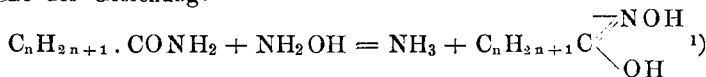


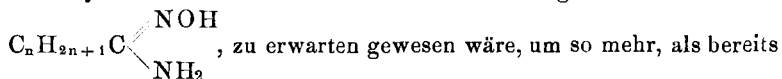
506. C. Hoffmann: Ueber Hydroxamsäuren der Fettreihe.

(Eingegangen am 21. October.)

Freies oder salzsaures Hydroxylamin wirkt schon bei gewöhnlicher Temperatur auf Fettsäureamide unter Abscheidung von Ammoniak und Bildung der bisher mit Ausnahme der Oxalhydroxamsäure völlig unbekanntenen Hydroxamsäuren der Fettreihe im Sinne der Gleichung:



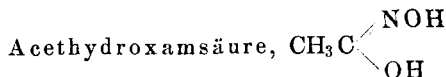
Diese Reaction, welche sich sowohl mit freiem als mit salzsaurem Hydroxylamin vollzieht, ist in mehrfacher Hinsicht auffallend. Erstens weil ein Säureamid bekanntlich gegen Alkalien bei gewöhnlicher Temperatur stabil ist und daher auch von dem schwach basischen Hydroxylamin nicht angegriffen werden sollte; zweitens weil, wenn doch eine Einwirkung einträte, viel eher unter Abscheidung von Wasser Ersatz des Carbonylsauerstoffs durch Oximid und Entstehung eines Amidoxims,



von Tiemann aus Thioacetamid Aethenylamidoxim erhalten worden ist²⁾.

Nach einigen vorläufigen Versuchen über die Einwirkung von Acetamid auf Hydroxylamin glaubte ich anfangs auch, dass die Reaction in diesem letzteren Sinne stattgefunden hätte, besonders da die Lösung nach einiger Zeit gewisse Reactionen des Aethenylamidoxims zeigte, welche indessen, wie später erkannt wurde, auch bei der Acethydroxamsäure eintreten; so wurde vor allem durch ammoniakalische Kupferlösung ein Niederschlag gefällt, welcher dem Aussehen und Kupfergehalte nach dem Aethenylamidoxim-Kupfer entsprach. Diese Beobachtungen, welche bereits am Polytechnikum in Dresden vor zwei Jahren gemacht wurden, veranlassten mich daher zu einer kurzen Notiz in letzterem Sinne³⁾, der ich erst jetzt weitere Mittheilungen folgen lassen kann. Die irrige Meinung, welche ich dort aussprach, möchte ich hiermit zugleich berichtigt wissen.

Die aus Hydroxylamin und Acetamid entstehende Substanz ist also nicht Aethenylamidoxim, sondern vielmehr

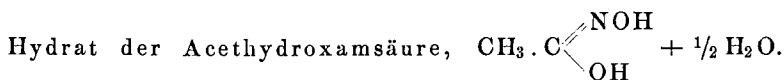


¹⁾ Zur Constitution der Hydroxamsäure siehe Lossen, Ann. Chem. Pharm. 252, 170.

²⁾ Diese Berichte XIX, 1669.

³⁾ Diese Berichte XX, 2204.

Dieselbe wird vollständig rein und in nahezu quantitativer Ausbeute folgendermaassen gewonnen: Aus äquivalenten Mengen von Acetamid und salzsaurem Hydroxylamin wird eine concentrirte wässrige Lösung hergestellt, die so lange sich selbst überlassen bleibt, bis sie Fehling'sche Lösung nicht mehr reducirt. Man säuert nachher mit Essigsäure schwach an und versetzt nun mit essigsauerm Kupfer im Ueberschuss; das Kupfersalz der Acethydroxamsäure scheidet sich sodann als ein fast unlöslicher, dunkelgrüner, voluminöser Niederschlag aus, der nach dem Absaugen und öfterem Waschen, das immer einige Zeit in Anspruch nimmt, in Alkohol suspendirt und mit Schwefelwasserstoffgas zerlegt wird. Aus der vom Schwefelkupfer abfiltrirten Lösung hinterbleibt beim Verdunsten das



Dasselbe krystallisirt in spiessigen Aggregaten oder auch in wohl ausgebildeten Individuen, welche anscheinend dem monoklinen Systeme angehören, ist sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, aber unlöslich in Aether, so dass es aus einer genügend concentrirten alkoholischen Lösung mit Aether ausgefällt werden kann; alsdann schmilzt das Hydrat bei 58—59°, jedoch nicht scharf.

| Ber. für $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{N} + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ | | Gefunden | |
|-----------------------------------------------------------------------------------|-------|----------|---------|
| C | 28.57 | 28.53 | — pCt. |
| H | 7.10 | 7.10 | — » |
| N | 16.67 | — | 17.07 » |

Wie die übrigen Hydroxamsäuren zeigt auch diese Verbindung, in saurer oder neutraler Lösung mit Eisenchlorid versetzt, die dunkelkirschrothe Färbung, mit welcher Reaction sich selbst ganz geringe Mengen noch deutlich nachweisen lassen. Die saure Natur derselben documentirt sich durch die Existenz des oben erwähnten charakteristischen Kupfersalzes; Mercuri- und Bleisalze werden von ihr nicht gefällt, ammoniakalische Silberlösung reducirt sie bereits in der Kälte. Uebrigens reagirt die Acethydroxamsäure im Gegensatz zur Oxalhydroxamsäure und den aromatischen Hydroxamsäuren neutral. Aus heissem Wasser krystallisirt sie unverändert heraus; Salzsäure wirkt bei gewöhnlicher Temperatur nicht spaltend ein, wohl aber in der Hitze.

Das auf obige Weise erhaltene Hydrat giebt im Vacuum über Schwefelsäure allmählich das Krystallwasser ab; die wasserfreie Substanz schmilzt alsdann bei 87—88° und zersetzt sich langsam gegen 100°.

| Ber. für $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{N}$ | | Gefunden | |
|---------------------------------------------------|-------|----------|---------|
| C | 32.00 | 31.87 | — pCt. |
| H | 6.66 | 6.43 | — » |
| N | 18.67 | — | 19.10 » |

Wegen der grossen Hygroscopicität der Acethydroxamsäure konnte dieselbe auch im vollständig wasserfreien Zustande nicht krystallisirt erhalten werden; denn selbst trockene Präparate, welche aus absolutem Alkohol umkrystallisirt wurden, schmolzen stets niedriger als bei 87°.

Auch Formamid reagirt nach vorläufigen Versuchen mit Hydroxylamin; die Formhydroxamsäure scheint indess viel schwieriger isolirbar zu sein.

Acetanilid setzt sich als phenylirtes Acetamid ebenfalls mit Hydroxylamin, analog dem oben gegebenen Schema, um in Acethydroxamsäure und Anilin. Allein hier geschieht die Einwirkung erst bei erhöhter Temperatur und selbst nach stundenlangem Kochen der alkoholischen Lösung beider Substanzen finden sich noch immer bedeutende Mengen von Anilid in derselben vor.

Dass Hydroxylamin auf aromatische Säureamide einwirkt, zeigt folgender, mit Benzamid ausgeführter Versuch: Eine alkoholische Lösung äquivalenter Mengen von Benzamid und freiem Hydroxylamin wurde etwa 10 Stunden lang am Rückflusskühler gekocht. Dieselbe färbte sich nachher mit Eisenchlorid versetzt und gab nach dem Ansäuern mit Essigsäure auf Zusatz von essigsauerm Kupfer in ziemlicher Menge einen dunkelgrünen voluminösen Niederschlag, der nach dem Abfiltriren, in verdünnter Salzsäure gelöst, Benzhydroxamsäure, $C_6H_5C \begin{matrix} \nearrow NOH \\ \searrow OH \end{matrix}$, in Form rhombischer Blättchen vom Schmelz-

punkte 124—125° hinterliess.

| | |
|-----------------------|-----------|
| Ber. für $C_7H_7O_2N$ | Gefunden |
| N 10.22 | 10.8 pCt. |

Indess erwies gerade der letzte Versuch die geringere Reactionsfähigkeit der aromatischen Säureamide gegenüber Hydroxylamin. Wenn sich also nunmehr Hydroxamsäuren auf drei verschiedene Weisen mittelst Hydroxylamin erhalten lassen, nämlich erstens aus Säurechloriden (Lossen), zweitens aus Säureäthern (Jeanrenaud), drittens aus Säureamiden (Hoffmann), so wird man die erste Methode vorzugsweise bei der Benzolreihe, die zweite ebenfalls bei aromatischen Säuren, ausschliesslich aber bei Orthooxysäuren anwenden, wogegen die dritte in der Fettreihe entschieden den Vorzug verdient.

In Zukunft gedenke ich noch über andere Hydroxamsäuren der aliphatischen Reihe, besonders über die Formhydroxamsäure sowie über Reactionen derselben Mittheilungen zu machen.

Zürich, Laboratorium des Hrn. Prof. A. Hantzsch.