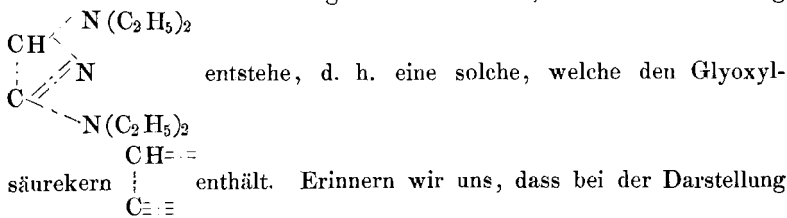


so erkennen wir, dass ein H einem der beiden CH entnommen werden muss. Alsdann aber liegt es am nächsten, dass eine Verbindung



der Formimidoäther bei Gegenwart überschüssigen Alkohols keine Spur der Imidoäther sich bildet, sondern dass dabei neben anderen Zersetzungsproducten vor Allem Diäthylglyoxylsäureäther $\begin{array}{c} \text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2 \\ \text{CO}(\text{OC}_2\text{H}_5) \end{array}$

und Diäthylglyoxylsäureamid $\begin{array}{c} \text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2 \\ \text{CO NH}_2 \end{array}$ entsteht, so gewinnt die

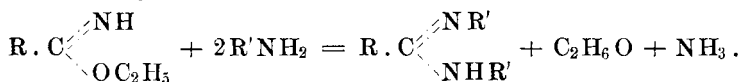
obige Annahme sehr viel an Wahrscheinlichkeit. Jedoch müssen weitere Versuche lehren, ob dieselbe der Wahrheit entspricht.

49. A. Pinner: Ueber die Einwirkung von Phenylhydrazin auf die Imidoäther. Azidine.

[Vorgetragen vom Verfasser.]

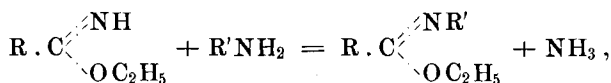
(Eingegangen am 1. Februar.)

Die bequeme und ergiebige Methode, welche V. Meyer vor Kurzem¹⁾ zur Darstellung des Phenylhydrazins veröffentlicht hat, hat mich veranlasst, diese interessante Base, welche in ihren Reactionen sich wie eine primäre Aminbase verhält, auf ihr Verhalten gegen die so sehr reactiven Imidoäther zu studiren. Bekanntlich erfolgt die Einwirkung aller primären Amine auf die salzsauren Imidoäther in der Weise, dass symmetrisch disubstituirte Amidine entstehen:

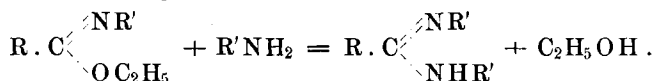


¹⁾ V. Meyer, diese Berichte XVI, 2976.

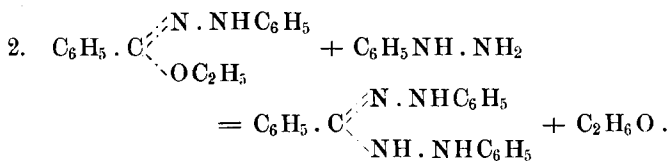
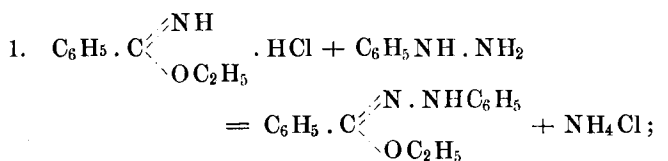
Diese Reaction verläuft jedoch, wie ich im Laufe meiner Untersuchungen über die Imidoaether wiederholt zu beobachten Gelegenheit gehabt habe, mehr oder minder schnell in zwei auf einander folgenden Phasen. Zuerst wird die so sehr labile Imidogruppe durch den Aminrest ausgetauscht:



und dann erst wird die Oxyathylgruppe durch ein zweites einwerthiges Aminradical verdrängt:



Es war zu erwarten, dass mit Hülfe der Hydrazine analoge Umsetzungen vor sich gehen würden, und ich habe daher das Phenylhydrazin mit salzsaurem Benzimidoaether, der mir gerade zur Verfügung stand, in alkoholischer Lösung einige Zeit zusammen stehen lassen. Hierbei sollten nach einander folgende zwei Reactionen vor sich gehen:

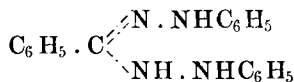


Die erste Klasse von Körpern, $\text{RC} \begin{array}{l} \diagup \text{N} \cdot \text{NHR}' \\ \diagdown \text{O C}_2\text{H}_5 \end{array}$, würden im An-

schluss an die Bezeichnung »Imidoaether« etwa als »Izidoaether« zu benennen sein, die zweite Klasse als »Azidines«. Man sieht leicht, dass namentlich die zweite Klasse den Hydrazoverbindungen sich anschliesst, nur dass in ihnen eins oder beide aromatischen Radicale durch solche der Fettreihe ersetzt wären.

In der That beobachtet man auf Zusatz einer absolut alkoholischen Lösung von etwas mehr als 2 Molekülen Phenylhydrazin zu einer alkoholischen Lösung von 1 Molekül salzsaurem Imidoaether in kurzer Zeit reichliche Abscheidung von Salmiak. Ich habe aber bis jetzt die Reaction in diesem Stadium nicht unterbrochen, sondern vielmehr nach 24stundigem Stehen die Flüssigkeit noch einige Zeit gelinde erwärmt und warm filtrirt. Die anfangs farblose Flüssigkeit nimmt dabei all-

mählich eine immer intensivere Rothfärbung an. Beim Erkalten der Flüssigkeit scheiden sich lange, tief rothgefärbte Nadelbüschel aus, die schwer in kaltem, leicht in heissem Alkohol, sehr leicht in Benzol löslich sind. Zur völligen Trennung vom Salmiak wurde die Krystallmasse in kaltem Benzol gelöst, die filtrirte Lösung verdampft und der Rückstand aus absolutem Alkohol umkrystallisirt. Die dunkelrothen Nadeln, welche beim Trocknen sich innig verfilzen und nach dem Trocknen stark elektrisch sind, besitzen goldgelben Metallglanz und schmelzen bei circa 170°. Wegen der tiefen Färbung der Substanz lässt sich der Schmelzpunkt nicht scharf beobachten. Der Analyse nach besitzt die Substanz die erwartete Zusammensetzung



und würde als Benzenyldiphenylazidin zu bezeichnen sein. (Gefunden: Kohlenstoff 76.00 pCt., Wasserstoff 7.01 pCt., Stickstoff 18.55 pCt.; berechnet: Kohlenstoff 75.50 pCt., Wasserstoff 5.96 pCt., Stickstoff 18.54 pCt.) Ob die intensive Färbung der Substanz eigenthümlich ist, wie ich vorläufig anzunehmen berechtigt bin, da sie durch schwach oxydirende Stoffe, wie Eisenchlorid, nicht intensiver wird, oder ob sie trotzdem von geringen Beimengungen veränderter Substanz herrührt, sollen weitere Versuche entscheiden. Ich habe die Absicht, diese interessante Reaction auf andere Imidoäther und andere Hydrazine auszudehnen und gebe diese kurze Notiz, um mir ein ungestörtes Arbeiten nach dieser Richtung hin zu sichern.

50. A. Pinner: Einwirkung von Hydroxylamin auf die Imidoäther und die Amidine. Acidoxime.

(Eingegangen am 1. Februar 1884; mitgetheilt i. d. Sitzung v. Hrn. A. Pinner.)

Durch die schönen Untersuchungen von V. Meyer ist das Hydroxylamin wegen seiner grossen Reactionsfähigkeit zu einem vielfach benutzten Reagens emporgestiegen und die Wissenschaft durch eine der interessantesten Körperklassen, die Oxime, bereichert worden. In Aldehyden und Ketonen wird bekanntlich mit grösster Leichtigkeit der Sauerstoff der CO-Gruppe durch die Oximido-Gruppe N(OH) ausgetauscht. Aber die Säuren und deren nächste Derivate, die Ester und Amide, widerstehen der Einwirkung des Hydroxylamins. Um diese Lücke auszufüllen habe ich versucht, ob nicht die so sehr labile Imidgruppe der Imidoäther und der Amidine durch Hydroxylamin in die Oximido-Gruppe umgewandelt werden kann, so dass zunächst Oximidoäther und Oxamidine hergestellt und dann durch vorsichtige Verseifung