

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«.

folg einer fast quantitativen Umsetzung gelang. Da das Acethydroxamsäurechlorid jetzt leicht in großen Quantitäten darstellbar ist, durch die ausgesprochene Krystallisationsfähigkeit seiner Derivate sich in vielen Fällen zur Charakterisierung von Aminen und Phenolen eignen wird und vor dem Acetylchlorid ausgezeichnet ist durch seine Beständigkeit gegen Wasser und Alkohol, sei hier eine kurze Beschreibung seiner Darstellung und einiger seiner Umsetzungen gegeben.

Darstellung. Man löst 10 g Acetaldoxim¹⁾ in 40 ccm 5-proz. Salzsäure, tariert das Gefäß und leitet unter starker Kühlung einen mäßigen Chlorstrom ein, bis die Gewichtszunahme einem Mol. Chlor, d. h. 12 g entspricht. Nach einstündigem Stehen in der Kälte schüttelt man die Lösung samt dem suspendierten Nitrosokörper zweimal mit Äther aus, sättigt dann mit Ammoniumsulfat und äthert weitere 8 Mal aus. Die vereinigten Ätherauszüge werden noch zweimal mit wenig Wasser gewaschen und über Nacht mit Chlorcalcium getrocknet. Dann dampft man den Aether im Vakuum bei höchstens 25° ab und bringt ins Kältegemisch. Nach einigem Stehen erstarrt das farblose Öl zu einem Krystallkuchen. Ausbeute 14 g = 88 % der Theorie. Die Substanz zeigte alle Eigenschaften, durch die sie von ihren Entdeckern charakterisiert ist. In freiem Zustand ist sie nicht haltbar, in Äther oder Alkohol bleibt sie mehrere Tage unverändert, nach längerem Stehen krystallisieren große Platten von salzsaurem Hydroxylamin aus.

Acethydroxamsäurechlorid und Hydrazin.

Im Zusammenhang mit der oben erwähnten Untersuchung glaubte ich die Reaktion zwischen dem Chlorid und Hydrazin zur Synthese des Hydrazokörpers, $H_3C.(HO.N:)C.NH.NH.C(:N.OH).CH_3$, benutzen zu können. Jedoch erhielt ich wider Erwarten, als Effekt einer Verdrängungsreaktion das sogen. Dimethyl-dihydratotriazin, dem nach den neueren Arbeiten von Bülow²⁾ wohl die Struktur des isome-

ren Amido-dimethyl-triazols, $H_3C.C \begin{array}{c} N.N \\ \diagdown \diagup \\ N.NH_2 \end{array} C.CH_3$ gegeben werden muß.

Der Vorgang ist wohl so zu denken, daß in dem Zwischenprodukt $H_3C.C:N.OH \begin{array}{c} \diagdown \diagup \\ N.NH_2 \end{array} C:N.OH$ die beiden Oximgruppen durch den

Hydrazinrest ersetzt werden.

¹⁾ Wird in einer Ausbeute von 80 % der Theorie erhalten, wenn man zur Lösung von 325 g salzsaurem Hydroxylamin in 300 ccm Wasser und 255 g Soda in 600 ccm Wasser unter Kühlung im Kältegemisch in einem großen Rundkolben 200 g Aldehyd + 100 g Wasser zutropfen läßt. Nach 15 Stunden wird mit Kochsalz gesättigt, mit $1\frac{1}{2}$ l Äther 8-mal ausgeschüttelt, mit Chlorcalcium getrocknet und der Äther durch einen Kugelaufsatz abdestilliert. Der Rückstand geht konstant bei 112—114° über.

²⁾ Diese Berichte **39**, 2618 [1906].

Die aus 28 g Hydrazinsulfat mit der berechneten Barytmenge bereitete, möglichst konzentrierte Lösung von Hydrazin ließ man unter Eiskühlung zu der Lösung von 12 g Acethydroxamsäurechlorid in 100 ccm Alkohol fließen, dampfte nach eintägigem Stehen die rot gewordene Flüssigkeit im Vakuum zur Trockne und nahm den Rückstand in absolutem Alkohol auf. Dann wurde unter Schütteln absoluter Äther zugegeben, bis sich zwei Schichten bildeten. Die obere, rötlich gefärbte, die neben dem Triazol relativ wenig salzsaures Hydrazin enthält, wurde wieder verdampft und der feste Rückstand durch zweimaliges Umkrystallisieren aus Alkohol-Äther, schließlich aus viel siedendem Essigäther, in reiner Form erhalten. Die großen Schwierigkeiten der Trennung reduzieren die Ausbeute ganz bedeutend. Die Identität des bei 193° schmelzenden, anscheinend noch nicht absolut reinen Präparats mit dem von Dedichen auf anderem Wege erhaltenen¹⁾ wurde durch Analyse und durch Überführung in Dimethyltriazol festgelegt.

0.1365 g Sbst.: 0.213 g CO₂, 0.0909 g H₂O. — 0.0898 g Sbst.: 40.8 ccm N (20°, 723 mm).

C₂H₅N₄. Ber. C 42.86, H 7.13, N 50.00.

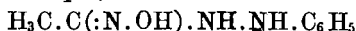
Gef. » 42.56, » 7.40, » 49.39.

Mit salpetriger Säure entstand Dimethyl-triazol, das in rohem Zustand bei 142° schmolz; dessen Nitrat krystallisierte aus Alkohol-Äther in rosettenförmig gruppierten Nadelchen vom Schmp. 125°, entsprechend den Angaben der Literatur²⁾.

Acethydroxamsäurechlorid und Amine.

Durch Umsetzung mit Aminen lassen sich aus dem Chlorid leicht Derivate des Amidoxims erhalten, die auf anderen Wegen weniger bequem zugänglich sind. So erhält man das Acetanilidoxim, H₃C.C(:N.OH).NH.C₆H₅, wenn man 2 g Anilin in 20 ccm Äther mit 2 g Chlorid in 10 ccm Äther versetzt und einige Stunden stehen läßt. Man dampft den Äther ab, nimmt mit Wasser auf — bei der stärkeren Basizität der substituierten Base gegenüber dem Anilin bindet sie die Salzsäure — und fällt mit Soda aus (2 g). Nach einmaligem Umkrystallisieren aus Sprit, den man in der Wärme mit wenig Wasser anspritzt, ist das Anilidoxim rein. Farblose Blättchen vom Schmp. 121° mit allen Eigenschaften der Verbindung³⁾.

In ganz entsprechender Weise verläuft die Umsetzung mit Phenylhydrazin, die den durch Bambergers Untersuchungen⁴⁾ bekannt gewordenen Hydrazokörper,

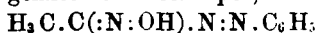


¹⁾ Diese Berichte **39**, 1855 [1906]. ²⁾ l. c., S. 1851.

³⁾ Diese Berichte **17**, 2753 [1884]; **22**, 2408 [1889].

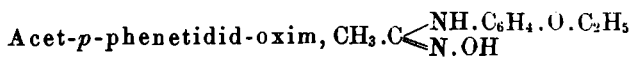
⁴⁾ Diese Berichte **35**, 70 und 72 [1902]; **36**, 56, 86 [1903].

und damit auch den gemischten Azokörper,



leicht zugänglich macht.

Man setzt 2 g Phenylhydrazin mit 1 g Acetylhydroxamsäurechlorid um, filtriert die rote Lösung nach 24-stündigem Stehen vom salzsauren Phenylhydrazin ab, dampft in einer Wasserstoffatmosphäre im Vakuum ein, wäscht den Rückstand mit wenig Äther und krystallisiert aus Sprit um. Prächtige, farblose, irisierende Blättchen vom Schmp. 125° (unter Zersetzung). Die Verbindung ist löslich in Säuren und fixen Alkalien, unlöslich in Soda. Das Natriumsalz wird in Lösung bald rot, wie auch die Substanz selbst beim Liegen an der Luft und in gelöstem Zustand. Diese Oxydation zur Azoverbindung geht ziemlich rasch durch Eisenchlorid vor sich, in der von Bamberger beschriebenen Weise¹⁾.



10 g reines *p*-Phenetidin wurden, mit wenig Alkohol vermischt, unter Kühlung mit 3 g Acetylhydroxamsäurechlorid, in 15 ccm Alkohol versetzt. Nach kurzer Zeit beginnt die Abscheidung von Krystallen, unter Bräunung der Flüssigkeit. Man filtriert nach einigen Stunden ab und wäscht 2-mal mit Alkohol (5 g). Zur Entfernung von geringen Mengen salzsauren Phenetidins digeriert man mit Wasser, löst in verdünnter Salzsäure und fällt die klare Lösung mit Soda. Die Base wird so in fester Form abgeschieden und aus heißem Alkohol in großen farblosen Tafeln erhalten. Schmp. 148°.

0.2196 g Sbst.: 28.9 ccm N (22°, 716 mm).

$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_2$. Ber. N 14.43. Gef. N 14.16.

Das so gewonnene Oxim des Phenacetins löst sich in Säuren und Alkalien, in organischen Lösungsmitteln mäßig leicht.

Das schön krystallisierte Chlorhydrat erhält man in flimmernenden Schuppen, wenn man die Lösung der Base in heißem Alkohol mit der berechneten Menge alkoholischer Salzsäure, sowie mit wenig Äther versetzt und erkalten läßt.

Mit Eisenchlorid gibt es eine außerordentlich intensive, karmoisinrote Farbreaktion. Charakteristisch ist das Acetylderivat, das sich beim Übergießen mit Essigsäureanhydrid (auf 7 Teile Base 4 Teile Anhydrid) unter Erwärmung bildet. Man setzt bis zur Lösung aufs Wasserbad, zerstört das überschüssige Essigsäureanhydrid mit Wasser und krystallisiert das feste Reaktionsprodukt aus Benzol-Gasolin um. Große, farblose Prismen vom Schmp. 117—118°.

¹⁾ Diese Berichte 35, 73 [1902].

0.1758 g Subst.: 18.6 ccm N (15°, 714 mm).

$C_{12}H_{16}O_3N_2$. Ber. N 11.86. Gef. N 11.63.

Löslichkeit überall bedeutend. Mit Eisenchlorid Rottfärbung.

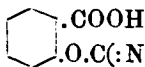
Acethydroxamsäurechlorid und Salicylsäure.

Um die beiden Stoffe in Reaktion zu bringen, versetzt man die Suspension von 25 g trockenem salicylsaurem Natrium in 200 ccm Äther mit 20 g Acethydroxamsäurechlorid in 100 g Äther. Nach 24 Stunden wird vom Chlornatrium abfiltriert, der Äther abgedampft, der ölige Rückstand mit Wasser und Gasolin durchgeschüttelt und, nachdem er krystallinisch geworden ist, abgesaugt. Man nimmt geringe Mengen unveränderter Salicylsäure durch Digerieren mit verdünnter Natriumacetatlösung weg — auch durch wiederholtes Auskochen mit Gasolin läßt sie sich entfernen — und krystallisiert aus wenig Sprit, dem man in der Wärme etwas Wasser zuspritzt, un. Breite, farblose Tafeln vom Schmp. 100°.

0.300 g Subst.: 19.3 ccm N (16°, 733 mm).

$C_9H_9O_4N$. Ber. N 7.18. Gef. N 7.22.

Die neue Verbindung, das Oxim der Acetyl-salicylsäure,



besitzt noch stark saure Natur; sie löst sich in Ammoniak und Soda, im Gegensatz zur Salicylsäure nicht in Acetat. Von organischen Lösungsmitteln und Wasser wird sie etwas schwerer aufgenommen als diese. Eisenchlorid gibt eine rote Farbreaktion.

Hrn. Dr. Th. Mauermaier, der sich an der zweiten Hälfte der Arbeit beteiligt hat, danke ich für seine eifrige Unterstützung.

231. Heinrich Wieland und Hugo Bauer: Bromcyan und Hydroxylamin. (III. Abhandlung.)

[Mitteil. aus dem chem. Laborat. der Kgl. Akad. der Wissensch. zu München.]

(Eingeg. am 30. März 1907; mitgeteilt in der Sitzung von Hrn. O. Diels.)

A. Dioxy-guanidin und Alkali.

In der letzten Abhandlung¹⁾ über das Thema der Überschrift wurde wahrscheinlich gemacht, daß die Einwirkung von Alkalien auf Dioxyguanidin, $H_2N.C(:N.OH).NH.OH$, in der ersten Phase der Reaktion unter Bildung eines unbeständigen Azokörpers aus zwei Molekülen verläuft: $H_2N.(HO:N:)C.N:N.C(:N.OH).NH_2$, dessen Auftreten sich durch die Möglichkeit einer hydrolytischen Spaltung in Amido-

¹⁾ Diese Berichte **38**, 1445 [1905]: I. Abhandlung: ebenda **37**, 1536 [1904].