

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.

Temperatur arbeitet, dass indessen diese Verbindung überhaupt nicht, sondern an ihrer Stelle Oxalenanilidoximamidoxim erhalten wird, wenn man die alkoholische Lösung von Hydroxylaminchlorhydrat mit Cyananilin erhitzt und allmählich Sodalösung hinzufügt. Nach neuerdings gemachten Beobachtungen ist diese Angabe dahin zu berichtigen, dass auch im letzteren Falle ausser Oxalenanilidoximamidoxim namhafte Mengen von Oxalendiamidoxim entstehen. Die unzutreffende frühere Auffassung ist dadurch veranlasst worden, dass der Schmelzpunkt von Oxalendiamidoxim bereits durch geringe Beimengungen von Oxalenanilidoximamidoxim sehr erheblich erniedrigt wird.

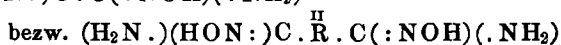
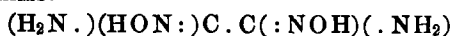
Wie es scheint, bildet sich auch das Oxalenanilidoximamidoxim direct aus dem Cyananilin und nicht erst nachträglich durch Einwirkung von Anilin auf Oxalendiamidoxim, und sicherlich übt die Temperatur auf die Umwandlung des Cyananilins in dem einen oder anderen Sinne einen wesentlichen Einfluss aus. Völlig sicher gestellt ist jedoch der Verlauf der Reaction noch immer nicht, weitere Versuche sind dazu erforderlich.

Vor Kurzem hat auch J. Ephraim¹⁾ das Oxalendiamidoxim und zwar durch Wechselwirkung zwischen Dithiooxamid (Rubeanwasserstoff) und Hydroxylamin erhalten.

Die bislang untersuchten Diamidoxime, das Oxalen-, Succinen-, Glutaren-, Isophtalen- und Homoterephtalenamidoxim lösen sich in heissem Wasser, auch in Alkohol, aber wenig oder garnicht in Aether. Ihre wässerigen Lösungen geben in sehr ausgesprochener Weise die charakteristischen Amidoximreactionen. Eisenchlorid färbt dieselben roth bezw. rothviolett, Fehling'sche Lösung erzeugt einen schmutzigrünen Niederschlag und Silbernitrat eine weisse Fällung, die sich alsbald schwärzt und bei dem Erwärmen in der Regel einen Silber Spiegel an den Wandungen von Glasgefässen absetzt.

Die Chlorhydrate der Diamidoxime enthalten 2 Mol. Salzsäure; sie sind Verbindungen, welche sich durch grosse Krystallisationsfähigkeit auszeichnen, aber äusserst leicht einen Theil der darin gebundenen Salzsäure verlieren, so dass die durch Eindampfen ihrer wässerigen Lösung dargestellten Diamidoximdichlorhydrate bei der Chlorbestimmung in der Regel etwas zu niedrige Werthe liefern.

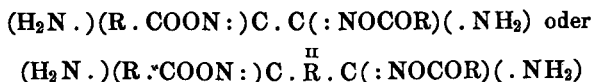
Die Ersetzung der Wasserstoffatome der im Molekül eines Diamidoxims:



enthaltenen beiden Oximidgruppen durch einwerthige Alkyl- und Säurereste erfolgt in durchaus normaler Weise; es ist jedoch noch nicht gelungen, diese Ersetzung nur in einer der beiden Oximidgruppen

¹⁾ Diese Berichte XXII, 2305.

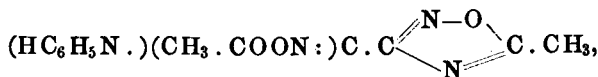
zu bewirken. Die Säurederivate der Diamidoxime von den allgemeinen Formeln:



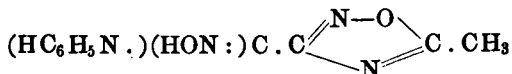
gehen unter sonst gleichen Bedingungen etwas träger als die entsprechend zusammengesetzten Säurederivate der Monoamidoxime in Azoxime über. Aus den Säurederivaten der Diamidoxime erhält man dabei Diazoxime von den allgemeinen Formeln:



Die Säurederivate des Oxalananilidoximamidoxims erleiden diese Umwandlung noch schwieriger. Das bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid unzweifelhaft zunächst entstehende Diacetylderivat dieses Körpers $(HC_6H_5N.) (CH_3COON:) C. C (: NOCOCH_3) (. NH_2)$ liefert beim Erhitzen mit überschüssigem Essigsäureanhydrid ein einseitiges Azoxim von der Formel:



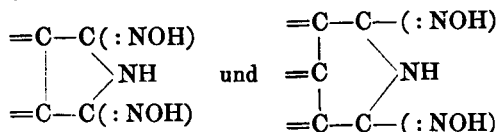
das bei dem Zusammentreffen mit Wasser äusserst leicht Essigsäure abspaltet und in Oxalananilidoximazoximäthylen



übergeht.

Dieses Verhalten steht mit dem bei dem Studium der Anilidoxime gemachten Erfahrungen im Einklang.

Die Diamidoxime derjenigen Dicarbonsäuren, welche leicht Imide liefern, zersetzen sich äusserst leicht in Imidodioxime von den allgemeinen Formeln:

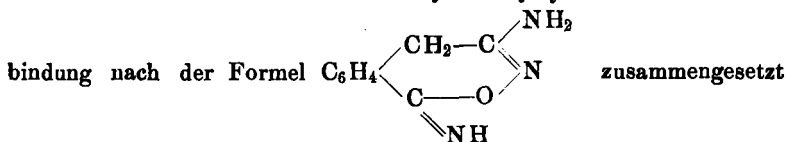


d. h. in Verbindungen mit einem fünf- oder sechsgliedrigen geschlossenen Atomring, dessen eines Glied ein Stickstoffatom ist. Diese Imidodioxime reagieren im Allgemeinen wie die Diamidoxime und zeigen zumal wie diese saure und basische Eigenschaften. Sie lösen sich indessen in Wasser und Alkohol in der Regel etwas leichter als die Diamidoxime und geben abweichend von diesen beständige Silbersalze. Am

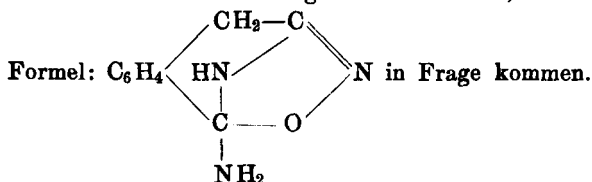
wesentlichsten unterscheiden sich die Imidodioxime dadurch von den Diamidoximen, dass sie der Azoximbildung nicht mehr fähig sind.

Lässt man auf 1 Molekül derjenigen Dinitrile, welche Imidodioxime liefern, 1 Molekül Hydroxylamin einwirken, so sollte ein cyanirtes Amidoxim, z. B. aus dem Trimethyldicyanid γ -Cyanbutenylamidoxim, $\text{NC} \cdot \text{CH}_2\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{:NOH})(\text{.NH}_2)$ entstehen. Es bilden sich auch thatsächlich Verbindungen von gleicher procentischer Zusammensetzung, welche jedoch nicht wie die Amidoxime saure und basische Eigenschaften sondern nur basische Eigenschaften zeigen, demnach als Umwandlungsproducte der zunächst gebildeten, cyanirten Amidoxime aufzufassen und voraussichtlich durch Wechselwirkung der im Molekül dieser Verbindungen enthaltenen Gruppen (CN) und $\text{C}(\text{:NOH})(\text{.NH}_2)$ unter Bildung eines geschlossenen Atomringes entstanden sind.

Das Nitril der Bernsteinsäure, das Aethylendicyanid, ist nach dieser Richtung noch nicht untersucht worden. Mit besonderer Leichtigkeit erhält man eine in diese Klasse gehörige Verbindung aus *o*-Cyanbenzylcyanid, $\overset{2}{\text{N}}\text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \overset{1}{\text{C}}\text{H}_2 \cdot \text{CN}$. Sie entsteht in diesem Falle immer, in welchen Mengenverhältnissen man auch *o*-Cyanbenzylcyanid und Hydroxylamin auf einander einwirken lässt, und so leicht, dass es bis jetzt nicht gelungen ist, das sich von dem *o*-Cyanbenzylcyanid ableitende Diamidoxim oder das zugehörige Imidodioxim zu fassen. Wahrscheinlich ist die aus dem *o*-Cyanbenzylcyanid erhaltene Ver-



und dann als *o*-Phtalenamidimidoxim zu bezeichnen. Die ausschliesslich basischen Eigenschaften der Substanz, ihr unter der Einwirkung von salpetriger Säure leicht erfolgender Uebergang in Homo-*o*-phtalsäure sind unter Zugrundelegung dieser Formel unschwer zu deuten. Aus Gründen, welche ich in einer im nächsten Hefte der Berichte abdruckenden Mittheilung erörtern werde, kann jedoch auch die



Ich werde versuchen, die Frage nach der Constitution der erwähnten Umwandlungsproducte von cyanirten Amidoximen der angegebenen Zusammensetzung auf experimentellem Wege völlig klar zu stellen, bemerke indessen noch, dass Dinitrile, in deren Molekülen die beiden Cyangruppen durch mehr als 3 Kohlenstoffatome getrennt sind,

bei der Einwirkung von nur 1 Molekül Hydroxylamin auf 1 Molekül des Dinitrils völlig normale Monoamidoxime geben. So hat z. B. Hr. E. Rosenthal aus dem *p*-Cyanbenzylcyanid $\overset{4}{\text{N}}\overset{1}{\text{C}} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \overset{1}{\text{C}}\text{H}_2\text{CN}$ das *p*-Cyanphenyläthenylamidoxim $\overset{4}{\text{N}}\overset{1}{\text{C}} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \overset{1}{\text{C}}\text{H}_2 \cdot \text{C}(\text{:NOH})(\text{:NH}_2)$ dargestellt, welches durchaus das normale Verhalten eines Amidoxims zeigt. Es ist bemerkenswerth, dass bei der Einwirkung von Hydroxylamin auf dieses Dinitril zuerst die Cyangruppe der Kohlenstoffseitenkette angegriffen wird.

527. William Zinkeisen: Oxalendiamidoxim und Oxalanilidoximamidoxim.

(Aus dem I. Berl. Univ.-Laborat. DCCLXIII; vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Tiemann.)

Vor einigen Monaten hat Hr. Prof. Tiemann¹⁾ über die in der Ueberschrift angeführten Verbindungen kurz berichtet. Ich habe dieselben auf Veranlassung des genannten Forschers weiter untersucht und theile im Folgenden die von mir erhaltenen Resultate mit:

Oxalendiamidoxim, $(\text{H}_2\text{N}.) (\text{HON}:\text{C} \cdot \text{C} (\text{:NOH}) (\text{:NH}_2)$,

entsteht glatt und in reichlicher Menge bei der Einwirkung von Hydroxylamin, bezw. Hydroxylaminchlorhydrat, auf Cyananilin. Zur Erzielung guter Ausbeuten an Oxalendiamidoxim hat sich folgendes Verfahren als das zweckmässigste erwiesen. Zu einer Lösung von 50 Theilen salzsauren Hydroxylamins in 500 Theilen siedenden 90 procentigen Alkohols fügt man allmählich und unter häufigem Umschütteln 100 Theile festen Cyananilins, welche alsbald in Lösung gehen. In die rothe, stark nach Anilin riechende Flüssigkeit trägt man nun eine concentrirte wässrige Lösung des zur Bindung der vorhandenen Salzsäure erforderlichen Natriumcarbonats und filtrirt nach nochmaligem Durchschütteln von dem ausgeschiedenen Kochsalz ab. Erwärmen der Flüssigkeit ist unnöthig. Das anilinhaltige Filtrat wird etwas eingeengt und nach dem Erkalten mehrmals tüchtig geschüttelt, um die Krystallisation des sich in gelben Blättchen abscheidenden Oxalendiamidoxims zu befördern. Nach mehrstündigem Stehen ist die Krystallisation beendet. Zur völligen Reinigung des ab-

¹⁾ Diese Berichte XXII, 1936.