

103. A. Miolati: Ueber eine neue Bildungsweise der Hydroxamsäuren der Fettreihe.

(Eingegangen am 20. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die Oxalhydroxamsäure von H. Lossen¹⁾ und die in neuerer Zeit von C. Hoffmann²⁾ dargestellte Acethydroxamsäure waren bis jetzt die einzigen Repräsentanten dieser Körperklasse in der Fettreihe, während dagegen in der aromatischen Reihe eine grosse Anzahl derselben bekannt sind. Die Methode Hoffmann's, der Gewinnung von Acethydroxamsäure aus Acetamid und salzsaurem Hydroxylamin kann, wie ich mich selbst mehrfach überzeugt habe, auch bei anderen Säureamiden angewandt werden, hat aber den Nachtheil, dass die Lösung des Säureamids mit dem Hydroxylamin ziemlich lange Zeit stehen bleiben muss, ehe die Umwandlung vollständig wird. Durch Erwärmen derselben befördert man zwar die Umwandlung, aber vermindert die Ausbeute an Hydroxamsäure.

Die aromatischen Hydroxamsäuren entstehen bekanntlich durch directe Einführung der Säureradicale in das Molekül des Hydroxylamins mittels Säurechloriden. Die entsprechende Reaction kann wegen der leichten Zersetzbarkeit der Säurechloride in der Fettreihe nicht angewandt werden; aber es scheint noch nicht untersucht worden zu sein, wie die in vielen Fällen den Säurechloriden analog wirkenden Säureanhydride auf Hydroxylamin reagiren.

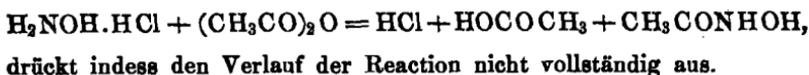
Nach meinen Versuchen entstehen Hydroxamsäuren der Fettreihe sehr leicht beim Erwärmen von salzsaurem Hydroxylamin mit Säureanhydriden.

Wenn man 1 Molekül fein gepulvertes und trockenes salzsaures Hydroxylamin mit ungefähr 2 Molekülen Säureanhydrid am Rückflusskühler kocht, so löst sich das salzsaure Salz in dem Anhydrid allmählich auf, während Salzsäure in grosser Menge entweicht. Hat die Entwicklung derselben aufgehört (was ungefähr nach etwa einer Stunde eintritt), so verdünnt man die erkaltete Lösung mit Wasser, neutralisirt sie mit Alkalicarbonat und versetzt sie mit überschüssigem Kupferacetat. Es fällt alsdann in reichlicher Menge das basische Kupfersalz der Hydroxamsäure als grasgrünes Pulver aus. Das trockene Kupfersalz wird weiter nach C. Hoffmann in absolutem Alkohol suspendirt und mit Schwefelwasserstoff zersetzt; aus dem alkoholischen Filtrat bekommt man beim Eindampfen die freie Hydroxamsäure.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm.. 150, 314.

²⁾ Diese Berichte XXII, 2854.

Die z. B. für die Darstellung der Acethydroxamsäure geltende Gleichung:



Da nämlich in der ursprünglichen, nicht mit Alkalicarbonat neutralisirten Lösung durch Kupferacetat nicht das Kupfersalz der betreffenden Acethydroxamsäure, sondern überhaupt keine Fällung erzeugt wird, trotzdem das einmal gefällte Kupfersalz in Essigsäure nicht löslich ist, so wird in der ursprünglichen Lösung wohl nicht Acethydroxamsäure, sondern höchst wahrscheinlich »Diacethydroxamsäure« oder nach A. Werner's¹⁾ Nomenclatur »Acethydroxamsäureacetyler«,

$\text{CH}_3 - \text{C} \begin{array}{l} \text{=NOH} \\ \text{O CO CH}_3 \end{array}$ vorhanden sein und diese erst durch Alkalicarbonat zu Acethydroxamsäure verseift werden²⁾.

Die Ausbeute ist, auf die angewandte Menge des salzsauren Hydroxylamins berechnet, nahezu quantitativ; aber ist es nothwendig, einen Ueberschuss an Säureanhydrid anzuwenden, damit die entstandene Diacylhydroxamsäure durch die Hitze nicht zersetzt und das bei der Reaction entstandene Wasser gebunden werde. Freilich wirkt auch die entweichende Salzsäure gewiss schädlich; wahrscheinlich dürften durch Anwendung fettsaurer Salze des Hydroxylamins oder noch besser des jetzt zugänglichen freien Hydroxylamins die Hydroxamsäuren noch viel leichter entstehen.

Nach dieser Methode habe ich schon mehrere Hydroxamsäuren dargestellt; ich führe vorläufig nur die zwei ersten als Beispiel vor.

Acethydroxamsäure, von C. Hoffmann aus Acetamid und salzsaurem Hydroxylamin mit $\frac{1}{2}$ Molekül Krystallwasser gewonnen, erhielt ich wie oben beschrieben, als eine zwar hygroskopische, aber im Exsiccator wasserfrei werdende Substanz.

0.2491 g im Vacuum getrockene Substanz gaben 40 ccm feuchten Stickstoff bei 10° und 736 mm Druck.

Ber. für $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{N}$	Gefunden
N 18.67	18.63 pCt.

Propionhydroxamsäure, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 - \text{C} \begin{array}{l} \text{r} \text{OH} \\ \text{=NOH} \end{array}$, aus Propionsäureanhydrid erhalten, krystallisirt aus absolutem Alkohol in grossen, wohlgebildeten, wasserhellen Prismen, schmilzt bei 85° und ist, wie Acethydroxamsäure, in Aether und Benzol ganz oder so gut wie un-

¹⁾ Diese Berichte XXV, 27.

²⁾ Diese Vermuthung wird durch die folgende Mittheilung von A. Hantzsch bestätigt.

löslich, etwas leichter in Chloroform, sehr leicht in Alkohol und Wasser. Aus der alkoholischen Lösung wird sie durch Aether als ein bald krystallinisch erstarrendes Oel ausgefällt. Wie alle Hydroxamsäuren der Fettreihe giebt die wässrige Lösung mit Eisenchlorid eine intensiv kirschenrothe Färbung.

0.1837 g Substanz gaben 25.8 ccm feuchten Stickstoff bei 737 mm Druck und 13°.

	Ber. für C ₃ H ₇ O ₂ N	Gefunden
N	15.73	16.00 pCt.

Die zum Vergleiche aus Propionamid dargestellte Säure besass dieselben Eigenschaften.

Es sei hier noch bemerkt, dass durch Kochen von wasserfreier Ameisensäure mit salzsaurem Hydroxylamin die Formhydroxamsäure, $\text{CH} \begin{array}{l} \text{=NOH} \\ \text{<OH} \end{array}$ entsteht, deren Kupfersalz schon dargestellt und analysirt wurde.

Diese noch nicht ganz abgeschlossenen Versuche habe ich nur in Rücksicht auf die folgende Publication schon jetzt mitgetheilt. In der Gazzetta chimica Italiana werde ich dieselben ausführlich veröffentlichen.

Zürich. Laboratorium des Prof. A. Hantzsch.

104. A. Hantzsch. Ueber die Einwirkung von Hydroxylamin auf Chloral.

(Eingegangen am 20. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Obwohl es bekannt ist, dass durch die Einwirkung von Hydroxylamin auf Chloral, zufolge einer kürzlich erschienenen Notiz von V. Meyer¹⁾ zuerst das normale Trichloraldoxim $\text{CCl}_3 \cdot \text{CH}=\text{N} \cdot \text{OH}$ und zufolge einer älteren Mittheilung von Naegeli²⁾ durch überschüssiges Hydroxylamin Chlorglyoxim $\text{CCl}:\text{NOH}-\text{CH}:\text{NOH}$ entsteht, so habe ich doch die genannte Reaction in der Absicht nochmals genauer untersucht, hierbei vielleicht auf Stereoisomerien zu stossen und damit auch in der Fettreihe Beispiele für raumisomere Aldoxime bezw. Glyoxime zu finden. Dieser Versuch ist beim Chlorglyoxim, nicht

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 264, 119.

²⁾ Diese Berichte XIX, 499.