

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 wässerige 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 $C_3H_7O_2N$	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, $CH \begin{matrix} \diagup NOH \\ \diagdown OH \end{matrix}$ 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 $CCl_3.CH=N.OH$ und zufolge einer älteren Mittheilung von Naegeli²⁾ durch überschüssiges Hydroxylamin Chlorglyoxim $CCl:NOH-CH:NOH$ 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 bzw. Glyoxime zu finden. Dieser Versuch ist beim Chlorglyoxim, nicht

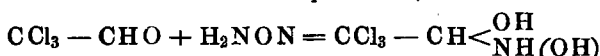
¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 264, 119.

²⁾ Diese Berichte XIX, 499.

aber beim Trichloraldoxim erfolgreich gewesen; von ersterem wurden zwei Stereoisomere entdeckt, von dem letzteren ist dagegen nur die bereits bekannte Form existenzfähig. Wenigstens führten alle Umlagerungsversuche nur zu ein und demselben Oxim. Dass das Trichloraldoxim in zwei Stereoisomeren besteht, ist also mindestens sehr unwahrscheinlich.

Trotzdem ist bei dieser Gelegenheit eine bisher noch nicht bekannte Substanz, sogar das primäre Product der Einwirkung von Chloral auf Hydroxylamin aufgefunden worden. Dieselbe ist ein aus beiden Componenten gebildetes

Additionsproduct,



und entspricht als Chloral-Hydroxylamin ganz dem Chloral-ammoniak, bezw. dem Aldehydammoniak, zeigt somit, dass auch der Bildung von Oximen, wie zu erwarten, eine Anlagerung von Hydroxylamin an die Carbonylverbindung vorausgeht, dass also Hydroxylamin und Ammoniak zuerst gleichartig reagiren.

Das Chloral-Hydroxylamin wurde zuerst als Nebenproduct bei der Darstellung des Chlorglyoxims beobachtet; es entsteht aber besser, fast quantitativ, folgendermaassen: 1 Mol. Chloralhydrat wird mit 2 Mol. salzsaurem Hydroxylamin und 1 Mol. pulverisirter Soda verrieben; die Masse wird hierbei erst teigig, dann dünnflüssig und schliesslich wieder fest. Nach mehrstündigem Stehen im Exsiccator wird sie in ganz wenig Wasser gelöst und mit Aether extrahirt. Aus dem getrockneten Auszuge krystallisirt das Additionsproduct nahezu rein aus; durch Umkrystallisiren aus Chloroform oder Benzol kann es eventuell gereinigt werden. Es bildet schöne glänzende Schuppen, welche völlig rein bei 98°, minder rein aber schon gegen 85° schmelzen und ist leicht in Aether und Alkohol, weniger leicht in Wasser, schwer in Benzol und Chloroform löslich. Absolut rein wahrscheinlich geruchlos, haftet ihm doch fast stets der sehr charakteristische heftige Geruch des V. Meyer'schen Trichloraldoxims an. Nur das bei 98° schmelzende Präparat ist geruchlos.

	Ber. für $\text{C}_2\text{Cl}_3\text{H}_4\text{NO}_2$		Gefunden				
C	13.29	13.17	13.27	—	—	—	pCt.
H	2.22	2.55	2.89	—	—	—	»
N	7.75	—	—	7.92	—	—	»
Cl	58.87	—	—	—	59.1	59.2	»

Im Gegensatz zum Trichloraldoxim giebt es, wenn völlig rein, mit Silbernitratlösung auch nach längerer Zeit keine Fällung von Chlorsilber. Im Exsiccator lässt es sich beliebig lange aufbewahren;

dagegen verflüssigt es sich allmählich beim Stehen an der Luft oder auch in geschlossenen Gefässen unter Bildung von Trichloraldoxim, salzsaurem Hydroxylamin und noch anderen, nicht näher untersuchten Producten, also in ziemlich complicirter Weise. Durch Kali, Ammoniak und heisse Sodalösung wird es unter Abscheidung von Chloroform ebenfalls zerstört. Beim Eindampfen der wässerigen Lösung zur Trockne entweicht Chloral und es bleibt salzsaures Hydroxylamin zurück. Auch trocknes Salzsäuregas und selbst Acetylchlorid fällen aus der absolut ätherischen Lösung dasselbe Salz aus. In all' diesen Fällen wird es also mit Leichtigkeit wieder in seine Componenten gespalten, ohne in glatter Weise durch Wasserverlust in das echte Trichloraldoxim überzugehen. Es ist also danach ein wahres Additionsproduct und nicht, wie Anfangs gehofft wurde, das Hydrat eines stereoisomeren Trichloraldoxims. Dass es aber in Lösung, wenigstens in Eisessiglösung, als einheitliches Molekül besteht und nicht in Chloral und Hydroxylamin gespalten ist, ergab die Moleculargewichtsbestimmung nach Raoult-Beckmann:

Substanz	Concentration	Depression	Mol.-Gew. gefunden	Berechnet für $C_2H_4Cl_3O_2N$
0.1725 g	1.633	0.298 ⁰	214	209
0.3042 g	2.880	0.514 ⁰	218	

Mit Essiganhydrid giebt es kein Acetat, sondern reagirt in unerwarteter Weise. Beim Verdunsten dieser Lösung, auch im Vacuum, bleibt schliesslich eine krystallisirende Substanz zurück; dieselbe ist indess frei von Chlor und nichts anderes als

Diacethydroxamsäure = Acethydroxamsäure-Acetylcster,



Danach hat nur das durch Spaltung erzeugte freie Hydroxylamin mit dem Essiganhydrid reagirt, während das Chloral verflüchtigt worden ist.

Acethydroxamsäure-Acetyläther bildet weisse Nadeln vom Schmp. 89⁰, ist in Wasser sehr leicht löslich, reagirt stark sauer und giebt in reinem Zustande weder mit Kupferacetat eine Fällung noch mit Eisenchlorid eine Färbung, verhält sich also ganz wie die sogen. Dibenzhydroxamsäure (Benzhydroxamsäure-Benzoylcster).

	Ber. für $C_4H_2NO_3$		Gefunden		
C	41.02	40.95	40.41	—	— pCt.
H	5.68	6.43	5.65	—	— >
N	11.99	—	—	11.90	11.89 >

Dagegen spaltet sich die Verbindung sehr leicht in Essigsäure und Acethydroxamsäure; und da letztere ein voluminöses Kupfersalz und eine dunkelrothe Ferrichlorid-Reaction erzeugt, so wird auch Acethydroxamsäure-Acetyläther durch Erwärmen mit Kupferacetat grün gefällt und giebt bereits nach längerem Stehen oder Erwärmen mit Sodalösung die bekannte intensiv dunkelrothe Färbung mit Eisenchlorid.

Dass die aus Chloral-Hydroxylamin und Essiganhydrid gebildete Substanz wirklich diese Verbindung darstellt, erwies sich auch durch eine directe Synthese der sogen. Diacethydroxamsäure aus salzsaurem Hydroxylamin und Essiganhydrid.

Wird feines gepulvertes und über Schwefelsäure völlig entwässertes Hydroxylaminchlorhydrat mit überschüssigem Essiganhydrid gekocht, bis keine Salzsäure mehr entweicht und dann das überschüssige Anhydrid bei etwa 100° abgetrieben, so erstarrt der Rückstand allmählich im Exsiccator zu langen dicken Nadeln und wird am besten aus Chloroform oder Alkohol umkrystallisirt. Das so erhaltene Präparat ist von dem oben beschriebenen selbst mikroskopisch nicht zu unterscheiden, schmilzt ebenfalls bei 89° und giebt anfänglich auch keine Reaction mit Kupferacetat und Eisenchlorid. Trotzdem hat der so gewonnene Acethydroxamsäureacetylcster trotz vielfacher Reinigungsversuche nie völlig rein erhalten werden können; er gab stets eine geringe Chlorreaction, enthielt also Spuren von salzsaurem Hydroxylamin und ergab dementsprechend auch bei der Analyse nicht ganz scharf stimmende Zahlen:

Ber. für $C_4H_7NO_3$		Gefunden	
C	41.02	40.55	— pCt.
H	5.98	5.69	— „
N	11.96	—	11.71 „

Moleculargewichtsbestimmungen wurden nach kryoskopischer und ebullioskopischer Methode ausgeführt:

1. Kryoskopisch in Lösung von Eisessig vom Schmp. 15.60°:

Substanz	Concentration	Depression	Mol.-Gewicht	Berechnet
I. 0.0860 g	0.8144	0.274°	115	117
II. 0.1682 g	1.5920	0.563°	116	

2. Ebullioskopisch in Lösung von Aether vom Sdp. 33.56°:

Substanz	Concentration	Depression	Mol.-Gewicht	Berechnet
I. 0.2267 g	1.095	0.212°	109	117
II. 0.1776 g	0.7106	0.134°	111	

Die hiermit nachgewiesene Bildung von Acetylhydroxamsäure-Acetylcster aus salzsaurem Hydroxylamin und Essiganhydrid bestätigt

zugleich die in der vorhergehenden Mittheilung ausgesprochene Vermuthung von A. Miolati, dass der Entstehung der von ihm isolirten Acethydroxamsäure die von Diacethydroxamsäure vorausgeht. — Auf die zweite Phase der Reaction zwischen Chloralhydrat und Hydroxylamin, welche zur Bildung von Chlorglyoxim führt, wird in der folgenden Mittheilung Bezug genommen werden.

Zürich, im Februar 1892.

105. A. Hantzsch: Ueber Stereoisomerie bei Glyoximen der Fettreihe.

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

Die einzigen Beispiele stereoisomerer Oxime der Fettreihe waren bisher in den in meinem Laboratorium aufgefundenen Monoximido- und Dioximidobornsteinsäuren Cramer's und Söderbaum's gegeben. Letztere stellen, entsprechend ihrer Structurformel $\text{COOH} \cdot \text{CNOH} \cdot \text{CNON} \cdot \text{COOH}$ als Glyoximdicarbonsäuren zugleich das erste Beispiel stereoisomerer Glyoxime in der Fettreihe dar, denen in der Benzolreihe die Diphenylglyoxime und die kürzlich entdeckten Monophenylglyoxime Russanow's entsprechen.

Die Versuche, bei den einfachen fetten Glyoximen Stereoisomerie nachzuweisen, sind beim Glyoxim und seinen Alkylderivaten bisher ganz erfolglos geblieben, und werden daher nur ganz kurz behandelt; beim Chlorglyoxim sind sie indess geglückt.

Gewöhnliches Glyoxim $\text{CH} : \text{NOH} - \text{CH} : \text{NOH}$ konnte unter allen Umständen nur in ein und derselben bereits bekannten Form erhalten werden. Es blieb beim Einleiten von Salzsäuregas, aber auch beim Ausfällen der alkalischen Lösung durch Kohlendioxyd unverändert und wurde durch Phosphorpentachlorid in ätherischer Lösung völlig zerstört, d. i. jedenfalls in Cyan verwandelt; wenigstens hinterliess die Lösung nach dem Ausschütteln mit Wasser keinen irgend erheblichen Rückstand, und das Wasser enthielt keine Oxalsäure.

Das bereits dargestellte Glyoximdiacetat $\text{CH} : \text{NOCOCH}_3 - \text{CH} : \text{NOCOCH}_3$ vom Schmp. 126° ist durch grosse Beständigkeit vor den Acetaten der gewöhnlichen Aldoxime ausgezeichnet. Es lässt sich selbst aus heissem Wasser grossentheils unverändert umkrystallisiren und zerfällt auch mit Natriumcarbonat oder Aetznatron nur theilweise in Cyan, bez. Blausäure und Kohlensäure, — so dass man hier nicht