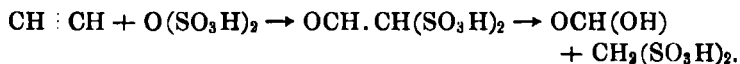


hydrazon, Azin, Oxim untersucht. Die Kaliumbisulfitverbindung des aldehydisulfosauren Kaliums hat bereits Rathke¹⁾ auf einem ganz anderen Wege, nämlich durch Einwirkung von schwefligsaurem Kalium auf Chloral erhalten. Durch Kochen mit Alkalien werden die aldehyddisulfosauren Salze quantitativ gespalten in methionsaure und ameisensaure Salze:



Man kann daher auf diesem Wege aus Acetylen glatt Ameisensäure darstellen. Die nähere Beschreibung meiner Versuche erfolgt in einer ausführlicheren Abhandlung in Liebig's Annalen. Ich will nur noch bemerken, dass der erste, der sich mit der Einwirkung von Acetylen auf rauchende Schwefelsäure beschäftigte, Berthelot²⁾ war, welcher angiebt, dass sich dabei eine Acetylschwefelsäure bilde, die beim Schmelzen mit Alkali Phenol liefere. Ich kann diese Angaben Berthelot's, welche mich zur Aufnahme meiner Untersuchungen veranlassten, nicht bestätigen. Das Verfahren zur Darstellung der aldehyddisulfosauren Salze, welche physiologisch wirksam zu sein scheinen, sowie der Ameisensäure aus Acetylen ist zum Patent angemeldet.

Auf Grund dieser Mittheilungen glaube ich mich zu der Bitte an die Fachgenossen berechtigt, mir die weitere Verfolgung der Reactionsproducte der Einwirkung von Acetylen auf rauchende Schwefelsäure noch einige Zeit überlassen zu wollen.

376. G. Schroeter: Ueber Formhydroxamsäure.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 12. August.)

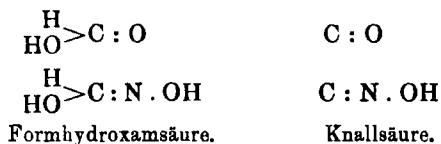
Gelegentlich seiner letzten Abhandlung »über das zweiwerthige Kohlenstoffatom« sagt J. U. Nef³⁾, dass die Formhydroxamsäure, $\text{HO} \begin{smallmatrix} \text{H} \end{smallmatrix} > \text{C} : \text{N} \cdot \text{OH}$, eine spontan bei 0° zerfallende Substanz sei. Ich weiss nicht, ob und welche experimentelle Grundlagen Nef für diese Angabe hat. Ich habe schon vor 5 Jahren gelegentlich einer Versuchsreihe über die Aldehydeigenschaften der Ameisensäure eine Methode gefunden, Formhydroxamsäure aus Ameisensäureester und Hydroxylamin mit fast quantitativer Ausbeute darzustellen. Ich habe damals

¹⁾ Ann. d. Chem. 161, 154.

²⁾ Ann. d. Chem. 154, 132.

³⁾ Ann. d. Chem. 298, 212.

meine Beobachtungen, die ich nur brieflich Hrn. Prof. Hantzsch mittheilte ¹⁾, nicht publicirt, da kurz vorher Miolati zum Schluss einer Mittheilung »über eine neue Bildungsweise der Hydroxamsäuren der Fettreihe« eine kurze Notiz ²⁾ über die Bildung von Formhydroxamsäure durch Kochen von wasserfreier Ameisensäure mit salzsaurem Hydroxylamin gebracht hatte. Seit jener Zeit ist keine Ergänzung dieser Notiz erfolgt. Die Formhydroxamsäure hat aber ein besonderes Interesse insofern erlangt, als sie bei Annahme der Nefschens Knallsäureformel zu letzterer Säure in ähnlicher Beziehung steht, wie die Ameisensäure zum Kohlenoxyd:



Ich habe daher neuerdings in Gemeinschaft mit Hrn. cand. chem. Max Peschkes das Studium der Formhydroxamsäure und ihrer Abkömmlinge wieder aufgenommen. Zur Darstellung der Säure verfährt man folgendermaassen: Eine Lösung von reinem Hydroxylamin in Methylalkohol ³⁾ wird, nachdem man ihren Hydroxylamingehalt durch Titration mit Jodlösung und Magnesia bestimmt hat, mit der äquimolekularen Menge reinem Ameisensäureester gemengt und die Mischung einige Tage bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen. Nach dem Verdunsten des Methylalkohols im Vacuum hinterbleibt dann reine Formhydroxamsäure in weissen, glänzenden, sich fettig anführenden Blättchen, welche bei 72 — 74° nach vorherigem Erweichen schmelzen.

0.4357 g Subst.: 0.323 g CO₂, 0.2007 g H₂O.

CNO₂H₃. Ber. C 19.67, H 4.91, N 22.95.

Gef. » 20.03, » 5.11, » 22.70.

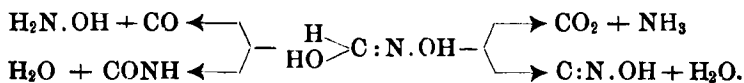
Einige Grade oberhalb des Schmelzpunktes beginnt die Säure sich zu zersetzen; zwischen 80 — 90° wird die Zersetzung explosionsartig, sodass die Elementaranalysen mit Vorsicht ausgeführt werden müssen. Die Zersetzung geht auch bei gewöhnlicher Temperatur allmählich

¹⁾ Indessen ist späterhin eine kurze Mittheilung von mir über diesen Gegenstand in das Richter-Anschütz'sche Lehrbuch (8. Aufl. I., 8, 247) aufgenommen worden.

²⁾ Diese Berichte 25, 701.

³⁾ Man darf nicht von der Lösung ausgehen, welche man direct durch Umsetzung von Hydroxylaminchlorhydrat mit Natriumalkoholat erhält, da solche Lösungen stets noch kochsalzhaltig sind, sondern man destillirt diese Lösungen im Vacuum und fängt etwa das letzte Drittel des Destillates, welches den grössten Theil des Hydroxylamins enthält, gesondert auf.

vor sich, jedoch hält sich die Säure im Exsiccator wochenlang unverändert. Ueber die Natur der Zersetzungsproducte, welche zum Theil aus Kohlensäure und Ammoniak bestehen, sind wir noch nicht ganz im Klaren; die Zersetzung kann entsprechend dem folgenden Schema eine sehr complexe sein:



Die Formhydroxamsäure ist sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Die wässrigen Lösungen geben mit Eisenchlorid eine äusserst intensive Rothfärbung, welche die Anwesenheit der Säure auch in stärkster Verdünnung noch erkennen lässt. Durch ammoniakalische Kupfervitriollösung wird ein grünes Kupfersalz der Formhydroxamsäure, von der Formel $\text{HC} \begin{smallmatrix} \text{NO} \\ \diagup \text{O} \end{smallmatrix} \text{Cu}$ gefällt.

0.2777 g Subst.: 0.1795 g Cu_2S .

CNO_2HCu . Ber. Cu 51.64. Gef. 51.57.

Um das Molekül der Formhydroxamsäure zu stabilisiren, haben wir zunächst versucht, Aether derselben darzustellen. Durch Condensation von α -Benzylhydroxylamin mit Ameisenester hofften wir den Benzyläther zu gewinnen. Beim Erhitzen von Benzylhydroxylamin mit Ameisenester entstehen aber ganz andere Körper. Bei 150° im geschlossenen Rohr entsteht ein unter 15 mm Druck bei ca. 170° siedendes Oel, das einen Kohlenstoffgehalt von 70 pCt. und einen Wasserstoffgehalt von 6 pCt. aufweist. Diese Zahlen stimmen auf folgende

Formel: $\text{HC} \begin{smallmatrix} \text{N.OC}_7\text{H}_7 \\ \diagup \text{NH.OC}_7\text{H}_7 \end{smallmatrix}$. Eine solche Substanz würde den ersten Repräsentanten einer neuen Gruppe von Carbonsäureabkömmlingen

der allgemeinen Formel $\text{RC} \begin{smallmatrix} \text{N.OH} \\ \diagup \text{NH.OH} \end{smallmatrix}$ ¹⁾ darstellen, die als Hydroxamoxime zu bezeichnen wären; die obige Substanz ist dann der Dibenzyläther des Formhydroxamoxims. Erhitzt man das Gemisch von Benzylhydroxylamin und Ameisenester auf nur wenig höhere Temperatur, etwa 160°, so entsteht ein anderer Körper, der ein unter 15 mm Druck bei ca. 188° siedendes Oel darstellt und ca. 78 pCt. Kohlenstoff enthält. Wir werden über diese Substanzen Näheres berichten, sobald wir sie in grösserer Menge dargestellt haben, was keinerlei Schwierigkeiten hat.

¹⁾ Vergl. Pinner, die Imidoäther, S. 88.