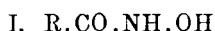


462. J. Houben und Erich Schmidt: Hydroximsäure-ester und Halogenyl-imino-äther der Fettreihe.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

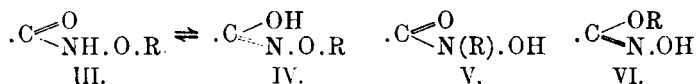
(Eingegangen am 3. November 1913.)

Die beiden theoretisch möglichen Formen des Umsetzungsprodukts aus Hydroxylamin und der äquimolekularen Menge eines Carbonsäure-chlorids werden bekanntlich als Hydroxam- (I) und Hydroxim-Säure (II) unterschieden:



Ob praktisch die eine oder die andre oder aber ein Gemenge beider Formen vorliegt, ist im allgemeinen nicht festgestellt.

Auch Formen mit *O*- oder *N*-alkylierter Hydroxylamino- bzw. Oxim-Gruppe sind dargestellt worden (III, IV, V). Doch besteht auch bei ihnen zum Teil Tautomerie obiger Art (bei III und IV).



Gerade die interessanteste, weil notwendig stabile Form, die der wahren Hydroximsäureester (VI), ist bis jetzt in der aliphatischen Reihe gänzlich unbekannt geblieben und nur in der aromatischen durch den — in beiden möglichen Konfigurationen isolierten — Benzhydroximsäureester vertreten.

Diese, der wichtigen und umfangreichen Klasse der Ester in so einfacher Weise verwandte Verbindungsreihe ist nicht etwa wegen mangelnder Reaktivität des Ester-Carbonyls gegenüber Hydroxylamin im Dunkeln geblieben. Denn diese ist ebenso ausgeprägt vorhanden wie bei Aldehyden und Ketonen. Doch während letztere nach der Anlagerung von Hydroxylamin unter Wasser-Abspaltung in glatter Reaktion Oxime bilden können, tritt bei den Estern mit der Wassereine Alkohol-Abspaltung in siegreiche Konkurrenz, und es entstehen — eine Art von Verseifung — Hydroxam- bzw. Hydroxim-Säuren¹⁾, deren Tendenz zur Salzbildung mit noch vorhandenem Hydroxylamin mitbestimmend auf ihr überwiegendes Entstehen wirken mag.

Den Wunsch, die wahren Hydroximsäureester der Fettreihe kennen zu lernen, erweckte uns namentlich ihre Beziehung zu den Ketoximen, das heißt die Aussicht, sie wie diese der Beckmannschen Umlagerung unterwerfen zu können, da das oximierte Kohlenstoffatom ja mit einem Alkyl noch unmittelbar verbunden ist. Beim Benzhydroxim-

¹⁾ Von neueren Arbeiten sei hier erwähnt: H. Ley und F. Männchen, B. 46, 751 [1913].

säureester¹⁾ ist in der Tat eine solche Umlagerung bereits ausgeführt worden, wobei die Arbeiten von Hantzsch²⁾ über den Einfluß der Konfiguration auf die Richtung der Umlagerung ihre Bestätigung fanden.

Im Zusammenhang mit den Hydroximsäureestern stehen die Chloryl- und Bromyl-iminoäther. Denn wenn Halogenyl-Verbindungen bei der Beckmannschen Umlagerung die Rolle von Zwischenprodukten spielen, wie manche Forscher angenommen haben, müssen — die allgemeine Umlagerbarkeit der Hydroximsäureester vorausgesetzt — auch die Chloryl- und Bromyl-imino-äther sich umlagern lassen.

J. Stieglitz, dem wir sehr wertvolle Beiträge zur Kenntnis der Beckmannschen Umlagerung verdanken, hat auch den ersten Chloryl-imino-äther, allerdings nur der aromatischen Reihe gewonnen, nämlich den Chloryl-benzimino-methyläther³⁾ und sein Nitroderivat⁴⁾, später auch in Gemeinschaft mit Peterson⁵⁾ gezeigt, daß die Chloryl-Ketimine durch Erhitzen nicht umgelagert werden, und zieht daraus den Schluß, sie kämen als Zwischenprodukte bei der Umlagerung nicht in Betracht.

Ohne uns hier über die Bedeutung der Chloryl-Ketimine für die Beckmannsche Umlagerung schon zu äußern, möchten wir doch unserer Ansicht dahin Ausdruck geben, daß ein Ausbleiben der Umlagerung beim bloßen Erhitzen der Chloryl-ketimine für sich nicht als entscheidend gegen die Annahme ihrer Rolle als Zwischenprodukte angesehen werden kann. Diese Rolle wäre vielmehr erst dann endgültig ausgespielt, wenn auch bei Anwendung eines der gebräuchlichen Umlagerungsmittel die Umlagerung ausbliebe.

Zwar kommen als solche Mittel fast nur Säuren oder leicht Säure erzeugende Verbindungen in Betracht, die außerordentlich zersetzend auf die Chloryl-Verbindungen einwirken. Nachdem wir aber, wie kürzlich mitgeteilt⁶⁾, zuerst beim Chloryl-imino-Kohlensäureester gefunden haben, daß er — gegen verdünnte Mineralsäuren ungemein empfindlich und sofort durch sie zersetzt — mit konzentrierter Schwe-

¹⁾ A. 252, 211. ²⁾ A. Hantzsch, B. 24, 13, 31, 1192, 4018 [1891].

³⁾ J. Stieglitz, Am. 18, 757 [1896]; J. Stieglitz und J. H. Ransom, B. 34, 1615 [1901].

⁴⁾ J. Stieglitz und R. B. Earle, Am. 30, 399 [1903].

⁵⁾ J. Stieglitz und P. P. Peterson, B. 43, 782 [1910]; Peterson, Am. 46, 325 [1911]; man vergleiche auch J. Stieglitz und P. N. Leech, B. 46, 2147 [1913].

⁶⁾ J. Houben und E. Schmidt, B. 46, 2452 [1913].

felsäure auf 120° erwärmt werden kann, ohne zu zerfallen, erschien uns auch bei den übrigen Chloryl-imino-äthern ein solches Umlagemittel anwendbar. Freilich glaubten wir die Verbindungen mit aromatischen — also der Substitution leicht zugänglichen — Radikalen ausschalten zu sollen.

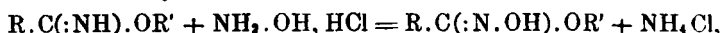
Auch wegen ihrer Beziehung zum ersten; beim Hofmannschen Abbau angenommenen Zwischenprodukt (VII) verdienen die Chloryl- bzw. Bromyl-acyl-imino-äther Beachtung¹⁾. Denn sie stellen deren Alkyl-Derivate (VIII) vor:



Indessen gelang es in keiner Weise, mit Jodalkylen oder Alkylsulfaten die erwähnten Zwischenprodukte zu alkylieren.

Dagegen fanden wir Methoden, die Imino-äther — auch der Fettreihe — nach Belieben in Hydroximsäureester oder Chloryl- bzw. Bromyl-äther überzuführen.

Die Hydroximsäureester bilden sich leicht beim Schütteln der ätherischen Lösungen der Imino-äther mit wäßrigem Hydroxylamin-chlorhydrat nach der Gleichung:



die wahrscheinlich in ähnlicher Art aufgelöst werden kann, wie wir es bei der Besprechung der Bildung der Oximido-Kohlensäureester angedeutet haben²⁾.

Seit seiner Entdeckung ist das Hydroxylamin sowohl in alkalischer, wie saurer, wie neutraler Lösung zur Anwendung gekommen, speziell auch schon in verschiedenen Fällen zur Umwandlung von Imino- in Oximido-Gruppen. Trotzdem messen wir der bereits kürzlich abgeleiteten Erkenntnis³⁾, aus der heraus wir dazu gelangten, die freie Iminbase mit dem Chlorhydrat des Hydroxylamins — ätherische Lösung mit wäßriger — derart zu schütteln, daß unverbrauchtes Chlorhydrat nicht in die Lösung des Reaktionsproduktes aufgenommen werden kann, eine erhebliche praktische Bedeutung bei, und die mühevolle Gewinnung einer Anzahl empfindlicher und von anderer Seite vergeblich gesuchter Verbindungen wie der kürzlich von uns entdeckten Klasse der Oximido-Kohlensäureester scheint diese Ansicht zu bestätigen.

Nicht so einfach wie der Acetimino-äther und seine Homologen lassen sich naturgemäß Imino-äther mit dem Hydroxylamin gegenüber reaktiven Gruppen in Hydroximsäureester verwandeln. So konnten

¹⁾ Vergl. J. Stieglitz und P. Peterson, B. 43, 782 [1910].

²⁾ B. 46, 2450 [1913].

³⁾ B. 46, 2450, 2451 [1913].

wir aus dem Cyanimino-Kohlensäureäther, $\text{NC}\cdot\text{C}(\text{:NH})\cdot\text{OC}_2\text{H}_5$, den Cyan-formhydroximsäureester, der uns im Hinblick auf eine Arbeit von Ulpiani¹⁾ erwünscht war, nicht gewinnen. Es entstand vielmehr Oxalendiamidoxim.

Nicht unbedingt vorauszusehen war auch der Verlauf der Umsetzung mit Diimino-oxaläther, der durch Anlagerung von Alkohol an Cyan-imino-Kohlensäureäther zu gewinnen ist²⁾. Hier entstand nicht etwa der Dioximido-oxaläther, sondern der Oxamin-hydroximsäureester. Dieser ließ sich glatt in Hydroxy-oxamid überführen, was einerseits gut mit seiner Konstitution in Einklang zu bringen ist, andererseits die mehrfach umstrittene Formel der letztgenannten Verbindung sicherstellt.

Aus dem »Formiminoäther« den Formhydroximsäureester zu erhalten, gelang nicht. Trifft Nefs³⁾ Ansicht von der Nichtexistenz des Formiminoäthers zu, so wäre das Ergebnis nicht auffallend.

Die Umwandlung der Imino-äther in Chloryl- und Bromylimino-äther führten wir durch Schütteln der ätherischen Lösung der Base mit eiskaltem, stark alkalischem Alkali-hypochlorit bzw. -hypobromit aus. Auch hier gab der »Formimino-äther« wieder keine glatte Reaktion, während der Acetimino-äther sich rasch und leicht in gewünschter Weise umsetzte. Sogar der sehr empfindliche Jodyliminoäther ließ sich gewinnen.

Ob nach diesem Verfahren die *syn*- oder die *anti*-Verbindungen entstehen, ist noch zweifelhaft. Lassen sich aber solche Verbindungen überhaupt umlagern, so wären entsprechende Versuche auch beim Vorliegen der *anti*-Konfiguration nicht aussichtslos, weil in der Glyoxim-Reihe von uns gesammelte Erfahrungen zeigen, daß starke Säuren konfigurationsändernd — und zwar meist im umgekehrten Sinne wie Alkalien — wirken können.

Experimentelles.

Acet-hydroximsäure-äthylester, $\text{CH}_3\cdot\text{C}(\text{:N}\cdot\text{OH})\cdot\text{OC}_2\text{H}_5$.

23 g (2 Mol.) wasserfreien Kaliumcarbonats werden in 50 ccm Wasser gelöst und in einer Stöpselflasche mit Eis-Kochsalz gut abgekühlt. Unter beständiger Kühlung werden 10 g Acetimino-äthylester-Hydrochlorid eingebracht, dann die Flasche aus dem Kältegemisch herausgenommen und etwa 10 Minuten kräftig geschüttelt. Der abgeschiedene Iminoester wird durch zweimaliges Ausschütteln mit Äther gewonnen, der ätherische Auszug dreimal mit je ca. 3 ccm Wasser gewaschen und sodann zu einer in einer Stöpselflasche befindlichen, gut mit Eis-Kochsalz gekühlten Lösung von 7.1 g

¹⁾ G. Ulpiani, G. 42, I, 209, 243 [1912]; C. 1912, I, 1542.

²⁾ U. Nef, A. 287, 278, 282 [1895].

³⁾ A. 287, 328 [1895].

1¼ Mol.) Hydroxylamin-chlorhydrat in 25 ccm Wasser gegossen. Jetzt schüttelt man bei gewöhnlicher Temperatur 10–15 Minuten, hebt die ätherische Schicht ab, äthert noch dreimal aus und entwässert die vereinigten Auszüge mit Natriumsulfat. Nach Verdampfen des Äthers geht unter 13 mm Druck bei 59–60° ein farbloses, stark und angenehm riechendes Öl über, das beim Kühlen mit Eis zu schönen Krystallnadeln erstarrt. Im Capillarrohre schmilzt die Verbindung bei 25–26°. Die Ausbeute an Rohprodukt beträgt 5.5 g entsprechend 66.30% der theoretischen.

Der Acet-hydroximsäureester hat einen intensiveren Geruch als der Essigester. Er löst sich viel leichter als dieser in Wasser und wird durch Säuren schon in der Kälte nach wenigen Augenblicken in Essigester und Hydroxylamin-Salz gespalten (Strukturbeweis). In organischen Lösungsmitteln ist er leicht löslich. Der zweimal destillierte Ester gab bei den Analysen ganz scharf stimmende Zahlen:

0.1967 g Sbst.: 0.3354 g CO₂, 0.1541 g H₂O. — 0.1453 g Sbst.: 17.0 ccm N (20°, 763 mm Hg von 20°).

C₄H₉O₂N. Ber. C 46.56, H 8.80, N 13.59.

Gef. » 46.50, » 8.77, » 13.45.

Mit Eisenchlorid-Lösung gibt der Ester nicht so starke Rotfärbung wie die zugehörige Hydroxamsäure, von der er sich besonders durch seine Löslichkeit in Äther unterscheidet.

Übergießt man ihn mit einer Lösung von Chlor in Tetrachlorkohlenstoff, so färbt sich die Lösung prachtvoll blau. Die Färbung ist auch bei der Temperatur des kochenden Wasserbades noch beständig und dürfte von α,α-Chlor-nitroso-äthyläther, CH₃.C(Cl)(NO).O.C₂H₅, herrühren, der näher untersucht werden soll.

Darstellung von Cyan-imino-kohlensäureäther,
HN:C(CN).OC₂H₅, und von Diimino-oxaläther, HN:C(OC₂H₅).
C(OC₂H₅):NH.

Die Darstellung geschah nach den Angaben Nefs¹⁾ durch Einleiten von Chlor (während 40–60 Minuten) in eine auf –5 bis –10° abgekühlte Lösung von 50 g Cyankalium in 300 g Wasser und 100 g Weingeist bis zur neutralen bzw. schwach alkalischen Reaktion. Man äthert fünfmal aus, wäscht die ätherische Lösung zur Entfernung des Alkohols dreimal mit wenig Wasser, trocknet mit geschmolzenem Chlorcalcium und erhält bei der Fraktionierung im Vakuum aus 30–35 g eines braunen Öls (Rohausbeute) auf je 6 Tle. Cyan-iminoester einen Teil Diimino-oxaläther. Der erstere siedet unter 27 mm Druck bei 46–47°, der letztere unter 25 mm bei 75°. Auch die ganz reinen, farblosen Äther zersetzen sich bald unter starker Braunfärbung, meistens innerhalb 24 Stunden. Im Eisschrank halten sie sich dagegen ziemlich gut und bleiben fast farblos.

¹⁾ U. Nef, A. 287, 274 [1895]

Umsetzung von Cyan-imino-kohlensäureäther mit Phenyl-isocyanat.

Um uns von der Einheitlichkeit des Cyan-iminoäthers zu überzeugen, suchten wir ihn durch Addition von Phenyl-isocyanat zu charakterisieren, erhielten indessen ein anormales Reaktionsprodukt.

8.5 g Cyan-iminoäther wurden in absolutem Petroläther gelöst, die äquimolekulare Menge Phenylisocyanat — 10 g — zugesetzt und sofort in eine Flasche eingeschmolzen. Nach etwa 20 Stunden hatte sich am Boden ein farbloses, beim Schütteln zu Krystallen erstarrendes Öl angesammelt. Man ließ drei Tage stehen, goß dann von der fest an den Glaswänden haftenden Masse ab, wusch zweimal mit warmem Petroläther und brachte dann nach Zerschlagen der Flasche die Substanz auf ein Saugfilter. Sie wurde mehrmals mit absolutem Äther gewaschen und wog dann getrocknet 4.6 g, entsprechend einem Viertel der bei quantitativem Reaktionsverlauf zu erwartenden Menge. Viermal aus absolutem Alkohol umkrystallisiert zeigte sie im Capillarrohr den Schmp. 184° und gab auf die Formel $C_{10}H_{12}O_2N_2$ stimmende Zahlen.

0.1734 g Sbst.: 0.3962 g CO_2 , 0.0944 g H_2O . — 0.1462 g Sbst.: 19.1 ccm N (25° , 761 mm Hg von 22.5°).

$C_{10}H_{12}O_2N_2$. Ber. C 62.45, H 6.29, N 14.61.

Gef. » 62.31, » 6.09, » 14.64.

Welche Konstitution der Verbindung zukommt, konnten wir bis jetzt nicht feststellen. Man geht wohl nicht fehl in der Annahme, daß der — bei Zimmer-Temperatur ohnehin zerfallende — Cyaniminoäther nicht als solcher mit dem Phenyl-isocyanat in Reaktion getreten ist. Durch Addition von Formimino-äthyläther an das Isocyanat würde man eine Verbindung der geforderten Zusammensetzung erhalten, den Phenyl-ureido-formiminoäther, $C_6H_5.NH.CO.N:CH.OC_2H_5$. Da nun der Formiminoäther aus Alkohol und Blausäure gebildet wird, die beide als Zerfallsprodukte des Cyaniminoäthers sehr gut denkbar sind und sogar als solche durch sukzessive Addition zu einer derartigen Verbindung führen könnten, kommt diese Formel wohl zunächst in Betracht. Die Substanz aus Phenylisocyanat und Formiminoäther zu synthetisieren, setzt allerdings die — von Nef bestrittene — Existenz des letzteren voraus.

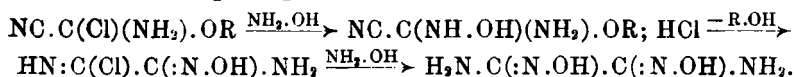
Behandelt man die Verbindung mit heißer, konzentrierter Salzsäure, so erhält man eine aus Wasser schön krystallisierende Substanz, die im Capillarrohr bei 210° schmilzt und noch denselben Stickstoffgehalt wie das Ausgangsmaterial besitzt.

0.2097 g Sbst.: 26.8 ccm N (18° , 753 mm Hg von 19°).

$C_{10}H_{12}O_2N_2$. Ber. N 14.64. Gef. N 14.62.

Umsetzung von Cyan-imino-kohlensäureäther mit Hydroxylamin-chlorhydrat: Oxalendiamidoxim.

Beim Zusammenbringen absolut-ätherischen Cyaniminoäthers mit Eis-Kochsalz gekühlter Hydroxylamin-chlorhydrat-Lösung in äquimolekularer Menge findet sowohl an das System $C = NH$ wie an die Cyangruppe Anlagerung von Hydroxylamin statt. Wir vermuten, daß zunächst ein Chlorhydrat des Cyaniminoäthers und freies Hydroxylamin entsteht, die sich mit einander derart umsetzen, daß die Tendenz einer Salmiak-Abspaltung nicht hervortreten kann:



Das erhaltene Produkt ließ sich aus Wasser krystallisieren, schmolz alsdann im Capillarrohr bei 202° und zeigte sich mit einem auf andrem Wege gewonnenen Oxalendiamidoxim identisch.

0.2475 g Sbst.: 0.1853 g CO_2 , 0.1173 g H_2O . — 0.1442 g Sbst.: 60.04 ccm N (26° und 760 mm Hg von 23°).

$C_2H_6O_2N_4$. Ber. C 20.30, H 5.12, N 47.51.

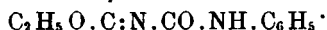
Gsf. » 20.42, » 5.30, » 46.84.

Das Oxalendiamidoxim ist in drei verschiedenen Konfigurationen denkbar. Unterschiede in dieser Hinsicht mögen die Ursache verschiedener von uns beobachteter Schmelzpunkts-Unregelmäßigkeiten sein.

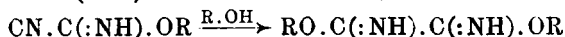
Den Cyan-formhydroxamsäureester darzustellen, gelang uns auf diesem Wege nicht. Der eine von uns hat jedoch inzwischen gemeinschaftlich mit H. Kauffmann¹⁾ das Cyan-formhydroxamsäurechlorid, $CN.C(:N.OH).Cl$ gewonnen, und es ist vielleicht möglich, es mit Alkohol oder Alkoholat in den gewünschten Äther überzuführen.

Anlagerung von Diimino-oxaläther an Phenyl-isocyanat:

Bis-phenyl-carbimid-oxalsäure-diäthyläther,



Um gewiß zu sein, daß bei der Umsetzung des Cyaniminoäthers mit Phenylisocyanat nicht etwa eine primäre Bildung von Diimino-oxaläther vor sich gegangen sei, die nach dem Schema



in Betracht zu ziehen gewesen wäre, setzten wir auch den Diimino-oxaläther mit Phenyl-isocyanat um. Hier verlief die Reaktion normal,

¹⁾ J. Houben und H. Kauffmann, B. 46, 2828 [1913]; Vergl. Steinkopf, J. pr. [2] 83, 465 [1911].

indem zwei Molekeln Phenyl-isocyanat angelagert wurden. Das Produkt steht in der prozentischen Zusammensetzung dem aus Cyan-diimino-äther erhaltenen zwar außerordentlich nahe, ist aber zweifellos von ihm verschieden.

3 g Diimino-oxaläther wurden in etwa 15 ccm absoluten Äthers mit 5 g Phenyl-isocyanat versetzt und in eine Flasche eingeschmolzen. Nach einiger Zeit schieden sich Krystalle ab, die abgesaugt, mit absolutem Äther gewaschen und aus absolutem Alkohol umkrystallisiert wurden. Im Capillarrohr schmilzt die Substanz, langsam erhitzt bei 238° unter Zersetzung, schnell erhitzt bei 245–246°.

0.1836 g Sbst.: 23.6 ccm N (22°, 757 mm Hg).

$C_{20}H_{22}O_4N_4$. Ber. N 14.69. Gef. N 14.52.

Weit langsamer als in ätherischer Lösung bildet sich die Verbindung in Petroläther.

Oxamin-hydroximsäure-äthylester, $H_2N.CO.C(:N.OH).OC_2H_5$.

3.6 g Hydroxylamin-chlorhydrat ($1\frac{1}{2}$ Mol.) werden in 10 ccm Wasser gelöst, die Lösung in einer Stöpselflasche mit Eis abgekühlt und mit 5 g in Äther gelösten Diimino-oxalsäure-diäthylesters 10–15 Minuten bei Zimmertemperatur geschüttelt. Die ätherische Schicht wird abgehoben, die wäßrige 7–8-mal ausgeäthert und die über Natriumsulfat getrockneten, ätherischen Auszüge auf dem Dampfbade konzentriert. Es hinterbleibt ein gelbliches Öl, das, in Eis gestellt, nach kurzer Zeit erstarrt. Die Ausbeute an Rohprodukt ist quantitativ (4.3 g).

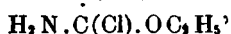
Die Verbindung ist in Wasser, Alkohol, Äther, Aceton und Benzol sehr leicht, in Ligroin, Chlorkohlenstoff und Toluol schwerer löslich. Aus einem Gemisch von 1 Volumen Benzol mit 2 Volumteilen Ligroin krystallisiert sie in prachtvollen Nadelbüscheln, deren Schmelzpunkt im Capillarrohr zu 99° gefunden wird. Das Produkt wurde vor der Analyse zweimal aus Benzol-Ligroin krystallisiert.

0.1804 g Sbst.: 0.2416 g CO_2 , 0.1007 g H_2O . — 0.1458 g Sbst.: 27.2 ccm N (25°, 759 mm Hg). — 0.1513 g Sbst.: 27.9 ccm N (20°, 753 mm Hg).

$C_4H_8O_3N_2$. Ber. C 36.34, H 6.11, N 21.25.

Gef. » 36.53, » 6.25, » 20.92, 20.83.

Die Entstehung des Esters erklärt sich wohl am einfachsten mit der Annahme, daß durch Umsetzung des Diimino-oxalsäureesters mit der äquimolekularen Menge Hydroxylamin-Salz zunächst das Monochlorhydrat der Hydratform des Diiminoesters gebildet wird¹⁾,



¹⁾ Der Diiminoester bildet in freiem Zustande mit Wasser sofort ein Hydrat.

dessen eine Hälfte Alkohol abspaltet, während die andere analog dem Chlorhydrat des Imino-kohlensäureesters¹⁾ mit dem freigewordenen Hydroxylamin reagiert. Dieselbe Reaktion wird aber auch bei Anwendung eines Überschusses von Hydroxylamin-chlorhydrat beobachtet, woraus vielleicht der Schluß zu ziehen wäre, daß der Diimino-oxal-ester auch dann nur ein Äquivalent Chlorwasserstoff an sich zieht und nach dem Ersatz einer Imido- durch eine Oximido-Gruppe in seiner Basizität zu sehr geschwächt ist, um weiterem Hydroxylamin-Salz den Chlorwasserstoff zu entziehen, so daß die andere Hälfte der Molekel nunmehr der Alkohol-Abspaltung verfällt.

Überführung des Oxamin-hydroximsäureesters in Hydroxy-oxamid, $H_2N.CO.CO.NH.OH$.

Während der Acethydroximsäureester mit verdünnter Salzsäure in Essigester, die Oximido-Kohlensäureester in Kohlensäureester und Hydroxylamin gespalten werden, ist die Zersetzung des Oxamin-hydroximsäureesters abweichender Art wie auch schon seine Entstehung. Er geht nicht in Oxam-äthan, sondern in Hydroxy-oxamid über. Siedendes Wasser bewirkt diese Umwandlung nicht, was man an der unveränderten, prächtigen Violettfärbung sehen kann, die der Ester — auch nach dem Kochen — mit Eisenchloridlösung gibt. Setzt man jedoch etwas Salzsäure zu oder kocht man nach dem Zusatz der — bekanntlich Salzsäure enthaltenden — Ferrichlorid-Lösung, so erhält man eine Rotfärbung.

2 g Oxamin-hydroximsäureester werden in 10 ccm Wasser gelöst und nach Zusatz von 5 ccm verdünnter Salzsäure im Rundschälchen auf dem Wasserbade zur Trockne gedampft, mit 5 ccm Wasser aufgenommen und abermals zur Trockne gedampft. Der Rückstand wird aus Wasser kristallisiert.

Krystallform, Löslichkeit und chemische Eigenschaften der Verbindung scheinen völlig übereinzustimmen mit denen einer Verbindung, die E. Fischer²⁾ aus Oxalen-diamidoxim mit Salzsäure erhielt und Holleman³⁾ als Oxalen-monamidoxim angesprochen hat. Später haben sich noch Schiff und Monsacchi⁴⁾, Schiff⁵⁾, Ulpiani und Ferretti⁶⁾, sowie Steinkopf⁷⁾ mit der Substanz beschäftigt. Der letztgenannte Autor kommt, trotzdem Schiff sich der Holleman-

¹⁾ Vergl. Houben und Schmidt, B. **46**, 2450 [1913].

²⁾ E. Fischer, B. **22**, 1932 [1889].

³⁾ F. Holleman, R. **13**, 80 [1894]; B. **27** Ref., 736 [1894].

⁴⁾ H. Schiff und U. Monsacchi, A. **288**, 314 [1895].

⁵⁾ H. Schiff, A. **321**, 357 [1902].

⁶⁾ Ulpiani und Ferretti, G. **32**, I, 205; C. **1902**, I, 1198.

⁷⁾ W. Steinkopf, J. pr. [2] **81**, 127 [1910].

schen Auffassung angeschlossen hat, zu der Ansicht, daß es sich in den erwähnten Fällen stets um dieselbe Substanz, die Oxamin-hydroxamsäure, $H_2N.CO.C(OH):N.OH$, handelt. Unsere Darstellung der Verbindung aus Oxamin-hydroximsäureester läßt keinen Zweifel mehr übrig, daß die Steinkopfsche Auffassung die richtige ist. Die von uns gebrauchte Bezeichnung »Hydroxy-oxamid« steht zu jener nur im Verhältnis der Hydroxam- zur Hydroximsäure-Formel.

Unsere Verbindung schmolz im Capillarrohr bei 159° , die Hollemansche bei 158° , die von Schiff und Monsacchi ebenfalls bei 159° . Die Ausbeute war so gut wie quantitativ.

Einwirkung von Hydroxylamin auf »Formimino-methylester-chlorhydrat«.

Bei diesem Versuch rechneten wir von vornherein mit einem anormalen Verlauf, zumal Nef¹⁾ dem »salzsauren Formimino-äthyl« die Existenz abspricht.

Wir trugen in eine gut gekühlte wäßrige Hydroxylamin-Lösung, die noch freies Alkali enthielt, allmählich die berechnete Menge »Formimino-methylester-chlorhydrat« ein. Eine Probe der Lösung zeigt dann mit Ferrichloridlösung eine intensive blaue Färbung. Extrahiert man sie im Kempfschen Extraktor etwa 30 Minuten lang mit Äther, so erhält man keine Substanz von hydroximsäureester-artigem Charakter, sondern es scheint eine Verseifung zur Hydroxamsäure einzutreten. Bei einem zweiten Versuch schüttelten wir daher nur die kalte Lösung im Scheidetrichter mehrmals mit Äther aus. Als wir aber die mit Natriumsulfat entwässerte Lösung vorsichtig im Vakuum-exsiccator konzentrierten, trat plötzlich eine Zersetzung unter Entwicklung eines gelben Qualms und Zertrümmerung des Exsiccators ein.

Chloryl-acetimino-äthyläther, $CH_3.C:(N.Cl).OC_2H_5$.

Zur Darstellung dieser Verbindung wurde aus 100 g Ätznatron, 400 ccm Wasser und 55 g Chlor (3 Mol. $NaOH:2$ At. Cl) bei Eis-Kochsalz-Temperatur eine Lösung bereitet, die auf 57.8 g Natriumhypochlorit 33.3 g freies Ätznatron, d. h. äquimolekulare Mengen enthielt.

In eine Stöpselflasche gießt man eine 7 g Hypochlorit entsprechende Menge der Lauge, verdünnt mit 100 ccm Wasser, kühlt im Eis-Kochsalz-Gemisch ab und trägt 10 g Acetimino-äthylester-chlorhydrat unter weiterer Kühlung allmählich ein. Dann schüttelt man die verschlossene Flasche 3—4 Minuten kräftig durch, äthert den abgeschiedenen Äther zweimal aus, trocknet mit Natriumsulfat und konzentriert auf dem Dampfbade. Das zurückbleibende Öl siedet unter 12 mm bei 27° , unter 36 mm bei 48° . Man

¹⁾ U. Nef, A. 287, 328 ff. [1895].²⁾

hat also bei der Destillation für gute Kühlung Sorge zu tragen. Unter gewöhnlichem Druck siedet der Äther nicht ganz unzersetzt bei 127—128°. Denn die Analyse ergab dann statt der berechneten 11.53% nur 10.88% Stickstoff. Das im Vakuum Destillierte erweist sich dagegen als analysenrein:

0.2785 g Sbst.: 0.4017 g CO₂, 0.1618 g H₂O. — 0.1350 g Sbst.: 13.4 ccm N (16°, 767 mm Hg von 17°). — 0.3158 g Sbst.: 0.3736 g AgCl.

C₄H₈ONCl. Ber. C 39.50, H 6.64, N 11.53, Cl 29.18.

Gef. » 39.34, » 6.50, » 11.59, » 29.27.

Die Ausbeute ist nahezu quantitativ.

Der Äther ist ein in organischen Lösungsmitteln lösliches, in Wasser unlösliches, farbloses Öl, das eigenartig riecht und durch verdünnte Mineralsäure schon bei gewöhnlicher Temperatur rasch in Chlorylamin, NH₂Cl, und Essigester gespalten wird (Strukturbeweis).

Den Chloryl-formimino-methylester aus »Formimino-methylester-chlorhydrat« darzustellen, gelang nicht. Vielmehr trat völlige Zersetzung unter Entwicklung von Chlorylamin ein.

Günstiger verläuft die Chlorylierung des Acetamidins, und man gewinnt eine wasserlösliche Verbindung, die sich durch Kalilauge als farblose — bald zu wachsartigen Plättchen erstarrende — Öltropfen abscheiden läßt, welche weiter untersucht werden.

Bromyl-acetimino-äthyläther, CH₃.C(:N.Br).OC₂H₅.

25 ccm 30-prozentiger Natronlauge (9.7 g Ätznatron, entsprechend 2 Mol. enthaltend) werden mit 150 ccm Wasser verdünnt, mit Eis-Kochsalz abgekühlt und, wenn sich Eiskrystalle in der Flasche abgeschieden haben, unter weiterer Kühlung und Schütteln allmählich 10 g Acetiminioester-chlorhydrat eingetragen. Nach nochmaligem gründlichem Durchschütteln der verschlossenen Flasche gibt man portionsweise eine Lösung von 12.9 g (= 4.2 ccm) Brom (2 Mol.) in 50 ccm Wasser, worin 14 g Bromkalium gelöst sind, hinzu, wobei weiter gut mit Eis-Kochsalz gekühlt und kräftig geschüttelt wird. Das Reaktionsgemisch, auf dessen Grunde die entstandene Bromylverbindung zum größten Teile bereits abgeschieden ist, wird ausgeäthert, die ätherische Lösung mit Natriumsulfat entwässert und sodann vom Äther auf dem Dampfbade befreit. Es bleibt ein Öl zurück, das unter 13 mm Druck bei 39—40°, unter 17 mm bei 45° als schwach gelbe Flüssigkeit übergeht. Es ist durch geringe Mengen eines bald auskrystallisierenden Körpers verunreinigt. Durch wiederholte Destillation im Vakuum erhält man die Verbindung als schweres, farbloses, in Wasser unlösliches Öl, das in organischen Lösungsmitteln leicht löslich ist und dessen Dämpfe zu Tränen reizen. Die Ausbeute schwankt sehr, von 50% bis fast zur quantitativen. Die analysierte Substanz war dreimal destilliert.

0.1897 g Sbst.: 14.3 ccm N (18°, 746 mm Hg von 20°). — 0.2089 g Sbst.: 0.2369 g AgBr.

C_4H_8ONBr . Ber. N 8.44, Br 48.15.

Gef. » 8.54, » 48.26.

Unter gewöhnlichem Druck kann der Äther nicht unverändert überdestilliert werden. Neben einem flüssigen Destillat erhält man Krystalle.

Der Bromyl-acetimino-äther zeichnet sich durch große Reaktionsfähigkeit aus. Er reagiert nicht nur mit Silbernitrit, sondern auch mit Natrium-azid und wird nach beiden Richtungen untersucht.

Jodyl-acetimino-äthyläther, $CH_3.C(:N.J).OC_2H_5$.

Trotz seiner großen Zersetzlichkeit läßt sich auch dieser Äther gewinnen, wenn man 13 ccm 30-prozentiger Natronlauge (= 5 g NaOH) mit 100 ccm Wasser verdünnt, die Lösung in einer braunen Stöpselflasche mit Eis-Kochsalz abgekühlt, allmählich 5 g Acetimino-ätherchlorhydrat zufügt, gründlich schüttelt und sodann eine eiskalte Lösung von 5.3 g Jod in Jodkalium enthaltenden 50 ccm Wasser hinzugibt. Man äthert mit äthylperoxyd-freiem Äther aus, trocknet mit geglühtem Kaliumcarbonat und erhält beim vorsichtigen Abdunsten des Äthers die Jodylverbindung als schweres gelbes, ungemein reaktives Öl. Auf eine Analyse wurde verzichtet.

463. Jan Bielecki und Victor Henri: Quantitative Untersuchungen über die Absorption ultravioletter Strahlen durch gesättigte und ungesättigte Ketone und Aldehyde der Fettreihe. IV.

(Eingegangen am 25. August 1913.)

I. Allgemeine methodische Vorbemerkungen.

Die Bestimmung der verschiedenen physikalischen Konstanten hat eine ganz besondere Bedeutung für die Körper, in denen eine oder mehrere Carbonylgruppen enthalten sind. Die Gegenwart dieser Gruppe in den Molekeln bewirkt nämlich eine Fülle chemischer Eigenschaften und gibt Anlaß bei gewissen Bedingungen zu intramolekularen Umlagerungen, die unter den Namen Tautomerie, Desmotropie, Allelotropie usw. bekannt sind. Deswegen findet man auch in der Literatur sehr viele Arbeiten über die verschiedenen optischen, magnetischen und elektrischen Eigenschaften dieser Körper, die in der Hoffnung unternommen worden sind, aus den erhaltenen Daten einen Aufschluß über ihre chemische Konstitution und Variabilität zu erreichen.