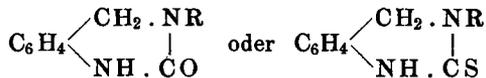


525. H. G. Söderbaum und O. Widman: Derivate
des *o*-Amidobenzylalkohols.

[Zweite Mittheilung.]

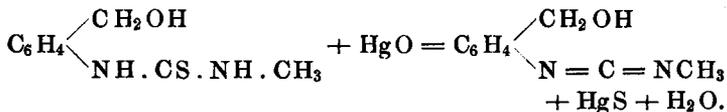
(Eingegangen am 13. November.)

In unserer vorigen Mittheilung¹⁾ haben wir gezeigt, dass sich die Harnstoff- und Thioharnstoffderivate des *o*-Amidobenzylalkohols durch Kochen mit Salzsäure leicht in Phenmiazine von der Zusammensetzung:



überführen lassen. Wir haben nun einige neue Verbindungen auf diese Weise dargestellt.

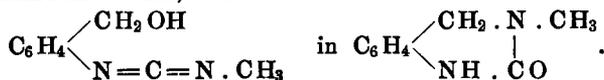
Da indessen die Senföle leichter zugänglich sind als die Isocyanate und somit die Thioharnstoffe leichter darstellbar als die Harnstoffe, so lässt sich die Methode in mehr Fällen für die Darstellung der schwefelhaltigen Derivate als für die der sauerstoffhaltigen anwenden. Die nächste Aufgabe war deshalb, die schwefelhaltigen Phenmiazine in sauerstoffhaltige überzuführen. Kocht man nun für diesen Zweck jene mit Quecksilberoxyd und Wasser oder Alkohol, so tritt indessen keine Einwirkung ein und auch andere Versuche in derselben Richtung sind erfolglos ausgefallen. Beim Kochen mit einer alkoholischen Lösung von Silbernitrat wird freilich Schwefelsilber besonders bei der Gegenwart von Alkali gebildet. Das Product krystallisirt aber nicht und ist wohl daher kaum ein einheitlicher Körper. Geht man dagegen von Thioharnstoffen aus und erwärmt sie in alkoholischer Lösung mit Quecksilberoxyd, so wird sofort Schwefelquecksilber gebildet und nach Filtriren und Concentriren der Lösung erhält man unmittelbar ein fast reines, krystallisirtes Product. Nun weiss man, dass Carbodiimidderivate im Allgemeinen auf diese Weise gebildet werden, und dieses Product sollte also auch ein solches Derivat sein, z. B. nach folgender Gleichung entstanden:



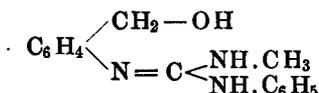
Dies ist jedoch nicht der Fall. Der Körper ist eine Base, welche ganz dieselben Eigenschaften besitzt, wie die Phendihydroacimiazine, welche wir beim Kochen der Harnstoffderivate mit Salzsäure erhalten haben. Die Identität mit diesen haben wir auch dadurch beweisen

¹⁾ Diese Berichte XXII, 1665.

können, dass wir nach den beiden Methoden das Benzophenyldihydroacimiazin dargestellt und beim Vergleichen die beiden Präparate vollständig gleich gefunden haben. Die Carbodiimidderivate, welche wohl auch hier in erster Hand gebildet werden, lagern sich somit spontan in Phenmiazinderivate um, z. B.



Um wo möglich die momentane Entstehung dieses Imids experimentell nachzuweisen, haben wir den Oxytolylmethylthioharnstoff mit einem Molekül Anilin vermischt und die alkoholische Lösung der Mischung mit Quecksilberoxyd gekocht. Hierbei war zu erwarten, dass ein Oxytolylmethylphenylguanidin:



entstehen würde, wenn das fragliche Zwischenproduct überhaupt gebildet wird. Bekanntlich verbinden sich nämlich die Carbodiimide lebhaft mit Anilin zu Guanidinderivaten. So geht z. B. der Diphenylthioharnstoff beim Erwärmen in alkoholischer Lösung mit Bleioxyd in α -Triphenylguanidin über¹⁾. Nun konnten wir aber kein Guanidin-derivat, sondern nur das Phenmethyldihydroacimiazin in dem Reactionsproducte auffinden. Wenn dieser Versuch somit auch nicht die obige Formulierung des Reactionsverlaufs bestätigt, so braucht er doch nichts anderes zu bedeuten, als dass das Diimid grössere Neigung hat, in ein Phenmiazinderivat überzugehen als sich mit Anilin zu verbinden. Eine andere wahrscheinliche Deutung des Verlaufs ist jedenfalls schwierig zu finden.

Das Benzophenyldihydroacimiazin ist in unserer ersten Mittheilung schon beschrieben. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

	Ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}$	Gefunden
C	75.00	75.17 pCt.
H	5.36	5.58 »
N	12.50	12.55 »

Das Chloroplatinat, $[\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O} \cdot \text{HCl}]_2\text{PtCl}_4$, ist sehr schwerlöslich und scheidet sich als ein aus kleinen, prismatischen Krystallen bestehender Niederschlag ab. Das Salz schmilzt unter starker Gasentwicklung bei 199° .

	Ber. für $[\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O} \cdot \text{HCl}]_2\text{PtCl}_4$	Gefunden
Pt	22.70	22.59 pCt.

¹⁾ A. W. Hofmann, diese Berichte II, 458.

Das Chloroaurat, $C_{14}H_{12}N_2O \cdot HCl \cdot AuCl_3$, wird als eine gelbe, aus äusserst feinen Nadeln bestehende Fällung erhalten. Der Körper schmilzt unter Zersetzung bei 170—172°.

Ber. für $C_{14}H_{12}N_2O \cdot HCl \cdot AuCl_3$	Gefunden
Au 34.85	34.43 pCt.

Phenmethyldihydrothiomiazin, C_8H_4 $\left\{ \begin{array}{l} CH_2-NCH_3 \\ | \\ NH-CS \end{array} \right.$. Wenn man

eine Benzollösung von 5 g *o*-Amidobenzylalkohol und 3 g Methylsenföhl unter Rückflusskühler eine halbe Stunde erhitzt, so scheidet sich der Oxytolylmethylthioharnstoff als ein braunes Oel ab. Nach dem Verjagen des Benzols ist dieses Oel in der Wärme leichtflüssig, in der Kälte dick und zähe, erstarrt aber nicht. Es wird leicht sowohl von Säuren als Alkalien schon bei gewöhnlicher Temperatur gelöst.

Wenn dieses Oel mit Salzsäure eine halbe Stunde erwärmt wird, geht es vollständig in das Miazinderivat über. Um ein reines Product zu bekommen, neutralisirt man zweckmässig die dunkelbraune Lösung vorsichtig mit einem Alkali, setzt dann das Alkali tropfenweise zu, wobei Verunreinigungen als eine amorphe, gefärbte, beim heftigen Umrühren sich zusammenbackende Fällung zuerst ausfallen. Wenn so die Lösung fast entfärbt worden ist, filtrirt man nach Zusatz von ein wenig Thierkohle und übersättigt sie mit Kalilauge, wobei ein schneeweisser, aus feinen Nadeln bestehender Niederschlag ausfällt. Aus Methylalkohol krystallisirt dieser in centimeterlangen, feinen, glänzenden Nadeln, die bei 139° schmelzen.

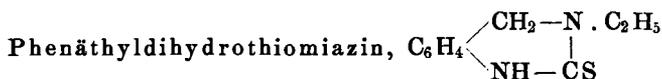
	Berechnet	Gefunden
C ₉	60.67	60.37 pCt.
H ₁₀	5.62	5.96 »
N ₂	15.73	15.76 »
S	17.98	17.84 »
	<hr/> 100.00	<hr/> 99.93

Das Chloroplatinat, $[C_9H_{10}N_2S \cdot HCl]_2PtCl_4$, krystallisirt in kleinen, wohl ausgebildeten, quadratischen Tafeln, welche unter starker Gasentwicklung bei etwa 195° schmelzen.

Ber. für $[C_9H_{10}N_2S \cdot HCl]_2PtCl_4$	Gefunden
Pt 25.43	25.23 pCt.

Das Chloroaurat, $C_9H_{10}N_2S \cdot HCl \cdot AuCl_3$, fällt als ein gelb-braunes Oel aus, welches beim Umrühren zu mikroskopischen Nadeln erstarrt, welche bei 151—153° langsam schmelzen.

Ber. für $C_9H_{10}N_2S \cdot HCl \cdot AuCl_3$	Gefunden
Au 37.95	37.62 pCt.



Der ω -Oxytolyläthylthioharnstoff ist wie das Methylderivat ein nicht erstarrendes Oel. Erwärmt man ihn mit Salzsäure und reinigt das Product in eben beschriebener Weise, so erhält man bei der Krystallisation aus Alkohol zolllange, haarfeine Nadeln, welche bei ungestörter Krystallisation von einem Punkte ausstrahlen und die ganze Flüssigkeit erfüllen. Der Schmelzpunkt liegt bei 103° .

Ber. für $C_{10}H_{12}N_2S$	Gefunden
C 62.50	62.24 pCt.
H 6.25	6.44 >
N 14.58	14.54 >

Das Chloroplatinat, $[C_{10}H_{12}N_2S \cdot HCl]_2PtCl_4$, stellt ein hellgelbes, krystallinisches Pulver dar, das bei langsamer Erhitzung bei 208° schmilzt.

Ber. für $[C_{10}H_{12}N_2S \cdot HCl]_2PtCl_4$	Gefunden
Pt 24.53	24.58 pCt.

Das Chloraurat, $C_{10}H_{12}N_2S \cdot HCl \cdot AuCl_3$, fällt als ein braungelbes, allmählich krystallinisch erstarrendes Oel aus. Es schmilzt ohne sichtbare Zersetzung bei 118° .

Ber. für $C_{10}H_{12}N_2S \cdot HCl \cdot AuCl_3$	Gefunden
Au 36.95	36.92 pCt.



ω -Oxytolylmethylthioharnstoff wurde in alkoholischer Lösung mit gelbem Quecksilberoxyd eine halbe Stunde gekocht und das Lösungsmittel nach Filtriren im Wasserbade verdampft. Der leicht erstarrende Rückstand wurde dann aus Benzol umkrystallisirt.

Die Verbindung krystallisirt in wohl ausgebildeten, platten Nadeln, welche bei $119-120^{\circ}$ schmelzen. Sie ist in Methylalkohol, Chloroform, Aceton und warmem Benzol sehr leicht, in Ligroin schwer löslich. Kochendes Wasser nimmt den Körper in nicht unbeträchtlicher Menge auf. Beim Kochen mit Salzsäure tritt keine Einwirkung ein.

Ber. für $C_9H_{10}N_2O$	Gefunden
C 66.67	66.39 pCt.
H 6.17	6.38 >
N 17.28	17.14 >

Das Chloroplatinat, $[C_9H_{10}N_2O \cdot HCl]_2PtCl_4$, krystallisirt in platten, schief abgeschnittenen Nadeln oder rhomboïdalen Tafeln, welche unter Zersetzung bei $202-203^{\circ}$ schmelzen.

Ber. für $[C_9H_{10}N_2O \cdot HCl]_2PtCl_4$	Gefunden
Pt 26.54	26.51 pCt.

Das Chloraurat, $C_9H_{10}N_2O \cdot HCl \cdot AuCl_3$, schießt beim Erkalten einer Lösung in gelben, glänzenden, schief abgestumpften Prismen an. Das Salz schmilzt unter starker Gasentwicklung unscharf bei etwa 185° .

Ber. für $C_9H_{10}N_2O \cdot HCl \cdot AuCl_3$	Gefunden
Au 39.17	39.18 pCt.



Diese Verbindung wurde in eben beschriebener Weise durch Kochen des ω -Oxytolyläthylthioharnstoffs mit Quecksilberoxyd in alkoholischer Lösung erhalten. Sie krystallisirt aus Alkohol in platten, farblosen Nadeln, welche bei $94-95^\circ$ schmelzen. Der Körper ist in Alkohol, Benzol, Aceton und Aether leicht, in Ligroin schwerer löslich. Auch in siedendem Wasser löst sich die Verbindung und fällt beim Erkalten als ein farbloses Oel aus, das bald zu rosettenförmig gruppirten Nadeln oder Prismen erstarrt.

Ber. für $C_{10}H_{12}N_2O$	Gefunden
C 68.18	67.74 pCt.
H 6.82	7.10 »
N 15.91	16.00 »

Das Chloroplatinat, $[C_{10}H_{12}N_2O \cdot HCl]_2PtCl_4$, krystallisirt aus einer heissen, sauren Lösung in gelben Nadeln. Bei langsamer Erhitzung schmilzt das Salz bei etwa 205° unter starker Gasentwicklung.

Ber. für $[C_{10}H_{12}N_2O \cdot HCl]_2PtCl_4$	Gefunden
Pt 25.56	25.56 pCt.

Das Chloraurat, $C_{10}H_{12}N_2O \cdot HCl \cdot AuCl_3$, scheidet sich beim Fällen in der Hitze in glänzenden, goldgelben Schuppen ab. Das Salz wird nicht bei 100° verändert, beginnt aber bei 110° zu erweichen und schmilzt ohne sichtbare Zersetzung bei $116-118^\circ$.

Ber. für $C_{10}H_{12}N_2O \cdot AuCl_3$	Gefunden
Au 38.10	37.98 pCt.



Diese Base wurde auf dieselbe Weise wie die zwei obigen, aus dem ω -Oxytolylallylthioharnstoff, dargestellt. Sie ist in Alkohol viel leichter löslich als diese und lässt sich deshalb nicht gut durch Umkrystallisationen reinigen. Durch partielle Fällung mit Alkali aus

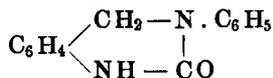
der Lösung des Hydrochlorats, wie oben bei dem Phenmethyldihydrothiomiazin erwähnt ist, bekommt man aber die Verbindung leicht ganz rein. Sie krystallisirt aus Alkohol in schönen, vierseitigen, schief abgestumpften makroskopischen Prismen, welche bei 77—78° schmelzen. In kochendem Wasser ist die Verbindung ziemlich schwer löslich und mit Wasserdämpfen kaum flüchtig.

	Ber. für $C_{11}H_{12}N_2O$	Gefunden
C	70.21	70.05 pCt.
H	6.39	6.70 »
N	14.89	14.99 »

Das Chloroplatinat, $[C_{11}H_{12}N_2O \cdot HCl]_2PtCl_4$, stellt einen blassgelben, aus platten Nadeln bestehenden Niederschlag dar. Um es zu reinigen, wurde es mit Alkohol ausgekocht, worin es äusserst schwer löslich ist. Das Salz schmilzt unter Zersetzung bei 169—171°.

	Ber. für $[C_{11}H_{12}N_2O \cdot HCl]_2PtCl_4$	Gefunden
Pt	24.78	24.57 pCt.

Benzophenyldihydroacimiazin aus ω -Oxytolylphenylthioharnstoff.



Der in unserer ersten Mittheilung beschriebene ω -Oxytolylphenylthioharnstoff wurde in Alkohol gelöst und mit überschüssigem Quecksilberoxyd gekocht. Nach Verjagen des Alkohols wurde direct ein fester, krystallinischer Körper erhalten. Dieser krystallisirte aus Alkohol in schönen, vierseitigen, schief abgeschnittenen Nadeln oder Prismen, welche nach 2 Umkrystallisationen constant bei 145—146° schmolzen. Der Schmelzpunkt liegt somit ein Paar Grade höher als der von uns für das aus Phenylisocyanat dargestellte Benzophenyldihydroacimiazin angegebene (143°). Dieses Präparat hatten wir aber aus Benzol krystallisirt. Zum Vergleich haben wir es nun durch Umkrystallisationen aus Alkohol, der die Verbindung schwerer als Benzol löst, gereinigt, und dabei denselben Schmelzpunkt (145—146°) und dasselbe Aussehen der Krystalle beobachtet, wie oben erwähnt. An der Identität der beiden Körper kann also nicht gezweifelt werden, umsoweniger als die Chloroplatinate und Chloroaurate, welche aus den beiden Präparaten dargestellt worden sind, vollkommene Uebereinstimmung dargelegt haben.

	Ber. für $C_{14}H_{12}N_2O$	Gefunden
N	12.50	12.82 pCt.

Die Versuche, welche wir angestellt haben, um ein Phen-dihydrothiomiazin darzustellen, sind sämmtlich fehlgeschlagen. Lässt man das Hydrochlorat des *o*-Amidobenzylalkohols auf Rhodan-

kalium einwirken, so bekommt man ein gelbes Oel, das zwar zu einem gelben, in der Kälte harten und spröden Körper erstarrt, nicht aber in krystallinische Form übergeführt werden kann.

Die von uns erhaltenen Phenmiazinderivate sind also die folgenden:

$C_6H_4 \begin{cases} \text{CH}_2 - N - R \\ \\ \text{NH} - \text{CO} \end{cases}$	$C_6H_4 \begin{cases} \text{CH}_2 - N - R \\ \\ \text{NH} - \text{CS} \end{cases}$
R = H. Schmp. 160°	R = H. Schmp. —
R = CH ₃ » 120°	R = CH ₃ » 139°
R = C ₂ H ₅ » 94—95°	R = C ₂ H ₅ » 103°
R = C ₃ H ₅ » 77—78°	R = C ₃ H ₅ » 90—91°
R = C ₆ H ₅ » 145—146°	R = C ₆ H ₅ » 197°

Die schöne Gesetzmässigkeit der Schmelzpunkte ist bemerkenswerth.

Oxydation von Phendihydroacimiazin.

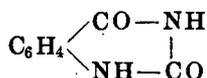
2 g Phendihydroacimiazin wurden in wenig Eisessig gelöst und nach und nach mit etwa 14 ccm einer Lösung von Chromsäure in Eisessig versetzt, welche in jedem Cubikcentimeter 0.33 g Chromsäure enthielt. Nachdem die Lösung 2 Stunden im Wasserbade erhitzt worden war, begann ein krystallinischer, aus glänzenden Schuppen bestehender Bodensatz sich abzuscheiden. Das Gemisch blieb 24 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen, wonach der Niederschlag abfiltrirt, mit Wasser gewaschen und aus kochendem Eisessig krystallisirt wurde. Beim Erkalten schieden sich dabei glänzende, längliche, sechsseitige Blätter ab.

Die Verbindung ist übrigens in siedendem Wasser und Alkohol schwer löslich und krystallisirt daraus in feinen, weissen Nadeln. Der Schmelzpunkt liegt oberhalb des Siedepunktes der Schwefelsäure. Beim Erhitzen sublimirt der Körper in irisirenden Blättchen. In Alkalien löst er sich leicht und fällt, wenn die Lösung nicht allzu verdünnt ist, beim Ansäuern in kurzen, feinen, gewöhnlich sternförmig gruppirten Nadeln wieder aus. Die Lösung in alkoholischer Kalilauge besitzt eine deutliche, blaue Fluorescenz und aus derselben setzt sich ein in feinen Nadeln krystallisirendes, in Alkohol schwer lösliches Kaliumsalz ab.

Die Zusammensetzung entspricht der Formel C₈H₆N₂O₂.

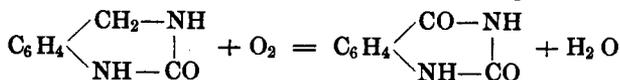
Berechnet für C ₈ H ₆ N ₂ O ₂		Gefunden
C	59.26	58.81 pCt.
H	3.70	4.12 »
N	17.28	17.30 »

Hieraus geht deutlich hervor, dass die Verbindung identisch ist mit dem von P. Griess¹⁾ zuerst dargestellten Benzoylenharnstoff (Phendiacimiazin):



Dieselbe Verbindung hat übrigens unlängst Abt²⁾ nach mehreren Methoden synthetisch dargestellt und genau studirt.

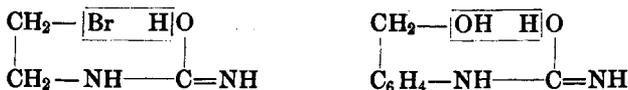
Der Reactionsverlauf vollzieht sich somit nach folgender Gleichung:



In seiner dritten Mittheilung »Zur Kenntniss des Bromäthylamins« hat S. Gabriel³⁾ neuerdings eine Untersuchung beschrieben, welche in mehrfacher Hinsicht mit unseren Beobachtungen über den *o*-Amidobenzylalkohol Analogien zeigt. In der That bieten auch Bromäthylamin und *o*-Amidobenzylalkohol eine ziemlich grosse Aehnlichkeit in der Zusammensetzung dar:



Als Gabriel z. B. das Bromäthylaminbromhydrat mit Kaliumcyanat behandelte, erhielt er das Hydrobromat des »Aethylenpseudoharnstoffs«, indem Bromwasserstoff aus wohl in erster Linie gebildetem Bromäthylharnstoff direct abgespalten wurde. Ganz analog verläuft die Reaction, wenn das Hydrochlorat des *o*-Amidobenzylalkohols mit Kaliumcyanat behandelt wird, nur mit dem Unterschiede, dass hier Wasser statt Bromwasserstoff freigemacht wird und die Condensation erst beim Erwärmen mit Salzsäure eintritt. Man würde deshalb den Verlauf in analoger Weise in den beiden Fällen formuliren können, d. h. unter Zugrundelegung von Gabriel's Formel auf folgende Weise:



Ebenso analog sind übrigens die Verhältnisse bei der Einwirkung von Senfölen z. B. Methylsenföl auf die beiden Körper:



¹⁾ Diese Berichte II, 415; XI, 1985.

²⁾ Journ. für prakt. Chem. N. F. 39, 140.

³⁾ Diese Berichte XXII, 1139.

Da nun die von Gabriel gegebene Deutung des Reactionsverlaufs beim Bromäthylamin keinem Zweifel unterworfen ist, so könnte man hierin einen Anlass finden, an der Richtigkeit unserer Auffassung von der Constitution der von uns dargestellten Verbindungen zu zweifeln, um sie statt dessen als Derivate von den Kernen



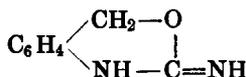
anzusehen.

Dass eine solche Ansicht indessen unhaltbar ist, geht aus folgenden Verhältnissen hervor.

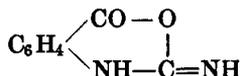
1. Die Untersuchungen innerhalb der Thiophenreihe haben dargelegt, dass ein sechsgliedriger, schwefelhaltiger Kern nur mit grosser Schwierigkeit gebildet wird und sehr unbeständig ist.

2. Unseren in der ersten Mittheilung über die »Derivate des *o*-Amidobenzylalkohols« beschriebenen Untersuchungen gemäss ist es kaum wahrscheinlich, dass ein so zusammengesetzter Mazoxinkern sich darstellen lässt.

3. Wäre das Phendihydroacimiazin nach der Formel:



zusammengesetzt, so würde sein Oxydationsproduct (siehe oben), »Benzoylenharnstoff«, die Constitution:



haben, was jedoch gegen die Eigenschaften und die Bildungsweisen dieses Körpers entschieden streitet. Er wird z. B. beim Erhitzen von *o*-Amidobenzamid mit Harnstoff gebildet.

4. In solchem Falle würde es unmöglich sein zu erklären, warum nicht *o*-Amidobenzylalkohol ebensowohl, wie das Bromäthylamin mit Rhodanwasserstoff condensirt wird (siehe oben):



Die Constitution des »Aethylenpseudothioharnstoffes« (I) hat Gabriel besonders dadurch bewiesen, dass er diesen Körper mit Brom und Wasser oxydirt und dabei die Taurocarbaminsäure: $\text{NH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{SO}_3\text{H}$ erhalten hat. Wir wollen nicht unerwähnt lassen, dass wir einen ähnlichen Versuch mit Phendihydro-methylthiomiazin ausgeführt haben. Der äussere Verlauf war auch

ganz derselbe wie bei dem Versuche Gabriel's, das Product war aber keine Säure, sondern eine wohl krystallisirende Base, deren Untersuchung indessen noch nicht abgeschlossen ist.

Wenn es also als entschieden angesehen werden muss, dass die übrigens analogen Reactionen in den beiden Reihen verschiedene Verläufe nehmen, so ist der Grund dazu ausschliesslich darin zu suchen, dass der entstehende Kern in dem einen Falle fünfgliedrig, in dem anderen sechsgliedrig ist, und man hat darin noch ein Zeugniss für die grosse Neigung des Schwefels sich mit anderen Elementen in fünfgliedrige Kerne zusammenzuschliessen und für die entsprechende Abneigung desselben in sechsgliedrige einzugehen.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Upsala, Universitätslaboratorium, November 1889.

526. Ferd. Tiemann: Neuere Beobachtungen über Amidoxime und Azoxime.

(III. Mittheilung. Diamidoxime und Diazoxime.)

[Aus dem I. Berliner Univ.-Laborat. No. DCCLXII; vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.]

Das Studium der Einwirkung von Hydroxylamin auf Nitrile ist im hiesigen Laboratorium seit längerer Zeit auch auf Dinitrile ausgedehnt worden. In den hiernach abgedruckten Mittheilungen der Herren: William Zinkeisen, Ferd. Sembritzki, J. Biedermann, Georg Eichelbaum, Georg Goldberg und Emil Rosenthal wird über die Einzelheiten der dabei gemachten Beobachtungen berichtet. Ich fasse zunächst die allgemeineren Ergebnisse zusammen, welche die bezüglichen Untersuchungen geliefert haben.

Bereits in einer früheren Veröffentlichung ¹⁾ habe ich angeführt, dass das am einfachsten zusammengesetzte Diamidoxim, das der Oxalsäure, $(\text{H}_2\text{N} \cdot)(\text{HON} :)\text{C} \cdot \text{C} (: \text{NOH})(\cdot \text{NH}_2)$, sich ausser auf dem von E. Fischer ²⁾ eingeschlagenen Wege, d. h. durch Wechselwirkung zwischen Dicyan ($\text{NC} \cdot \text{CN}$) und Hydroxylamin, auch erhalten lässt, wenn man Cyangas zunächst durch eine aromatische Base (Anilin, Toluidin etc.) fixirt und Hydroxylamin, bezw. Hydroxylaminchlorhydrat auf die entstandene Cyanverbindung in alkoholischer Lösung einwirken lässt. Ich habe ferner angegeben, dass sich dabei ausschliesslich Oxalendiamidoxim bildet, wenn man bei gewöhnlicher

¹⁾ Diese Berichte XXII, 1936.

²⁾ Diese Berichte XXII, 1931.