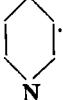


Hydroxamsäure ist. Die Substitution des einwertigen Alkoholrestes in den Säureestern durch den einwertigen Hydroxylaminrest, NH.OH, erfolgt im Allgemeinen nur schwierig¹⁾ und ist in glatter Weise bislang nur bei einer Anzahl aromatischer Säureester unter dem condensirenden Einflusse gleichzeitig anwesenden Natriumalkoholates bewirkt worden²⁾. Es ist daher besonders bemerkenswerth, dass bei der Einwirkung von Hydroxylamin auf Cyanessigsäureäthylester die Cyan- wie die Carboxäthylgruppe mit gleicher Leichtigkeit bei gewöhnlicher Temperatur und ohne Mitwirkung irgend eines Condensationsmittels angegriffen werden.

Bislang war kein Amidoxim bekannt, welches die Gruppe C: NOH.NH₂ in direkter Verbindung mit dem Pyridinkern enthält. Um diese Lücke auszufüllen, bat L. Michaelis aus dem β -Cyan-

pyridin das Nicotenylamidoxim:  dargestellt und

sorgfältig untersucht. Das Nicotenylamidoxim hat sich dabei beständiger als die aliphatischen Amidoxime und ähnlich reaktionstüchtig wie das Benzenylamidoxim erwiesen.

Die HHrn. Hjalmar Modeen und L. Michaelis berichten ebenfalls in besonderen Mittheilungen eingehend über die von ihnen ausgeführten Versuche.

551. Fritz Garny: Ueber Hydroxylaminabkömmlinge der Bernsteinsäure und Glutarsäure.³⁾

[Aus dem Berliner Universitäts-Laboratorium DCCCCLV; vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Tiemann.]

Als Ausgangsmaterial für den ersten Theil der folgenden Arbeit diente das Aethylencyanid, das Nitril der Bernsteinsäure. Es wurde nach den Angaben von Pinner⁴⁾ dargestellt. Gleiche Gewichtstheile Aethylbromid und gepulverten 98 prozentigen Cyankaliums werden in alkoholischer Lösung zwei Stunden lang am Rückflusskühler auf dem Wasserbade erwärmt und das ausgeschiedene Brom-

¹⁾ Siehe Tiemann und Krüger, diese Berichte XVIII, 740.

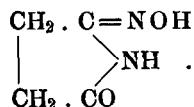
²⁾ Siehe Jeanrenaud, diese Berichte XXII, 1270.

³⁾ Siehe auch F. Garny Inaugural-Dissertation, Berlin 1891.

⁴⁾ Diese Berichte XVI, 360.

kalium abfiltrirt. Es empfiehlt sich, von Zeit zu Zeit eine geringe Menge verdünnter Schwefelsäure hinzuzufügen, um eine Verseifung des gebildeten Nitrils durch die alkalische Flüssigkeit zu vermeiden. Natürlich darf man nicht zu viel Schwefelsäure hinzugeben, da ja die Verseifung auch in saurer Lösung erfolgt. Um die möglichst neutrale Reaction der Flüssigkeit beobachten zu können, wirft man etwas Lackmuspapier in die Lösung. Nach dem Abdestilliren der Hauptmenge des Alkohols wird der Rest unter verminderter Drucke fraktionirt. Das Aethylencyanid geht je nach dem vorhandenen Drucke zwischen 160 und 200° über, während sehr viel Kohle in dem Kolben zurückbleibt. Die Ausbeute beträgt etwa 20 pCt. des angewandten Bromids und hängt wesentlich von dem genauen Innehalten obiger Vorschrift ab.

Succinimidoxim,



Meine Absicht war ursprünglich, durch Einwirkung von nur einem Molekül Hydroxylamin auf Aethylencyanid ein cyanirtes Amidoxim darzustellen, wobei also nur die eine Cyangruppe in die Amidoximgruppe umgewandelt werden sollte, bezw. eine damit isomere Verbindung zu erhalten, in der diese beiden Gruppen unter Bildung eines geschlossenen Atomringes in Wechselwirkung getreten sind. Derartige Körper, welche im Gegensatz zu den Amidoximen nur basische Eigenschaften zeigen, wurden schon dargestellt von Eichelbaum¹⁾ aus o-Cyanbenzylcyanid und von Biedermann²⁾ aus Trimethylencyanid, aber ihre Constitution wurde bis jetzt noch nicht mit Sicherheit ermittelt.

Um eine analoge Verbindung in der Bernsteinsäurereihe zu erhalten, wurde 1 Mol. Aethylencyanid, in Alkohol gelöst, mit der wässerigen Lösung von 1 Mol. Hydroxylaminchlorhydrat und $\frac{1}{2}$ Mol. krystallisierten Natriumcarbonats acht Stunden lang bei einer Temperatur von 60—70° im Wasserbade in Verschlussflaschen digerirt. Die Lösung wurde alsdann zur Trockne verdampft, der Rückstand mehrere Male mit absolutem Alkohol ausgekocht und heiß filtrirt. Beim Abkühlen des Filtrats schieden sich weisse Krystalle ab, die, aus heissem, absolutem Alkohol umkrystallisiert, ungenau bei 197° unter Zersetzung schmolzen, nachdem sie sich schon vorher gebräunt hatten.

¹⁾ Diese Berichte XXII, 2973.

²⁾ Diese Berichte XXII, 2972.

Die Analyse dieses Körpers ergab folgende Werthe:

	I.	II.	III.	IV.
C	41.73	—	41.93	— pCt.
H	5.58	—	5.35	— ,
N	—	24.48	—	24.71 ,

Da das erwartete β -Cyanpropenylamidoxim 37.17 pCt. Stickstoff erfordert, musste eine andere Verbindung entstanden sein. Beim Eindampfen der Lösung tritt eine intensive Ammoniakentwickelung ein, welche eine Umsetzung des ersten Productes der Reaction anzeigen. Die beschriebene Substanz ist als Succinimidoxim erkannt worden, welches folgende Zahlen verlangt:

C ₄	48	42.10
H ₆	6	5.27
N ₂	28	24.56
O ₂	32	28.07
	114	100.00

Das Succinimidoxim ist löslich in Wasser, schwer löslich in heissem Alkohol, unlöslich in Aether, Benzol, Ligroin und Chloroform. Es besitzt sowohl saure als auch basische Eigenschaften. Die Lösung in Natronlauge hat eine blaugrüne Farbe. Das in Alkohol lösliche salzaure Salz krystallisiert in concentrisch gruppierten Nadeln, die bei 98° schmelzen. Das Pikrat, welches sich beim Stehen einer concentrirten Lösung von Succinimidoxim und Pikrinsäure ausscheidet, schmilzt bei 212°. Durch Silbernitrat erfolgt keine Fällung. Das Kupfersalz ist moosgrün, das Bleisalz weiss; beide fallen erst auf Zusatz eines Tropfens Ammoniak aus. Mit Eisenchlorid gibt das Succinimidoxim eine rothbraune Färbung, mit Fehling'scher Lösung gekocht einen rothbraunen, krystallinischen Niederschlag und nicht die für die meisten Amidoxime charakteristische schmutziggrüne Fällung.

Zum Nachweise der Constitution wurde das Succinimidoxim mit salpetriger Säure behandelt. Seine wässrige Lösung wurde mit der berechneten Menge Natriumnitrit, ebenfalls in Wasser gelöst, versetzt und unter Abkühlung tropfenweise Salzsäure zugegeben. Durch einen glimmenden Spahn konnte das dabei entweichende Stickstoffoxydulgas nachgewiesen werden. Beim Eindampfen der Lösung schied sich Succinimid ab, das aus Aceton umkrystallisiert wurde. Es gab mit Eisenchlorid keine Färbung mehr. Es wurde durch den bei 126° liegenden Schmelzpunkt, Feststellung seiner Löslichkeitsverhältnisse und eine Stickstoffbestimmung identifiziert.

Letztere ergab folgendes Resultat:

Ber. für C ₄ H ₅ NO ₂	Gefunden
N 14.14	14.31 pCt.

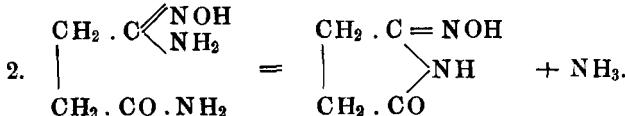
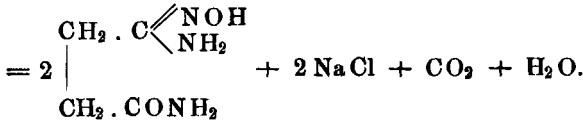
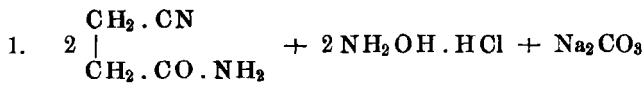
Noch auf einem anderen Wege gelang es, das Succinimidoxim darzustellen. René Drouin¹⁾ giebt an, dass bei mehrstündigem Erhitzen von Aethylencyanid mit alkoholischem Ammoniak im Einschlussrohr bei einer Temperatur von 110° Succinaminsäurenitril gebildet wird. Dieses zerfällt zwischen 210° und 220° unter Bräunung, ohne vorher zu schmelzen. Es ist kaum löslich in Alkohol und unlöslich in Aether etc.

Auf dieses Nitril liess ich Hydroxylamin in der bekannten Weise einwirken, indem es acht Stunden lang in Verschlussflaschen mit Hydroxylaminchlorhydrat und Natriumcarbonat bei einer Temperatur von 60 — 70° digerirt wurde. Nachdem die Lösung zur Trockne verdampft war, wobei Ammoniak entwich, wurde der Rückstand mit heissem, absolutem Alkohol ausgezogen. Beim Erkalten schieden sich Krystalle ab, die, aus Alkohol umkristallisiert, bei 197°, dem Schmelzpunkte des Succinimidoxims, unter Zersetzung schmolzen.

Eine Stickstoffbestimmung ergab folgendes Resultat:

Ber. für C ₄ H ₆ N ₂ O ₂	Gefunden
N 24.56	24.02 pCt.

Diese zweite Bildungsweise des Succinimidoxims lässt sich durch folgende Gleichungen darstellen:



Noch auf einem dritten Wege wurde die neue Verbindung erhalten. Sembritzki²⁾ stellte durch Einwirkung von 2 Mol. Hydroxylamin auf Aethylencyanid und Stehenlassen des Gemisches bei gewöhnlicher Temperatur das bei 188° schmelzende Succinendiamidoxim dar, während sich bei der Einwirkung in der Wärme Ammoniak aus den beiden Amidoximgruppen abspaltet und sich das 2 Mol. Krystallwasser ent-

¹⁾ Compt. rend. 108, 675.

²⁾ Diese Berichte XXII, 2958.

haltende Succinenimidodioxim bildet. Dasselbe schmilzt, wie ich nachträglich bemerke, da Sem britzki es unterlassen hat, bei 207°, wenn man ihm aber das Krystallwasser durch Trocknen entzieht, bei 198°. Diese Substanz wurde in Salzsäure gelöst und die Flüssigkeit mit 1 Mol. Natriumnitrit versetzt. Unter Entwicklung von Stickstoffoxydulgas entstand auch so das Succinimidoxim.

Endlich sollte dieser neue Körper durch Einwirkung von 1 Mol. Hydroxylamin auf Succinimid dargestellt werden, in der Hoffnung, dass sich unter Wasserabspaltung das Succinimidoxim bilden würde. Es entstand aber dabei Disuccinimidodihydroxamsäure, welche ich nachher beschreiben werde.

Bei der Einwirkung von 1 Mol. Hydroxylamin auf 1 Mol. Aethylen-cyanid in der Kälte entstand bei längerem Stehen das von Sem britzki dargestellte, bei 188° schmelzende Succinendiamidoxim.

Um die Verseifung, die bei der zuerst angegebenen Darstellung des Succinimidoxims stattfindet, zu verhindern, wurde bei einem weiteren Versuche jegliches Wasser ausgeschlossen. 1 Mol. Aethylen-cyanid, in absolutem Alkohol gelöst, wurde mit einer ebenfalls absolut alkoholischen Lösung von 1 Mol. Hydroxylaminchlorhydrat, dessen Salzsäure durch die berechnete Menge Natriumalkoholat in Freiheit gesetzt war, 8 Stunden bei 70° in Verschlussflaschen digerirt. Neben Kochsalz hatte sich eine andere Substanz ausgeschieden, die von jenem durch Schütteln mit kaltem Wasser getrennt werden konnte. Nach dem Umkrystallisiren aus heissem Wasser schmolz sie bei 188°. Hierdurch, sowie durch ihre Eigenschaften und ihre Analyse wurde sie als Succinendiamidoxim identificirt.

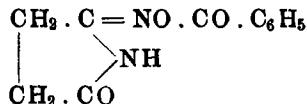
Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch	
C ₄	48	32.88	32.39	—
H ₁₀	10	6.85	7.14	—
N ₄	56	38.35	—	37.99
O ₂	32	21.92	—	—
	146	100.00		

Bemerkenswerth ist, dass trotz dem Arbeiten in der Wärme sich nicht Ammoniak aus den beiden Amidoximgruppen abspaltete. Nur ganz geringe Mengen des Succinenimidodioxims konnten nachgewiesen werden.

Die vorstehenden Versuche lassen ersehen, dass es bis jetzt noch nicht gelungen ist, in der Bernsteinsäurerreihe ein cyanirtes Amidoxim, bezw. eine damit isomere Verbindung darzustellen.

Benzoylsuccinimidoxim,



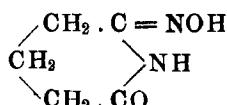
Das Benzoylderivat wurde nach der Baumann-Schotten'schen Methode dargestellt. Das Succinimidoxim wird in der berechneten Menge Natriumhydrat gelöst. Die Lösung hat, wie schon oben gesagt, eine blaugrüne Farbe. Hierauf wird die äquivalente Menge Benzoylchlorid zugegeben, wobei sogleich ein weisser Niederschlag entsteht. Man schüttelt so lange, bis der Geruch nach Benzoylchlorid verschwunden ist, und lässt zwölf Stunden lang mit stark verdünntem Ammoniak stehen, um die beim Benzoyliren entstandene Benzoësäure zu entfernen. Nach dem Abfiltriren wird der Niederschlag in Chloroform gelöst und die Lösung mit Ligroin gefällt. Nach mehrmaligem Wiederholen dieser Operation wird der Körper schliesslich aus Chloroform umkristallisiert.

Man erhält auf diese Weise ein weisses Pulver, welches bei 184° schmilzt. Es ist löslich in Alkohol, Benzol, Chloroform, schwer löslich in Aether und unlöslich in Wasser und Ligroin. Ferner löst es sich in Salzsäure, aber nicht in Kalilauge.

Elementaranalyse:

	Theorie	Versuch
C ₁₁	132	60.55
H ₁₀	10	4.59
N ₂	28	12.84
O ₃	48	22.02
	218	100.00

Glutarimidoxim,



Als Ausgangsmaterial für die analogen Versuche in der Glutarsäurereihe diente das Trimethylencyanid. Es wurde nach demselben Verfahren wie das Aethylencyanid gewonnen, nur muss man hier längere Zeit, ungefähr acht Stunden lang, das Trimethylenbromid mit Cyankalium in alkoholischer Lösung kochen. Beim Destilliren unter verminderter Druck findet gar keine Zersetzung statt und bei vorsichtiger Neutralisation mit verdünnter Schwefelsäure konnte eine fast quantitative Ausbeute erreicht werden.

Zuvor seien noch einige in dieses Gebiet einschlagende Versuche von Biedermann¹⁾ kurz erwähnt. Derselbe erhielt bei der Einwirkung von 2 Molekülen Hydroxylamin auf Trimethylencyanid in Verschlussflaschen bei 60—70° nebeneinander das bei 233° schmelzende Glutarendiamidoxim und das bei 193° schmelzende Glutarenimidodioxim, welches aus dem ersten durch Ammoniakabspaltung entsteht, analog der von Sembritzki dargestellten Verbindung in der Bernstein-säurereihe. Bei der Einwirkung von 1 Molekül Hydroxylamin auf Trimethylencyanid bei gewöhnlicher Temperatur erhielt Biedermann, wie schon anfangs erwähnt, einen dem γ -Cyanbutenylamidoxim isomeren Körper, der bei 103° schmilzt.

Um zu sehen, ob eine dem Succinimidoxim analoge Verbindung auch in der Glutarsäurereihe entsteht, wurde 1 Molekül Trimethylen-cyanid mit 1 Molekül Hydroxylamin und $\frac{1}{2}$ Molekül Natriumcarbonat in wässrig-alkoholischer Lösung acht Stunden lang bei 60—70° in Verschlussflaschen digerirt. Nach dem Erkalten hatte sich ein weisser Niederschlag ausgeschieden, der grösstenteils aus dem bei 233° schmelzenden Glutarendiamidoxim bestand. Das Filtrat wurde zur Trockene verdampft, wobei Ammoniak entwich, und der Rückstand mit absolutem Alkohol ausgekocht. Nach dem Einengen und Erkalten des Alkohols schied sich ein Körper aus, der etwas über 190° schmolz und den ich zuerst für das bei 193° schmelzende Glutarenimidodioxim hielt. Nach mehrmaligem Umkristallisiren wurde er aber durch eine Stickstoffbestimmung als das bei 196° schmelzende Glutarimidoxim identifizirt.

Die letztere ergab folgendes Resultat:

Berechnet für C ₅ H ₈ N ₂ O ₂	Gefunden
N 21.87	22.33 pCt.

Das Glutarenimidodioxim erfordert 32.56 pCt. Stickstoff.

Die Bildung des Glutarimidoxims erfolgt natürlich analog der des Succinimidoxims aus Aethylen-cyanid. Es bildet sich zuerst das cyanirte Amidoxyd, das sich auf die aus der vorstehenden Mittheilung des Hrn. Prof. Tiemann erläuterte Weise umlagert und zersetzt.

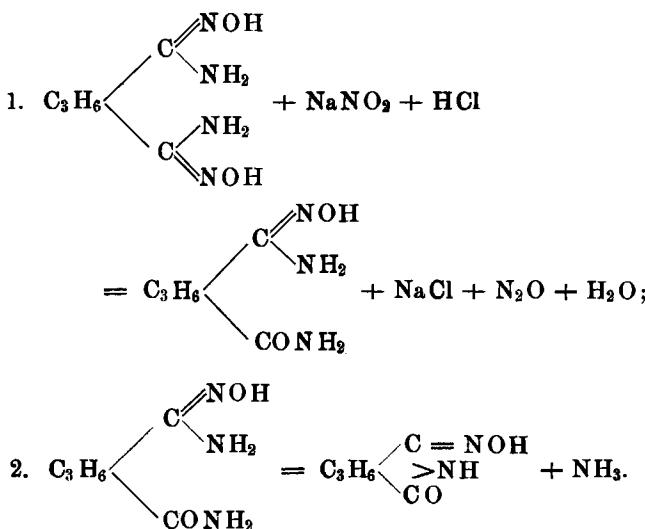
Das Glutarimidoxim kann man noch auf einem anderen Wege gewinnen. Durch die Güte des Hrn. Dr. J. Biedermann war ich in den Besitz einiger Gramme des bei 233° schmelzenden Glutarendiamidoxims gelangt. Auf diesen Körper liess ich 1 Molekül salpetrige Säure in der Weise einwirken, dass er in Salzsäure gelöst, mit der berechneten Menge Natriumnitrit versetzt wurde. Wenn man alsdann mit Sodalösung genau neutralisiert, so fällt etwas unverändertes Glutaren-

¹⁾ Diese Berichte XXII, 2967.

diamidoxim aus. Nach dem Abfiltrieren engt man das Filtrat auf dem Wasserbade ein. Es scheiden sich nach dem Erkalten weisse Nadeln von Glutarimidoxim ab, die, aus heissem Wasser umkristallisiert, bei 196° schmelzen. Es ist auffallend, dass dieser Körper fast denselben Schmelzpunkt hat wie das Succinimidoxim.

Durch das 1 Molekül salpetriger Säure wird nur die eine Amidoximgruppe in die Säureamidgruppe umgewandelt, und zwischen dieser und der noch übrigen Amidoximgruppe spaltet sich Ammoniak ab.

Die Bildungsweise dieser Verbindung lässt sich daher durch folgende Gleichungen veranschaulichen:



Das Glutarimidoxim sollte auch durch Einwirkung von Hydroxylamin auf das noch unbekannte Glutaraminsäurenitril dargestellt werden, allein es gelang nicht, letzteres durch Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf Trimethylencyanid im Einschlussrohr zu gewinnen.

Das Glutarimidoxim ist löslich in heissem Wasser und Alkohol, kaum löslich in Aether, Benzol, Ligroïn, Chloroform. Es löst sich sowohl in Salzsäure als auch in Kalilauge. Durch Silbernitrat erfolgt keine Fällung. Das Kupfersalz ist hellgrün, das Bleisalz weiss; sie fallen auf Zusatz eines Tropfens Ammoniak aus. Mit Eisenchlorid entsteht eine braune Färbung, Fehling'sche Lösung wird nur grün gefärbt und giebt keinen Niederschlag.

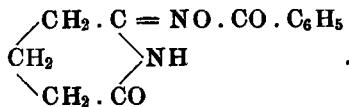
Zum Nachweise der Constitution wurde der Körper in Salzsäure gelöst und mit der berechneten Menge Natriumnitrit versetzt. Beim Eindampfen schied sich Glutarimid ab, das, aus Alkohol umkristallisiert, bei 152° schmolz.

Elementaranalyse des Glutarimidoxims:

	Theorie	Versuch	
C ₅	60	46.88	46.49
H ₈	8	6.25	6.56
N ₂	28	21.87	—
O ₃	32	25.00	21.99
	128	100.00	—

Das von Biedermann dargestellte, bei 103° schmelzende Umwandlungsproduct des γ -Cyanbutenylamidoxims entsteht nicht unter den angegebenen, von mir innegehaltenen Bedingungen.

Benzoylglutarimidoxim,



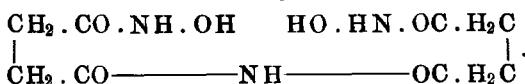
Das Benzoylderivat wurde nach der beim Benzoylsuccinimidoxim beschriebenen Baumann-Schotten'schen Methode erhalten.

Es ist löslich in Alkohol, Benzol, Chloroform, kaum löslich in Aether und unlöslich in Wasser und Ligroïn. Ferner löst es sich in Salzsäure, aber nicht in Kalilauge. Es krystallisiert aus Alkohol in Nadeln, die bei 160° schmelzen.

Elementaranalyse:

	Theorie	Versuch	
C ₁₂	144	62.07	61.74
H ₁₂	12	5.17	5.64
N ₂	28	12.07	—
O ₃	48	20.69	12.26
	232	100.00	—

Disuccinimidodihydroxamsäure,



Wie schon beim Succinimidoxim bemerkt wurde, wollte ich dieses durch Einwirkung von 1 Molekül Hydroxylamin auf Succinimid darstellen. Zu diesem Zwecke wurde 1 Molekül des letzteren Körpers mit 1 Molekül Hydroxylaminchlorhydrat und $\frac{1}{2}$ Molekül Natriumcarbonat in der gewohnten Weise bei 60—70° digerirt und weiter genau so verfahren, wie beim Succinimidoxim angegeben. Beim Abkühlen und langsamem Verdunsten des Alkohols schieden sich prachtvolle, stark glänzende Nadeln aus, die aus Alkohol umkrystallisiert, bei 171° schmolzen. Zeigten schon die Krystallform und der Schmelzpunkt, dass nicht das Succinimidoxim entstanden war, so offenbarte

sich dies noch mehr durch die Reaction mit Eisenchlorid. Während dieses Reagens beim Succinimodoxim eine braune Färbung hervorruft, zeigte sich hier eine ausserordentlich intensive, dunkel kirschothe Farbe.

Die Analyse des Körpers ergab auf die Formel $C_8H_{13}N_3O_6$ stimmende Werthe:

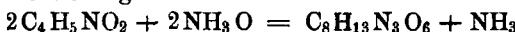
	Theorie		Versuch		
		I.	II.	III.	IV.
C_8	96	38.87	38.60	—	38.82
H_{13}	13	5.26	5.58	—	5.25
N_3	42	17.00	—	16.91	—
O_6	96	38.87			16.69
	247	100.00			

Da die Substanz, über ihren Schmelzpunkt erhitzt, sich zersetzt, konnte keine Dampfdichtebestimmung gemacht werden.

Leider gab auch die Molekulargewichtsbestimmung nach der Raoult-Beckmann'schen Methode keine Resultate. In Eisessiglösung ausgeführt, wurden als Molekulargewicht erhalten: 81.25, 87.83, 92.86 statt 247. Die Substanz wird also durch den Eisessig zersetzt. In wässriger Lösung wurde nur 77.08 erhalten. In Benzol ist der Körper nicht löslich. Auch die Molekulargewichtsbestimmung des Tetrabenzoyleproduktes in Eisessig ergab statt 663 nur 103.72.

Wie ist nun die neue Verbindung constituit und wie kann man sie sich entstanden denken?

Der durch die Analyse ermittelten Formel $C_8H_{13}N_3O_6$ nach ist sie nach der Gleichung:



aus 2 Mol. Succinimid und 2 Mol. Hydroxylamin unter Austritt von 1 Mol. Ammoniak entstanden.

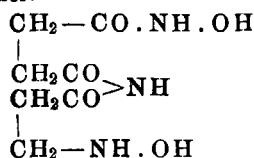
In der That wird beim Eindampfen der Lösung ein starker Ammoniakgeruch wahrgenommen.

Wahrscheinlich bildet sich aus Succinimid und Hydroxylamin zunächst Succinaminhydroxamsäure:



von welcher 2 Mol. 1 Mol. Ammoniak verlieren.

Die Ammoniakabspaltung kann in verschiedener Weise erfolgen; die nachstehende Formel:



entspricht indessen am besten dem chemischen Verhalten des Körpers.

Danach ist die Substanz vor allem eine Hydroxamsäure. Darauf wies schon die anfangs erwähnte dunkel kirschothe Färbung mit Eisenchlorid hin, die für die Hydroxamsäuren charakteristisch ist. Ferner mag angeführt werden, dass C. Hoffmann¹⁾ solche Verbindungen, z. B. die Acethydroxamsäure, aus den Amiden mit Hydroxylamin bereits dargestellt hat, also auch eine Bildungsweise derselben aus den Imiden ziemlich wahrscheinlich ist.

Als weiterer Stützpunkt für die aufgestellte Formel mag der Umstand dienen, dass beim Benzoyliren vier Benzoylgruppen eintreten. Der Wasserstoff der Imidgruppe ist anscheinend nur sehr schwer ersetzbar, denn in keiner der von Sembritzki, Biedermann und mir dargestellten Verbindungen mit Imidgruppen konnte eine Substitution des Imidwasserstoffes nachgewiesen werden.

Die Disuccinimidodihydroxamsäure ist sehr leicht löslich in Wasser, ferner löst sie sich in heissem Alkohol; sie ist schwer löslich in Aether und unlöslich in Benzol, Ligroïn und Chloroform. Die wässerige Lösung reagirt sauer. Das Silbersalz ist weiss, wird aber schon beim Stehen an der Luft schwarz, so dass es nicht analysirt werden konnte. Das Natriumsalz entsteht beim Hinzufügen von Natriumalkoholat zu der alkoholischen Lösung der Säure. Das Kupfersalz ist hellgrün, das Bleisalz weiss; sie fallen erst auf Zusatz eines Tropfens Ammoniak aus.

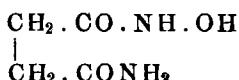
Wenn man die Säure mit Salzsäure kocht, so scheidet sich beim Erkalten Bernsteinsäure in schönen Krystallen ab. Sie wurde durch ihren bei 180° liegenden Schmelzpunkt und durch Ueberführen in ihr bei 120° schmelzendes Anhydrid identifizirt. Weiter wurden als Zersetzungspredkte Hydroxylamin durch Silbernitrat und Fehling'sche Lösung und Salmiak durch Platinchlorid nachgewiesen.

Wenn man die obige Constitutionsformel betrachtet, so ist diese Zersetzung auch leicht erklärlich. Auch von Kalilauge wird die Verbindung zersetzt.

Das Pikrat bildet gelbe Nadeln, die bei 266° schmelzen.

Behufs Darstellung einer Succinhydroxamsäure wurde Succinamid in bekannter Weise bei 60—70° mit freiem Hydroxylamin behandelt. Es entstand aber dabei dieselbe, bei 170° schmelzende Disuccinimidodihydroxamsäure.

Es tritt hierbei zwischen 1 Mol. Succinamid und 1 Mol. Hydroxylamin 1 Mol. Ammoniak aus und von dem entstandenen Körper:



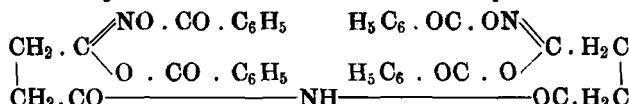
¹⁾ Diese Berichte XXII, 2854.

treten zwei Moleküle unter Ammoniakabspaltung in der vorhin beschriebenen Weise zusammen.

Die Stickstoffbestimmung in der aus dem Succinamid bereiteten Disuccinimidodihydroxamsäure ergab folgendes Resultat:

Ber. für C ₈ H ₁₃ N ₃ O ₆	Gefunden
N 17.00	17.10 pCt.

Tetrabenzoylelderivat der Disuccinimidodihydroxamsäure,



Das Benzoylproduct wurde nach der beim Benzoylsuccinimidoxim beschriebenen Baumann-Schotten'schen Methode dargestellt.

Es ist löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Ligroin, Chloroform, und sehr schwer löslich in heissem Wasser. Man kann es durch Lösen in Alkohol und Fällen mit Wasser reinigen. Es schmilzt bei 123°.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch	
C ₃₆	432	65.16	65.34	—
H ₂₉	29	4.38	4.49	—
N ₃	42	6.33	—	6.51
O ₁₀	160	24.13	—	—
	663	100.00		

552. Hjalmar Modeen: Ueber die Einwirkung von Hydroxylamin auf Cyanessigsäureäthylester.

[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. No. DCCCLVI; vorgetragen von Hrn. Tiemann.]

Bekanntlich lassen sich die Nitrile durch Einwirkung von Hydroxylamin in Amidoxime überführen. Gewisse Ester sind, wie Tiemann und Krüger¹⁾, sowie Jeanrenaud²⁾ nachgewiesen haben, durch Hydroxylamin in Hydroxamsäuren umzuwandeln, indem die Estergruppe unter Alkoholabspaltung in die Hydroxamsäuregruppe übergeht. Es war nun von Interesse festzustellen, wie Ester, welche gleichzeitig die Cyangruppe enthalten, sich gegen Hydroxylamin verhalten. Verbin-

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 740.

²⁾ Diese Berichte XXII, 1270.