Ueber amidartige Derivate des Hydroxylamins *).

(Eingelaufen den 10. Juli 1876.)

9. Notiz über Metallderivate des Hydroxylharnstoffs und Doppelsalze anderer Hydroxamsäuren;

von *N. D. C. Hodges*.

(Mitgetheilt von *W. Lossen*.)

Dresler und Stein **), welche sich zuerst mit der Untersuchung des Hydroxylharnstoffs beschäftigt haben, konnten Verbindungen dieses Körpers mit Säuren nicht erhalten. Dagegen führten ihre Versuche zur gelegentlichen Auffindung eines sauren Kaliumsalzes des Hydroxylbiurets, dessen dem ersten Anschein nach etwas eigenthümliche Zusammensetzung nicht mehr auffallend erscheint, nachdem von der Oxalhydroxamsäure ***), der Benz- †) und Anishydroxamsäure ††) nachgewiesen ist, daß sie analog zusammengesetzte Alkalisalze bilden.

Nachdem erkannt ist, daß die den Amiden entsprechenden Derivate des Hydroxylamins sauren Charakter besitzen, erscheint es kaum noch wahrscheinlich, daß der Hydroxylharnstoff sich mit Säuren verbindet. Vielmehr durfte man vermuthen, daß derselbe durch Metall ersetzbaren Wasserstoff enthalten werde.

Die im Nachstehenden mitgetheilten Versuche bestätigen in der Hauptsache diese Vermuthung, wenn schon sie nur in

*) Die früheren Abhandlungen siehe diese *Annalen* **175**, 257; **176**, 213 und **181**, 384.

) Diese *Annalen* **150, 242.

***) Heinrich Lossen, daselbst **150**, 319.

†) W. Lossen, daselbst **161**, 353.

††) W. Lossen, daselbst **175**, 287.

einem einzelnen Fall zu einem besser charakterisirten Salz, respective Doppelsalz des Hydroxylharnstoffs führen.

Kalium- und Natriumsalze des Hydroxylharnstoffs existiren, waren aber nicht in reinem Zustand zu erhalten. — Wird eine Auflösung von Hydroxylharnstoff in absolutem Alkohol mit einer Auflösung von Kaliumhydrat oder von Natriummetall in absolutem Alkohol versetzt, so scheiden sich sofort farblose Niederschläge aus. Dieselben waren aber, trotzdem dass auf das Trocknen der angewandten Materialien grosse Sorgfalt verwendet wurde, durchweg teigig und zogen an der Luft begierig Feuchtigkeit an. Nur einmal schied sich ein Theil der Kaliumverbindung als Krystallpulver aus, welches abgeschlämmt, mit Alkohol gewaschen und dann über Schwefelsäure gebracht wurde. Obwohl diese Operationen thunlichst beschleunigt wurden, erschien das Salz doch beim Herausnehmen aus dem Exsiccator etwas feucht, weshalb es nochmals mit absolutem Alkohol angerührt, dann mit Aether gewaschen und durch Ueberleiten eines trockenen Luftstroms getrocknet wurde.

0,4279 Grm. gaben 0,1710 Kaliumsulfat, entsprechend 17,94 pC. Kalium.

Die den Kaliumsalzen anderer Hydroxamsäuren analoge Formel $N_2CH_3KO_2 + N_2CH_4O_2$ verlangt 20,56 pC. Kalium. Ein neutrales Kaliumsalz $N_2CH_3KO_2$ würde dagegen 34,3 pC. Kalium enthalten.

Bleidoppelsalz von Hydroxylharnstoff und Essigsäure.

Eine Auflösung von Hydroxylharnstoff (2 Molecule) in absolutem Alkohol wurde mit einer Lösung von Natriumhydrat (1 Molecul) in absolutem Alkohol versetzt, der entstehende teigige Niederschlag in Wasser gelöst, und zu dieser Lösung eine Lösung von neutralem Bleiacetat hinzugegeben. Es entsteht Anfangs ein Niederschlag, derselbe löst

sich aber im Ueberschufs des Fällungsmittels wieder auf. Läßt man nun diese durch überschüssiges Bleiacetat eben wieder klar gewordene Lösung stehen, so scheidet sich bald aus derselben ein farbloses, klein krystallinisches Salz aus, dessen qualitative Untersuchung neben Blei und Hydroxylharnstoff Essigsäure erkennen läßt. Die quantitative Analyse ergibt auf 2 Mol. Essigsäure 3 Mol. Hydroxylharnstoff und 2 At. Blei. Die Formel des Salzes läßt sich demnach

schreiben, oder auch

1. 0,2365 Grm. gaben 0,100 Kohlensäure und 0,052 Wasser.
0,3955 Grm. gaben 38 CC. Stickstoff, feucht gemessen bei 18,8°
und 758,7 MM.
0,2781 Grm. gaben 0,2141 Bleisulfat.
2. 0,1854 Grm. gaben 0,0737 Kohlensäure und 0,0385 Wasser.
0,1583 Grm. gaben 0,1297 Bleisulfat.
Eine Stickstoffbestimmung, deren Daten zufällig verloren gingen,
ergab 11,28 pC. Stickstoff.
3. 0,1980 Grm. gaben 0,0804 Kohlensäure und 0,0391 Wasser.
0,0896 Grm. gaben 0,0726 Bleisulfat.
4. 0,1759 Grm. gaben 0,0709 Kohlensäure und 0,0855 Wasser.
0,0994 Grm. gaben 0,0807 Bleisulfat.

	Berechnet	Gefunden			
		1.	2.	3.	4.
C	11,08	11,53	10,84	11,07	11,00
H	2,11	2,44	2,31	2,19	2,24
N	11,08	10,96	11,28	—	—
Pb	54,62	53,56	55,97	55,35	55,46.

Die Analyse Nr. 3 bezieht sich auf Salz von anderer Bereitung als Nr. 1 und 2; Nr. 4 endlich ist ein Salz, welches sich aus der auf dem Wasserbad eingeeengten Mutterlauge eines zuerst erhaltenen Salzes beim Erkalten ausschied. Die Zusammensetzung des Doppelsalzes erweist sich demnach bei verschiedenen und auch bei abgeänderten Bereitungen constant.

Der Versuch, ein dem Bleisalz entsprechendes *Kupferdoppelsalz* darzustellen, ergab nicht das gewünschte Resultat. Eine nach den obigen Angaben dargestellte Lösung der Kaliumverbindung des Hydroxylharnstoffs giebt mit neutralem Kupferacetat einen bleibenden, dunkel olivengrünen Niederschlag, der sehr schleimig ist, sich sehr schwer filtriren läßt und nach dem Trocknen über Schwefelsäure ein dunkelgrünes glänzendes Pulver darstellt. Die Verbindung bietet in ihren Eigenschaften wenig Garantie für Homogenität; da aber Präparate von zwei verschiedenen Darstellungen ziemlich die nämliche Zusammensetzung zeigten, so mögen deren Analysen hier folgen :

1. 0,3375 Grm. gaben 0,1308 Kohlensäure und 0,0651 Wasser.
0,2736 Grm. gaben 43 CC. Stickstoff, feucht gemessen bei 14,2°
und 754 MM.
0,1737 Grm. gaben 0,0894 Kupferoxyd.
2. 0,4156 Grm. gaben 0,1753 Kohlensäure und 0,0783 Wasser.
0,2889 Grm. gaben 41,2 CC. Stickstoff, feucht gemessen bei
7,5° und 760 MM.
0,1921 Grm. gaben 0,0996 Kupferoxyd.

	1.	2.
C	10,57	11,50
H	2,14	2,09
N	18,32	17,26
Cu	41,09	41,40.

Aus der Formel $4\text{N}_2\text{CH}_2\text{CuO}_2 + \text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$, zu welcher diese Zahlen einigermaßen stimmen, ersieht man wenigstens das relative Verhältniß der einzelnen Bestandtheile. Das Verhältniß von Kohlenstoff zu Stickstoff zeigt, daß Essigsäure in die Verbindung eingetreten ist. Das Verhältniß von Kupfer zu Stickstoff deutet darauf hin, daß in 1 Mol. Hydroxylharnstoff durch Kupfer mehr als 1 At. Wasserstoff, d. h. also nicht nur das im Hydroxyl enthaltene Wasserstoffatom ersetzt werden kann.

Die Untersuchung des oben erwähnten, gleichzeitig Essigsäure und Hydroxylharnstoff enthaltenden Bleisalzes gab Veranlassung, zu untersuchen, ob andere Hydroxamsäuren ähnliche Doppelsalze bilden können.

Essig- und anishydroxamsaures Blei.

Wird zu einer Lösung von neutralem Bleiacetat allmählich eine Lösung von saurem anishydroxamsaurem Kalium gesetzt, so löst sich der entstehende weisse Niederschlag Anfangs beim Umschütteln wieder auf, wird aber bald bleibend. Eine von dem zuerst entstehenden Niederschlag abfiltrirte Lösung setzte bei ruhigem Stehen ein Salz in farblosen, glänzenden, mehrere Linien langen Nadeln ab. — Bei einer zweiten Darstellung konnten diese Krystalle nicht wieder erhalten werden, es ergab sich aber, daß der durch Zusatz von saurem anishydroxamsaurem Kalium zu einer im Ueberschuß angewandten, ziemlich concentrirten Bleiacetatlösung entstehende Niederschlag wesentlich dieselbe Zusammensetzung hat, wie die Krystalle. Letzterer Niederschlag ist weifs, dicht, bildet nach dem Trocknen ein ziemlich schweres Pulver. Die Zusammensetzung beider Verbindungen entspricht der Formel :

1. Krystalle : 0,2822 Grm. gaben 0,2829 Kohlensäure und 0,0692 Wasser.

0,1609 Grm. gaben 0,1126 Bleisulfat.

2. Pulveriger Niederschlag : 0,3920 Grm. gaben 0,3806 Kohlensäure und 0,0922 Wasser.

0,2068 Grm. gaben 0,1478 Bleisulfat.

	Berechnet	Gefunden	
		1.	2.
C	27,78	27,34	26,48
H	2,55	2,72	2,61
Pb	47,92	47,81	48,94.

Das krystallisirte Salz läßt sich aus Wasser nicht umkrystallisiren ; beim Kochen mit Wasser giebt es an dasselbe

nur wenig Blei und nur Spuren von Anishydroxamsäure ab; die Lösung trübt sich nicht beim Erkalten. Daraus geht hervor, daß die wohlausgebildeten Krystalle nur unter besonders günstigen Umständen, etwa bei sehr langsamer Bildung entstehen können. — Wird das Salz erhitzt, so zersetzt es sich ziemlich plötzlich; die Destillationsproducte riechen nach Essigsäure und enthalten einen Körper, der Eisenchlorid violett färbt, also wahrscheinlich *Amidoanisol*, dessen Bildung bereits bei Destillation der Anishydroxamsäure und des anishydroxamsauren Baryums beobachtet ist *).

Essig- und benzhydroxamsaures Blei.

Die Erwartung, ein dem eben beschriebenen Salze analog zusammengesetztes Salz der Benzhydroxamsäure zu erhalten, schlug bis jetzt fehl; namentlich hatten alle Versuche, welche die Darstellung eines wohl krystallisirten Doppelsalzes bezweckten, nicht den gewünschten Erfolg. Wird eine ziemlich concentrirte Bleiacetatlösung allmählig mit einer Lösung von saurem benzhydroxamsaurem Kalium versetzt, so löst sich Anfangs die entstehende Fällung im Ueberschuß des Bleiacetats wieder auf, bald aber entsteht ein dichter, schwerer, weißer Niederschlag. Eine solche Fällung, bei deren Darstellung auf 1 Grm. saures benzhydroxamsaures Kalium etwa 6 Grm. Bleiacetat und als Lösungsmittel 40 CC. Wasser genommen waren, gab bei der Analyse Zahlen, die ziemlich gut stimmen zu der Formel

1. 0,2829 Grm. gaben 0,326 Kohlensäure und 0,0677 Wasser.
- 0,8765 Grm. gaben 17 CC. Stickstoff, feucht gemessen bei 21° und 755 MM.
- 0,4456 Grm. gaben 0,2955 Bleisulfat.

*) Lossen, diese Annalen 175, 822 und 824.

2. 0,5702 Grm. (von einer zweiten Darstellung) gaben 0,3915 Bleisulfat.

	Berechnet	Gefunden	
		1.	2.
C	31,83	31,43	—
H	2,38	2,66	—
N	4,77	5,10	—
Pb	46,99	45,30	46,91.

W. Lossen's Laboratorium in Heidelberg, im Juli 1876.

10. Ueber Ester der Hydroxamsäuren, Aethylhydroxylamin und Methylhydroxylamin;

von W. Lossen und Dr. Jos. Zanni.

Die von E. Eiseler *) zur Gewinnung des Aethylhydroxylamins unternommenen Versuche blieben, wie früher mitgetheilt wurde, erfolglos. Eiseler hoffte durch Spaltung der von ihm dargestellten Aethylbenzhydroxamsäure Aethylhydroxylamin neben Benzoësäure zu erhalten, fand aber, dafs Hydroxylamin neben Benzoësäureäthylester entsteht.

Nach diesem Resultat schien es möglich, dafs man durch nochmalige Aethylirung der Aethylbenzhydroxamsäure einen Aethylbenzhydroxamsäureäthylester erhalten werde, der unter Wasseraufnahme in Aethylhydroxylamin und Benzoësäureester zerfallen konnte. Der Versuch hat diese Erwartung bestätigt.

Aethylbenzhydroxamsäure.

Eiseler hat diesen Körper nur als ölartige Flüssigkeit erhalten, vielleicht in Folge geringer Verunreinigung seines

*) Diese Annalen 175, 326 ff.