Bei dieser Arbeit bin ich von Herrn Dr. M. Ikuta in ganz ausgezeichneter Weise unterstützt worden, wofür ich ihm auch hier meinen wärmsten Dank aussprechen möchte.

Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der
Königlichen Akademie der Wissenschaften in München.

Ueber Umlagerung von Hydroxamsäuren;

von *Johannes Thiele* und *R. H. Pickard*.

Wie Lossen¹⁾ gezeigt hat, zerfällt das Kaliumsalz der Dibenzhydroxamsäure mit Wasser unter Bildung von sym.-Diphenylharnstoff und nach Hantzsch²⁾ entsteht der gleiche Harnstoff aus Acetylbenzhydroxamsäure mit Kaliumcarbonat. In beiden Fällen dürfte nach Hantzsch die Reaction so zu erklären sein, dass unter Abspaltung von Kaliumbenzoat resp. -acetat ein Rest $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CNO}$ verbleibt, welcher sich in Phenyl-i-cyanat $\text{C}_6\text{H}_5\text{-N=C=O}$ umlagert, das dann mit dem Wasser weiterhin Diphenylharnstoff liefert. Eine ganz ähnliche Reaction fanden kurz darauf Thiele und Schleussner³⁾, welche aus Phenylhydrazidoxalacethydroxamsäure durch Kochen mit Di-

¹⁾ Diese Annalen **175**, 313.

²⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **27**, 1256.

³⁾ Diese Annalen **295**, 136, 167.

methylanilin statt des erwarteten Oxalylphenyltriazans das isomere Phenylurazol erhielten:

Im Folgenden ist eine Reihe von Versuchen beschrieben, welche feststellen sollten, ob die acylierten Hydroxamsäuren allgemein nach dem Schema reagieren:

Bei Gegenwart von Wasser waren dann symmetrisch bisubstituierte Harnstoffe zu erwarten, bei Gegenwart von Ammoniak oder Aminen unsymmetrische Harnstoffe, bei Gegenwart von Alkoholen Urethane; z. B.

Es wurden Acetyl- und Benzoylderivate der Benzhydroxamsäure, Zimmthydroxamsäure, Hydrozimmthydroxamsäure, Phenylessighydroxamsäure und Acethydroxamsäure untersucht. Diese Acetyl- und Benzoylderivate, welche zum Theil noch nicht beschrieben sind, lassen sich mit Essigsäureanhydrid oder Benzoylchlorid leicht aus den Hydroxamsäuren darstellen. Sie reagieren sauer, zeigen natürlich keine Eisenchloridreaction und geben leicht lösliche, alkalisch reagirende Kaliumsalze, die beim Erhitzen verpuffen. Durch Alkaliüberschuss werden sie sehr leicht in die Hydroxamsäuren zurückverwandelt.

Glatt verliefen die erwarteten Reactionen nur mit den Acetyl- und Benzoylderivaten der Benzhydroxamsäure. Bei den Abkömmlingen der Phenylessigsäure und Hydrozimmthäure ging nur noch die Zersetzung der Kaliumsalze der Acetyl- resp.

Benzoylhydroxamsäuren mit Wasser glatt, welche zum Dibenzylharnstoff und Diphenäthylharnstoff ($C_6H_5CH_2CH_2-NH_2CO^4$) führte. Die Bildung gemischter Harnstoffe gelang hier nur in einem Fall (Phenylbenzylharnstoff), die der Urethane gar nicht mehr. Das Acetyl resp. Benzoyl wird eben zu leicht unter Rückbildung der Hydroxamsäuren abgespalten.

Umgekehrt liessen sich aus den Kaliumsalzen der Acetyl- und Benzoylzimmthydroxamsäure durch Wasser⁵⁾ oder Amine keine durch das Radical Cinnamenyl $C_6H_5CH=CH-$ substituirten Harnstoffe erhalten. Dagegen liefert die Einwirkung von Alkoholen ziemlich glatt Ester der *Cinnamenylcarbaminsäure*, z. B.

Beim Verseifen ihrer Ester zerfällt die Cinnamenylcarbaminsäure⁶⁾ unter Bildung von Phenylacetaldehyd, z. B.

Aus *Diacethydroxamsäure* und Soda wurde *Methylamin* erhalten, als Spaltungsproduct des zuerst entstehenden Dimethylharnstoffs.

Die beiden *Naphtylhydrazidoxalhydroxamsäuren*,

⁴⁾ Das Radical $C_6H_5CH_2CH_2$ ist als Phenäthyl bezeichnet.

⁵⁾ Vergl. auch Rostoski, diese Annalen **178**, 221.

⁶⁾ Es erscheint auch denkbar, dass die als Cinnamenylcarbaminsäureester bezeichneten Körper sich schon von einer isomeren Säure $C_6H_5CH_2-CH=N-COOH$ ableiten, die dem Phenylacetaldehyd näher steht.

hätten durch Acetylierung und Ringschliessung unter gleichzeitiger Umlagerung, ähnlich wie die Phenylhydrazidoxalhydroxamsäure Phenylurazol liefert⁷⁾, die beiden schon von Pinner⁸⁾ vergeblich gesuchten *Naphtylurazole* liefern sollen. Die Reaction gelang auch hier nicht. Das Derivat des α -Naphtylhydrazins ist sehr schwer acetylierbar, bei energischer Acetylierung entsteht direct ein Triacetylderivat, das sich nicht zu einem Urazol condensiren liess, das β -Derivat war überhaupt nicht glatt acetylierbar.

Experimenteller Theil.

Umsetzungen der Acylbenzhydroxamsäuren.

Acetylbenzhydroxamsaures Kalium. Dargestellt aus methylalkoholischem Kali mit Acetylbenzhydroxamsäure in alkoholischer Lösung. In Wasser mit alkalischer Reaction leicht lösliche Blättchen.

0,2652 g gaben 0,1056 K_2SO_4 .

	Berechnet für	Gefunden
	$C_8H_5O_3NK$	
K	17,97	17,85

Beim Erwärmen der wässrigen Lösung entsteht Diphenylharnstoff.

Erwärmt man Dibenzhydroxamsäure oder Acetylbenzhydroxamsäure (oder besser ihr Kaliumsalz) mit verdünntem Ammoniak, so scheidet sich *Monophenylharnstoff* (Schmelzpunkt nach dem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol 147°) als Niederschlag aus.

0,1502 g gaben 27,6 ccm Stickgas bei 12° und 721 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_7H_5ON_2$	
N	20,58	20,67

Durch Kochen von dibenzhydroxamsaurem Kalium mit absolutem Alkohol und einem geringen Ueberschuss Anilin bildet

⁷⁾ Thiele und Schleussner, diese Annalen **295**, 136, 167.

⁸⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **21**, 1222.

sich aus jedem Molekül Kaliumsalz ein Molekül *Diphenylharnstoff* vom Schmelzp. 235°,

ebenso entsteht mit Monoäthylanilin glatt α -Phenyl- β -phenyl-äthylharnstoff vom Schmelzp. 91°, ⁹⁾ mit Aethylamin entsteht in wässrig-alkoholischer Lösung der von Wurtz ¹⁰⁾ beschriebene Phenyläthylharnstoff.

Phenylcarbaminsäurehydrazid, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH-CONH.NH}_2$. 3 g dibenzhydroxamsaures Kalium werden mit 15 ccm Alkohol und 1 g Hydrazinhydrat zwei Stunden am Rückflusskühler gekocht und schliesslich zur Trockne verdampft. Der im Exsiccator völlig getrocknete Rückstand wird mit Benzol ausgekocht. Die aus dem Benzol abgeschiedenen Krystalle zeigen nach dem Waschen mit Aether und Umkrystallisiren aus Wasser den Schmelzp. 122° und die von Curtius ¹¹⁾ angegebenen Eigenschaften des Phenylcarbaminsäurehydrazids. Zur weiteren Identificirung wurde noch die bei 156° schmelzende Acetonverbindung ¹²⁾ dargestellt.

Phenylurethan, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHCOOC}_2\text{H}_5$. Das Kaliumsalz der Acetylbenzhydroxamsäure oder der Dibenzhydroxamsäure wird acht Stunden mit absolutem Alkohol gekocht. Nach dem Abdestilliren des Alkohols wird das *Phenylurethan* mit Dampf in farblosen Nadeln vom Schmelzp. 51,5° übergetrieben. Dieselben zeigen die von Wilm und Wischin ¹³⁾ angegebenen Eigenschaften.

Verwendet man Methylalkohol, so erhält man in gleicher Weise den von Hentschel ¹⁴⁾ dargestellten *Phenylcarbaminsäuremethylester* vom Schmelzp. 47°.

⁹⁾ Gerhardt, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **17**, 2093.

¹⁰⁾ Bull. soc. chim. (1862) **4**, 203.

¹¹⁾ Journ. f. pract. Chem. **53**, 526.

¹²⁾ Curtius, Journ. f. pract. Chem. **53**, 530.

¹³⁾ Diese Annalen **117**, 158.

¹⁴⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **18**, 978.

Zimmthydroxamsäure.

Dieselbe wurde schon von Rostoski¹⁵⁾ aus Zimmtsäurechlorid und Hydroxylamin mit sehr schlechten Ausbeuten dargestellt. Recht glatt entsteht sie dagegen aus Zimmtsäureester durch Hydroxylamin und Natriumäthylat.

70 g salzsaures Hydroxylamin in 300 ccm Methylalkohol gelöst, werden mit einer Auflösung von 23 g Natrium in 300 ccm Aethylalkohol vermischt. Nach dem Erkalten giebt man 176 g Zimmtsäureäthylester und eine Lösung von 23 g Natrium in 350 ccm Aethylalkohol dazu. Nach einigen Minuten beginnt sich das gelbe Natriumsalz der Zimmthydroxamsäure abzuscheiden. Man saugt nach 12 Stunden ab, löst in viel Eiswasser und fällt unter Vermeidung jeder Temperaturerhöhung und sehr kräftigem Rühren mit der Turbine durch allmählichen Zusatz von verdünnter Schwefelsäure.

Die ausgeschiedene Säure bildet schöne, farblose Tafeln und schmilzt bei 108—110°, nach dem Umkrystallisiren aus Chloroform bei 111,5° (nach Rostoski bei 110°). Ausbeute 85 pC. bis 90 pC. der Theorie.

Acetylzimmthydroxamsäure.

Gleiche Gewichte Zimmthydroxamsäure und Essigsäureanhydrid werden unter Vermeidung von Temperaturerhöhung bis zur völligen Lösung geschüttelt. Man gießt dann in Wasser, verrührt mit der Turbine bis zur Zersetzung des Anhydrids und krystallisirt das ausgeschiedene Acetylderivat aus Benzol um. Ausbeute 90 pC. des Ausgangsmaterials.

0,1610 g gaben 0,3818 CO₂ und 0,0790 H₂O.

0,2526 g „ 15,2 ccm Stickgas bei 10° und 724 mm Druck.

Berechnet für

Gefunden

C₁₁H₁₁O₃N

C	64,39	64,67
H	5,36	5,45
N	6,82	6,86

¹⁵⁾ Diese Annalen **178**, 213.

Die Acetylzimmthydroxamsäure krystallisirt aus Benzol in farblosen, glänzenden Tafeln vom Schmelzp. 112°. Sie ist löslich in Alkohol, Eisessig und Benzol, etwas löslich in Aether und Wasser und unlöslich in Ligroin. Auf Lackmuspapier zeigt sie saure Reaction. Ihre Lösungen geben keine Färbung mit Eisenchlorid und liefern kein unlösliches Salz mit essigsaurer Kupferlösung. Beim Erwärmen mit Wasser bildet sich Zimmtsäure. Dasselbe ist der Fall, wenn die Hydroxamsäure mit Essigsäureanhydrid erwärmt wird.

Kaliumsalz. Man neutralisirt die verdünnte, absolut alkoholische Lösung der Säure mit methylalkoholischem Kali, unter Vermeidung jedes Ueberschusses, da sich dem in farblosen Flocken niederfallenden Salze sonst gelbes, zimmthydroxamsaures Salz beimengt. In vollkommen trockenem Zustande ist das Salz ganz beständig, an feuchter Luft zersetzt es sich unter Gelbfärbung. Ziemlich löslich in Methylalkohol, leicht in Wasser mit alkalischer Reaction; beim Erhitzen verpufft es.

0,3410 g gaben 0,1220 K_2SO_4 .

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{11}H_{10}O_3NK$	
K	16,04	16,04

Benzoylzimmthydroxamsäure,

Gleiche Moleküle Zimmthydroxamsäure und Benzoylchlorid in trockenem Aether gelöst, werden mit überschüssigem trockenem Kaliumcarbonat über Nacht hingestellt. Der entstandene Niederschlag wird mit verdünnter Säure versetzt und die benzoylirte Säure aus Alkohol krystallisirt. Lange, glänzende Nadeln vom Schmelzp. 144°. Unlöslich in Aether und Wasser.

0,3338 g gaben 15,4 ccm Stickgas bei 10° und 724 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{16}H_{13}O_3N$	
N	5,24	5,26

Kaliumsalz. Wird dargestellt wie das Salz der Acetylsäure. Kleine Nadeln. Es reagirt alkalisch.

0,2742 g gaben 0,0760 K_2SO_4 .

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{10}H_{12}O_3NK$	
K	12,78	12,54

Ester der Cinnamethylcarbaminsäure,

Mit Ammoniak und Aminen setzen sich die Acylzimmt-hydroxamsäuren resp. ihre Kaliumsalze nicht zu den erwarteten Cinnamethylharnstoffen um. So entsteht mit Ammoniak wieder Zimmthydroxamsäure, mit Anilin beim Erwärmen Zimmtanilid. Ebensovienig konnten durch Zersetzung der Kaliumsalze mit Wasser definirbare Umsetzungsproducte erhalten werden. Glatt verläuft dagegen die Einwirkung von Aethyl- und Methylalkohol, welche zu den Estern der Cinnamethylcarbaminsäure führt. Man kocht zu diesem Zwecke die Kaliumsalze der Acylzimmthydroxamsäuren mit überschüssigem absoluten Aethyl- oder Methylalkohol etwa zwei Stunden bis zur völligen Lösung und giesst in Wasser. Beim Stehen scheiden sich aus der milchigen Flüssigkeit die Ester allmählich in Krystallen aus.

Aethylester. Schwach gelbliche Nadeln aus verdünntem Alkohol, die durch Dampfdestillation völlig farblos werden. Schmelzp. 89° .

0,1578 g gaben 0,4000 CO_2 und 0,0984 H_2O .

0,2482 g „ 16,5 ccm Stickgas bei 14° und 715 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{11}H_{13}O_2N$	
C	69,10	69,13
H	6,80	6,92
N	7,33	7,35

Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln ausser Ligroin, wenig löslich in Wasser.

Beim Aufbewahren an feuchter Luft tritt Zersetzung ein unter Bildung von Benzaldehyd. Weder Brom noch salpetrige Säure liefern definirbare Umsetzungsproducte.

Methylester. Derselbe ist mit Wasserdampf viel leichter flüchtig als der Aethylester und weniger löslich in organischen Lösungsmitteln. Perlmutterglänzende Tafeln aus verdünntem Alkohol vom Schmelzpt. 115°.

0,1705 g gaben 0,4252 CO₂ und 0,0970 H₂O.

	Berechnet für C ₁₀ H ₁₁ O ₂ N	Gefunden
C	67,79	68,01
H	6,21	6,26

Verseifung der Cinnamenylcarbaminsäureester. Mit methylalkoholischem Kali entwickeln die Ester unter Rothfärbung der Lösung schon in der Kälte Ammoniak. Man erwärmt bis zum Aufhören der Ammoniakentwicklung, säuert an und äthert aus. Beim Destilliren des Aetherrückstandes geht *Phenylacetaldehyd* vom Siedep. 204—207° über, welcher alle Aldehydreactionen zeigt. Zum Schluss destillirt bei 260° eine geringe Menge einer bei 75° schmelzenden Säure, also Phenylelessigsäure, entstanden durch Oxydation des Aldehyds.

Hydrozimmthydroxamsäure,

Eine Lösung von 23 g Natrium in 300 ccm absolutem Alkohol wird mit 70 g salzsaurem Hydroxylamin in 300 ccm Methylalkohol vermischt. Der etwas kälter gewordenen Mischung setzt man 178 g Hydrozimmtsäureäthylester und eine Lösung von 34 g (1½ Molekül) Natrium in 500 ccm absolutem Alkohol hinzu und erhält vier Stunden auf 45—50°. Dann verdünnt man mit Wasser, säuert mit Essigsäure schwach an und fällt durch Kupferacetat das Kupfersalz der Hydroxamsäure als voluminösen, grünen Niederschlag, der nach dem Waschen mit Wasser und Alkohol getrocknet und unter Aether mit Schwefelwasserstoff zersetzt wird. Das ätherische Filtrat vom Schwefelkupfer wird mit Natriumsulfat getrocknet und hinterlässt beim Abdestilliren die Hydroxamsäure als bald erstarrendes Oel, das aus

Benzol umkrystallisirt wird. Ausbeute 70—80 pC. der Theorie. Schmelzp. 78°.

I. 0,1736 g gaben 0,4155 CO₂ und 0,1031 H₂O.

0,2655 g „ 20 ccm Stickgas bei 12° und 725 mm Druck.

II. 0,2127 g „ 16,6 ccm Stickgas bei 10° und 712 mm Druck¹⁶⁾.

	Berechnet für C ₉ H ₁₁ O ₃ N	Gefunden	
		I.	II.
C	65,45	65,27	—
H	6,66	6,59	—
N	8,48	8,52	8,74

Beim langsamen Ausrystallisiren aus heissem Benzol erhält man die Hydrozimmthydroxamsäure in Form von langen, farblosen, glänzenden Nadeln, bei raschem Ausrystallisiren in Form von breiten, flachen, glänzenden Tafeln. Sehr leicht löslich in heissem Wasser, Alkohol, Aether und heissem Benzol. Die wässrige, sauer reagirende Lösung wird von Eisenchlorid intensiv kirschroth gefärbt.

Kupfersalz. Dasselbe fällt durch Kupferacetat aus der wässrigen Lösung der Säure. Es ist leicht löslich in Mineralsäuren und starker Essigsäure und fällt aus letzterer Lösung durch Wasser, da es in verdünnter Essigsäure unlöslich ist.

0,2224 g gaben 0,0727 CuO.

0,5946 g „ 31,1 ccm Stickgas bei 12° und 732 mm Druck.

	Berechnet für C ₉ H ₁₁ O ₃ NCu	Gefunden
Cu	25,81	26,06
N	5,73	5,97

Dem Salz kommt also eine der Formeln zu:

¹⁶⁾ Aus dem Acetylderivat dargestellte Säure. Man kocht ersteres mit wässrigem Ammoniak, dampft auf dem Wasserbade stark ein und fällt mit verdünnter Schwefelsäure. Das Product wird aus Wasser umkrystallisirt: Schmelzp. 78°.

Acetylhydrozimmthydroxamsäure,

Gleiche Gewichte Hydrozimmthydroxamsäure und Essigsäureanhydrid werden auf dem Wasserbade bis zur völligen Lösung erwärmt. Durch Schütteln mit kaltem Wasser scheidet sich die Acetylsäure als farbloser, krystallinischer Niederschlag ab, der aus heissem Wasser farblose, glänzende Tafeln vom Schmelzp. 99° bildet.

0,3194 g gaben 19,7 ccm Stickgas bei 11° und 727 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N}$	
N	6,76	7,03

Leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform und heissem Wasser, schwer in Benzol und Essigsäure.

Kaliumsalz. Dasselbe fällt in kleinen Nadeln, wenn die alkoholische Lösung der Säure mit methylalkoholischem Kalium genau neutralisirt und mit Aether versetzt wird.

0,4584 g gaben 0,1658 K_2SO_4 .

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{NK}$	
K	15,91	15,97

Das *Ammoniumsalz* entsteht in kleinen Nadeln, wenn man die ätherische Lösung der Säure mit alkoholischem Ammoniak versetzt. In Wasser und Alkohol ist es mit alkalischer Reaction leicht löslich.

Benzoylhydrozimmthydroxamsäure,

Man löst Hydrozimmthydroxamsäure in Wasser, setzt Natriumacetat zu und tropft unter Rühren (Turbine) die berechnete Menge Benzoylchlorid ein. Die benzoylirte Säure fällt als weisser, krystallinischer Niederschlag, der aus verdünntem Alkohol lange, glänzende Nadeln vom Schmelzp. 117° bildet.

0,3289 g gaben 15,8 ccm Stickgas bei 10° und 714 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{18}H_{15}O_3N$	
N	5,20	5,38

Die Säure ist löslich in Alkohol, etwas löslich in Aether, unlöslich in Wasser.

Das Kalium- und Ammoniumsalz werden dargestellt wie die Salze der Acetylsäure und besitzen gleiche Eigenschaften.

Symmetrischer Diphenäthylharnstoff,

Derselbe fällt als krystallinischer Niederschlag, wenn man die Sodalösung oder das Kaliumsalz einer Acylhydrozimmthydroxamsäure eine halbe Stunde auf dem Wasserbade erwärmt. Aus verdünntem Alkohol bildet er grosse, flache Tafeln oder kleine Nadeln vom Schmelzp. 137°.

I. 0,1800 g gaben 0,5062 CO₂ und 0,1201 H₂O.

0,2504 g „ 23,8 ccm Stickgas bei 14° und 726 mm Druck.

II. 0,1595 g „ 0,4448 CO₂ und 0,1096 H₂O.

0,2295 g „ 20,8 ccm Stickgas bei 10° und 728 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden	
	$C_{17}H_{20}ON_2$	I.	II.
C	76,12	76,31	76,06
H	7,46	7,37	7,63
N	10,48	10,67	10,36

Beim Erhitzen mit Salzsäure auf 180° entsteht *Phenäthylamin*, $C_6H_5CH_2CH_2NH_2$, welches in das von Erlenmeyer und Lipp¹⁷⁾ beschriebene Platindoppelsalz übergeführt wurde. Goldgelbe, glänzende Tafeln aus heissem Wasser, unlöslich in kaltem Wasser oder Alkohol, die sich bei 220° zersetzen.

0,1693 g gaben 0,0504 Pt.

	Berechnet für	Gefunden
	$(C_6H_5CH_2CH_2NH_2 \cdot HCl)_2PtCl_4$	
Pt	29,49	29,76

¹⁷⁾ Diese Annalen **219**, 205.

Die Versuche, andere Harnstoffe und Urethane durch die Einwirkung von Aminen und von Alkohol auf das Kaliumsalz der Benzoyl- oder Acetylhydrozimmthydroxamsäure oder die freien Säuren darzustellen, blieben erfolglos. Mit wässrigem Ammoniak wird nur das Ammoniumsalz der Hydroxamsäure gebildet; erwärmt man aber mit alkoholischem Ammoniak im zugeschmolzenen Rohre, so bilden sich Acetamid (oder Benzamid) und das Ammoniumsalz der Hydroxamsäure. Beim Behandeln der Acetylsäure mit absolutem Alkohol und Anilin entstehen nur Hydroxamsäure und Acetanilid. Verfährt man in der gleichen Weise mit den Salzen einer dieser beiden Säuren, so wird der symmetrische Diphenäthylharnstoff (Schmelzp. 137°) und Essigester gebildet. Dieselben Producte bekommt man, wenn die Salze allein mit absolutem Alkohol oder die Säure mit der Hälfte der zur Neutralisation berechneten Menge Natriumäthylat gekocht werden.

Phenylessighydroxamsäure,

70 g salzsaures Hydroxylamin werden in methylalkoholischer Lösung mit 23 g Natrium in 300 ccm absolutem Alkohol zersetzt. Das kalte Gemisch wird mit 164 g Phenylessigsäureäthylester und einer Lösung von 23 g Natrium in absolutem Alkohol versetzt und vier Stunden auf 50—60° erwärmt. Die weitere Verarbeitung geschieht wie bei der Hydrozimmthydroxamsäure, nur zersetzt man das Kupfersalz unter einem Gemisch von Aether und Alkohol mit Schwefelwasserstoff. Ausbeute 90 pC. der Theorie.

Die Säure bildet aus verdünntem Alkohol lange, glänzende Nadeln oder bei langsamer Ausscheidung breite Tafeln, und zeigt die bekannten Reactionen der Hydroxamsäuren. Schmelzp. 121°. Wenig löslich in Wasser oder Aether, leichter in Alkohol.

0,1377 g gaben 0,3214 CO₂ und 0,0751 H₂O.

0,2069 g „ 16,8 ccm Stickgas bei 10° und 724 mm Druck.

	Berechnet für $C_5H_5O_2N$	Gefunden
C	63,57	63,65
H	5,96	6,06
N	9,26	9,25

Kupfersalz. Dasselbe fällt als voluminöser, grüner Niederschlag, wenn man die alkoholische Lösung der Säure mit Kupferacetat versetzt. Leicht löslich in Mineralsäuren, löslich auch in starker Essigsäure. Aus letzterer Lösung wird es durch Wasser gefällt, da es in verdünnter Essigsäure unlöslich ist.

0,2568 g gaben 0,0896 CuO.

	Berechnet für $C_5H_5O_2NCu$	Gefunden
Cu	27,39	27,82

Die Zusammensetzung des Salzes entspricht dem Kupfersalz der Hydrozimmthydroxamsäure.

Acetylphenyllessighydroxamsäure,

Dieselbe wird dargestellt wie die entsprechende Hydrozimmssäureverbindung und bildet aus verdünntem Alkohol lange, seidenglänzende Nadeln vom Schmelzp. 121°. Löslich in Alkohol und Eisessig, wenig löslich in heissem Wasser, unlöslich in Aether.

0,2724 g gaben 18,0 ccm Stickgas bei 11° und 726 mm Druck.

	Berechnet für $C_{11}H_{11}O_3N$	Gefunden
N	7,25	7,52

Kaliumsalz. Es wird dargestellt wie das Kaliumsalz der Acetylhydrozimmthydroxamsäure. Weisse, sehr lösliche Nadeln.

0,3202 g gaben 0,1190 K_2SO_4 .

	Berechnet für $C_{10}H_{10}O_3NK$	Gefunden
K	16,88	16,84

Symmetrischer Dibenzylharnstoff.

Die Acetylphenylessighydroxamsäure lässt sich genau wie das entsprechende Hydrozimmtsäurederivat zersetzen und liefert dabei den von Letts¹⁸⁾ beschriebenen symmetrischen Dibenzylharnstoff vom Schmelzp. 167°.

0,1419 g gaben 14,9 ccm Stickgas bei 10° und 726 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{15}H_{16}ON_2$	
N	11,67	12,00

Ammoniak liefert mit Acetylphenylessighydroxamsäure oder ihrem Kaliumsalz statt des zu erwartenden Monobenzylharnstoffes nur das Ammoniumsalz der Phenylessighydroxamsäure resp. Dibenzylharnstoff. Derselbe entsteht auch neben Essigäther durch Kochen des Kaliumsalzes mit absolutem Alkohol.

Symmetrischer Phenylbenzylharnstoff.

Derselbe entsteht durch Kochen des acetylphenylessighydroxamsauren Kaliums mit Anilin und absolutem Alkohol. Man fällt mit verdünnter Säure, wäscht mit Soda und krystallisiert aus Alkohol um. Lange Nadeln vom Schmelzp. 168°. ¹⁹⁾

0,2844 g gaben 30,8 ccm Stickgas bei 12° und 730 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{14}H_{14}ON_2$	
N	12,38	12,34

Methylamin aus Diacethydroxamsäure.

Lässt man Diacethydroxamsäure in verdünnter wässriger Lösung mit $\frac{1}{2}$ Molekül Soda über Nacht stehen, so bildet sich symmetrischer Dimethylharnstoff. Derselbe wurde nicht als solcher isolirt, sondern durch Kochen mit Natronlauge in *Methylamin* übergeführt, das als Platindoppelsalz (kleine gelbe Blättchen aus verdünntem Alkohol) analysirt wurde.

0,3418 g gaben 0,1414 Pt.

	Berechnet für	Gefunden
	$PtCl_2(NH_2-CH_3)_2$	
Pt	41,18	41,36

¹⁸⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **5**, 91.

¹⁹⁾ Letts, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **5**, 93.

α-Naphtylhydrazidoxalhydroxamsäure,

Ein Molekül Naphthylhydrazidoxalester ²⁰⁾ wird in heisser concentrirter alkoholischer Lösung mit der doppelten theoretischen Menge möglichst concentrirter Hydroxylaminlösung (aus gleichen Molekülen Chlorhydrat und Natriumäthylat) versetzt und drei Stunden bei 50° erhalten. Die beim Abkühlen ausgeschiedene Hydroxamsäure wird aus viel Wasser mit einigen Tropfen Essigsäure umkrystallisirt. Zur Analyse wurde sie nochmals aus Alkohol krystallisirt.

0,1638 g gaben 0,3524 CO₂ und 0,0693 H₂O.

0,1860 g „ 28,4 ccm Stickgas bei 8° und 715 mm Druck.

	Berechnet für C ₁₂ H ₁₁ O ₃ N ₃	Gefunden
C	58,77	58,67
H	4,49	4,70
N	17,14	17,36

Schwachgelbe, federförmige Krystalle vom Schmelzp. 184,5° (Zers.). Schwer löslich in den meisten Lösungsmitteln, am leichtesten noch in Alkohol und Benzol. Die Säure zeigt die Bülow'sche Reaction der Hydrazido und die Eisenchloridreaction der Hydroxamsäuren, ihre wässrige Lösung giebt aber mit Kupferacetat keine Fällung.

Triacetylderivat,

Die Acetylirung ist wegen der Schwerlöslichkeit der Säure sehr schwierig nach den meisten Methoden ausführbar. Schüttelt man die Säure mit Essigsäureanhydrid, das eine Spur Schwefelsäure enthält, so löst sie sich allmählich auf. Durch Wasser fällt ein amorpher Niederschlag, der aus heissem Xylol ebenfalls nur amorph erhalten wird. Schmelzp. 155° (Zers.). Der Körper löst sich noch in Soda, giebt keine Eisenchloridreaction

²⁰⁾ Freund, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **24**, 4192.

mehr und bildet durch vorsichtiges Behandeln mit Alkalien Naphtylhydrazidoxalhydroxamsäure zurück. Da die Analyse annähernd auf ein Triacetylderivat stimmt, dürfte ihm obige Formel zukommen.

0,1384 g gaben 0,2987 CO₂ und 0,0615 H₂O.

0,1497 g „ 15,4 ccm Stickgas bei 11° und 730 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₁₈ H ₁₇ O ₃ N ₃	
C	58,25	58,90
H	4,58	4,93
N	11,32	11,77

Alle Versuche, diese Verbindung unter Ringbildung zu einem Urazol zu condensiren, misslangen. Durch Erwärmen mit Pyridin, Chinolin und Dimethylanilin konnte keine bestimmte krystallisirbare Substanz erhalten werden.

β-Naphtylhydrazidoxalhydroxamsäure,

Diese Säure wurde ebenso wie die α-Verbindung dargestellt. Sie krystallisirt aus Alkohol in kleinen, gelben Nadeln, die unter Zersetzung bei 167° schmelzen. Sie ist wenig löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Benzol und leicht löslich in alkalischen Flüssigkeiten. Ihre Lösungen geben die Eisenchloridreaction der Hydroxamsäuren.

0,1015 g gaben 0,2200 CO₂ und 0,0434 H₂O.

0,1422 g „ 21,5 ccm Stickgas bei 10° und 726 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₁₂ H ₁₁ O ₃ N ₃	
C	58,77	59,11
H	4,49	4,75
N	17,14	17,32

Versuche, die Säure in glatter Weise zu acetyliren, schlugen fehl.