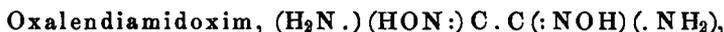


bei der Einwirkung von nur 1 Molekül Hydroxylamin auf 1 Molekül des Dinitrils völlig normale Monoamidoxime geben. So hat z. B. Hr. E. Rosenthal aus dem *p*-Cyanbenzylcyanid  $\overset{4}{\text{N}}\overset{1}{\text{C}} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \overset{1}{\text{C}}\text{H}_2\text{CN}$  das *p*-Cyanphenyläthenylamidoxim  $\overset{4}{\text{N}}\overset{1}{\text{C}} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \overset{1}{\text{C}}\text{H}_2 \cdot \text{C}(\text{:NOH})(\cdot\text{NH}_2)$  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. Tiemann<sup>1)</sup> 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:



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-

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXII, 1936.

geschiedenen Diamidoxims löst man dasselbe in siedendem Wasser und kocht mit Thierkohle. Bei geringer Abkühlung der filtrirten Lösung krystallisirt der Körper in blendend weissen, concentrisch gruppirten Spiessen. Das reine Oxalendiamidoxim schmilzt bei  $196^{\circ}$  (uncorr.) unter Gasentwicklung. Aus der Mutterlauge der ersten Krystallisation lassen sich durch Eindampfen noch weitere Mengen des Diamidoxims erhalten, welche jedoch durch beigemengtes Oxalenanilidoximidoxim gewöhnlich stark verunreinigt sind. Auf die Trennung dieser beiden Körper werde ich bei der Beschreibung des letztgenannten zurückkommen.

Das Oxalendiamidoxim ist schwer in Alkohol löslich, unlöslich in Aether, Chloroform, Benzol und Ligroin, wenig löslich in kaltem und leicht löslich in heissem Wasser.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuche	
			I.	II.
C <sub>2</sub>	24	20.34	20.40	—
H <sub>6</sub>	6	5.09	5.39	—
N <sub>4</sub>	56	47.45	—	47.47
O <sub>2</sub>	32	27.12	—	—
	118	100.00.		

Das Oxalendiamidoxim zeigt alle charakteristischen Eigenschaften der Amidoxime. Es löst sich in Säuren und Basen. Aus der concentrirten salzsauren Lösung wird es durch vorsichtiges Neutralisiren mit Natriumcarbonat wieder abgeschieden. Seine wässrige Lösung giebt mit Kupfersulfat einen gras-grünen flockigen Niederschlag, mit Eisenchlorid selbst in ganz verdünnten Lösungen eine tief braunrothe Färbung; Fehling'sche Lösung erzeugt einen schmutzigen Niederschlag. Das durch Eindampfen des Oxalendiamidoxims mit concentrirter Salzsäure erhaltene salzsaure Salz krystallisirt in feinen, weissen Prismen, welche unlöslich in absolutem Alkohol und Aether sind. Das Oxalendiamidoximidichlorhydrat verliert ziemlich leicht einen Theil seiner Salzsäure, wesshalb man bei der Analyse desselben gewöhnlich etwas zu niedrige Werthe für Salzsäure erhält.

#### Dibenzoyloxalendiamidoxim,



gewinnt man durch allmähliches Eintragen von fein gepulvertem Oxalendiamidoxim in heisses Benzoylchlorid. Nach beendeter Salzsäureentwicklung lässt man erkalten und übergiesst das Reactionsproduct mit Sodalösung behufs Entfernung des überschüssigen Säurechlorides. Das in der Flüssigkeit suspendirte Oel erstarrt alsdann zu harten gelben Krusten, welche durch Absaugen von der Lösung ge-

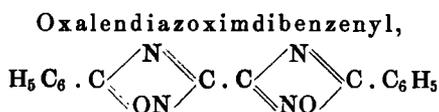
trennt und mehrmals mit Wasser ausgewaschen werden. Nach dem Trocknen löst man den Körper in einem Gemisch von Alkohol und Chloroform, welche Flüssigkeit das selbst bei sorgfältigst geleiteten Operationen in kleiner Menge gebildete Oxalendiazoximdibenzyl nicht aufnimmt.

Aus der davon abfiltrirten Lösung scheidet sich das Dibenzoyloxalendiamidoxim in Form feiner, schwach gelb gefärbter Blättchen aus, welche durch nochmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt werden und im reinen Zustande bei  $217^{\circ}$  schmelzen.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuche	
	I.	II.	I.	II.
C <sub>16</sub>	192	58.91	59.13	—
H <sub>14</sub>	14	4.29	5.15	—
N <sub>4</sub>	56	17.17	—	17.12
O <sub>4</sub>	64	19.63	—	—
	326	100.00.		

Die beschriebene Verbindung ist unlöslich in Wasser, Aether, Benzol und Ligroin, leicht löslich in Chloroform, ziemlich schwer dagegen in Alkohol. Sie ist ziemlich beständig; löst sich weder in Salzsäure noch Alkalilauge, wird aber von Essigsäure und kalter concentrirter Schwefelsäure in reichlicher Menge aufgenommen, aus welchen Lösungsmitteln sie beim Verdünnen unverändert wieder ausfällt. Bei dem Erhitzen über dem Schmelzpunkt habe ich einen Uebergang der Substanz in das zugehörige Azoxim nicht beobachtet; diese Umwandlung erfolgt dagegen unter den folgenden Bedingungen:



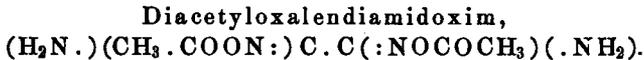
entsteht durch längeres Erhitzen des Oxalendiamidoxims mit überschüssigem Benzoylchlorid. Es tritt dabei eine ziemlich heftige Reaction ein, indem der Kolbeninhalt sich unter Aufschäumen und Entwicklung von Salzsäure roth färbt.

Das durch Sodalösung von überschüssigem Benzoylchlorid befreite Reactionsproduct kocht man wiederholt mit Alkohol aus, um Spuren des nicht umgewandelten Dibenzoyloxalendiamidoxims zu entfernen, löst das restirende weisse, krystallinische Pulver in siedendem Chloroform und fügt zur filtrirten Lösung Alkohol in hinreichender Menge, um eine geringe Trübung der Flüssigkeit zu veranlassen. Nach einiger Zeit fällt das gebildete Oxalendiazoximdibenzyl in Form feiner, weisser Nadeln aus, deren Schmelzpunkt bei  $246^{\circ}$  liegt.

## Elementaranalyse:

	Theorie		Versuche	
			I.	II.
C <sub>16</sub>	192	66.20	65.92	—
H <sub>10</sub>	10	3.46	3.80	—
N <sub>4</sub>	56	19.31	—	19.21
O <sub>2</sub>	32	11.03	—	—
	290	100.00.		

Das Oxalendiazoxim dibenzoyl zeichnet sich ebenfalls durch grosse, für alle Azoxime charakteristische Beständigkeit aus. Es ist unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether, löslich in Benzol und Chloroform. Concentrirte Salzsäure und Alkalilauge nehmen das Azoxim nicht auf, dagegen lösen concentrirte Schwefelsäure und Essigsäure reichliche Mengen davon; aus diesen Lösungen fällt es beim Verdünnen mit Wasser wieder aus. Es sublimirt in feinen Nadeln bei Temperaturen über dem Schmelzpunkt und verträgt mässiges Sieden ohne dadurch zersetzt zu werden. Von Chromsäuregemisch wird das Azoxim fast garnicht angegriffen, wenn man kurze Zeit damit erhitzt, in welcher Hinsicht es sich wesentlich von dem vorher beschriebenen Dibenzoyloxalendiamidoxim unterscheidet, das dadurch leicht zersetzt wird.



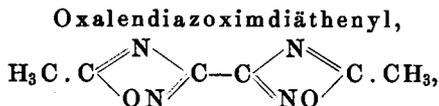
Behufs Darstellung desselben trägt man in siedendes Essigsäureanhydrid gepulvertes Oxalendiamidoxim in kleinen Portionen ein und lässt die entstandene klare Lösung erkalten. Die abgeschiedenen Nadeln werden nach dem Behandeln mit Sodalösung in siedendem Wasser gelöst, dem man ein wenig Alkohol hinzugefügt hat. Nach dem Erkalten dieser Lösung krystallisirt das Diacetyloxalendiamidoxim in weissen Nadeln vom Schmp. 184—187° aus.

## Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch	
			I.	II.
C <sub>6</sub>	72	35.63	35.73	—
H <sub>10</sub>	10	4.98	5.29	—
N <sub>4</sub>	56	27.71	—	27.68
O <sub>4</sub>	64	31.68	—	—
	202	100.00		

Es löst sich leicht in Alkohol, schwer in Benzol, ist unlöslich in Chloroform, Aether und Ligroin. Es unterscheidet sich dadurch wesentlich von Dibenzoyloxalendiamidoxim, dass es von Säuren und Basen leicht zersetzt und in Folge dessen gelöst wird. Bei dem Erhitzen des Diacetyloxalendiamidoxims über den Schmelzpunkt findet Gasentwicklung statt, während ein starker Geruch nach Essigsäure

wahrnehmbar ist. Chromsäuregemisch zerstört das Diacetyloxalendiamidoxim. Einen Uebergang in das hierunter zu beschreibende Oxalendiazoximdiäthenyl habe ich bislang nur auf folgendem Wege bewirken können:

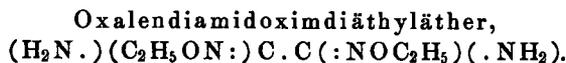


gewinnt man durch längeres Erhitzen des Oxalendiamidoxims bezw. des soeben beschriebenen Diacetyloxalendiamidoxims mit Essigsäureanhydrid. Die nach dem Erkalten der rothen Lösung abgeschiedene Krystallmasse löst man nach Entfernung der gebildeten Essigsäure durch Sodalösung in siedendem Wasser, fügt ein wenig Alkohol hinzu und entfärbt die Flüssigkeit durch Thierkohle. Aus der filtrirten Lösung krystallisirt das Oxalendiazoximdiäthenyl in weissen Nadeln, welche bei 164—165° schmelzen.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch	
			I.	II.
C <sub>6</sub>	72	43.37	43.30	—
H <sub>6</sub>	6	3.62	4.08	—
N <sub>4</sub>	56	33.73	—	34.10
O <sub>2</sub>	32	19.28	—	—
	166	100.00		

Das Oxalendiazoximdiäthenyl löst sich nicht in kaltem, schwer in heissem Wasser, leichter in Alkohol und Chloroform. In Benzol ist es sehr schwer löslich und wird von Aether und Ligron garnicht aufgenommen. Das Oxalendiazoximdiäthenyl wird durch concentrirte Säuren und Basen ziemlich leicht zersetzt, in welcher Beziehung es sich wesentlich von dem Oxalendiazoximdibenzeyl unterscheidet. Das Oxalendiazoximdiäthenyl sublimirt bei Temperaturen nahe unter dem Schmelzpunkt in feinen langen Nadeln.



Zu der alkoholischen Lösung von 1 Mol. Oxalendiamidoxim fügt man 2 Mol. Jodäthyl und die berechnete Menge Natriumäthylat. Nach etwa dreistündigem Sieden am Rückflusskühler engt man die Flüssigkeit bis auf die Hälfte ihres ursprünglichen Volums ein, versetzt mit Wasser und filtrirt von dem gebildeten, weissen, voluminösen Niederschlag ab. Den so gewonnenen Aethyläther wäscht man behufs Entfernung etwa beigemengten Jodnatriums mit kaltem Wasser mehrmals aus, löst in siedendem Alkohol und fügt Wasser hinzu, bis eine

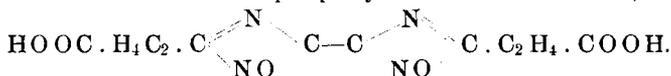
schwache Trübung entsteht. Bei längerem Stehen der Flüssigkeit scheidet sich der Oxalendiamidoximiäthyläther in Form feiner, weisser, verfilzter Nadeln aus, welche nach wiederholter Behandlung auf die soeben angegebene Weise bei 114—115° schmelzen.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch	
	I.	II.	I.	II.
C <sub>6</sub>	72	41.39	41.14	—
H <sub>14</sub>	14	8.04	8.28	—
N <sub>4</sub>	56	32.18	—	32.68
O <sub>2</sub>	32	18.39	—	—
	174	100.00		

Der Oxalendiamidoximiäthyläther ist unlöslich in kaltem, schwer löslich in heissem Wasser, leicht in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol und Ligroin. Er zeigt nur basische Eigenschaften. Das durch Eindampfen mit Salzsäure erhaltene salzsaure Salz krystallisirt gut.

Oxalendiazoximidipropenyldi- $\omega$ -carbonsäure,



Erwärmt man ein inniges Gemisch von 1 Mol. Oxalendiamidoxim und 2 Mol. Bernsteinsäureanhydrid im Schwefelsäurebade, so tritt zwischen 140° und 150° eine ziemlich heftige Reaction ein, bei deren Beginn die Flamme sofort zu entfernen ist, da weiteres Erhitzen die Ausbeute an der obigen Säure bedeutend beeinträchtigt. Die unter starkem Aufschäumen zu einer rothen Flüssigkeit geschmolzene Masse lässt man im Bade erkalten und erwärmt dann mit verdünnter Natronlauge. Die Schmelze geht vollständig in Lösung. Durch Ansäuern mit Salzsäure fällt die Dicarbonsäure aus der rothen Lösung als braunes körniges Pulver, welches sich erst nach längerem Stehen vollkommen ausscheidet. Durch Auskochen dieses Pulvers unter Zusatz von Thierkohle erhält man feine, lange, schwach gelb gefärbte Nadeln. Zur völligen Reinigung krystallisirt man noch zweimal aus siedendem Wasser um und gewinnt schliesslich die neue Säure in fast weissen, unregelmässig gegen 200° schmelzenden Nadeln.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch	
	I.	II.	I.	II.
C <sub>10</sub>	120	42.56	42.64	—
H <sub>10</sub>	10	3.55	4.03	—
N <sub>4</sub>	56	19.85	—	20.30
O <sub>6</sub>	96	34.04	—	—
	282	100.00		

Die Säure ist unlöslich in kaltem, schwer löslich in heissem Wasser, leicht löslich in Alkohol und Chloroform, unlöslich in Aether, Benzol und Ligroin. Sie löst sich leicht in Alkalilauge und in warmer Sodalösung. Die Alkalimetallsalze sind leicht in Wasser löslich. Aus der wässrigen Lösung des Ammoniaksalzes fällt auf Zusatz von Kupfersulfatlösung ein körniger, blaugrüner Niederschlag; Silbernitratlösung erzeugt eine weisse, krystallinische Fällung und Bleiacetatlösung einen weissen, flockigen Niederschlag. Die Säure lässt sich nicht unzersetzt sublimiren; beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure geht sie in Lösung, wird aber durch längere Einwirkung derselben allmählich zersetzt.

Oxalendiuramidoxim,



Zur Gewinnung dieses Körpers fügt man eine möglichst concentrirte Lösung von 2 Mol. Kaliumcyanat zu 1 Mol. Oxalendiamidoxim, welches in der erforderlichen Menge verdünnter Salzsäure gelöst ist, und filtrirt von dem nach kurzem Schütteln entstandenen weissen, mehligem Brei ab.

Durch Umkrystallisiren der so gewonnenen weissen Masse aus stark verdünntem Alkohol erhält man das Oxalendiuramidoxim in feinen, weissen, bei 191—192° unter Zersetzung schmelzenden Nadeln, welche analysenrein sind.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch	
	I.	II.	I.	II.
C <sub>4</sub>	48	23.53	23.75	—
H <sub>8</sub>	8	3.93	4.40	—
N <sub>6</sub>	84	41.17	—	41.67
O <sub>4</sub>	64	31.37	—	—
	204	100.00.		

Der Körper ist unlöslich in kaltem, schwerlöslich in heissem Wasser, leichtlöslich in Alkohol, unlöslich in Aether, Benzol, Chloroform und Ligroin. Er wird sowohl von Säuren wie auch von Basen leicht aufgenommen.

Oxalendiamidoximdikohlensäureäthyläther,



Diese Verbindung bildet sich, wenn man 1 Mol. trockenes, fein gepulvertes Oxalendiamidoxim mit 2 Mol. Chlorkohlensäureäthyläther 20 Minuten gelinde auf dem Wasserbade erwärmt. Das braune Reactionsproduct wird auf dem Filter mit kaltem Wasser ausgewaschen.

Zur Reindarstellung löst man die pulverige Masse in siedendem Wasser unter Zusatz von Thierkohle, filtrirt und lässt erkalten.

Die Verbindung schießt aus der wässerigen Lösung in langen, dünnen, weissen, bei 168° schmelzenden Nadeln an und wird durch nochmaliges Umkrystallisiren rein erhalten.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch	
			I.	II.
C <sub>8</sub>	96	36.65	36.99	—
H <sub>14</sub>	14	5.34	5.92	—
N <sub>4</sub>	56	21.37	—	21.55
O <sub>6</sub>	96	36.64	—	—
	262	100.00.		

Der Körper ist schwerlöslich in heissem und unlöslich in kaltem Wasser. Er löst sich in Alkohol und Aether und wird aus der Benzollösung durch Ligroin gefällt. Er ist löslich in Säuren und Basen. Durch vorsichtiges Neutralisiren seiner concentrirten salzsauren Lösung durch Natriumcarbonat wird der Aether unverändert wieder ausgeschieden. Das Oxalendiamidoxim nimmt bezüglich seines Verhaltens gegen Chlorkohlensäureäthyläther eine Ausnahmestellung den anderen, nach dieser Richtung hin bisher untersuchten Amidoximen gegenüber ein. Dieselben gehen bekanntlich durch Einwirkung von Chlorkohlensäureäther in der Wärme sofort in äusserst beständige, mit stark sauren Eigenschaften behaftete Verbindungen von der allgemeinen

Formel:  $R \cdot C \begin{array}{l} \nearrow N.O \\ \searrow NH \end{array} CO$  über, welche aus den im ersten Stadium der Reaction gebildeten, unbeständigen Amidoximkohlensäureäthern der allgemeinen Formel:  $R \cdot C \begin{array}{l} \nearrow NO.CO.O.C_2H_5 \\ \searrow NH_2 \end{array}$ , durch Alkoholabsplaltung entstehen.

Alle Versuche, den Oxalendiamidoximidkohlensäureäthyläther in eine Verbindung von der Formel:  $OC \begin{array}{l} \nearrow ON \\ \searrow NH \end{array} C - C \begin{array}{l} \nearrow NO \\ \searrow NH \end{array} CO$  überzuführen, sind bislang gescheitert. Erhitzt man das Oxalendiamidoxim mit der berechneten Menge Chlorkohlensäureäthers auf freier Flamme, so tritt nach wenigen Minuten eine heftige Reaction ein. Aus dem wässerigen Auszuge des braunen Reactionsproductes erhielt ich keine Krystalle, während Zusatz von Salzsäure zur Lösung in Natronlauge der von Wasser nicht aufgenommenen schwarzen schlackigen Masse keine Fällung bewirkte. Es hatte demgemäss die Bildung des Oxalendiimidoximidcarbonyls nicht stattgefunden.

Oxalenanilidoximamidoxim,  
 $(\text{HC}_6\text{H}_5\text{N})\text{(HON:)}\text{C}\cdot\text{C}(\text{:NOH})(\cdot\text{NH}_2)$ ,

entsteht, wie schon bei der Darstellung des Oxalendiamidoxims erwähnt worden ist, als Nebenproduct bei der Einwirkung von Cyananilin auf Hydroxylamin. Es ist mir trotz allen Bemühungen nicht gelungen, gute Ausbeuten von diesem Körper zu erhalten. Der folgende Weg führt noch am besten zum Ziele.

In die alkoholische Lösung von 2 Mol. Hydroxylaminchlorhydrat trägt man unter Umschütteln allmählich 1 Mol. festes Cyananilin ein, filtrirt, ohne Soda hinzuzufügen oder weiter zu erwärmen, von ausgeschiedenem Salmiak ab und dampft die rothe Flüssigkeit ein, bis Krystalle anfangen sich auszuscheiden. Die nach dem Erkalten ausgefallene, zum grösseren Theile aus Oxalendiamidoxim bestehende Krystallmasse trennt man von der Mutterlauge und dampft die letztere fast zur Trockne ein. Nach längerem Stehen bilden sich Krystalle, welche zum grossen Theile aus Oxalenanilidoximamidoxim bestehen und durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus siedendem Wasser unter Zusatz von Thierkohle schliesslich in Form weisser, sechsseitiger Platten gewonnen werden. Im reinen Zustande schmilzt der Körper gegen  $180^{\circ}$ . Die Ausbeute ist gering.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch		
			I.	II.	III.
$\text{C}_8$	96	49.49	49.48	49.29	—
$\text{H}_{10}$	10	5.16	5.75	5.41	—
$\text{N}_4$	56	28.86	—	—	28.77
$\text{O}_2$	32	16.49	—	—	—
	194	100.00.			

Das Oxalenanilidoximamidoxim hat fast genau dieselben Eigenschaften wie das Oxalendiamidoxim, nur ist es leichter in Alkohol löslich, auch scheint es etwas leichter zersetzlich zu sein. Die Fällung mit Kupfersulfat ist nicht so rein in der Farbe wie die des Diamidoxims. Bei dem Erwärmen mit Natronlauge, Alkohol und einigen Tropfen Chloroform entsteht deutlicher Isonitritgeruch. Das durch Eindampfen mit concentrirter Salzsäure erhaltene salzsaure Salz krystallisirt in feinen, farblosen Nadeln, welche sehr unbeständig sind und an der Luft sich allmählich grün färben.

Die Thatsache, dass das Oxalenanilidoximamidoxim hauptsächlich in den letzten Krystallisationen neben dem Oxalendiamidoxim auftritt, führte zu der vor Kurzem ausgesprochenen Ansicht<sup>1)</sup>, dass der erstgenannte Körper aus dem letzteren durch Ein-

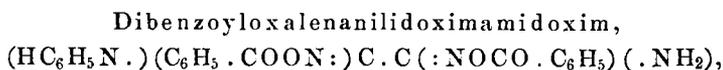
<sup>1)</sup> Diese Berichte XXII, 1938.

wirkung des durch die Reaction frei gewordenen Anilins entstehen. Das fast vollkommen gleiche Verhalten beider Körper gegen Lösungsmittel machte die Isolirung des Anilidoximamidoxims sehr schwierig und die Trennung der beiden miteinander nahe verwandten Körper unsicher. Ob die Trennung annähernd gelungen ist, lässt sich um so schwieriger beurtheilen, als selbst Spuren des Anilidoximamidoxims den Schmelzpunkt des Diamidoxims bedeutend herabsetzen. Es ist mir trotz vielfacher Variirung der Versuchsbedingungen nicht gelungen, das Anilidoximamidoxim so leicht rein und in so grosser Ausbeute wie das Diamidoxim zu erhalten. Das Diamidoxim entsteht jedenfalls als Hauptproduct und krystallisirt zum grössten Theile, seiner schweren Löslichkeit in Alkohol wegen, zuerst ohne Beimengung des leichter löslichen Anilidoximamidoxims aus.

Aus den Krystallisationen, welche beide Verbindungen enthalten, lässt sich das Anilidoximamidoxim am besten auf folgende Weise isoliren: Das Gemisch beider Verbindungen wird in siedendem Alkohol gelöst und etwa ein Viertel des Volums Chloroform hinzugefügt. Nach dem Erkalten fällt das Diamidoxim ziemlich rein, in Form feiner, weisser, glänzender Blätter aus. Durch Eindampfen der davon abfiltrirten Flüssigkeit erhält man wieder ein Gemisch, dem jedoch weniger Diamidoxim beigemischt ist. Durch öfteres Wiederholen dieses Verfahrens gewinnt man schliesslich ein reines Product.

Um zu prüfen, ob das Diamidoxim durch Eindampfen mit freiem Anilin in das Anilidoximamidoxim übergeht, habe ich das reine Diamidoxim in Alkohol gelöst, überschüssiges Anilin hinzugefügt und das Gemisch längere Zeit auf 100° erwärmt. Es war keine Veränderung eingetreten. Versuche, das Diamidoxim durch mehrstündiges Kochen mit reinem Anilin und durch längeres Erhitzen auf 200° im Einschlussrohre mit demselben Körper in das Anilidoximamidoxim überzuführen, misslangen ebenfalls. Entweder gewann ich das Diamidoxim unverändert zurück oder es war anderweitige Zersetzung eingetreten. Bei dem Schmelzen des reinen Diamidoxims mit überschüssigem salzsaurem Anilin im Schwefelsäurebade tritt gegen 150° eine heftige Reaction ein, bei deren Beginn ich sofort den Kolben aus dem Bade entfernen musste. Durch Auskochen der so gewonnenen schwarzen, flockigen Masse mit siedendem Wasser und Eindampfen des Auszuges erhielt ich ein weisses Pulver, welches hauptsächlich aus Salmiak bestand. Diamidoxim war in der wässerigen Lösung dieses Pulvers durch Eisenchloridlösung nicht nachzuweisen und daher völlig zersetzt worden. Aus diesen Versuchen scheint mir mit Bestimmtheit hervorzugehen, dass das Oxalenanilidoximamidoxim sich nicht, wie früher vermuthet, indirect, sondern unter eigenartigen Bedingungen, deren Feststellung allerdings noch nicht gelungen ist, direct aus Cyananilin und Hydroxylamin bildet.

Von dem Oxalenanilidoximamidoxim habe ich die folgenden Derivate dargestellt:

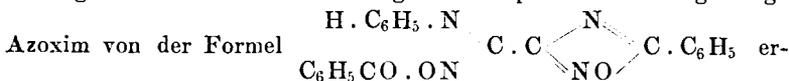


entsteht, wenn 1 Mol. des Oxalenanilidoximamidoxims mit 2 Mol. Benzoylchlorid auf dem Wasserbade erwärmt wird, bis die Salzsäureentwicklung aufgehört hat. Nach längerem Stehen des Reactionsproductes mit Sodalösung löst man dasselbe in verdünntem Alkohol und entfärbt die Lösung durch Kochen mit Thierkohle. Das Dibenzoyloxalenanilidoximamidoxim scheidet sich aus der filtrirten Lösung in Form feiner, schwach gelblich gefärbter, verfilzter Nadeln aus. Durch nochmaliges Umkrystallisiren erhält man den Körper in weissen, bei  $189^\circ$  schmelzenden Nadeln.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch		
	I.	II.	III.	IV.	V.
$\text{C}_{22}$	264	65.67	65.47	65.19	—
$\text{H}_{18}$	18	4.48	5.10	4.96	—
$\text{N}_4$	56	13.93	—	—	14.70
$\text{O}_4$	64	15.92	—	—	—
	402	100.00			

Der Körper ist unlöslich in Wasser und Ligroin, löslich in Alkohol, Benzol und Chloroform. Er verändert sich nicht durch kurzes Kochen mit Salzsäure. Bei dem Kochen mit Alkalilauge tritt allmählich Zersetzung ein. Behufs Ueberführung des Körpers in das zugehörige



erhitze ich denselben mehrere Stunden mit Wasser im Einschussrohr auf  $120^\circ$ , ohne jedoch den gewünschten Erfolg zu erzielen. Auch durch längeres und stärkeres Erhitzen des Oxalenanilidoximamidoxims mit Benzoylchlorid erhielt ich nicht das zu erwartende Azoxim sondern eine braune, nach Benzaldehyd riechende, zähflüssige Masse, welche nicht zum Erstarren zu bringen war und aus welcher ich durch Behandlung mit Lösungsmitteln einen festen Körper nicht habe isoliren können. Die Ausbeuten an Dibenzoyloxalenanilidoximamidoxim sind nicht so gut, wie man sie bei dem Benzoyliren des Oxalendiamidoxims erhält. Das Oxalenanilidoximamidoxim reagirt träger und zersetzt sich, wie aus vorstehenden Angaben ersichtlich ist, leichter als das Diamidoxim. Bei der Darstellung des Dibenzoyloxalenanilidoximamidoxims darf die Einwirkung des Säurechlorides nur eine gelinde sein, wenn man ein einigermaassen reines Product gewinnen will.

