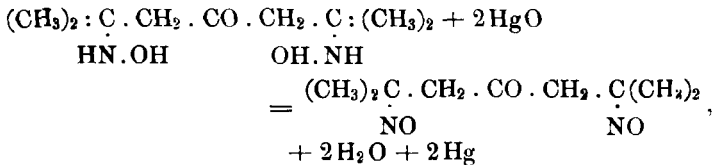


Constitution des Diacetonhydroxylamins hervor, da nach O. Piloty und O. Ruff (diese Ber. 31, 221) nur tertiäre aliphatische Hydroxylamine zu Nitrosokörpern oxydirt werden können. Auch das Triacetondihydroxylamin<sup>1)</sup> wird bei gleicher Behandlung oxydirt. Wir erhielten das Dinitrosodiisopropylaceton



vom Schmp. 132—133°. Eine ausführliche Abhandlung über das Diacetonhydroxylamin und die verschiedenen Einwirkungsproducte von Hydroxylamin auf Mesityloxyd und andere ungesättigte Ketone wird binnen Kurzem erscheinen.

#### 104. C. Harries und T. Haga: Ueber die beiden inactiven 2.4-Diaminopentane.

[Vorläufige Mittheilung aus dem I. chem. Universitätslaboratorium zu Berlin.]  
(Eingegangen am 17. März.)

Der Eine<sup>2)</sup> von uns hat gezeigt, dass bei der Reduction des Vinyldiacetonaminooxims, je nachdem man in der Wärme mit alkalischen oder in der Kälte mit sauren Mitteln arbeitet, zwei verschiedene, untereinander stereoisomere Aminopiperidine entstehen. Bei dem Bestreben, diese Reaction zu verallgemeinern, haben wir auch das Acetylaceton-dioxim nach der gleichen Methode untersucht.

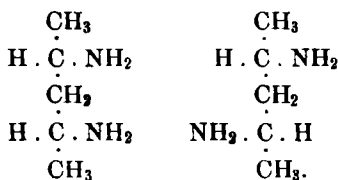
Als Hauptproduct der Reduction des Acetylaceton-dioxims mit Natrium und Alkohol in der Siedehitze erhält man ein 2.4-Diaminopentan, welches, über Baryumoxyd getrocknet, unter 11—12 mm Druck bei 41—42° als wasserklare, an der Luft rauchende Flüssigkeit siedet. Das Chlorhydrat besitzt die Zusammensetzung  $\text{C}_5\text{H}_{14}\text{N}_2 \cdot 2\text{HCl}$  und krystallisirt in langen Prismen; Bromhydrat, Platinat und Chloraurat sind ebenfalls wohl charakterisirt. Der Diacetylkörper erstarrt in grossen dicken Prismen vom Schmp. 163° und ist fast unlöslich in Aether. Der Dibenzoylkörper  $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{N}_2(\text{COC}_6\text{H}_5)_2$  krystallisirt in schönen Blättchen vom Schmp. 189°.

Bei der Reduction des Diacetylaceton-dioxims in der Kälte mit Natriumamalgam und 80-procentiger Essigsäure entsteht ein Gemisch von dem eben beschriebenen mit einem anderen 2.4-Diaminopentan. Die Trennung haben wir mittelst der Diacetylverbindungen bewirkt,

<sup>1)</sup> Diese Berichte 30, 2732

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 294, 336.

von denen die bereits beschriebene gut krystallisirt, die neue bisher aber nur als Syrup erhalten werden konnte. Letzterer wird durch Erhitzen im Einschlussrohr mit concentrirter Salzsäure auf 150—160° wieder in die Base und Essigsäure zerlegt. Beim Eindampfen der Lösung verbleibt ein zerfliessliches Chlorhydrat, das, nach der Baumann-Schotten'schen Methode benzoylirt, einen Dibenzoylkörper  $C_5H_{12}N_2(COC_6H_5)_2$  liefert, welcher in feinen langen Nadeln krystallisirt und ebenfalls bei 189—190° schmilzt. Reibt man aber gleiche Portionen des ersteren und letzteren Dibenzoylkörpers zusammen, so sinkt der Schmelzpunkt beträchtlich, bis auf 158°, woraus mit Sicherheit hervorgeht, dass hier verschiedene Substanzen vorliegen. Die freie Base, über Baryumoxyd getrocknet, siedet unter einem Druck von 9—10 mm bei 29—30° als farblose, an der Luft rauchende Flüssigkeit. In den beiden folgenden Formeln wird die sterische Verschiedenheit der beiden Diamine ausgedrückt:



Wir sind im Begriff, auf experimentellem Wege dieselben zu prüfen.

**105. Wilhelm Wislicenus und Max Münzesheimer:**  
**Ueber die Kohlenoxydspaltung des Oxalessigesters und seiner**  
**Abkömmlinge (IV. Mittheilung)<sup>1)</sup> und über den Benzyloxal-**  
**essigester.**

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 17. März.)

Die Spaltung des Oxalessigesters und seiner Homologen in Kohlenoxyd und die entsprechenden Malonsäureester kann sowohl zu synthetischen, als auch zu analytischen Zwecken ausgebeutet werden. Als Beispiel für die Verwendbarkeit in ersterer Richtung kann die Darstellung des Phenylmalonsäureesters angeführt werden. Andererseits kann der glatte Verlauf der Spaltung als ein Kennzeichen dafür dienen, dass ein Abkömmling des Oxalessigesters vorliegt. Dadurch konnte z. B. die Existenz des Oxaladipinsäureesters<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup> Frühere Mittheilungen diese Berichte 27, 792, 1091; 28, 811.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 297, 111.