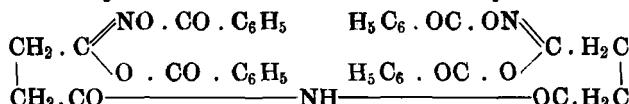


treten zwei Moleküle unter Ammoniakabspaltung in der vorhin beschriebenen Weise zusammen.

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.

Tetrabenzoylderivat 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.

dungen dieser Art, welche der aromatischen Reihe angehören, sind bereits von Gustav Müller¹⁾ der Einwirkung des Hydroxylamins unterworfen worden. Unter den bei diesen Versuchen innegehaltenen Bedingungen wurde indessen nur die Cyangruppe in die Amidoximgruppe übergeführt, die Estergruppe aber von Hydroxylamin nicht angegriffen.

Ich habe mit einer Verbindung der aliphatischen Reihe, dem Cyanessigsäureester, gearbeitet und bin dabei zu wesentlich anderen Ergebnissen als G. Müller gelangt.

Methenylamidoximacethydroxamsäure,
 $\text{H}_2\text{N}\cdot\text{HON:C.CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{OH}$.

30 g Cyanessigester wurden in Alkohol gelöst und dazu 40 g Hydroxylaminchlorhydrat und 82,3 g frisch umkristallisierten Natriumcarbonats in concentrirter wässriger Lösung gefügt. Schliesslich setzte ich soviel Alkohol hinzu, bis eine klare Flüssigkeit entstand, und der Ester mithin vollständig in Lösung gegangen war.

Die Mischung liess ich 3-4 Stunden im Wasserbade ohne Druck bei einer Temperatur von ca. 40° C. stehen, wobei die Flüssigkeit sich hellgelb färbte. Beim Erkalten scheidet sich das Reactionsprodukt in Form schneeweißer Krystalle alsbald im chemisch reinen Zustande ab.

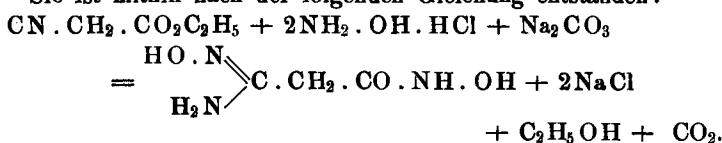
Die gebildete Verbindung ist nach der Formel $C_3H_7N_3O_3$ zusammengesetzt. Elementaranalyse:

Theorie		I.	Versuche		
			II.	III.	IV.
C ₃	36	27.07	27.20	27.11	—
H ₇	7	5.26	5.59	5.30	—
N ₃	42	31.58	—	—	31.41
O ₃	48	36.09	—	—	—
	133	100.00			

Die Substanz zeigt zugleich das Verhalten eines Amidoxims und einer Hydroxamsäure.

Mit diesem Verhalten steht auch ihre durch die Elementaranalyse ermittelte Zusammensetzung im Einklang.

Sie ist mithin nach der folgenden Gleichung entstanden:



Ich nenne die Säure Methenylamidoximacethyldioxamsäure. Diese selbe krystallisiert in sehr gut ausgebildeten, beiderseits zugespitzten

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 2485 und XIX, 1491.

Prismen. Sie ist unlöslich in Aether, Aethylalkohol, Ligroin, Benzol, Chloroform, Methylalkohol, Schwefelkohlenstoff, Eisessig und Aceton; wenig löslich in kaltem Wasser, leicht löslich dagegen in heissem Wasser, sowie in Natronlauge, verdünnter Salzsäure resp. Schwefelsäure, Salpetersäure und Ammoniak.

Die wässrige Lösung hat saure Eigenschaften und gibt mit Eisenchlorid eine tiefrote Farbe (Hydroxamsäuren); mit Fehling'scher Lösung einen schmutzigen Niederschlag (Amidoxime).

Die Säure bräunt sich bei höherer Temperatur und zersetzt sich gegen 150°. Beim Erhitzen derselben auf Platinblech entweicht Ammoniak.

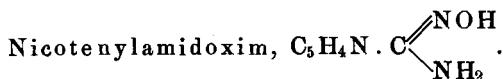
Die Methenylamidoximacethydroxamsäure bildet sich auch, wenn man bei gewöhnlicher Temperatur Hydroxylamin auf Cyanessigsäureäthylester einwirken lässt, nur geht die Umsetzung in diesem Falle langsamer von Statten. Wendet man dabei eine zur Umwandlung des Esters ungenügende Menge von Hydroxylamin an, so bleibt ein Theil des ersten unverändert, während der Rest in die obige Verbindung übergeht. Die Cyan- und Carboxäthylgruppe des Cyanessigsäureäthylesters werden mithin gleichzeitig und nicht die eine leichter als die andere angegriffen.

Ich habe eine Reihe von Salzen, Benzoyl- und Acetyldeivate, so wie andere Umwandlungsproducte der Methenylacethydroxamsäure dargestellt und setze die Untersuchung der betreffenden Körper noch fort. Ich gedenke über die weiteren Ergebnisse dieser Arbeit später im Zusammenhange zu berichten.

553. L. Michaelis: Ueber Nicotenylamidoxim und Derivate desselben.¹⁾

[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. No. DCCCLVII; vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Tiemann.]

Als Ausgangsmaterial für die nachstehende Arbeit diente das von Otto Fischer²⁾ zuerst dargestellte Nitril der Nicotinsäure.



β -Cyanpyridin wurde in concentrirter, wässriger Lösung mit ebenfalls concentrirten, wässrigen Lösungen von salzsaurer Hydroxyl-

¹⁾ Siehe auch L. Michaelis Inaugural-Dissertation, Rostock 1891.

²⁾ Diese Berichte XV, 63.