

gefügt. Man erhitzt die Mischung 30 Stunden zum Sieden und erhält so eine Suspension von Benzamidnatrium. Zu dieser werden nun 5 g Oxalester gegeben und die Flüssigkeit 5 Minuten mit aufgesetztem Kühler gekocht. Dabei verwandelt sie sich in eine breiartige Masse. Zur Lösung des unveränderten Benzamidnatriums versetzt man sie mit verdünnter Salzsäure, wobei sich der neue Körper als kristallinischer Niederschlag absetzt. Er wird abgesaugt, zur Entfernung von Chlor-natrium mit Wasser und zur Lösung von etwa noch vorhandenem Benzamid mit Methylalkohol gewaschen. So gewinnt man 8 g Rohprodukt, welches zur Analyse zweimal aus Eisessig umkristallisiert, mit Alkohol gewaschen und bei 100° getrocknet wurde.

0.1672 g Sbst.: 0.3986 g CO₂, 0.0643 g H₂O. — 0.1484 g Sbst.: 12.1 ccm N (17°, 751 mm).

C₁₆H₁₂O₄N₂. Ber. C 64.86, H 4.05, N 9.45.

Gef. » 64.96, » 4.26, » 9.35.

Die Verbindung kristallisiert in würfelförmlichen Prismen und schmilzt bei 214—215° unter Aufschäumen und Zersetzung. Auch in der Löslichkeit verhält sie sich genau wie das durch Abbau erhaltene Dibenzoyloxamid.

Oxydation der Verbindung (C₆H₅.CO.CN)₂.HCN.H₂O mit Chromsäure.

1 g der bezeichneten Verbindung wird in 10 ccm heißem Eisessig gelöst und allmählich mit einer Lösung von ½ g Chromsäure in Eisessig vermischt. Da die Reaktion nur in der Hitze vor sich geht, so kocht man einige Minuten unter Rückfluß, bis die Farbe der Lösung in grün umgeschlagen ist. In der Kälte fällt nichts aus, dagegen kristallisiert beim Hinzufügen von Wasser oder besser von verdünnten Mineralsäuren ein Körper aus, der sich nach dem Umlösen aus Eisessig als identisch mit Dibenzoyloxamid erweist.

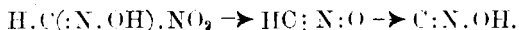
229. Heinrich Wieland: Zur Kenntnis der Nitriloxylde.

[Mitteilung aus dem chem. Laborat. d. Kgl. Akad. d. Wissensch. zu München.]
(Eingegangen am 30. März 1907; mitgeteilt in der Sitzung von Hrn. O. Diels.)

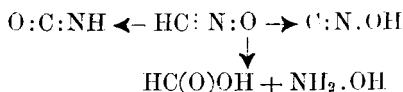
Den Additionsprodukten von Sauerstoff an tertiäre Amine, den bekannten Aninnoxyliden R₃:N:O, entsprechen in der Reihe der analog gebauten Nitrile die Nitriloxylde R.C:N:O. Ich habe in einer kürzlich publizierten Arbeit¹⁾ wahrscheinlich gemacht, daß bei der

¹⁾ Diese Berichte **40**, 418 [1907].

Bildung der Knallsäure aus Methylnitrosäure zuerst das einfache Formonitriloxyd entsteht, das sich sofort zu Knallsäure isomerisiert,



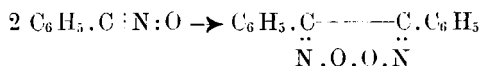
Teilweise wird es unter den dort wiedergegebenen Bedingungen auch in Ameisensäure und Hydroxylamin gespalten. Meine Annahme wird durch die später ausführlicher zu behandelnde Beobachtung gestützt, daß aus Methylnitrosäure neben salpetriger Säure auch Cyansäure entstehen kann, so daß das primäre Auftreten des Formonitriloxys durch drei Reaktionen sich kund gibt:



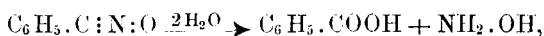
Bei der Beschäftigung mit dieser hypothetischen Substanz regten sich in mir Wunsch und Bedürfnis, über das Wesen und die Natur der nahezu ganz unbekanntem Nitriloxys Näheres zu erfahren. Ich betrat dabei den Weg, auf dem A. Werner¹⁾ das erste Nitriloxyd angetroffen hat. Bei der Abspaltung von Chlorwasserstoff aus dem Chlorid der Benzhydroxamsäure durch Alkalien,



stellte Werner fest, daß sich mit Soda ein stechend riechendes Öl bilde, das alsbald in das dimolekulare Diphenylglyoximperoxyd übergehe:



Seine Konstitution machte er durch Spaltung in Benzoesäure und Hydroxylamin wahrscheinlich,



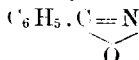
eine Spaltung, die einerseits an die Zerlegung der Knallsäure in Ameisensäure und Hydroxylamin, andererseits an die Hydrolyse der Nitrile zu Carbonsäuren und Ammoniak erinnert.

Die eingehende Untersuchung bestätigte vollkommen die kurzen Angaben von Werner; sie gab mir weiter die Substanz in reiner, krystallisierter Form in die Hand und erlaubte durch Bestimmung der Molekulargröße und auf Grund neuer Reaktionen, den Typus der Nitriloxys scharf umrissen hinzustellen.

Ich hatte erwartet, daß das stark ungesättigte System $C:N:O$, ähnlich den Acetylenen einer bunten Reihe von Additionsreaktionen zugänglich sein werde, daß namentlich basische Addenden mit Leichtigkeit sich zu Derivaten der Amidoxime, $C:(N.OH).NH.R$, anlagern würden. Dies ist, bei gewöhnlicher Temperatur wenigstens, nicht der

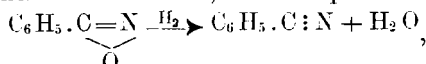
¹⁾ Diese Berichte **27**, 2199 [1894].

Fall. Weder mit Ammoniak, Anilin, Phenylhydrazin, noch mit Brom, Jod, Chlorwasserstoff, auch nicht mit Phosphorpentachlorid tritt es in Reaktion. Es scheint mir deshalb richtiger, dem Benzonitriloxyl die auch von Werner in Betracht gezogene Brückenformel

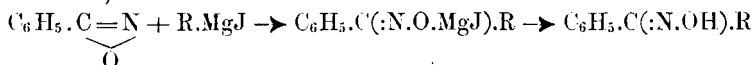


zu geben, in der das geringe Additionsvermögen — gegenüber den Nitrilen — einen entsprechenden Ausdruck findet.

Für die Konstitution von Bedeutung sind außer der Spaltung in Benzoessäure und Hydroxylamin vor allem zwei Reaktionen: einmal die Reduzierbarkeit zu Benzonitril, die fast quantitativ verläuft,



und dann die Veränderung, die das Benzonitriloxyl mit organischen Magnesiumverbindungen erleidet. Dabei wurden neben den erwarteten Ketoximen,



auch die Ketone selbst erhalten. Da auch Benzonitril nachgewiesen werden konnte, so glaube ich, daß außer normaler Addition auch Reduktion unter Wegnahme des Sauerstoffs erfolgt, und daß das Benzonitril dann in der von Blaise¹⁾ beobachteten Weise durch die Organomagnesiumverbindung in Keton und Ammoniak übergeführt wird. Den Prozeß der Reduktion umzukehren, d. h. Benzonitril zu Benzonitriloxyl zu oxydieren, gelang nicht; Carosche Säure, deren Anwendung am aussichtsreichsten erschien, reagierte weder in der Kälte, noch in der Hitze.

Die am stärksten hervortretende Reaktionserscheinung des Benzonitriloxyls ist die Polymerisation zum Diphenylglyoximsuperoxyd, die bei gewöhnlicher Temperatur schon nach wenigen Minuten anhebt; in Lösung ist die Substanz längere Zeit unverändert haltbar.

Es ist nun merkwürdig, daß bei der Selbstzersetzung des Benzhydroxamsäurechlorids, die in geschlossenem Gefäß unter starker Salzsäureentwicklung verläuft, wobei sich also offenbar im ersten Stadium auch Benzonitriloxyl bildet, keine Spur von Diphenylglyoximsuperoxyd, dagegen in großer Menge das vor einem Jahr von H. Bauer und mir²⁾ beschriebene zweite dimolekulare Isomere, das Diben-

z enyl-oxoazoxim. $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \underset{\text{O}}{\text{C}} \begin{matrix} \text{O} \\ \diagdown \\ \text{N} \\ \diagup \\ \text{O} \end{matrix} \text{N} \cdot \text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, auftritt, daß also offensichtlich die Natur des Mediums katalytisch die Form der Poly-

¹⁾ Compt. rend. **133**, 1217.

²⁾ Diese Berichte **39**, 1486 [1906].

merisation beeinflusst. Die Verbindung ist als erster genauer untersuchter Vertreter einer schon mehrfach neben den Glyoximperoxyden beobachteten Klasse von Polymerisationsprodukten der Nitriloxyside von Bedeutung; ihre Reaktionen sind deshalb weiter studiert worden (vergl. im speziellen Teil).

Auf der Suche nach weiteren isolierbaren Nitriloxysiden bin ich vorerst wenig glücklich gewesen. Bei der Einwirkung von Soda auf Chlor-oximido-essigester, $\text{H}_3\text{C}_2\text{OOC.C}(\text{N.OH}).\text{Cl}$, ist im ersten Moment, allerdings nur durch den charakteristischen Geruch, das Auftreten des Nitriloxysids, $\text{H}_3\text{C}_2\text{OOC.C}=\underset{\text{O}}{\text{N}}$, nachzuweisen, jedoch ist die

Polymerisationsgeschwindigkeit hier eine so große, daß eine objektive Feststellung des Vorgangs nicht möglich war. Deshalb vermag ich auch nicht mit voller Sicherheit die Konstitution eines von Scholl¹⁾ beschriebenen Körpers, der damit identisch sein sollte, in Frage zu stellen, obwohl nach meinen bisherigen Erfahrungen die Eigenschaften des Scholl'schen »Oxalesternitriloxysid« durchaus nicht mit denen der Nitriloxyside in Einklang stehen.

Noch weniger deutlich konnte das Auftreten des Acetonitriloxysids beim Acethydroxamsäurechlorid, $\text{H}_3\text{C.C}(\text{N.OH}).\text{Cl}$, erkannt werden; mit Soda wurde daraus das Salz einer mit der Acethydroxamsäure nahe verwandten Säure erhalten, wahrscheinlich von folgender Struktur:



$\text{H}_3\text{C.C:NO.C}(\text{N.OH}).\text{CH}_3$, so daß sich hier die Chlorwasserstoffabspaltung teilweise zwischen zwei Molekülen abgespielt hat. Beim Erwärmen der wäßrigen Lösung zerfällt das Salz in acethydroxamsaures Natrium, das durch Umsetzung mit Kupferacetat das charakteristische Cuprisalz der Acethydroxamsäure lieferte.

Es scheint, daß das Auftreten von Nitriloxysiden aus den Chlor-oximidoverbindungen an die Nachbarschaft einer negativen Gruppe (C_6H_5 , COOR) geknüpft und ihre Beständigkeit von der gleichen Ursache abhängig ist. Dies soll die Fortsetzung der Untersuchung am Typus der Acylnitriloxyside $\text{R.CO.C}=\underset{\text{O}}{\text{N}}$ zeigen.

Über Benzonitriloxysid.

Zur Darstellung des Benzonitriloxysids wurden 2 g reines, gepulvertes Benzhydroxamsäurechlorid, in 20 ccm Wasser suspendiert, unter guter Kühlung im Kältegemisch mit 10 ccm 14-prozentiger Sodaauslösung versetzt und das Gemisch dann — am besten in einem dick-

¹⁾ Diese Berichte **34**, 876 [1901].

wandigen Erlenmeyer-Kolben — etwa drei Minuten tüchtig durchgeschüttelt; dabei soll stets noch Eis vorhanden sein. Das zuerst auftretende farblose Öl krystallisiert nach kurzer Zeit zu farblosen Nadelchen, die bei Winterkälte auf vorgekühlter Nutsche abgesaugt und auf eiskaltem Ton getrocknet werden. Vorher hat man sich an einer Probe durch Ausschütteln mit Äther und Eindampfen mit verdünntem Ammoniak überzeugt, daß das Chlorid völlig umgesetzt, daß keine abspaltbare Salzsäure zurückgeblieben ist. Das so erhaltene Benzotrinitriloxyd ist vollständig rein; es schmilzt bei 15° und erstarrt im Kältegemisch wieder krystallinisch. Bei Zimmertemperatur bildet es ein farbloses, leicht bewegliches, stechend, halb senfö- halb nitrilartig riechendes Öl, das in geringer Menge — soweit es der Polymerisation entgeht — mit Wasserdämpfen flüchtig ist; in der Vorlage findet man die Nadeln des Glyoximperoxyds, das an und für sich nur spureweise sich verflüchtigt.

Nach ganz kurzer Zeit beginnt auch bei gewöhnlicher Temperatur die Polymerisation, indem an den Rändern der Flüssigkeit die breiten Nadeln des Peroxyds sich ansetzen; in weniger als einer Stunde ist die Umwandlung so gut wie vollständig beendet, das Öl ist ohne Gewichtsverlust in die feste, farblose Krystallmasse des Diphenylglyoximperoxyds übergegangen. Bei Anwesenheit von Alkali scheint die Polymerisation des Nitriloxys beschleunigt zu werden, weshalb bei der Bereitung ein Überschuß an Soda vermieden wurde; den gleichen Effekt bewirkt Erhöhung der Temperatur.

Zur Ausführung der Molekulargewichtsbestimmung löste man die in Krystallen isolierte Substanz, um alles Wasser zu entfernen, in reinem Äther, trocknete mit Chlorcalcium 2 Stunden, entfernte dann in einer flachen Schale im Vakuum den Äther und goß das zurückbleibende Öl direkt in Benzol ein.

0.2178 g Substanz in 13.8 g Benzol (1.578-proz. Lösung) verursachten eine Depression des Gefrierpunkts um 0.576° (Δ).

C_7H_5ON . Ber. M 119. Gef. M 134.

Nach 6 Stunden betrug Δ	=	0.522 $^{\circ}$,	entspr. M	=	151.
» 24 » »	=	0.479 $^{\circ}$	» »	=	164.
» 30 » »	=	0.456 $^{\circ}$	» »	=	173.
» 96 » »	=	0.420 $^{\circ}$	» »	=	188.

Die Bestimmungen, die keinen Anspruch auf große Genauigkeit machen, zeigen immerhin, daß die Polymerisationsgeschwindigkeit in hohem Maß von der Konzentration der Lösung abhängig ist. Dies zeigt sich auch bei den Lösungen des Nitriloxys in Äther, die bei großer Konzentration schon nach 1—2 Stunden Krystalle von Peroxyd abscheiden. Daß der zeitliche Verlauf der Polymerisation auch stark von der Natur des Lösungsmittels beeinflusst wird, beweist die Beob-

achtung, daß wäßrige Benzonitriloxyd-Lösungen schon nach wenigen Stunden die Nadeln des Peroxyds auskrystallisieren lassen.

Zu allen Versuchen wurde eine frisch bereitete ca. 2-prozentige Lösung des Nitriloxys in Äther verwendet, die, wenn nötig, mit Chlorcalcium getrocknet wurde. Zur Spaltung mit Säuren wurden 10 ccm dieser Lösung mit 5 ccm konzentrierter, wäßriger Salzsäure durchgeschüttelt. Nach mehrstündigem Stehen gab die Verarbeitung des Versuchs — Ausäthern und Eindampfen der sauren Lösung — Benzoesäure und salzsaures Hydroxylamin, die in bekannter Weise als solche erkannt wurden. Diphenylglyoximperoxyd verändert sich unter den gleichen Verhältnissen nicht.

Reduktion. 0.5 g Benzonitriloxyd, in feuchtem Äther gelöst, wurden mit Zinkstaub und 1 ccm Eisessig versetzt. Die anfangs heftig einsetzende Reaktion wurde durch Kühlen gedämpft und die Lösung drei Stunden stehen gelassen. Dann wurde nach dem Wegdampfen des Äthers mit Wasserdampf ein farbloses Öl übergetrieben, das beim Kochen mit 45-prozentiger Schwefelsäure in Benzoesäure und Ammoniak zerlegt wurde, also mit Benzonitril identisch war.

Benzonitriloxyd und Methylmagnesiumjodid.

Eine trockne Ätherlösung von 6.5 g Benzonitriloxyd wurde ohne Kühlung zu der ätherischen Lösung von 2 g Magnesium in 12 g Jodmethyl tropfen gelassen. Der Äther kommt zum Sieden, und es treten die bekannten Erscheinungen der Grignardschen Reaktion — Abscheidung einer undeutlich krystallinischen Doppelverbindung — auf. Man kocht noch eine halbe Stunde und zersetzt dann mit Eiswasser und wenig verdünnter Salzsäure. Die gelbe Ätherlösung wurde nun einige Male mit verdünnter Natronlauge ausgezogen, wobei mit dem Acetophenon-oxim eine andere Säure mit roter Farbe in Lösung ging. Durch Ansäuern und Ausäthern wurde das Oxim isoliert¹⁾ und durch Spaltung mit 20-prozentiger Schwefelsäure in Acetophenon und Hydroxylamin scharf als solches erkannt. Das Keton wurde mit Wasserdampf abgetrennt und in sein charakteristisches Kondensationsprodukt mit μ -Nitrobenzaldehyd²⁾ (Schmp. 162°) übergeführt.

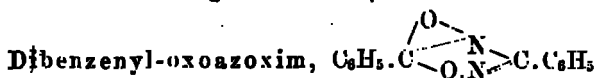
Die mit Natronlauge ausgeschüttelte Ätherlösung enthielt größere Mengen Acetophenon (ca. 3 g), das durch Destillation mit Wasserdampf gereinigt und, wie eben erwähnt, nachgewiesen wurde. Ihm beigemengt fanden sich geringe Mengen Benzonitril, kenntlich am Geruch und an der Natur der Verseifungsprodukte — Benzoesäure und Ammoniak.

¹⁾ Zwischen dem öligen Oxim fanden sich farblose, blättrige Krystalle vom Schmp. 135° eingelagert, die jedoch nicht näher untersucht wurden.

²⁾ H. Wieland, diese Berichte **37**, 1149 [1904].

In analoger Weise bildet sich mit Äthylmagnesiumjodid Propiophenonoxim und Propiophenon, mit Phenylmagnesiumbromid Benzophenonoxim. In diesem Fall wurde lediglich festgestellt, daß ein alkalilöslicher Körper entstanden war, der beim Kochen mit Säuren Hydroxylamin absaltete.

Die Selbstzersetzung des Benzhydroxamsäurechlorids.



(mitbearbeitet von H. Bauer).

Reines, kristallisiertes Benzhydroxamsäurechlorid wird in einem verschlossenen Gefäß bei 25—30° sich selbst überlassen. Nach einigen Tagen tritt unter Entbindung von Chlorwasserstoff Verflüssigung ein, und nach etwa 14 Tagen ist der Gefäßinhalt zu einer festen, weißen Masse erstarrt. Diese zerreibt man in einer Porzellanschale mit absolutem Äther, filtriert und zerlegt dann das ungelöst gebliebene Chlorhydrat des Oxoazoxims im Scheidetrichter mit Wasser; das Oxoazoxim wird in Äther aufgenommen¹⁾. Man erhält es so in farblosen Krystallen, die nach einmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol rein sind; lange Nadeln vom Schmp. 134° (unter Zersetzung).

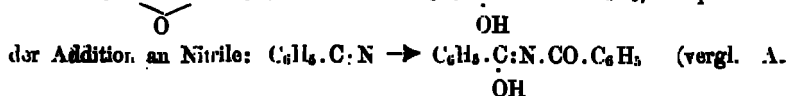
0.0968 g Sbst.: 10.6 ccm N (16.2°, 711.5 mm).

$\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_7\text{N}_2$. Ber. N 11.76. Gef. N 11.93.

Das Präparat zeigt alle Eigenschaften, die von Bauer und mir über die Verbindung angegeben sind; durch Reduktion wurde glatt das Dibenzoyl-azoxim vom Schmp. 109—110° erhalten. Da nach der beschriebenen Methode der Körper leicht in guter Ausbeute und in großer Reinheit gewonnen werden kann, haben wir noch einige Reaktionen des Oxoazoxims studiert.

Da ist vor allem auffallend die ausgeprägte Basizität dieses Ring-systems im Gegensatz zum Ring der isomeren Glyoximsperoxyde, dessen Repräsentanten auch nicht die Spur basischer Eigenschaften zeigen. Dibenzoyloxoazoxim vereinigt sich bei Ausschluß von Wasser

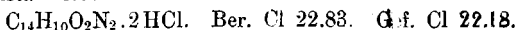
¹⁾ Als Nebenprodukt wurde dabei eine in Äther nicht lösliche Substanz angetroffen, die durch Schmelzpunkt, Mischprobe, Löslichkeitsverhältnisse, Verhalten gegen Alkalien als Dibenzhydroxamsäure erkannt wurde. Ich vermutete, daß sie durch Addition von Benzoesäure an Benzoxynitroxyl entstanden ist.



Wernst u. W. Skiba, diese Berichte 82, 1657 [1899]).

(am besten in absolutem Äther) mit Salzsäure zu einem Dioxihydrat, das den Charakter eines Oxoniumsalzes besitzt. Schmp. 161° unter Zersetzung.

0.1055 g, mit Wasser und Äther zersetzt, verbrauchen 6.6 c.m. Kalilauge, anstatt 6.78 ccm.



Eine Bestimmung nach Carius, die mit stärker hydrolysiertem Salz vorgenommen wurde, gab nur 19.4 % Chlor, bestätigte aber das stöchiometrische Verhältnis von Säure zur Base als 2 : 1. Im Vakuum verliert das Salz keinen Chlorwasserstoff.

Auch mit Ferricyanwasserstoffsäure¹⁾ wurde ein kristallisiertes Oxoniumsalz erhalten.

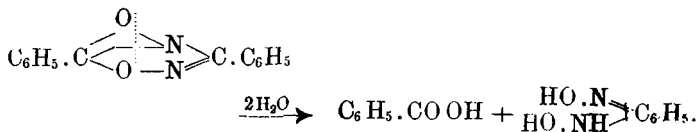
Daß Dibenzenyl-oxoazoxim nicht die symmetrische Konstitution mit dem Sechsring $\cdot C \begin{array}{l} \text{N} - \text{O} \\ \text{O} - \text{N} \end{array} \cdot C$ besitzt, haben wir durch die leicht verlaufende Reduktion zum Azoxim, $\cdot C \begin{array}{l} \text{N} \\ \text{O} - \text{N} \end{array} \cdot C$, schon in der zitierten Abhandlung wahrscheinlich gemacht. Wir haben nun von Phosphorpentachlorid ein neues Reagens gefunden, aus dem Oxo-

azoxim $\cdot C \begin{array}{l} \text{O} \\ \text{N} \\ \text{O} - \text{N} \end{array} \cdot C$ den außen sitzenden Sauerstoff wegzunehmen.

0.5 g Oxoazoxim werden mit 0.8 g Chlorphosphor auf dem Wasserbade erwärmt, wobei nach kurzer Zeit Verflüssigung und Chlorentwicklung sich einstellt. Nach $\frac{1}{2}$ Stunde zersetzt man mit Eiswasser, filtriert das fest abgeschiedene Azoxim ab und erhält es nach einmaligem Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol rein mit allen Eigenschaften, die ein Kontrollpräparat besaß (Mischprobe schmol scharf bei 107°). Ausbeute 0.3 g an reiner Substanz.

Auch gegen Alkalien verhält sich das Oxoazoxim weniger unständig, als man von ihm nach der Sechsring-Formel erwarten sollte. Es erleidet damit schon in der Kälte eine Ringsprengung, die an der Sauerstoffbrücke einsetzt und die eine Hälfte des Molekels in Benzoesäure verwandelt, während die andere die komplizierten Veränderungen des Benzoylamidoxims erleidet; in größerer Menge wurde dabei das erwartete Benzonitril aufgefangen.

Die Spaltung verläuft also nach dem Schema:



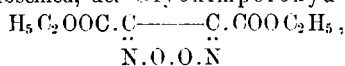
¹⁾ A. v. Baeyer und V. Villiger, diese Berichte 34, 2687 [1901].

Zwischenprodukte ließen sich nicht festhalten.

Die Versuche wurden in alkoholischer Lösung mit berechneten Mengen Kalilauge vorgenommen; dabei tritt nach kurzer Zeit unter Erwärmung Reaktion ein, die Lösung färbt sich hellorange, und bald beginnt die Krystallisation von Kaliumbenzoat. Schließlich wurde die Lösung nach den üblichen Methoden in saure und neutrale Bestandteile geschieden, in jenen noch die Benzoesäure bestimmt, in diesen das Benzotrinitril exakt nachgewiesen.

Chlor-oximido-essigester und Soda.

1 g Chloroximidoessigester, dargestellt nach der trefflichen Methode von M. Jowitschitsch¹⁾, wurde in der nötigen Menge Wasser gelöst und im Kältegemisch mit einer Lösung von 0.7 g Soda versetzt. Es trat sofort deutlich nitriloxydartiger Geruch auf, während sich zugleich ein farbloses Öl in quantitativer Menge abschied, der Glyoximperoxyd-dicarbonester,



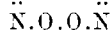
nachgewiesen durch das beim Schütteln mit wäßrigem Ammoniak entstehende Diamid (Schmp. 224^o unter Zersetzung nach einmaligem Umkrystallisieren aus Wasser). Auch der Versuch, das Nitriloxyd sofort in übergeschichtetem Äther aufzunehmen, erlaubte keinen sicheren Nachweis für das Auftreten des Nitriloxys, $\text{H}_5\text{C}_2\text{OOC}\cdot\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\text{=}\overset{\cdot\cdot}{\text{N}}$. Wenigstens wurde mit konzentrierter Salzsäure

kein Hydroxylamin und Oxalsäure nur in geringen Spuren erhalten. Auch die Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig gab keine bestimmten Anhaltspunkte für die Bildung von Cyanameisensäureester, $\text{H}_5\text{C}_2\text{OOC}\cdot\text{CN}$.

Hier scheint die Polymerisation schon in Lösung mit großer Geschwindigkeit zu erfolgen.

Acethydroxamsäurechlorid und Soda, $\text{H}_3\text{C}\cdot\text{C}(\text{N}\cdot\text{OH})\cdot\text{Cl}$.

13 g Chlorid²⁾ in 150 ccm Wasser wurden unter Kühlung mit einer Lösung von 8 g Soda nach und nach versetzt. Die Reaktion setzt sofort ein, was in dem raschen Verschwinden der alkalischen Reaktion sich äußert. Allmählich geht die Umsetzung langsamer vor sich; der heftige Geruch des Chlorids bleibt längere Zeit bestehen. Man gibt weitere 2 g gelöster Soda zu und überläßt das Gemisch sich selbst. Die schwach getrübbte, hellgelbe Lösung gibt nun an Äther eine ganz geringe Menge eines Öls ab, das vielleicht zum Teil aus Dimethyl-glyoximperoxyd, $\text{H}_3\text{C}\cdot\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\text{-----}\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\cdot\text{CH}_3$, besteht.



Die Hauptmenge der Substanz befindet sich aber in der Lösung als Salz eifer Säure, die zur Acethydroxamsäure in naher Beziehung steht und wahrscheinlich ein Anhydrid von der Konstitution $\text{H}_3\text{C}\cdot\text{C}(\text{OH})\text{:NO}\cdot\text{C}(\text{N}\cdot\text{OH})\cdot\text{CH}_3$,

¹⁾ Diese Berichte **39**, 784 [1906].

²⁾ Über die Darstellung vergl. die folgende Abhandlung.

darstellt. Dafür spricht, daß sie mit Eisenchlorid nur schwache Färbung, mit Kupfersalzen kein unlösliches Cuprisalz gibt, daß sie aber damit beim Erwärmen alsbald das charakteristische Kupfersalz der Acethydroxamsäure in glatt verlaufender Reaktion ausfallen läßt. Zum exakten Nachweis dieser Säure wurde das Kupfersalz, in Wasser suspendiert, mit Schwefelwasserstoff zerlegt. Die im Vakuum eingedampfte Lösung hinterließ die freie Acethydroxamsäure in langen Spießen, die nach 24-stündigem Trocknen über Kali und Schwefelsäure bei 82° schmolzen und alle Eigenschaften der Substanz zeigten. Mit Eisenchlorid gab die wäßrige Lösung intensive Rotfärbung, die mit einem Überschuß an Chlorid tief karmoisinrot wurde (2 Arten von Ferrisalz); mit 20-procentiger Schwefelsäure wurden nach kurzem Kochen Essigsäure und Hydroxylamin gebildet, mit Kupferacetat fiel wieder das grasgrüne Cuprisalz aus.

Beim Eindampfen, auch im Vakuum, ebenso wie beim Stehen, zersetzt sich die Salzlösung von der primären Reaktion zum großen Teil; dabei tritt starker Acetamidgeruch auf. Im Rückstand von der Vakuumdestillation fand sich schließlich, durch heißen Alkohol extrahierbar, nur Natriumacetat.

Das Salz enthielt 17.32 % Na, während 16.91 % für $C_2H_3O_2Na + 3H_2O$ verlangt werden.

230. Heinrich Wieland: Über Acethydroxamsäurechlorid.

[Mitteilg. aus dem chem. Laborat. der kgl. Akad. d. Wissensch. zu München.]
(Eingeg. am 30. März 1907; mitgeteilt in der Sitzung von Hrn. O. Diels.)

Zur Durchführung einer Untersuchung über aliphatische Azoverbindungen bedurfte ich größerer Mengen vom Chlorid der Acethydroxamsäure, $H_3C.C(:N.OH).Cl$, dessen Umsetzungsprodukt mit Hydroxylamin, $H_3C.C(:N.OH).NH.OH$, mir als Ausgangssubstanz dienen sollte¹⁾. Dieses Chlorid haben zuerst Piloty und Steinbock²⁾ in reinem Zustand erhalten, indem sie das aus Acetaldoxim und Chlor bereitete Chlornitrosoäthan in ätherischer Lösung der spontanen Isomerisation überließen.



Da die von den genannten Chemikern gewonnenen Ausbeuten meinem Bedarf nicht entsprachen, versuchte ich, das Einwirkungsprodukt von Chlor auf Acetaldoxim direkt und vollständig auf das Chlorid zu verarbeiten, was mir auch in einfacher Weise mit dem Er-

¹⁾ Diese Berichte **35**, 3114 [1902].

²⁾ Vergl. eine demnächst erscheinende Annalen-Arbeit: »Zur Konstitution der Azaurolsäuren«.