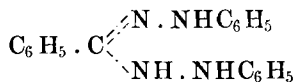


mählich eine immer intensivere Rothfärbung an. Beim Erkalten der Flüssigkeit scheiden sich lange, tief rothgefärbte Nadelbüschel aus, die schwer in kaltem, leicht in heissem Alkohol, sehr leicht in Benzol löslich sind. Zur völligen Trennung vom Salmiak wurde die Krystallmasse in kaltem Benzol gelöst, 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



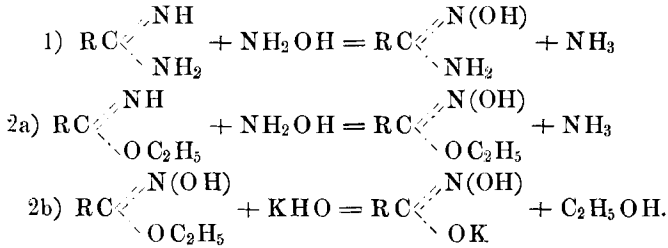
und würde als Benzenyldiphenylazidin zu bezeichnen sein. (Gefunden: Kohlenstoff 76.00 pCt., Wasserstoff 7.01 pCt., Stickstoff 18.55 pCt.; berechnet: Kohlenstoff 75.50 pCt., Wasserstoff 5.96 pCt., Stickstoff 18.54 pCt.) Ob die intensive Färbung der Substanz eigenthümlich ist, wie ich vorläufig anzunehmen 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.)

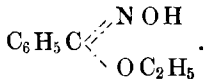
Durch die schönen Untersuchungen von V. Meyer ist das Hydroxylamin wegen seiner grossen Reactionsfähigkeit zu einem vielfach benutzten Reagens emporgestiegen und die Wissenschaft durch eine der interessantesten Körperklassen, die Oxime, bereichert worden. In Aldehyden und Ketonen wird bekanntlich mit grösster Leichtigkeit der Sauerstoff der CO-Gruppe durch die Oximidogruppe 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 Oximidogruppe umgewandelt werden kann, so dass zunächst Oximidoäther und Oxamidine hergestellt und dann durch vorsichtige Verseifung

der Aether die Säuren selbst gewonnen werden könnten. Die Reactionen würden alsdann nach folgenden Gleichungen verlaufen:



Diese den Säuren entsprechenden Oximidoverbindungen würden vielleicht als Acidoxime zu bezeichnen sein, im Anschluss an die Nomenclatur von V. Meyer »Aldoxime« und »Ketoxime«.

So weit meine Versuche ergeben haben, lassen sich sowohl aus den Amidinen wie aus den Imidoäthern die entsprechenden Oximidoverbindungen mit äusserster Leichtigkeit in von der Theorie verlangten Ausbeuten gewinnen. Ich habe bis jetzt nur den Benzimidooäther und das Benzamidin mit Hydroxylamin behandelt. Salzsäures Hydroxylamin wurde in Wasser gelöst, dazu die äquivalente Menge freier Benzimidooäther und so viel Alkohol hinzugefügt, dass eine klare Lösung entstand, nach einigen Tagen die noch mit Wasser verdünnte Lösung mit Aether ausgeschüttelt und der Aether verdunstet. Es hinterblieb eine farblose Flüssigkeit, die nicht ohne Zersetzung destillirbar war und deshalb ohne weitere Reinigung analysirt wurde. Sie erwies sich als Benzoximidoäther,



(Gefunden C = 65.41 pCt., H = 7.28 pCt., N = 8.56 pCt.; berechnet C = 65.45 pCt., H = 6.67 pCt., N = 8.48 pCt.) Ich beabsichtige zunächst diesen Oximidoäther durch verdünnte Kalilauge zu zersetzen, um so zu der Benzacidoximsäure zu gelangen.

Ferner wurde eine wässrige Lösung von salzsäurem Hydroxylamin mit einer wässrigen Lösung der äquivalenten Menge von salzsäurem Benzamidin vermischt, dazu so viel Sodalösung gefügt, als zur Zersetzung des Hydroxylaminsalzes erforderlich ist und einige Tage stehen gelassen. Alsdann wurde noch eine gleiche Menge Sodalösung hinzugesetzt, um etwa entstandenes Oxamidinsalz in Freiheit zu setzen und mit Aether ausgeschüttelt. Nach Verjagung des Aethers hinterblieb ein schnell krystallisirender Rückstand, der aus verdünntem Weingeist in grossen durchsichtigen Platten krystallisirt und durch die Analyse als das erwartete Benzoxamidin, $\text{C}_6\text{H}_5\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{N(OH)} \\ \diagdown \text{NH}_2 \end{array}$

sich erwies. (Gefunden C = 61.31 pCt., H = 6.08 pCt., N = 20.42 pCt., berechnet C = 61.71 pCt., H = 5.88 pCt., N = 20.59 pCt.)

Das Benzoxamidin hat dieselbe Zusammensetzung wie das im vorigen Heft von Tiemann¹⁾ beschriebene Additionsproduct von Hydroxylamin und Benzonitril. Im Allgemeinen stimmen die Eigenschaften der von mir erhaltenen Verbindung mit den von Herrn Tiemann für sein Additionsproduct gegebenen überein, und ich würde nicht anstehen, schon jetzt beide für mit einander identisch zu erklären, wenn nicht eine erhebliche Differenz im Schmelzpunkt beider Substanzen vorhanden wäre.

Herr Tiemann giebt den Schmelzpunkt seiner Verbindung als bei 70° liegend an, während ich für das Benzoxamidin den Schmelzpunkt von 80° gefunden habe. Wenn sich beide Körper als nicht identisch erweisen sollten, so würde Herr Tiemann das interessante Isomere des Benzoxamidins $C_6H_5C \begin{array}{l} \nearrow NH \\ \searrow NHOH \end{array}$ in Händen haben.

Bei Ausführung der in den vorliegenden Abhandlungen beschriebenen Versuche bin ich in dankenswerther Weise von den Herren Bissinger und Albrecht unterstützt worden.

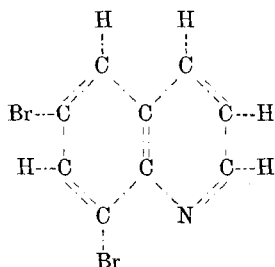
Berlin, Laboratorium der Thierarzneischule.

51. Sigmund Metzger: Ueber Paradibromchinolin.

[Mittheilung aus dem Laborat. des technologischen Instituts der Universität Würzburg. — No. 1.]

(Eingegangen am 26. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Bis jetzt sind 2 Dibromchinoline bekannt und zwar das von La Coste durch direkte Einwirkung von Brom auf salzsaures Chinolin erhaltene α -Dibromchinolin²⁾, von dem man die Stellung der Bromatome nicht kannte, und das von demselben Autor gewonnene Meta-dibromchinolin³⁾, dessen Constitution durch folgendes Schema veranschaulicht wird:



¹⁾ Diese Berichte XVII, 128.

²⁾ Diese Berichte XIV, 917.

³⁾ Diese Berichte XV, 559.