxyd — und dann eine leichter lösliche Substanz, die nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol in schwach gelben Blättchen vom Schmp. 238° erhalten wird. Schmelzpunkt sowohl wie Eigenschaften charakterisiren diese Verbindung als *p*-Nitrobenzoësäure. Der nach dem Ausziehen mit Aether zurückbleibende Rückstand, gegen 160° schmelzend, wird in heissem Methylalkohol gelöst; beim Abkühlen und Verdunsten der Lösung erhält man ein Gemisch von stark glänzenden, farblosen Kryställchen und von Benzildioximhyperoxydprismen. Die letzteren lassen sich theils mechanisch (sie sind

grösser und mehr matt), theils durch Umkrystallisiren entfernen; die so rein zu erhaltende Verbindung schmilzt bei 172°.

0.0878 g Sbst.: 7.6 ccm N (12.5°, 716 mm).

$C_{14}H_{10}N_2O_3$. Ber. N 9.79. Gef. N 9.70.

Durch längeres Kochen mit Alkohol scheint die Verbindung zer-
setzt zu werden, indem bei dem Versuch, eine schwachgelb gefärbte
Probe vom Schmp. 170° durch Kochen mit Methylalkohol und Thier-
kohle zu reinigen, nicht mehr die ursprüngliche Substanz, sondern
eine Verbindung vom Schmp. 230°, wahrscheinlich *p*-Nitrobenzoësäure,
gewonnen wurde.

Der Körper vom Schmp. 172° hat sich identisch erwiesen mit
der durch Einwirkung von *p*-Nitrobenzoylchlorid auf Benzhydroxam-
säure entstehenden *p*-Nitrobenzoylbenzhydroxamsäure. Die Darstellung
erfolgt in ähnlicher Weise wie bei der *m*-Verbindung. Das Reactions-
product zeigt, aus Methylalkohol umkrystallisirt, die glänzenden Krystalle
vom Schmp. 172°.

0.0808 g Sbst.: 7.4 ccm N (18°, 723 mm).

0.1201 g Sbst.: 0.2601 g CO₂, 0.0411 g H₂O.

$C_{14}H_{10}N_2O_3$. Ber. N 9.79, C 58.74, H 3.49.

Gef. » 10.02, » 59.06, » 3.80.

Das Gemisch der nach beiden Methoden gewonnenen Verbindun-
gen zeigt keine Schmelzpunktdepression.

Einwirkung von *o*-nitrobenzoësäurem Silber auf Benzhydroximsäurechlorid.

Die Reaction wurde, wie früher geschildert, mit einer ätherischen
Lösung des Hydroximsäurechlorids durchgeführt. Aus der filtrirten
ätherischen Lösung verbleibt beim Verdunsten des Aethers ein helles
Harz, welches durch Verreiben zum Erstarren gebracht werden kann.
Zur Reinigung zieht man die Masse zunächst mit etwas Aether aus
und krystallisirt dann den Rückstand aus Alkohol um. Man erhält
dabei nadelförmige Krystalle, die zunächst den Schmp. 125° zeigen.
Nach mehrmaligem Umkrystallisiren stellt sich der Schmelzpunkt auf
130—131° ein; aus hochsiedendem Lignoïn erhält man die Verbindung
in Form parallel verwachsener Prismen.

0.100 g Sbst.: 0.2138 g CO₂, 0.0360 g H₂O.

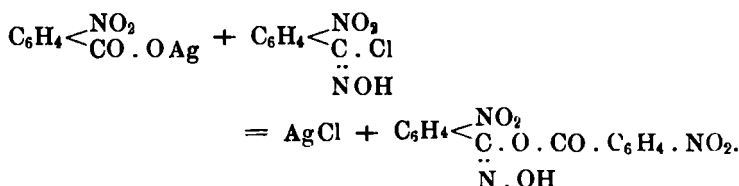
$C_{14}H_{10}N_2O_3$. Ber. C 58.74, H 3.49.

Gef. » 58.13, » 3.98.

Dass die erhaltene Verbindung *o*-Nitrobenzoylbenzhydroxamsäure,
 $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ (*o*), ist, ergibt sich aus deren
Bildung bei der Einwirkung von *o*-Nitrobenzoylchlorid auf Benz-
hydroxamsäure, die wie in den schon beschriebenen Fällen durchge-
führt wurde. Aus Methylalkohol umkrystallisirt, zeigt die auf diesem
Wege gewonnene Verbindung den Schmp. 131—132°.

Einwirkung von *m*-nitrobenzoësaurem Silber auf *m*-Nitrobenzhydroximsäurechlorid.

Die erwartete Reaction sollte nach folgender Gleichung verlaufen:



Das *m*-Nitrobenzhydroximsäurechlorid wurde nach der üblichen Methode gewonnen. 2 g desselben wurden in ätherischer Lösung während etwa $\frac{3}{4}$ Stunden mit ganz trockenem, fein gepulvertem, *m*-nitrobenzoësaurem Silber geschüttelt, und, um Umlagerungen möglichst zu vermeiden, das Reaktionsgemisch durch eine Kältemischung bei niedriger Temperatur gehalten.

Die filtrirte ätherische Lösung ergab nach dem Verdunsten des Aethers eine gelbliche Masse, die zwischen 100—150° schmolz. — Mit Aether ausgezogen, blieb ein Rückstand zurück, der zwischen 140° und 150° schmolz und aus Alkohol umkrystallisirt wurde. Hierbei wurden zunächst nadelförmige Krystalle, Schmp. 182—184°, erhalten: *m*-Dinitrobenzildioximhyperoxyd, dann weisse Nadeln vom Schmp. 150—152°, die nach mehrmaligem Umkrystallisiren den Schmp. 153—156° zeigten.

0.1028 g Subst.: 11.83 ccm N (15°, 714 mm).

$\text{C}_{14}\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_7$. Ber. N 12.69. Gef. N 12.67.

Im ätherischen Auszug befindet sich eine Verbindung, die nach dem Abblasen des Aethers in unreinem Zustand (Schmp. 125—140°) zurückbleibt. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man gelbliche Blättchen vom Schmp. 140°, die *m*-Nitrobenzoësäure sind.

Zieht man den Chlorsilberrückstand, von dem die ätherische Lösung abfiltrirt wurde, mit heissem Methylalkohol aus, so erhält man weitere Mengen Dinitrobenzildioximhyperoxyd.

Die Verbindung vom Schmp. 153—154° ist *m*-Nitrobenzoyl-*m*-nitrobenzhydroxamsäure, $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2$, und nicht Di-*m*-nitrobenzhydroximsäure,

$\text{N} \cdot \text{OH}$

dies wird durch die Bildung derselben Verbindung bei der Einwirkung von *m*-Nitrobenzoylchlorid auf Hydroxylamin bewiesen. Bei dieser Darstellung entsteht gleichzeitig die bis jetzt nicht beschriebene *m*-Nitrobenzhydroxamsäure.

Es wird dabei am besten folgendermaassen verfahren: 18 g salzsaures Hydroxylamin werden in 300 g Wasser gelöst und mit einem

Ueberschuss von Soda ($1\frac{1}{2}$ Mol.) versetzt. In diese Lösung trägt man 50 g gepulvertes *m*-Nitrobenzoylchlorid in kleinen Portionen ein und schüttelt das Gemisch im Scheidetrichter so lange kräftig durch, bis der Geruch nach Säurechlorid verschwunden ist, was längere Zeit erfordert. Das Reactionsproduct bildet erbsengrosse, kugelige Aggregate, die ein Gemisch von *m*-Nitrobenzhydroxamsäure und *m*-Nitrobenzoylbenzhydroxamsäure sind.

Die Trennung kann folgendermaassen ausgeführt werden: Das Reactionsproduct wird mit warmem Alkohol, der die *m*-Nitrobenzhydroxamsäure aufnimmt, ausgezogen; beim Verdunsten der alkoholischen Lösung bleibt eine röthliche Krystallmasse vom Schmp. 132° zurück, die so lange mit Aether extrahirt wird, bis sie vollkommen weiss ist; krystallisirt man sie dann verschiedene Mal aus Alkohol um, so erhält man weisse Kügelchen, deren Schmp. bei 151° liegt. In Lösung zeigt die Verbindung mit Eisenchlorid die typische kirschrothe Färbung der Hydroxamsäuren.

0.1016 g Sbst.: 13.8 ccm N (15° , 726 mm).

0.1084 g Sbst.: 0.1846 g CO_2 , 0.0360 g H_2O .

$\text{C}_7\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_4$. Ber. C 46.15, H 3.29, N 15.38.

Gef. » 46.44, » 3.69, » 15.19.

Der in warmem Alkohol schwer lösliche Theil des Reactionsproductes wird in siedendem Alkohol gelöst; beim Abkühlen fallen sofort nadelige Krystalle aus, die zunächst etwas röthlich gefärbt sind, durch mehrmaliges Umkrystallisiren jedoch ganz weiss und frei von *m*-Nitrobenzhydroxamsäure (Ausbleiben der Eisenchloridreaction) erhalten werden. Sie zeigen dann den Schmp. $153 - 154^{\circ}$ und erweisen sich identisch mit dem durch Einwirkung von *m*-nitrobenzoesäurem Silber auf *m*-Nitrobenzoylchlorid erhaltenen Product vom Schmp. $153 - 154^{\circ}$. Ein Gemisch der beiden Körper zeigt keine Schmelzpunktsdepression.

0.1011 g Sbst.: 11.8 ccm N (15° , 720 mm).

0.1237 g Sbst.: 0.2312 g CO_2 , 0.0342 g H_2O .

$\text{C}_{14}\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_7$. Ber. C 50.76, H 2.72, N 12.69.

Gef. » 50.97, » 3.07, » 12.92.

Einwirkung von benzoesäurem Silber auf *m*-Nitrobenzhydroxamsäurechlorid.

Der Versuch wurde in der üblichen Weise ausgeführt. Nach Abblasen des Aethers blieb eine weisse Masse zurück, deren Schmelzpunktprobe schon bei 70° Veränderung zeigte, jedoch erst bei $115 - 120^{\circ}$ vollständig geschmolzen war. Die Masse wurde mit wenig absolutem Aether ausgezogen und der schwer lösliche Rückstand, der nun bei etwa 150° schmolz, mit warmem Methylalkohol behandelt, wobei der Schmelzpunkt desselben auf $170 - 180^{\circ}$ stieg; aus heissem

Alkohol umkrystallisirt, wurde *m*-Dinitrobenzildioximhyperoxyd vom Schmp. 182—184° gewonnen.

Die methylalkoholische Lösung gab beim Abkühlen und Verdunsten centimeterlange Krystallnadeln, die nach mehrmaligem Umkrystallisiren den constanten Schmp. 153—154° zeigten.

0.1019 g Sbst.: 9.25 ccm N (17°, 728 mm).

$C_{14}H_{10}N_2O_5$. Ber. N 9.79. Gef. N 10.07.

Aus der ätherischen Lösung und aus der methylalkoholischen Lauge konnte eine weisse Substanz vom Schmp. 90—112° isolirt werden, deren Schmelzpunkt nach Umkrystallisation auf 120° stieg und die Benzoëssäure war. Aus der Menge der gebildeten Benzoëssäure und des *m*-Dinitrobenzildioximhyperoxyds muss geschlossen werden, dass sie die Producte der Hauptreaction sind; Benzoyl-*m*-nitrobenzhydroxamsäure, welche Verbindung in der bei 153° schmelzenden Substanz, wie die Synthese beweist, vorliegt, entsteht nur in untergeordneter Menge.

Benzoyl-*m*-nitrobenzhydroxamsäure wurde synthetisch durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf *m*-Nitrobenzhydroxamsäure bei Gegenwart von Soda dargestellt. Sie schmilzt bei 153—154° und ist isomer mit der früher beschriebenen *m*-Nitrobenzoylbenzhydroxamsäure.

$C_6H_5.CO.NH.O.CO.C_6H_4.NO_2$ $NO_2.C_6H_4.CO.NH.O.CO.C_6H_5$
Schmp. 147—148°. Schmp. 153—154°.

0.1016 g Sbst.: 8.9 ccm N (13°, 730 mm).

0.1293 g Sbst.: 0.2764 g CO_2 , 0.0420 g H_2O .

$C_{14}H_{10}N_2O_5$. Ber. C 58.74, H 3.49, N 9.79.
Gef. » 58.30, » 3.61, » 9.92.

Einwirkung von *p*-nitrobenzoësaurem Silber auf *p*-Nitrobenzhydroximsäurechlorid.

Trotzdem diese Reaction verschiedene Mal durchgeführt wurde, ist es weder gelungen die Di-*p*-nitrobenzhydroximsäure, noch die *p*-Nitrobenzoyl-*p*-nitrobenzhydroxamsäure aus dem Reactionsproduct zu isoliren. Die nach dem Abblasen des Aethers zurückbleibende Masse zeigt einen sehr unscharfen Schmelzpunkt. Bis 170° bleibt sie fast unverändert, dann vermindert sie stark das Volumen, bräunt sich und verflüssigt sich zum Theil, bis bei 210—220° vollständiges Schmelzen beobachtet wird.

Zieht man den Aetherrückstand mit wenig kaltem Alkohol aus, so bleibt ein schwer löslicher Theil zurück, aus dem durch Umkrystallisiren nur *p*-Dinitrobenzildioximhyperoxyd isolirt werden kann. In der alkoholischen Lösung findet sich *p*-Nitrobenzoëssäure vom Schmp. 237° vor.

Da trotz sorgfältigem Suchen keine *p*-Nitrobenzoyl-*p*-nitrobenzhydroxamsäure gefunden werden konnte, so wurde auch der Chlorsilberniederschlag daraufhin untersucht; durch Ausziehen mit kaltem Alkohol entzog man ihm *p*-Nitrobenzoësäure, beim nachherigen Behandeln mit heissem Alkohol ging nur *p*-Dinitrobenzildioximhyperoxyd in Lösung. Der Reactionsprocess, der beim einfachsten Glied vorherrscht und zur Benzoylbenzhydroxamsäure führt, kann somit hier nicht mehr nachgewiesen werden.

Um uns über die Eigenschaften, die der *p*-Nitrobenzoyl-*p*-nitrobenzhydroxamsäure zukommen, zu orientiren, haben wir die Verbindung durch Einwirkung von *p*-Nitrobenzoylchlorid auf Hydroxylamin dargestellt.

Das Gemisch der Reactionsproducte wurde mit warmem Alkohol behandelt, der die *p*-Nitrobenzhydroxamsäure leicht auflöst. Aus der Lösung erhält man röthliche Nadeln, die man mit Aether wäscht und dann mehrere Male aus Alkohol umkrystallisirt; der Schmelzpunkt der reinen *p*-Nitrobenzhydroxamsäure liegt bei 177°.

0.0827 g Subst.: 11.6 ccm N (18°, 716 mm).

0.1068 g Subst.: 0.1807 g CO₂, 0.0352 g H₂O.

C₇H₆N₂O₄. Ber. C 46.15, H 3.27, N 15.38.

Gef. » 46.14, » 3.66, » 15.21.

Der in Alkohol schwerlösliche Theil des Reactionsproductes wurde durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol in Form glänzender Nadeln vom Schmp. 173–176° erhalten; beim Herausnehmen aus der Krystallisationsflüssigkeit werden die Nadeln bald matt und undurchsichtig; zur Analyse wurde die Verbindung eine Stunde bei 110° im Trockenschrank gehalten.

0.1004 g Subst.: 11.8 ccm (12°, 700 mm).

0.1043 g Subst.: 0.1946 g CO₂, 0.0289 g H₂O.

C₁₄H₉N₃O₇. Ber. C 50.76, H 2.72, N 12.69.

Gef. » 50.88, » 3.08, » 12.81.

Einwirkung von benzoësaurem Silber auf *p*-Nitrobenzhydroximsäurechlorid.

Der Versuch ist in bekannter Weise durchgeführt worden. Der Aetherrückstand wurde mit kaltem Alkohol ausgezogen, wobei Benzoësäure aufgenommen wurde, und der Rückstand aus siedendem Alkohol umkrystallisirt, wobei Nadeln vom Schmp. 196–198° entstanden, die *p*-Dinitrobenzildioximhyperoxyd waren.

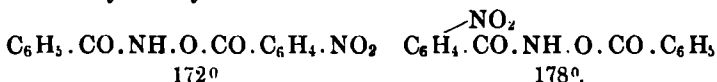
Auch im Chlorsilber war keine Benzoylparanitrobenzhydroxamsäure enthalten; beim Auskochen desselben mit Alkohol konnte nur *p*-Dinitrobenzildioximhyperoxyd isolirt werden.

Um uns noch über die Eigenschaften, die der Benzoylparanitrobenzhydroxamsäure, NO₂ · C₆H₄ · CO · NH · O · CO · C₆H₅, zukommen,

zu orientiren, haben wir diese Verbindung aus *p*-Nitrobenzhydroxamsäure und Benzoylchlorid nach der gewöhnlichen Methode dargestellt.

Nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol wurden feine, farblose Blättchen vom Schmp. 178° gewonnen.

Diese Verbindung ist isomer mit der bei 172° schmelzenden *p*-Nitrobenzylbenzhydroxamsäure:



0.1011 g Subst.: 9.4 ccm N (13.5°, 702 mm).

0.1449 g Subst.: 0.3135 g CO₂, 0.0482 g H₂O.

C₁₄H₁₀N₂O₅. Ber. C 58.76, H 3.49, N 9.79.

Gef. » 59.00, » 3.69, » 10.09.

Zürich, Universitätslaboratorium Mai 1899.

251. Joh. Pinnow:

Zur Darstellung des α-Dinitrodimethylanilins.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Jena.]

(Eingegangen am 12. Juni.)

α-Dinitrodimethylanilin erhält man aus Dinitrochlorbenzol und Dimethylamin oder nach Mertens¹⁾ aus Dimethylanilin mit verdünnter Salpetersäure, ein Verfahren, das bei wiederholten Versuchen mich nur ausnahmsweise zum gewünschten Resultate führte. Durch Nitrirung mit verdünnter Salpetersäure bei Gegenwart reichlicher Mengen Schwefelsäure liess sich dagegen, wie A. Schuster²⁾ gefunden hat, glatt Dinitrodimethylanilin gewinnen, zumal wenn man etwas fertiges, selbst unreines Product zur Einleitung der Krystallisation beifügt. Uebelstände des Verfahrens sind die verhältnissmässig grosse, nöthige Menge Salpeter- und Schwefel-Säure und der Umstand, dass die Ausbeute an noch nicht umkrystallisirtem, obschon ziemlich reinem Dinitrodimethylanilin zwischen 90 und 110 pCt. des angewandten Dimethylanilins schwankt, während die Theorie 174.4 pCt. erheischt. Versuche, die Säuren zu einer zweiten Nitrirung auszunutzen, blieben erfolglos; die Ausbeute fiel gering aus, das Product war minderwerthig. Auch Anwendung stärkerer Salpetersäure³⁾, um die Ausbeute zu steigern, — natürlich unter entsprechenden Vorsichtsmaassregeln — führte nicht zum gewünschten Ziele. In Lösung bleibt ein

¹⁾ Diese Berichte 19, 2123.

²⁾ Diese Berichte 29, 1053.

³⁾ Joh. Pinnow und E. Koch, diese Berichte 30, 2851.