

weise unzersetzt. Durch Quecksilberoxyd wird sie in die entsprechende Azoverbindung verwandelt.

Kohlenoxychlorid wirkt ebenfalls sehr energisch auf eine ätherische Lösung von Phenylhydrazin. Dabei entsteht neben salzsaurem Hydrazin das oben erwähnte Diphenylcarbazid und ferner noch eine hochschmelzende Substanz, welche noch nicht analysirt ist.

368. Ferd. Tiemann: Ueber das Amidoxim der Oxalsäure (Oxalendiamidoxim).

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium No. DCCXXXVI.]

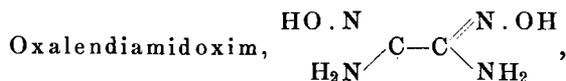
(Eingegangen am 12. Juli; vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Die vorstehende Mittheilung des Hrn. E. Fischer veranlasst mich zu den folgenden Bemerkungen:

Auch im hiesigen Laboratorium sind im Verlauf der letzten Jahre weitere Versuche mit Amidoximen und Azoximen angestellt worden. Die dabei erhaltenen Resultate sind zum grossen Theil bereits in Dissertationen niedergelegt; ich beabsichtige, darüber in dieser Zeitschrift demnächst im Zusammenhang zu berichten. Unter den bezüglichen Arbeiten befinden sich auch einige, bei welchen wir dem Amidoxim der Oxalsäure begegnet sind.

Die betreffende Verbindung (Oxalendiamidoxim) lässt sich ausser auf dem von E. Fischer angegebenen Wege auch erhalten, wenn man Cyangas zunächst durch eine aromatische Base (Anilin, Toluidin u. s. f.) fixirt und Hydroxylamin bezw. salzsaures Hydroxylamin auf die entstandene Cyanverbindung einwirken lässt.

Wenn man z. B. in die Auflösung von 50 Th. salzsauren Hydroxylamins in 500 Th. 90 procentigen Alkohols allmählich 100 Th. Cyananilin einträgt, so geht dasselbe sofort in Lösung und die Flüssigkeit färbt sich roth. Fügt man nun, ohne zu erwärmen, die zur Bindung der vorhandenen Salzsäure erforderliche Menge Natriumcarbonat hinzu, so scheidet sich nach dem Durchschütteln Kochsalz ab. Aus der davon abfiltrirten, freies Anilin enthaltenden Flüssigkeit krystallisirt bei mehrstündigem Stehen das gebildete:

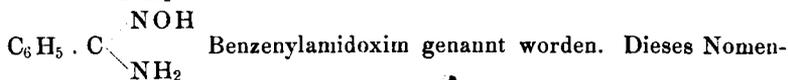
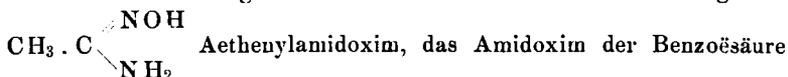


ziemlich vollständig aus und ist durch einmaliges Umkrystallisiren aus siedendem Wasser unter Zusatz von etwas Thierkohle in langen,

blendend weissen, concentrisch gruppirten Spiessen zu erhalten, welche um 195° (uncorr.) etwas unregelmässig schmelzen.

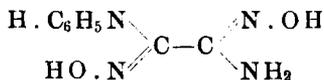
Die Eigenschaften des Amidoxims der Oxalsäure sind im hiesigen Laboratorium genau ebenso gefunden worden, wie sie E. Fischer angiebt. Wie alle Amidoxime bildet das Oxalendiamidoxim sowohl mit Säuren als auch mit Basen wohlcharakterisirte salzartige Verbindungen. Es giebt mit Fehling'scher Lösung beim Erwärmen den für Amidoxime charakteristischen schmutzigen Kupferniederschlag und wird in Lösung wie die meisten Körper, welche eine freie Oximidgruppe enthalten, durch Eisenchlorid roth gefärbt. Bei der Einwirkung von Säureanhydriden entstehen die entsprechenden Azoxime.

Bei der Bezeichnung der Amidoxime der einbasischen Säuren ist dem Wort: Amidoxim einfach der Name des darin vorhandenen Kohlenwasserstoffrestes vorgesetzt und z. B. das Amidoxim der Essigsäure



claturprincip liess sich nicht wohl auf die von zweibasischen Säuren abzuleitenden Diamidoxime ausdehnen. Ich habe daher bei der Bezeichnung dieser Körper dem Worte: Diamidoxim das um die Silbe: »en« verlängerte Stammwort der betreffenden zweibasischen Säure vorgesetzt und dementsprechend das vor einigen Jahren von F. Sembritzki dargestellte, in diesen Berichten noch nicht veröffentlichte Diamidoxim der Bernsteinsäure Succinendiamidoxim, das neuerdings von J. Biedermann genau untersuchte, aus dem Trimethylen-dicyanid dargestellte, ebenfalls noch nicht veröffentlichte Diamidoxim der Glutarsäure Glutarendiamidoxim genannt und muss folgerichtig das Diamidoxim der Oxalsäure als Oxalendiamidoxim bezeichnen.

Wenn man bei der beschriebenen Darstellung des Oxalendiamidoxims aus Cyananilin die Flüssigkeit erwärmt und allmählich Sodalösung hinzufügt, so entweichen Ströme von Ammoniak und bei dem Eindampfen der Flüssigkeit wird Oxalendiamidoxim überhaupt nicht, sondern neben freiem Anilin ein nach der Formel



zusammengesetzter, bei 148° schmelzender, in weissen Platten krystallisirender Körper erhalten, welcher das Verhalten zugleich eines Anilidoxims und Amidoxims zeigt und Oxalenanilidoximamidoxim genannt worden ist. Die Anilidoxime geben nicht Azoxime; die be-

