

gestellt und genau untersucht worden. A. Spilker hat dasselbe direct aus dem Salicylthioamid erhalten; J. A. Miller hat das Salicylaldoxim in Salicylonitril und dieses in *o*-Oxybenzenylamidoxim umgewandelt. Auf einem dem letzteren entsprechenden Wege sind neuerdings aus *m*- und *p*-Oxybenzaldehyd auch das *m*- und *p*-Oxybenzenylamidoxim gewonnen worden.

Beide zeigen ein dem *o*-Oxybenzenylamidoxim genau analoges Verhalten.

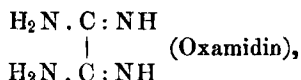
Das *m*-Oxybenzenylamidoxim hat Hr. Aug. Clemm, und das *p*-Oxybenzenylamidoxim Hr. Werner Krone bearbeitet.

Die einzelnen Ergebnisse der betreffenden Versuche sind in zwei im Folgenden abgedruckten Mittheilungen beschrieben.

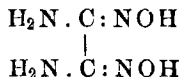
147. D. Vorländer: Zur Constitution der disubstituirten Oxalendiamidine.

[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. No. DCCCXVIII; vorgetragen in der Sitzung vom 8. Februar von Hrn. Tiemann.]

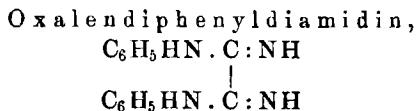
Die Additionsproducte des Cyans an aromatische Basen (Anilin, Toluidin u. a.) sind substituirte Amidine. Sie stehen demnach in naher Beziehung zu dem von Pinner ¹⁾ aus dem Oxaldiimidodiäthyläther (Oximidoäther) dargestellten Amidin der Oxalsäure



welches im Folgenden Oxalendiamidin genannt werden soll, in Uebereinstimmung mit dem von Tiemann ²⁾ für das Amidoxim der Oxalsäure



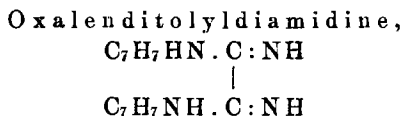
vorgeschlagenen Namen Oxalendiamidoxim. Das Cyananilin erscheint dann als



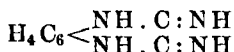
¹⁾ Diese Berichte XVI, 1657.

²⁾ Diese Berichte XXII, 1936.

die Cyantoluidine als



Die Verbindungen des Cyans mit Diaminen lassen sich in demselben Sinne auffassen als Substitutionsproducte des Oxalendiamidins mit zweiwerthigen Radicalen, z. B. das Cyan-*o*-phenylendiamidin



als Oxalen-*o*-phenylendiamidin.

Im Vorstehenden habe ich für die Cyanadditionsproducte des Anilins und Toluidins die gewöhnlich gebrauchten Constitutionsformeln geschrieben; es lässt sich indessen nicht verkennen, dass die obigen Formeln keineswegs als die einzigen in Betracht kommenden angesprochen werden dürfen. Die nachstehende Untersuchung zielt darauf ab, über die Stellung der substituierenden Gruppen in den Molekülen der betreffenden Amidine weitere Aufschlüsse zu erhalten, als sie durch die bislang ausgeführten Untersuchungen derselben gewonnen worden sind.

I. Ueber die Darstellung der substituirten Amidine der Oxalsäure.

1. Durch Anlagerung der Aminbasen an Cyan.

Ebenso wie sich die Nitrile der einbasischen Säuren mit Aminen oder gewöhnlich deren chlorwasserstoffsauren Salzen zu Additionsproducten, den Amidinen, vereinigen, so auch, jedoch mit viel grösserer Leichtigkeit, das Cyan als Nitril der Oxalsäure. A. W. Hofmann ¹⁾ hat gezeigt, dass aus einer mit Cyangas gesättigten alkoholischen Lösung von Anilin schon nach kurzem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur die Ausscheidung von Krystallen des Cyanadditionsproductes beginnt. Die aromatischen Amine *p*-Monobromanilin ²⁾, *m*-Nitroanilin ²⁾, *o*-, *m*- und *p*-Toluidin ³⁾, Xylidin ⁴⁾, Cumidin ⁵⁾, Benzylamin ⁶⁾ scheinen zu dieser Reaction besonders befähigt zu sein.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 66, 129.

²⁾ Senf, Journ. prakt. Chem. N. F. 35, 530.

³⁾ A. W. Hofmann, Ann. Chem. Pharm. 66, 144. Bladin, Bull. 41, 128.

⁴⁾ Senf, Journ. prakt. Chem. N. F. 35, 529.

⁵⁾ A. W. Hofmann, Ann. Chem. Pharm. 66, 145.

⁶⁾ Strakosch, Diese Berichte V, 693.

2. Durch Einwirkung der Aminbasen auf Oxalidiimido- diäthyläther.

Da das aus dem Oxalimidoäther und Ammoniak dargestellte Oxalendiamidin sehr zersetzlich war, versuchte Pinner¹⁾, allerdings vergebens, durch Anwendung von Methylamin anstatt des Ammoniaks eine haltbarere Verbindung darzustellen. Senf²⁾ erhitze Anilin mit Oxalimidoäther und fällte aus der alkoholischen Lösung des Reactionsproductes eine geringe Menge eines weissen, bei 209⁰ schmelzenden Körpers (Schmelzpunkt des Cyananilins 210—220^{0 3)}, welcher durch Umkrystallisiren nicht gereinigt werden konnte. Eine Stickstoffbestimmung ergab jedoch für das Cyananilin stimmende Zahlen.

Da ich die Möglichkeit berücksichtigen musste, dass dieser, auch Cyananilin genannte Körper nicht identisch sei mit dem aus Cyan und Anilin entstehenden, so versuchte ich durch Einwirkung von *p*-Toluidin auf den Oxalimidoäther die entsprechende Verbindung in besserer Ausbeute zu gewinnen.

Oxalendi-*p*-tolylidiamidin.

(Cyan-*p*-toluidin.)

Der frisch bereitete, in einem Kolben befindliche Oxalimidoäther wird mit überschüssigem *p*-Toluidin vermengt und auf dem Wasserbade bei 100⁰ unter andauerndem Umschütteln zusammengeschmolzen. Schon nach kurzer Zeit beginnt die Flüssigkeit sich zu trüben, es entweichen Dämpfe von Alkohol und eine reichliche Menge von Krystallen scheidet sich ab. Man erhitzt noch etwa 20 Minuten und nimmt das Reactionsproduct in warmer, verdünnter Schwefelsäure auf. Eine bräunliche Substanz bleibt zuweilen ungelöst zurück. Aus der sauren Lösung fällt Ammoniak das Oxalendi-*p*-tolylidiamidin als weissen Niederschlag. Zweckmässig fügt man etwas Alkohol hinzu, um das überschüssige Toluidin hierbei in Lösung zu halten. Dieser Körper erwies sich, nachdem er abfiltrirt, mit Wasser gewaschen, getrocknet und aus viel kochendem Alkohol umkrystallisirt war, in jeder Hinsicht, Löslichkeit, Verhalten gegen Hydroxylamin und Schwefelkohlenstoff, als identisch mit dem aus Cyan und *p*-Toluidin erhaltenen, von A. W. Hofmann⁴⁾ beschriebenen Cyan-*p*-toluidin. Beide krystallisiren in kleinen, vierseitigen Blättchen, welche bei 222⁰ sich zu zersetzen beginnen und um 230⁰ vollständig schmelzen.

¹⁾ Diese Berichte XVI, 1657.

²⁾ Journ. prakt. Chem. N. F. 35, 514.

³⁾ A. W. Hofmann, Ann. Chem. Pharm. 66, 136.

⁴⁾ Ann. Chem. Pharm. 66, 144.

	Theorie		Versuch	
			I.	II.
C ₁₆	192	72.18	72.34	—
H ₁₈	18	6.77	7.13	—
N ₄	56	21.05	—	21.36
	266	100.00		

Oxalendibenzylidiamidin.

(Cyanbenzylamin.)

Durch den vorstehenden Versuch wird das Cyan-*p*-toluidin von Neuem als Amidin der Oxalsäure charakterisirt. Um diese Auffassung noch weiter zu stützen, habe ich den Oxalimidoäther auch mit überschüssigem Benzylamin behandelt. Dieses wirkt nicht ganz so leicht wie *p*-Toluidin ein. Ich erhitzte das Gemenge beider 20 Minuten auf 100° und dann nach etwa 5 Minuten auf 110—120°. Krystalle scheiden sich hierbei nicht ab, da das überschüssige Benzylamin das entstehende Oxalendibenzylidiamidin in Lösung hält. Erst beim Hinzufügen von Wasser fällt eine gelbliche Masse aus. Durch Lösen in verdünnter Schwefelsäure, Fällen mit Ammoniak und Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol nimmt sie die Gestalt weisser Nadeln an, welche bei 150° schmelzen.

Nach der Angabe von Strakosch¹⁾ schmilzt das Cyanbenzylamin bei 140°. Der Schmelzpunkt der reinen Verbindung liegt thatsächlich etwas höher. Ich überzeugte mich, dass die aus Cyan und Benzylamin entstehende Verbindung gleichfalls bei 150° schmilzt. Dass beide identisch sind, geht auch aus ihrem später beschriebenen Verhalten gegen Hydroxylamin hervor.

Stickstoffbestimmung:

Berechnet für C ₁₆ H ₁₈ N ₄		Gefunden
N	21.05	21.08

Nach diesen mit dem *p*-Toluidin und dem Benzylamin gemachten Erfahrungen zweifle ich nicht, dass das von Senf aus dem Imidoäther und Anilin erhaltene Product Oxalendiphenyldiamidin gewesen ist.

II. Ueber das Verhalten der substituirtten Amidine der Oxalsäure.

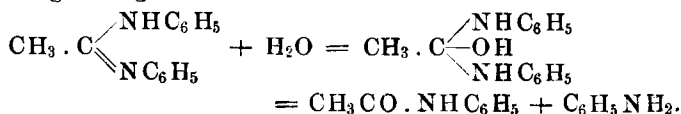
1. Zersetzung durch verdünnte Säuren.

Die Amidine einbasischer Säuren zerfallen leicht unter dem Einfluss verschiedener Agentien durch Aufnahme von Wasser in Säureamide unter Abspaltung von Ammoniak bezw. Amin.

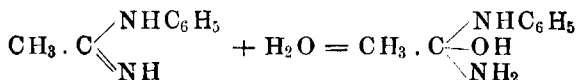
¹⁾ Diese Berichte V, 693.

Wallach ¹⁾ nimmt an, dass in einer ersten Phase der Reaction die Elemente des Wassers addirt werden, und dass die so entstehenden intermediären Verbindungen äusserst zersetzlich sind und alsbald weiter zerfallen.

Für das Aethenyldiphenylamidin würde die Reaction nach dieser Auffassung in folgender Weise verlaufen:

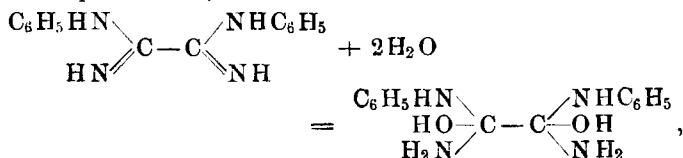


Es ist ersichtlich, dass das Aethenylmonophenylamidin nach zwei verschiedenen Richtungen hin zerfallen kann:



1. $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{NHC}_6\text{H}_5 + \text{NH}_3.$
2. $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2 + \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2.$

Betrachten wir den Vorgang bei der Zersetzung des Cyananilins und denken wir uns auch hier die Entstehung eines hypothetischen Zwischenproductes,



so kann dieses in dreierlei Weise zerfallen:

1. $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CO} \cdot \text{NHC}_6\text{H}_5 + 2\text{NH}_3$
2. $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{CO} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2 + 2\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$
3. $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{CO} \cdot \text{CO} \cdot \text{NHC}_6\text{H}_5 + \text{NH}_3 + \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2.$

Dem entsprechend erhielt A. W. Hofmann ²⁾ bei der Zersetzung des Cyananilins durch verdünnte Salzsäure thatsächlich Oxanilid, Oxamid, Monophenylloxamid, Salmiak und salzsaures Anilin. Ebenso verhalten sich die drei isomeren Cyantoluidine ³⁾ und das Cyanbenzylamin ⁴⁾.

2. Verhalten gegen Schwefelwasserstoff.

Bernthsen ⁵⁾ hat gezeigt, dass die Amidine einbasischer Säuren sowohl durch Schwefelwasserstoff als auch durch Schwefelkohlenstoff

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 184, 126.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 73, 180.

³⁾ Bladin, Bull. soc. chim. 41, 127.

⁴⁾ Strakosch, diese Berichte V, 693.

⁵⁾ Ann. Chem. Pharm. 192, 29.

in Thioamide übergeführt werden. Ein ähnliches Resultat liess sich bei den Amidinen der Oxalsäure erwarten.

Ich leitete Schwefelwasserstoff 2—3 Stunden lang über Cyan-*p*-toluidin, welches auf 150—160° erhitzt war. Bei niedriger liegender Temperatur findet eine Einwirkung kaum statt. Während Dämpfe von Ammoniak und Toluidin entweichen, entsteht ein braunes Harz, aus welchem ein chemisches Individuum nicht isolirt werden konnte. Zahlreiche andere Versuche führten zu keinem besseren Resultat.

3. Verhalten gegen Schwefelkohlenstoff.

Oxalendiphenyldiamidin (Cyananilin) und Schwefelkohlenstoff.

Erhitzt man 4 g Cyananilin mit etwa 40 g Schwefelkohlenstoff 6—7 Stunden im Einschlussrohr auf 100°, so erhält man ein dunkelbraunes Reactionsproduct, welches der Untersuchung kaum werth zu sein scheint, weil es zum grössten Theil aus harzigen Zersetzungsproducten besteht. Bei niedriger liegender Temperatur (90—100°) bleibt das Resultat nach mehrstündigem Erhitzen dasselbe. Nach kürzerer Einwirkung (20 Minuten bei 100°) fand sich neben demselben dunklen Harz eine grosse Menge unveränderten Cyananilins vor. Die Reaction war offenbar noch nicht beendet. Bei 60—70° wird das Diamidin kaum angegriffen. Ich benutzte in Folge dessen bei weiteren Versuchen das zuerst erhaltene Reactionsproduct.

Da nach dem Verdunsten oder Abdestilliren des überschüssigen Schwefelkohlenstoffs sich stets ein deutlicher Geruch nach Phenylsenföl neben Schwefelwasserstoff bemerkbar machte, wurde die braune Masse mit Wasser und etwas Alkohol in einen Kolben gespült und Wasserdampf hindurchgeleitet. Das in das Destillat übergehende Oel erwies sich als Phenylsenföl. (Mit Anilin vereinigt sich dasselbe leicht zu Diphenylthioharnstoff. Schmelzpt. 150°; Lellmann¹⁾: Schmelzpunkt 150.5°.) Der wässerige Auszug des braunen Körpers zeigte mit Eisenchlorid die bekannte Reaction auf Rhodanwasserstoff.

Die Hoffnung, Dithiooxamid (Rubeanwasserstoff) nachzuweisen, welches, nach der Abspaltung von Senföl zu schliessen, entstanden sein konnte, ging nicht in Erfüllung. In einer alkoholischen Lösung des Reactionsproductes verursachte essigsäures Blei nicht den für Rubeanwasserstoff charakteristischen gelben Niederschlag. (Bildung der Bleiverbindung²⁾ $\text{Pb} \cdot \text{C}_2\text{S}_2\text{N}_2\text{H}_2$). Wenn Rubeanwasserstoff vorhanden war, so musste sich derselbe leicht mit Hydroxylamin³⁾ in

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 221, 21.

²⁾ Völckel, Ann. Chem. Pharm. 38, 316.

³⁾ Ephraim, diese Berichte XXII, 2306.

Oxalendiamidoxim überführen lassen. Ich kochte eine alkoholische Lösung des braunen Reactionsproductes während mehrerer Stunden mit Hydroxylamin. Es entstand aber kein Oxalendiamidoxim. Ferner erwog ich die Möglichkeit, dass der Rubeanwasserstoff zwar entstanden, sich aber in dem Einschlussrohr unter dem Einfluss des überschüssigen Schwefelkohlenstoffs zersetzt hatte. Um dies zu prüfen, erhitzte ich Rubeanwasserstoff mit Schwefelkohlenstoff im Einschlussrohr 6—7 Stunden auf 100°. Eine Zersetzung fand jedoch hierbei in keiner Weise statt.

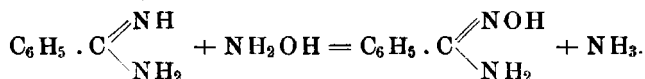
Die Abspaltung von Rhodanwasserstoff schien auf die Bildung von Dithiooxanilid zu deuten. Es ist jedoch erklärlich, dass dieses nicht aufgefunden werden konnte. Nach einer Angabe von Wallach ¹⁾ habe ich mir sowohl Dithiooxanilid, als auch Dithiooxatoluid dargestellt. Ich fand, dass beide Verbindungen ungefähr gegen 80° unter Zersetzung schmelzen.

Oxalendi-*p*-tolylidiamidin (Cyan-*p*-toluidin) und Schwefelkohlenstoff.

Das gleiche Verhalten zeigt das aus Cyan und *p*-Toluidin und das aus dem Oxalimidoäther dargestellte Oxalendi-*p*-tolylidiamidin gegen Schwefelkohlenstoff, was als Zeichen ihrer Identität gelten kann. Die Versuche wurden auf dieselbe Art ausgeführt, wie eben beschrieben. Es spaltet sich sowohl Rhodanwasserstoff als auch *p*-Tolylsenföhl ab. (Bildung von Phenyl-*p*-tolylthioharstoff mit Anilin. Schmelzpunkt 136°; Staats²⁾: Schmelzpunkt 136—137°.)

4. Verhalten gegen Hydroxylamin.

Durch Einwirkung von Hydroxylamin auf Benzenylamidin erhielt Pinner ³⁾ Benzenylamidoxim:



Dieser Reaction entspricht die Ueberführung des Cyananilins in Oxalendiamidoxim ⁴⁾ und das in geringer Menge dabei entstehende Oxalen monophenylidiamidoxim ⁵⁾ (Oxalenanilidoximidoxim). In beiden Fällen entstehen Amidoxime. Auch das Cyan-*p*-toluidin und das Cyanbenzylamin verhalten sich dem Hydroxylamin gegenüber ähnlich.

¹⁾ Diese Berichte XII, 1065; XIII, 527.

²⁾ Diese Berichte XIII, 137.

³⁾ Diese Berichte XVII, 185.

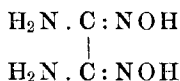
⁴⁾ Tiemann, Diese Berichte XXII, 1936.

⁵⁾ Zinkeisen, Diese Berichte XXII, 2946.

Oxalendi-*p*-tolylidiamidin (Cyan-*p*-toluidin) und Hydroxylamin.

Bringt man zu einer heissen Lösung von 26 g salzsaurem Hydroxylamin (2 Moleküle) in 80—90 g Alkohol 50 g festes pulverisirtes Cyan-*p*-toluidin (1 Molekül), so löst es sich in der zum Kochen erhitzten Flüssigkeit sehr bald vollständig auf. Dieselbe färbt sich röthlich-braun, und beim Erkalten scheiden sich nach längerem Stehen Krystalle aus, welche gegen 200° schmelzen, nachdem sie aus kochendem Wasser öfters mit Thierkohle umkrystallisirt sind. Sie lösen sich in verdünnten Säuren und Alkalilauge, geben mit Eisenchlorid eine dunkelrothe Färbung, mit Fehling'scher Lösung einen schmutzig braunen Niederschlag und werden dadurch leicht als Amidoxim gekennzeichnet. Der Körper ist in kaltem Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol vollständig unlöslich, in kochendem Alkohol und kaltem Wasser wenig, in heissem Wasser leicht löslich.

Die Analyse ergab die für das Oxalendiamidoxim



erwarteten Zahlen.

	Theorie		Versuch	
	I.	II.	I.	II.
C ₂	24	20.34	20.13	—
H ₆	6	5.09	5.46	—
N ₄	56	47.45	—	47.56
O ₂	32	27.12	—	—
	118	100.00		

Aus der Mutterlange des Oxalendiamidoxims wurde ein Theil des Alkohols abdestillirt, Sodalösung bis zur Neutralisation hinzugefügt und durch die Flüssigkeit ein Wasserdampfstrom geleitet, welcher in reichlicher Menge Toluidin in das Destillat überführte. Vor der Neutralisation musste sich demnach salzsaures *p*-Toluidin in der Lösung befunden haben.

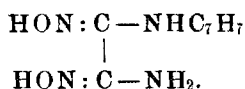
Da es nur schlecht gelang, dieses zu isoliren, so wiederholte ich den Versuch mit schwefelsaurem Hydroxylamin.

18.6 g Hydroxylaminsulfat (2 Moleküle) wurden in 100 g kochendem Wasser gelöst, 30 g Cyan-*p*-toluidin (1 Molekül) mit 100 g Alkohol hinzugefügt, worauf ich bis zur Lösung am Rückflusskühler kochte. Beim schnellen Abkühlen der Flüssigkeit scheiden sich grosse Mengen von glänzenden Blättchen aus, welche, aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, sich als schwefelsaures *p*-Toluidin erwiesen.

Ber. für C ₁₄ H ₂₀ N ₂ O ₄ S	Gefunden
N 8.97	9.00

In der Mutterlauge des Oxalendiamidoxims, welches nach der oben beschriebenen Weise mit salzsaurem Hydroxylamin bereitet ist, befindet sich das Oxalenmono-*p*-tolylidiamidoxim.

Nachdem das Oxalendiamidoxim auskrystallisirt ist, fügt man zu der Mutterlauge die zur Bindung der Salzsäure berechnete Menge einer Sodaauslösung, verjagt im Wasserdampfstrom das Toluidin und verdampft zur Trockne. Der Rückstand wird mit heissem absolutem Alkohol ausgezogen — das Kochsalz bleibt zurück — und die beim Einengen der Lösung sich abscheidende gelbe blättrige Masse aus kochendem Wasser mehrere Male mit Thierkohle umkrystallisirt. Die so gereinigten, kleinen, weissen Blättchen schmelzen um 175°, zeigen wie das Oxalendiamidoxim die charakteristischen Reactionen mit Eisenchlorid und alkalischer Kupferlösung und werden von Säuren und Basen leicht aufgenommen. Die Elementaranalyse charakterisirte die Verbindung als Oxalenmono-*p*-tolylidiamidoxim:



	Theorie		Versuch		
			I.	II.	III.
C ₉	108	51.92	52.02	—	—
H ₁₂	12	5.77	6.05	—	—
N ₄	56	26.92	—	27.00	26.65
O ₂	32	15.39	—	—	—
	208	100.00			

Der Körper entspricht dem von Zinkeisen dargestellten Oxalenmonophenylidiamidoxim vollständig und entsteht wie dieses nur in geringer Menge neben dem Oxalendiamidoxim. Zu unterscheiden ist er von dem letzteren ausser durch den Schmelzpunkt durch grössere Löslichkeit in Alkohol [Trennung beider¹⁾], ferner ist er viel leichter zersetzlich als das Oxalendiamidoxim.

Bei der Entstehung des Tolyldiamidoxims muss sich neben salzsaurem Toluidin Chlorammonium gebildet haben, welches sich immer nachweisen lässt; es ist aber schwer zu entscheiden, ob dasselbe in Folge einer Zersetzung, vielleicht des salzsauren Hydroxylamins, oder durch Abspaltung von Ammoniak aus dem Ditolyldiamidin entsteht.

Die nach den zwei verschiedenen Methoden dargestellten Cyan-*p*-toluidine erwiesen sich in ihrem Verhalten gegen Hydroxylamin als identisch. Dasselbe gilt, wie ich später zeigen werde, für das Cyanbenzylamin.

¹⁾ Vergl. Zinkeisen, diese Berichte XXII, 2955.

Während salzsaures oder schwefelsaures Hydroxylamin sehr leicht und schnell einwirkt, findet eine Reaction zwischen freiem Hydroxylamin und den Cyanadditionsproducten auch nach längerem Kochen selbst in Druckflaschen oder in Gegenwart eines Ueberschusses von Alkali kaum statt. Gerade das Hydroxylaminsalz scheint Bedingung für die leichte Bildung der genannten Amidoxime zu sein.

Diese Erfahrung konnte dazu dienen, die Reaction durch Bindung der Salzsäure zu unterbrechen, um so das Product einer partiellen Einwirkung von Hydroxylamin auf Cyan-*p*-toluidin zu gewinnen. Der folgende Weg führte zum Ziel.

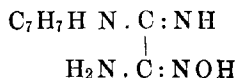
5.2 g salzsaures Hydroxylamin (2 Moleküle) wurden in 130 g heissem Wasser gelöst, 10 g festes Cyan-*p*-toluidin (1 Molekül) und 75 g Alkohol hinzugefügt. Das Gemenge wurde unter fortgesetztem Umschütteln bis zur vollständigen Lösung des Cyantoluidins gelinde am Rückflusskühler gekocht. Je schneller die Lösung bewerkstelligt wird, desto besser. In die heisse, vom Wasserbad entfernte Flüssigkeit trägt man eine Auflösung von 10.8 g Soda in 20 g heissem Wasser, so dass die gesammte Flüssigkeit aus $\frac{2}{3}$ Wasser und $\frac{1}{3}$ Alkohol besteht. Der Einwirkung des salzsauren Hydroxylamins ist durch die Neutralisation eine Grenze gesetzt, und es handelt sich nur darum, das Reactionsproduct unzersetzt zu erhalten.

Man destillirt den grössten Theil des Alkohols unter verminderem Druck möglichst schnell ab, bis die kochende, gelbliche Flüssigkeit durch sich ausscheidendes Toluidin dauernd getrübt wird. Nur dann lässt sich dieses durch einen lebhaften Wasserdampfstrom leicht entfernen. Aus diesem Grunde ergiebt sich das angegebene Verhältniss von Wasser und Alkohol (2:1) und die Verarbeitung von nur 10 g Cyantoluidin als am vortheilhaftesten. Eine bestimmte Menge Wasser ist nöthig, um die Einwirkung des Hydroxylamins auf das Cyantoluidin allmählich vor sich gehen zu lassen, denn, da letzteres in Wasser unlöslich ist, wird durch die Gegenwart von Wasser die allzu schnelle Einwirkung verhindert. Allein mit alkoholischer Lösung von Hydroxylamin gekocht, entsteht der alsbald zu beschreibende Körper überhaupt nicht, sondern direct Oxalendiamidoxim; derselbe Fall tritt ein, wenn man nach stattgehabter Reaction wenige Minuten — vor dem Hinzufügen mit Soda — weiter erwärmt oder mit einem grösseren Ueberschuss von Hydroxylamin arbeitet.

Aus der toluidinfreien Lösung, in welcher sich immer etwas, durch Filtriren leicht zu entfernendes Harz befindet, scheidet sich beim schnellen Abkühlen eine weissliche Masse aus. Das Oxalendiamidoxim, welches sich nur in geringer Menge gebildet hat, bleibt, da es aus verdünnten Lösungen erst nach längerem Stehen ausfällt, vollständig gelöst.

Die weissliche Masse wird abgesaugt, mit kaltem Wasser gewaschen und aus Benzol, zu welchem man etwas Ligoïn setzt, unter Zuhilfenahme von Thierkohle umkrystallisirt. Die warzenförmig gruppirten Krystalle schmelzen bei 147—148°, sind in Alkohol, Chloroform und Benzol löslich, in Ligoïn unlöslich und werden dadurch aus der Benzollösung gefällt. Aus viel kochendem Wasser krystallisirt die Verbindung in silberglänzenden Blättchen. Beim Eindampfen mit Wasser zersetzt sie sich theilweise. Sie ist in Alkalien und verdünnten Säuren löslich und scheidet sich aus concentrirten Lösungen der letzteren beim Neutralisiren mit kohlensaurem Natron leicht als voluminöser Niederschlag ab. Eisenchlorid und alkalische Kupferlösung verursachen die Reactionen der Amidoxime.

Die Analysen der über Schwefelsäure im Vacuum getrockneten Substanz deuten auf eine Verbindung, welche durch die Einwirkung von nur 1 Molekül Hydroxylamin auf das Oxalendi-*p*-tolylidiamidin unter Austritt von Toluidin entstanden ist:



	Theorie		Versuch	
	I.	II.	I.	II.
C ₉	108	56.25	55.88	—
H ₁₂	12	6.25	6.57	—
N ₄	56	29.17	—	29.28
O	16	8.33	—	—
	192	100.00		

Dieser Körper ist, nach seiner Bildung zu urtheilen, theils Amidin, theils Amidoxim. Ich nenne ihn deshalb

Oxalenmono-*p*-tolylamidinamidoxim.

Durch Behandeln mit Hydroxylamin spaltet er Toluidin ab und geht in Oxalendiamidoxim über.

1 Molekül Amidinamidoxim wurde mit 1 Molekül salzsaurem Hydroxylamin etwa 5 Minuten in verdünnter alkoholischer Lösung gelinde gekocht. Nach Bindung der Salzsäure mit 1/2 Molekül Soda ging im Wasserdampfstrom Toluidin in das Destillat über. In der eingedampften, zurückbleibenden Flüssigkeit befand sich neben einer sehr geringen Menge Oxalenmono-*p*-tolylidiamidoxim hauptsächlich Oxalendiamidoxim.

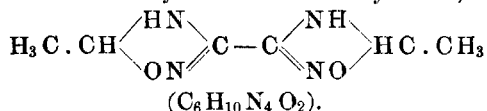
Das Amidinamidoxim bildet sich auch bei der Einwirkung von nur 1 Molekül Hydroxylamin auf Cyan-*p*-toluidin. Wegen des gleichzeitigen, nicht zu vermeidenden Entstehens von Oxalendiamidoxim bleibt indessen in diesem Falle ein grosser Theil des Cyantoluidins unverändert.

Oxalendibenzylidiamidin (Cyanbenzylamin) und Hydroxylamin.

Das Cyanbenzylamin wird durch salzsaures Hydroxylamin ebenso leicht und in derselben Weise wie das Cyananilin und Cyan-*p*-toluidin in Oxalendiamidoxim übergeführt. Anstatt es durch Umkrystallisiren zu reinigen und zu analysiren, ist es vortheilhafter, das schon durch seine Eigenschaften und den Schmelzpunkt charakterisirte Oxalendiamidoxim mit Natriumalkoholat und Jodäthyl zu behandeln. Der von Zinkeisen¹⁾ beschriebene, bei 115° schmelzende Diäthyläther ist ausgezeichnet durch grosse Beständigkeit. Er wird von heisser concentrirter Schwefelsäure gelöst, verändert sich dabei nicht und lässt sich ohne Zersetzung destilliren. Das Oxalendiamidoxim ist somit leicht nachzuweisen. Eine dem Monophenyl- und Mono-*p*-tolylidiamidoxim entsprechende Benzylverbindung habe ich nicht auffinden können.

Derivate des Oxalendiamidoxims.

Oxalendihydrazoximdiäthyliden,



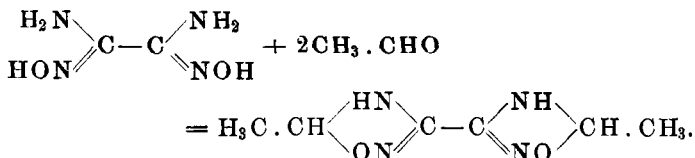
Acetaldehyd wirkt auf Oxalendiamidoxim mit der grössten Leichtigkeit ein. Schon beim Uebergiessen desselben mit Aldehyd geräth dieser ins Kochen, verdampft und hinterlässt ein weisses Reactionsproduct, in welchem noch viel unverändertes Diamidoxim enthalten ist.

Am besten kocht man das fein gepulverte Oxalendiamidoxim mit einem bedeutenden Ueberschuss von Aldehyd (1 Theil auf 30 Theile Aldehyd) am Rückflusskühler 1 Stunde lang, lässt dann den überschüssigen Aldehyd freiwillig verdunsten und behandelt die zurückbleibende weisse Masse wiederholt mit kochendem Benzol. Beim Erkalten desselben krystallisiren feine, weisse Nadeln aus, welche bei 198° schmelzen. Sie sind löslich in kochendem Benzol, Chloroform und Alkohol, wenig löslich in Aether, unlöslich in kaltem Wasser und Ligroin. Das letztere fällt die Verbindung aus ihren oben angegebenen Lösungen. Mit heissem Wasser zersetzt sich der Körper theilweise unter Rückbildung von Oxalendiamidoxim.

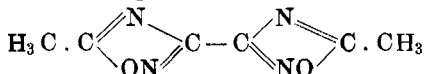
	Theorie		Versuch	
			I.	II.
C ₆	72	42.36	42.12	—
H ₁₀	10	5.88	6.09	—
N ₄	56	32.94	—	33.04
O ₂	32	18.82	—	—
	170	100.00		

¹⁾ Diese Berichte XXII, 2950.

Die Reaction verläuft entsprechend der Bildung des Benzenylhydrazoximäthylidens¹⁾ (Aethylidenbenzylamidoxim) nach der folgenden Gleichung:

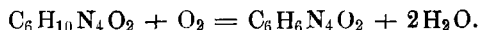


Eine Begründung der Constitution des Dihydraxoxims ist durch die Umwandlung desselben in das von Zinkeisen²⁾ aus dem Diacetyl-oxalendiamidoxim dargestellte Oxalendiazoximdiäthylenyl,



gegeben.

Man erwärmt eine alkoholische Lösung des Dihydraxoxims mit der berechneten Menge einer zweiprocentigen Kaliumpermanganatlösung kurze Zeit gelinde auf dem Wasserbade und schüttelt die Flüssigkeit mit Aether aus. Nach dem Verdunsten desselben bleiben weisse, bei 164° schmelzende Nadeln des Diazoximdiäthylenyls zurück. (Zinkeisen: Schmelzpunkt 164—165°):



Stickstoffbestimmung:

Ber. für $\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_4\text{O}_2$	Gefunden
N 33.73	33.58

Chloraloxalendiamidoxim,
($\text{C}_8\text{H}_6\text{N}_4\text{O}_4\text{Cl}_3$).

Falck³⁾ erhielt durch Einwirkung von Chloral auf das Benzenylamidoxim eine lose Doppelverbindung von 1 Molekül Chloral mit 1 Molekül Amidoxim. Das Oxalendiamidoxim verhält sich gegen Chloral vollständig anders. Eine Reaction tritt zwischen beiden Verbindungen erst beim Erwärmen ein.

Man kocht das Diamidoxim mit überschüssigem Chloral (1 Theil auf 7 Theile Chloral) etwa $\frac{1}{2}$ Stunde gelinde am Rückflusskühler und behandelt das Reactionsproduct mit heissem Wasser. Der zurückbleibende, weisse, ungemein beständige Körper wird von Säuren, sogar von kalter concentrirter Schwefelsäure kaum angegriffen; mit kochen-

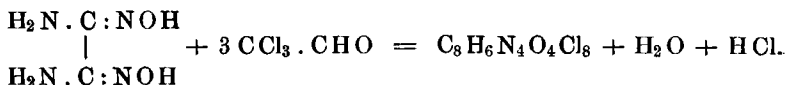
¹⁾ Tiemann, diese Berichte XXII, 2412.

²⁾ Diese Berichte XXII, 2950.

³⁾ Diese Berichte XIX, 1485.

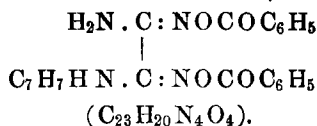
der Alkalilauge zersetzt er sich unter Abscheidung von Chloroform und Ammoniak. In absolutem Alkohol löst sich derselbe nur wenig. Aus kochendem und nach der Lösung mit Wasser etwas verdünntem Eisessig krystallisirt er in glänzenden Blättchen, welche bei 196 bis 197° schmelzen. Von anderen Lösungsmitteln wird die Verbindung gar nicht aufgenommen. Mit Eisenchlorid oder Fehling'scher Lösung zeigt sie keine Reaction.

Die Analysen dieses Körpers, über dessen Constitution ich nichts zu ermitteln vermochte, stimmen auf die Formel $C_8H_6N_4O_4Cl_3$, nach welcher sich 1 Molekül Oxalendiamidoxim mit 3 Molekülen Chloral unter Austritt von 1 Molekül Wasser und 1 Molekül Salzsäure, vereinigt hat:



	Theorie		Versuch					
			I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
C ₈	96	18.97	18.96	—	—	—	—	—
H ₆	6	1.19	1.61	—	—	—	—	—
N ₄	56	11.07	—	10.80	11.10	10.84	—	—
O ₄	64	12.65	—	—	—	—	—	—
Cl ₃	284	56.12	—	—	—	—	55.79	56.01
	506	100.00						

Dibenzoylderivat des Oxalenmono-*p*-tolyl-
diamidoxims,



Benzoylchlorid wirkt bei gewöhnlicher Temperatur auf das Oxalenmono-*p*-tolylidiamidoxim nicht ein. Erst bei gelindem Erwärmen findet eine lebhafte Reaction statt, bei welcher Salzsäuredämpfe entweichen. Hierbei zersetzt sich leicht ein grosser Theil des entstandenen Benzoylderivats, weshalb die Ausbeute viel zu wünschen übrig lässt. Man behandelt das Reactionsproduct mit Ammoniak, filtrirt und krystallisirt den mit Thierkohle entfärbten Rückstand aus Alkohol um. Die weissen Nadeln schmelzen bei 193—194°, sind in Alkohol und Benzol löslich, in Wasser unlöslich und werden weder von Säuren noch von Alkalien aufgenommen.

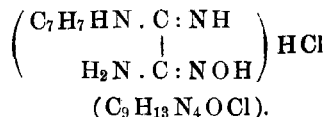
Wegen Mangel an Material konnte von diesem Körper nur eine Stickstoffbestimmung ausgeführt werden. Die Verbindung entspricht dem

von Zinkeisen¹⁾ dargestellten und beschriebenen Dibenzoylanilid-oximamidoxim vollständig.

	Ber. für $C_{23}H_{20}N_4O_4$	Gefunden
N	13.46	13.61

Derivate des Oxalenmono-*p*-tolylamidinamidoxims.

Chlorhydrat.



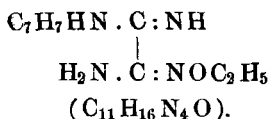
Leitet man durch eine abgekühlte, absolut ätherische Lösung des Oxalenmono-*p*-tolylamidinamidoxims Salzsäuregas, so scheidet sich eine weissliche Masse ab, welche in Wasser und Alkohol leicht, in Benzol, Chloroform und Aether wenig, in Ligroin gar nicht löslich ist. Dieselbe wird auf folgende Weise gereinigt:

Man übergiesst einen Theil des Chlorhydrats mit Chloroform oder Benzol und fügt tropfenweise soviel absoluten Alkohol hinzu, dass beim Kochen vollständige Lösung erfolgt, Ligroin im Ueberschuss verursacht nun in der Flüssigkeit eine Trübung, und beim Erkalten scheidet sich das salzsaure Salz in flockigen Nadeln aus. Das Amidinamidoxim wird aus der wässrigen Lösung desselben durch Natriumcarbonat in glänzenden Krystallen gefällt.

Chlorbestimmung:

	Ber. für $C_9H_{13}N_4OCl$	Gefunden
Cl	15.53	15.44

Aethyläther.



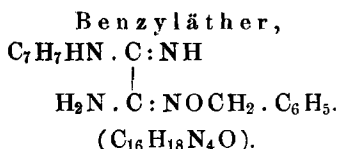
Zu der absolut-alkoholischen Lösung von 1 Molekül Amidinamidoxim setzt man 1 Molekül Jodäthyl und die berechnete Menge Natriumalkoholat, kocht das Gemenge etwa 3 Stunden und dampft auf die Hälfte des Volumens ein. Aus der mit Wasser verdünnten Flüssigkeit scheiden sich glänzende Blättchen ab, welche, wiederholt mit Alkohol unter Zusatz von Wasser umkrystallisirt, bei 132—133° schmelzen.

Die Ergebnisse der Analyse entsprechen der angegebenen Formel.

¹⁾ Diese Berichte XXII, 2956.

	Theorie		Versuch	
	I.	II.	I.	II.
C ₁₁	132	60.00	60.29	—
H ₁₆	16	7.28	7.64	—
N ₄	56	25.45	—	25.37
O	16	7.27	—	—
	220	100.00		

Die Verbindung ist sehr leicht löslich in Chloroform und Benzol, unlöslich in Ligroïn und Wasser. Von Säuren wird dieselbe sofort aufgenommen und durch kohlenstoffsaures Natrium aus der Lösung wieder abgeschieden. Alkalilauge lässt den Aether in der Kälte unverändert.



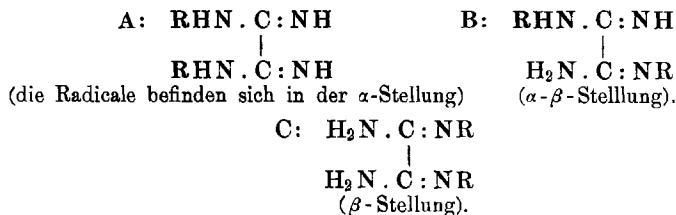
Ich löste 1 Molekül Amidinamidoxim in absolutem Alkohol, fügte 1 Molekül Benzylchlorid und die berechnete Menge Natriumalkoholat hinzu und kochte das Gemenge 3—4 Stunden am Rückflusskühler. Es scheidet sich Chlornatrium ab, von welchem die Flüssigkeit nach Ablauf der angegebenen Zeit abfiltrirt wird. Beim Erkalten krystallisirt der Benzyläther in Nadeln aus, welche aus heissem Alkohol leicht umkrystallisirt werden können, da sie in kaltem Alkohol weniger löslich sind. Die Nadeln lassen sich in Aether, Benzol und Chloroform sehr leicht lösen, in Wasser und Ligroïn gar nicht, und schmelzen bei 165°. Sie werden von Säuren aufgenommen, sind dagegen in Alkalilauge unlöslich.

Elementaranalyse:

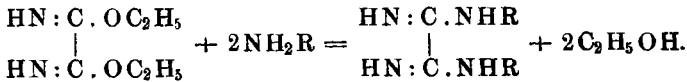
	Theorie		Versuch	
	I.	II.	I.	II.
C ₁₆	192	68.09	68.22	—
H ₁₈	18	6.38	6.61	—
N ₄	56	19.86	—	20.23
O	16	5.67	—	—
	282	100.00		

III. Ueber die Constitution der Amidine der Oxalsäure.

Die möglichen Atomgruppierungen sind die folgenden:

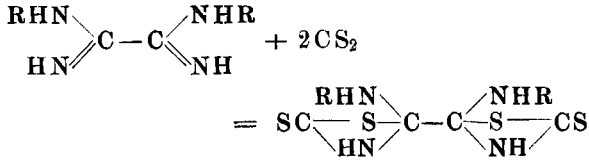


Gewöhnlich nimmt man die substituirten Amidine der Oxalsäure nach der Formel A constituirt an. Die Bildung der Oxalendiamidine aus dem Oxalimidoäther spricht für diese Annahme:

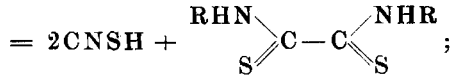


Wenn die Amidine bei der Einwirkung von Schwefelkohlenstoff hypothetische Additionsproducte bilden ¹⁾, so entstünde

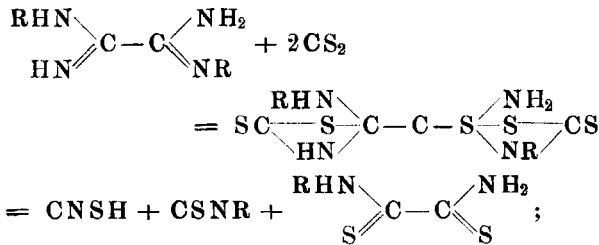
aus A vorübergehend:



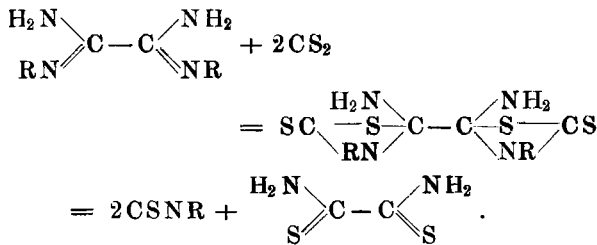
und nach beendigter Reaction:



aus B:



aus C:

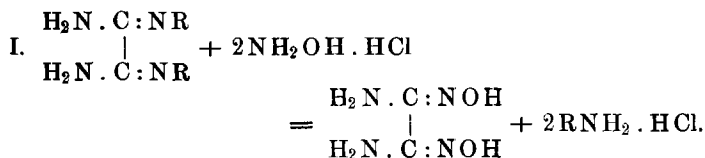


Wenn die Amidine die Constitution A haben, so kann sich demnach, abgesehen von einer Umlagerung, bei der Einwirkung von Schwefelkohlenstoff nur Rhodanwasserstoff neben dem Thioamid bilden. Sowohl das Oxalendiphenyldiamidin als auch das Di-*p*-tolyldi-

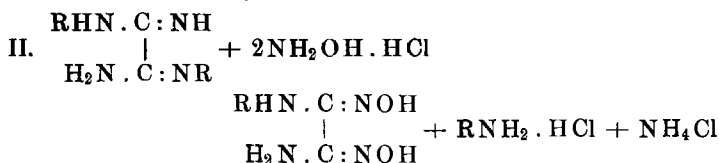
¹⁾ Bernthsen, Ann. Chem. Pharm. 192, 43.

amidin spalten aber ausser Rhodanwasserstoff Senföl in nicht unbedeutlicher Menge ab. Die Constitution B scheint diese Thatsache zu erklären.

Aus einer Verbindung, in welcher sich die Radicale in der β -Stellung befinden, lässt sich die Entstehung des Oxalendiamidoxims am besten ableiten:

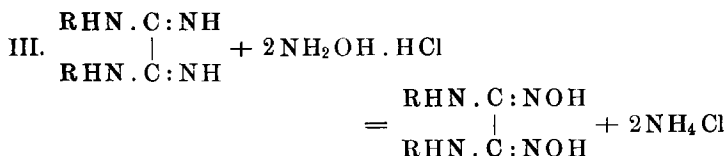


Andererseits würde für das Oxalenmonophenyldiamidoxim (oder das entsprechende *p*-Tolyldiamidoxim) die Gleichung:



zu schreiben sein, in welcher die Verbindung B vorausgesetzt wird.

Der Verlauf einer Reaction



ist nicht beobachtet worden.

Für die Constitution C, d. h. für die Stellung der Radicale in den vermuthlich leichter beweglichen Imidogruppen sprechen eine Reihe von Beobachtungen. Senf¹⁾ hat gefunden, dass das Oxalendiphenyldiamidin, mit Phenylhydrazin erwärmt, leicht Anilin abscheidet unter Bildung von Cyanphenylhydrazin. »Kräftigen Agentien gegenüber« verhält sich das genannte Diamidin sogar »wie Anilin selbst«:

- mit Jodmethyl²⁾ entsteht Dimethylanilin,
- mit Phenylisocyanat²⁾ Carbanilid,
- mit Phtalsäureanhydrid³⁾ Phtalanil.

Im allgemeinen widersprechen sich die Thatsachen, welche zur Aufklärung der Constitution dienen könnten, in vieler Hinsicht.

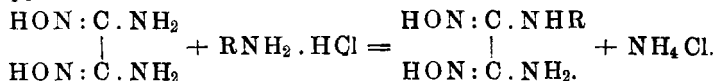
¹⁾ Journ. für prakt. Chem. N. F., 35, 532.

²⁾ Journ. für prakt. Chem. N. F., 35, 526.

³⁾ Journ. für prakt. Chem. N. F., 35, 527.

Die Entstehung des Monophenyl- bezw. Monotolyldiamidoxims neben dem Oxalendiamidoxim kann durch die folgenden Umstände veranlasst werden:

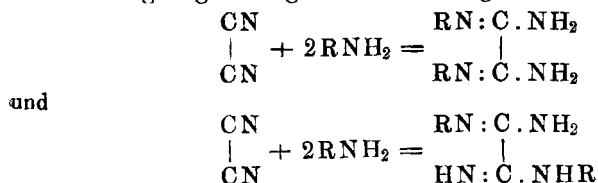
1. Die Reaction mit Hydroxylamin verläuft zunächst im Sinne der Gleichung I. Das sich abspaltende salzsaure Anilin bezw. Toluidin wirkt auf das Oxalendiamidoxim ein und verdrängt eine Amidogruppe desselben:



Schon Zinkeisen¹⁾ hat vergebens den Versuch gemacht, das Oxalendiamidoxim durch Einwirkung von Anilin in Oxalenmonophenyldiamidoxim überzuführen. Entsprechende Versuche mit *p*-Toluidin blieben ebenso erfolglos.

Eine alkoholische Lösung von Oxalendiamidoxim wurde mit salzsaurem *p*-Toluidin längere Zeit gekocht. Aus der Flüssigkeit liess sich nur unverändertes Oxalendiamidoxim zurückgewinnen. Die Möglichkeit der Bildung des Oxalenmonophenyl- oder -mono-*p*-tolyldiamidoxims aus dem Oxalendiamidoxim muss daher wohl ausgeschlossen werden.

2. Man könnte sich denken, dass bei der Einwirkung von Cyan auf die Aminbasen ein Gemenge isomerer Verbindungen entstünde, und zwar, zumal wenn man das Verhalten gegen Hydroxylamin in Rücksicht zieht, als Hauptproduct ein Körper von der Constitution C, daneben in geringer Menge die Verbindung B:



Der Schmelzpunkt des Oxalendiphenyldiamidins liegt, wie schon erwähnt, zwischen 210 und 220°, der des Di-*p*-tolyldiamidins zwischen 222 und 230°. Dies spricht zu Gunsten der soeben gemachten Annahme. Das Verhalten gegen Schwefelkohlenstoff (die Abspaltung von Senföl neben Rhodanwasserstoff) findet dadurch gleichfalls eine Erklärung.

Wenn die Cyanadditionsproducte aus einem Gemenge bestehen, so müssen die einzelnen isomeren Amidine in dem unter den gleichen Bedingungen dargestellten Product in einem bestimmten Verhältniss enthalten sein. Nach der Einwirkung von Hydroxylamin sollten die verschiedenen Amidoxime sich in denselben Verhältnisse vorfinden, in

¹⁾ Diese Berichte XXII, 2955.

welchem die Amidine gemischt waren. Es wird dabei vorausgesetzt, dass eine Umlagerung bei der Reaction nicht stattfindet.

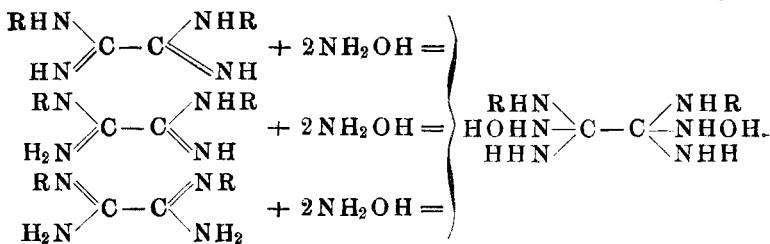
Der folgende Versuch zeigt nun, dass, während sich unter den früher beschriebenen Bedingungen das Oxalenmonophenyl- oder -mono-*p*-tolylidiamidoxim neben dem Oxalendiamidoxim nur in geringer Menge bildet, zuweilen das Verhältniss auch ein umgekehrtes sein kann.

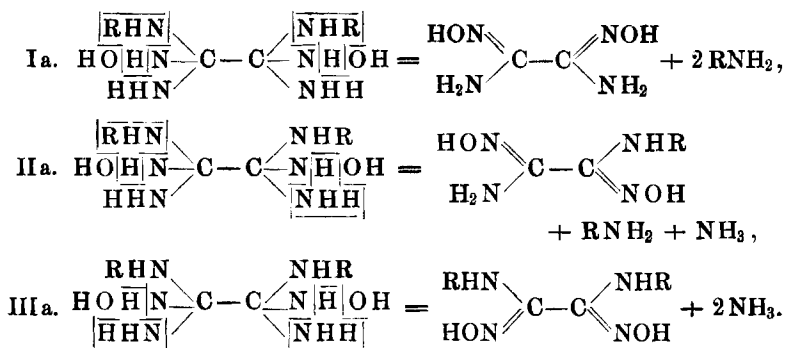
Man fügt zu einer Lösung von 1 Molekül Oxalendi-*p*-tolylidiamidin in viel siedendem Alkohol die wässrige Lösung von 2 Molekülen salzsaurem Hydroxylamin, kocht 5 — 10 Minuten, neutralisirt mit Soda, destillirt den Alkohol im Vacuum bis auf einen geringen Theil ab, verdünnt etwas mit Wasser und verjagt das Toluidin im Wasserdampfstrom. In der Flüssigkeit befindet sich viel mehr Oxalenmono-*p*-tolylidiamidoxim als Oxalendiamidoxim. Die Ursache hierfür kann kaum in einer Zersetzung des letzteren liegen, da es viel beständiger ist, als das erstere.

Die Ausbeute an Tolyldiamidoxim ist gleichwohl nicht bedeutend, weil beim Eindampfen der verdünnten Lösung ein erheblicher Theil dieser Verbindung zersetzt wird, was sich durch Abscheidung eines braunen Harzes bemerkbar macht. Der Versuch unterscheidet sich von den früher beschriebenen nur dadurch, dass das Diamidin vor der Einwirkung des Hydroxylamins gelöst wurde.

Gegen die Annahme, dass die substituirten Oxalendiamidine aus einem Gemisch isomerer Verbindungen bestehen, kann ferner geltend gemacht werden, dass man sich wohl bei der Einwirkung von Cyan auf die Aminbasen die Bildung eines solchen Gemenges denken kann, kaum aber bei der Entstehung der Amidine aus dem Oxalimidoäther. Die aus dem letzteren dargestellten Producte verhalten sich aber gegen Hydroxylamin und Schwefelkohlenstoff ebenso, wie die aus dem Cyan sich bildenden. Beide haben denselben, innerhalb etwa 10° liegenden Schmelzpunkt. Auch die zweite Annahme führt mithin nicht zu einer befriedigenden Erklärung der angeführten Beobachtungen.

3. Es ist die Möglichkeit zu berücksichtigen, dass das Hydroxylamin mit den Amidinen von der Constitution A, B oder C ein Additionsproduct bildet, welches entweder 2 Moleküle Amin oder 1 Molekül Amin und 1 Molekül Ammoniak, oder 2 Moleküle Ammoniak abspaltet:





Wenn das Hydroxylamin sich im Sinne der vorstehenden Gleichungen an die substituirtten Oxalendiamidine addirte, so würde aus den Amidinen von den Formeln A, B und C, wie ersichtlich, das nämliche Additionsproduct entstehen, welches als Endproduct der Reaction ausser Oxalendiamidoxim, ein Mono- und Disubstitutionsproduct desselben liefern sollte.

Aus dem Oxalendityldiamidin (z. B.) würde ausser Oxalendiamidoxim und Monotolyldiamidoxim auch Dityldiamidoxim entstehen. Bisher bin ich nur den beiden zuerst genannten Verbindungen begegnet. Da die letztere leicht zersetzlich sein konnte, und bei der Einwirkung von Hydroxylamin auf Oxalendityldiamidin in der Wärme immer auch Producte einer weit fortgeschrittenen Zersetzung auftreten, so habe ich diese Reaction bei gewöhnlicher Temperatur eintreten lassen und unter den erhaltenen Producten nach dem Oxalendi-*p*-tolyldiamidoxim gesucht.

20 g Oxalendi-*p*-tolyldiamidin wurden in etwa 2 kg kochendem Benzol gelöst. Beim schnellen Abkühlen gelingt es, das Amidin in Lösung zu halten. Die entsprechende Menge salzsauren Hydroxylamins (2 Molekül auf 1 Molekül Diamidin) löste ich in kochendem absoluten Alkohol und fügte soviel Wasser hinzu, dass das Salz beim Abkühlen nicht auskrystallisirte. Beide Lösungen, welche eine Temperatur von etwa 15° zeigten, wurden gemischt und kräftig durchgeschüttelt. Hatte der Alkohol so stark verdünnt werden müssen, dass er sich mit dem Benzol nicht gut mischte, so setzte ich absoluten Alkohol hinzu, bis das Ganze eine homogene Flüssigkeit bildete. Diese wurde nun an mehreren Tagen stundenlang geschüttelt und 4—5 Wochen sich selbst überlassen, alsdann mit Wasser versetzt und damit durchgeschüttelt, bis das sich abscheidende Benzol nicht mehr sauer reagirte. Den so erhaltenen alkoholisch-wässrigen Theil neutralisirte ich mit der berechneten Menge Sodalösung und dampfte ihn auf ein Viertel seines Volumens unter vermindertem Druck ein. Das Benzol hinterliess, nachdem es freiwillig zur Trockne verdunstet war,

als Rückstand ein Harz, welches sich gegen Säuren und Alkalien vollständig indifferent verhielt. Dies zeigte eine Zersetzung an. Die Reaction verläuft auch bei gewöhnlicher Temperatur nicht quantitativ.

Aus dem eingedampften, alkoholfreien, wässrigen Theil scheidet sich beim schnellen Abkühlen ein weisslicher Körper aus, der nach dem Umkrystallisiren aus Wasser bei 148° schmilzt und sich als Oxalenmono-*p*-tolylamidinamidoxim erwies. Der Benzyläther dieses bei gewöhnlicher Temperatur dargestellten Amidinamidoxims schmilzt wie der früher beschriebene bei 165° . Lässt man den wässrigen Theil langsam erkalten, so erhält man einen bei 139° schmelzenden, in langen Nadeln krystallisirenden Körper, welcher die gleiche procentische Zusammensetzung hat, wie das Amidinamidoxim. Bei weiterer Behandlung geht derselbe in die bei 148° schmelzende Verbindung über.

Auch unter diesen Bedingungen habe ich mithin die Bildung eines disubstituirten Oxalendiamidoxims nicht zu constatiren vermocht. Die beschriebenen Versuche schliessen zwar die vorübergehende Bildung einer solchen Verbindung, welche wahrscheinlich äusserst leicht zersetzlich sein würde, nicht völlig aus, sprechen aber andererseits auch nicht für die im Vorstehenden gemachte Annahme, dass sich das Hydroxylamin vorübergehend an die disubstituirten Oxalendiamidine addirte. Diese Annahme erscheint vielmehr solange als eine gezwungene und wenig wahrscheinliche, als es nicht gelungen ist, eine solche hypothetische Zwischenverbindung zu fassen.

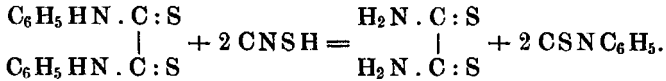
Sieht man aber von dieser Annahme ab und erinnert man sich daran, dass im Allgemeinen eine Imidgruppe oder eine substituirte Imidgruppe leichter beweglich und ersetzbar als eine Amidgruppe oder substituirte Amidgruppe ist, so erhellt, dass die disubstituirten Oxalendiamidine mit Hydroxylaminchlorhydrat am leichtesten im Sinne der Formel C, weniger leicht im Sinne der Formel B reagiren, und dass eine im Sinne der Formel A erfolgende Zersetzung mit dem genannten Reagens bis jetzt nicht hat nachgewiesen werden können, obschon die Bildung der disubstituirten Oxalendiamidine aus dem Oxalimidoäther gerade zu der Formel A führt.

Mit welcher Formel steht nun das Verhalten der disubstituirten Oxalendiamidine gegen Schwefelkohlenstoff am meisten im Einklang?

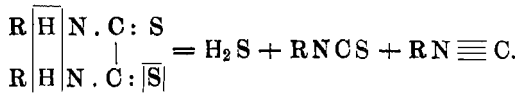
Ich habe schon erwähnt, dass die bei der Einwirkung von Schwefelkohlenstoff stattfindende gleichzeitige Abspaltung von Senföl und Rhodanwasserstoff der Konstitution A nicht entspricht, sondern auf die Constitution B hindeutet. Es fragt sich jedoch, ob das gleichzeitige Auftreten von Rhodanwasserstoffsäure und Senföl nicht auch auf andere Weise zu erklären ist.

Man könnte sich denken, dass der Rhodanwasserstoff auf Dithiooxanilid einwirkt, welches aus dem Oxalendiphenyldiamidin von

der Constitution A entstanden ist, so dass Rubeanwasserstoff und Senföl resultiren:



Ein Versuch lehrte, dass Dithiooxanilid ebenso wie Dithiooxatoluid sehr leicht, auch ohne die Anwesenheit von Rhodanwasserstoff unter Abspaltung von Senföl zerfällt. Uebergiesst man in einem Kolben befindliches Dithiooxanilid oder Dithiooxatoluid mit Wasser und leitet Wasserdampf hindurch; so geht das entsprechende Senföl in das Destillat über. Gleichzeitig entsteht Schwefelwasserstoff. Die Hauptmenge des angewandten Dithiooxanilids (oder Dithiooxatoluids) verharzt. Dieselbe Zersetzung erleiden die genannten Verbindungen, wenn man sie über ihren Schmelzpunkt (gegen 80°) erhitzt. Rubeanwasserstoff wird hierbei nicht gebildet. Erwärmt man die Thiokörper mit Natronlauge, so ist neben Senföl ein Geruch nach Carbylamin deutlich wahrzunehmen. Die Zersetzung glaube ich deshalb durch die folgende Gleichung ausdrücken zu können:



Es ist ersichtlich dass das gleichzeitige Auftreten von Rhodanwasserstoff und eines Senföles bei der Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf die disubstituirten Oxalendiamidine sich unschwer unter Zugrundelegung der Formel A erklären lässt, ohne dass man nöthig hat, bei dieser Reaction auf die Formel B zurückzugreifen.

Die Formel C kommt bei der Schwefelkohlenstoffreaction wohl nicht in Frage. Denn, reagirten die disubstituirten Oxalendiamidine im Sinne dieser Formel, so sollten gleichzeitig ein Senföl und Rubeanwasserstoff entstehen. Der letztere ist jedoch in keinem Falle nachgewiesen worden.

Ueberblickt man die Gesammtheit der in dieser Mittheilung erörterten Bildungsweisen und Umsetzungen der disubstituirten Oxalendiamidine, so lässt sich doch nicht abstreiten, dass dieselben in einfachster Weise zu deuten sind, wenn man annimmt, dass die genannten Verbindungen unter verschiedenen Umständen im Sinne von allen drei Formeln reagiren können, d. h. dass dieselben die Eigenschaft der Tautomerie zeigen. Tautomere Verbindungen, welche sich nach zwei verschiedenen Formeln zersetzen, sind im Laufe der letzten Jahre in grösserer Anzahl beobachtet worden; es ist bemerkenswerth, dass es sich bei den disubstituirten Oxalendiamidinen um eine dreifache Tautomerie handelt.