

Dass dies die richtige Deutung der Sachlage ist, geht daraus hervor, dass, wenn man statt der Salzsäure Bromwasserstoffsäure anwendet, man wieder zu derselben Bromverbindung, dem Bismonobromisopropylchinondiparaxylyldiphenazin gelangt, welche auch durch Einwirkung verdünnter Schwefelsäure entsteht. Die so mittels Bromwasserstoffsäure dargestellte Verbindung ergab bei der Analyse:

0.1223 g Sbst.: 0.2669 g CO<sub>2</sub>, 0.0571 g H<sub>2</sub>O. — 0.1076 g Sbst.: 0.0583 g AgBr. — 0.1998 g Sbst.: 7.35 ccm N (23°, 743 mm).

C<sub>34</sub>H<sub>32</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>. Ber. C 58.96, H 4.62, N 4.05, Br 23.12.  
 Gef. » 59.53, » 5.23, » 4.07, » 23.06.

Die Bildung der Bromverbindung aus dem Di-*p*-xylyldo-monobromisopropylchinon bei Einwirkung verdünnter Schwefelsäure ist demnach eine Folge davon, dass in der ersten Reactionsphase Bromwasserstoff frei wird, der dann weiter in obigem Sinne reagirt.

Organisches Laboratorium der Technischen Hochschule zu Berlin.

### 243. Julius Tafel und Ephraim Pfeffermann: Elektrolytische Reduction von Oximen und Phenylhydrazonen in schwefelsaurer Lösung.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Würzburg.]

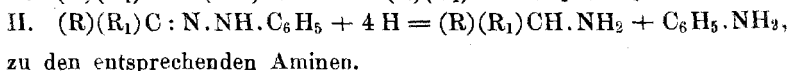
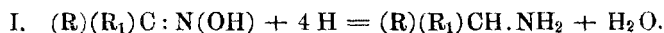
(Eingegangen am 14. April 1902.)

Für das Unternehmen, die Elektrolyse zur Gewinnung von Aminen aus Oximen und Phenylhydrazonen zu verwerthen<sup>1)</sup>, bot die Anwendung saurer Lösungen vor der von alkalischen in Folge der basischen Natur der Producte principielle Vortheile. Andererseits

<sup>1)</sup> Ueber die anderen, hierzu verwendbaren Reductionsverfahren vergl. diese Berichte 27, 2307 (Anm.) [1894].

war im Hinblick auf die bekannte Säureempfindlichkeit jener Hydroxylamin- und Phenylhydrazin-Derivate nicht ohne weiteres anzunehmen, dass in saurer Lösung der gewünschte Reactionsverlauf eingehalten werden könne. Wir haben daher eine Reihe von Oximen und Phenylhydrazonen in dieser Richtung einer genaueren Untersuchung unterzogen und zwar zunächst die Oxime von Aceton, Benzaldehyd, Acetophenon<sup>1)</sup>, Benzophenon<sup>1)</sup> und Campher, ferner die Hydrazone von Acetaldehyd, Aceton und Benzaldehyd.

Alle diese Substanzen werden in schwefelsaurer Lösung an Bleikathoden durch den elektrischen Strom reducirt, wenn auch mit verschiedener Energie. Bei allen führt die Elektrolyse nach den Gleichungen:



Wir fanden weiter, dass im Grossen und Ganzen die elektrolytische Angreifbarkeit dieser Substanzen mit ihrer Säureempfindlichkeit parallel geht. Das durch Säuren besonders leicht veränderliche Benzaloxim wird auch besonders leicht reducirt, und umgekehrt ist z. B. das schwer reducirbare Campheroxim auffallend säurebeständig. Unter Berücksichtigung des Umstandes, dass die Säurewirkung von der Reactionstemperatur weit stärker abhängig ist als die Reducirwirkung, gelang es uns daher auch, bei den säureempfindlichsten der genannten Stoffe die Reaction so zu leiten, dass die Aminbasen in befriedigender Weise entstehen, und auch die Schwerreducirbarkeit einzelner Oxime schliesst einen guten Erfolg nicht aus, weil die gleichzeitige Säurebeständigkeit eine längere Wirkung des Stromes zulässig macht.

Es hat sich also die elektrolytische Reduction in schwefelsaurer Lösung in weiten Grenzen als Verfahren der Darstellung von Aminbasen aus Oximen und Phenylhydrazonen bewährt<sup>2)</sup>.

Für die Phenylhydrazone macht in manchen Fällen die Schwerlöslichkeit hochmolekularer Hydrazone die Anwendung des Verfahrens unmöglich, so beim Benzophenonphenylhydrazon.

<sup>1)</sup> Die Reduction dieser beiden Oxime hat Hr. Dr. Friedrich Koltsharsch ausgeführt.

<sup>2)</sup> Dieses Resultat gewinnt an praktischer Bedeutung durch den Umstand, dass ich im Verfolg einer grösseren Arbeit über die elektrolytische Reduction der Salpetersäure, welche demnächst an anderer Stelle publicirt werden wird, ein Verfahren zur directen Ueberführung von Salpetersäure in Hydroxylaminsalz gefunden habe. Dasselbe ist von der Firma C. F. Böhringer & Söhne zum Patent angemeldet worden. Tafel.

Ein von dem oben formulirten Verlauf abweichendes Resultat der Elektrolyse haben wir an einigen complicirteren Oximen, so an Glyoximen und, wenigstens partiell, am Dioxim des Acetylacetons<sup>1)</sup> beobachtet.

Die sämtlichen Ausgangsmaterialien haben wir zuerst im geschlossenen Apparat mit 20 ccm Kathodenflüssigkeit unter Beobachtung des Reductionsverlaufes reducirt. Waren so einigermaassen günstige Bedingungen ervirt, so wurde eine Operation im grösseren Maassstabe im offenen Apparat vorgenommen<sup>2)</sup>.

Wir geben in Folgendem nur die wesentlichsten Daten und berücksichtigen nur diejenigen Versuche im geschlossenen Apparat, welche ein günstiges Resultat ergeben haben. Die verwendeten Bleikathoden waren stets nach der l. c. gegebenen Vorschrift elektrolytisch präparirt. Zu dem Versuch mit Quecksilberkathode diente ein Apparat, wie er von dem Einen von uns gemeinschaftlich mit Karl Schmitz zur Reduction von Caffein verwendet worden ist<sup>3)</sup>.

Die Kühlung geschah durch Einstellen in Eiskochsalzgemisch, Eis oder Wasser. Die im Folgenden aufgeführten Werthe für den »Wasserstoffverbrauch« sind für 10 g Substanz angegeben. Als »berechnet« ist die Wasserstoffmenge angegeben, welche zur vollständigen Ueberführung in Aminbase nöthig wäre. Die Versuche sind, wenn nichts anderes bemerkt ist, so lange fortgesetzt worden, bis die Stromausbeute nur mehr verschwindend gering war.

## Phenylhydrazone.

### Aethylidenphenylhydrazin.

Bleikathode; Elektrolyt 50-procentige Schwefelsäure; Anfangsconcentration 100 g; Stromconcentration 120 Ampère; Kathode 10 qdm pro Liter; Temperatur 0—4°; maximale Stromausbeute 70 pCt.; Wasserstoffverbrauch 3000 ccm, berechnet 3367. Dauer 2½ Stunden.

Unter entsprechenden Bedingungen wurden 50 g des Hydrazons im offenen Apparat reducirt. Die klare, grünlich gefärbte Reductionsflüssigkeit wurde mit Wasser verdünnt, mit concentrirter Natronlauge

1) Ueber die Reduction des Acetylacetondioxims wird in einer besonderen Mittheilung berichtet werden. Ahrens und Meissner (Diese Berichte 30, 532 [1897]) haben schon vor Jahren versucht, Aminoaceton durch Elektrolyse von Isonitrosoaceton zu gewinnen. Sie erhielten aber nur, und zwar in unbefriedigender Ausbeute, Ketin.

2) Vergleiche hierzu diese Berichte 33, 2209 [1900]. Seit längerer Zeit schon benützte ich übrigens statt der damals beschriebenen Glasbecher mit eingestellter Bleianode, direct Bleibecker als Anoden, deren Boden mit einer Glasplatte bedeckt wird, auf welche die poröse Zelle als Kathodenraum zu stehen kommt. Tafel.

3) Beschreibung folgt in der Zeitschrift für Elektrochemie.

schwach alkalisch gemacht, nach einigem Stehen von Natriumsulfat und abgeschiedenem Anilin filtrirt und zur völligen Entfernung des Letzteren mit Aether extrahirt. Nach Vertreiben des Aethers wurde das Aethylamin durch Destillation mit Natron unter Vorlegen von Salzsäure übergetrieben. Beim Abdampfen des Destillates blieb ein Gemenge von Aethylaminchlorhydrat mit wenig Salmiak zurück, aus dem durch Behandlung mit Alkohol 18 g reines Aethylaminsalz isolirt wurden; das sind 60 pCt. der theoretisch möglichen Menge.

0.3743 g Sbst.: 0.6644 g AgCl.

$C_2H_5NCl$ . Ber. Cl 43.55. Gef. Cl 43.88.

#### Acetonphenylhydrazon.

Bedingungen wie beim Aethylidenphenylhydrazin: Maximale Stromausbeute 72 pCt. Dauer  $2\frac{1}{2}$  Stunden. Wasserstoffverbrauch 3025 ccm, berechnet 3047.

Aus 35 g Hydrazon, welche unter im Uebrigen entsprechenden Bedingungen, aber bei  $15-20^{\circ}$  reducirt wurden, erhielten wir nach der beim Aethylidenphenylhydrazon angegebenen Methode ein salzsaures Salz, welches bei der Destillation mit Kali und nachherigem Trocknen über Baryumoxyd 9 g zwischen  $32^{\circ}$  und  $34^{\circ}$  siedendes Isopropylamin, entsprechend 65 pCt. der theoretisch möglichen Menge, lieferte.

#### Benzylidenphenylhydrazin.

Die Schwerlöslichkeit des Benzylidenphenylhydrazins in wasserhaltiger Schwefelsäure macht für eine erspriessliche Durchführung der Reduction die Zugabe von Essigsäure in den Kathodenraum nothwendig. Es wurde daher als Elektrolyt im Kathodenraum ein Gemenge von 50 g Schwefelsäure, 25 g Eisessig und 25 g Wasser benutzt, welches bei anhaltendem Schütteln schon in der Kälte die Substanz in einer genügenden Menge mit kirschrother Farbe löst. Als Anodenflüssigkeit diente 50-procentige Schwefelsäure.

Bedingungen wie beim Aethylidenphenylhydrazin. Stromausbeute zu Beginn 46 pCt., nach 3 Stunden 4 pCt.; Wasserstoffverbrauch nach dieser Zeit 1825 ccm, berechnet 2278 ccm.

Ein Versuch im offenen Apparat wurde mit 25 g Substanz bei  $15^{\circ}$  und sonst entsprechenden Bedingungen ausgeführt.

Die gelbgefärbte Reductionsflüssigkeit schied beim Verdünnen mit Wasser 0.4 g eines blaugrünen, nicht krystallinischen Körpers ab.

Das Filtrat wurde, wie beim Aethylidenphenylhydrazin beschrieben, weiter verarbeitet, und lieferte 5.8 g Benzylamin vom Sdp.  $179-181^{\circ}$ . Das sind 43 pCt. der theoretisch möglichen Menge.

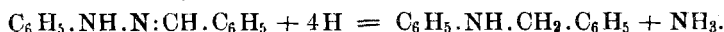
Beim Ausziehen der schwach alkalischen, wässrigen Flüssigkeit mit Aether geht in diesem Falle neben Anilin Benzylanilin in den

Aether über. Wir haben dasselbe durch fractionirte Destillation im Vacuum von Anilin getrennt, zur Reinigung in das in Salzsäure schwer lösliche Hydrochlorat übergeführt und aus diesem wieder die freie Base gewonnen, welche unter 37 mm Druck bei 201—203° siedete. Wir fanden den Schmp. zu 37°, den Erstarrungspunkt zu 29—30°. Bernthsen und Trompetter<sup>1)</sup> geben als Schmelzpunkt des Benzylanilins 33° an.

0.2960 g Sbst.: 20.1 ccm N (24°, 753 mm).

$C_{13}H_{13}N$ . Ber. N 7.65. Gef. N 7.54.

Die Menge des gebildeten Benzylanilins betrug bei mehreren Operationen übereinstimmend etwa 12 pCt. des angewandten Hydrazons. Die Bildung desselben wird man folgendermaassen formuliren:



### Monoxime.

#### Acetoxim.

1. Bleikathode; Elektrolyt 50-procentige Schwefelsäure; Anfangsconcentration 100 g; Stromconcentration 120 Ampère; Kathode 10 qem pro Liter; Temperatur 6°; maximale Stromausbeute 92 pCt.; Dauer 3 Stunden; Wasserstoffverbrauch 6100 ccm, berechnet 6177 ccm.

2. Die gleichen Bedingungen, nur Anfangsconcentration 200 g; Stromconcentration 150 Ampère pro Liter; Temperatur 10°; maximale Stromausbeute 97 pCt.; Dauer 3 Stunden; Wasserstoffverbrauch 6125 ccm.

Die Reduction im offenen Apparat wurde mit 70 g Acetoxim bei höchstens 20° und im Uebrigen den Bedingungen von 2. ausgeführt. Die Reductionsflüssigkeit wurde vorsichtig mit Natronlauge übersättigt, die Basen überdestillirt, das Destillat mit Salzsäure neutralisirt und zur Trockne gebracht. Das zurückgebliebene Salz wurde mit trockenem Kali destillirt und die Destillation über Baryumoxyd wiederholt. Es resultirten 37.5 g zwischen 31° und 33° siedendes Isopropylamin oder 66 pCt. der theoretisch möglichen Menge.

Benzaldoxim. Die Versuche mit einem aus käuflichem Benzaldehyd und salzsaurem Hydroxylamin in der gewöhnlichen Weise bereiteten Oxim ergaben wesentlich bessere Resultate, wenn das Präparat im Vacuum destillirt worden war, als wenn direct das Rohproduct verwendet wurde. Die folgenden Versuche sind mit destillirtem Material ausgeführt.

Bedingungen wie bei Acetoxim unter 1: Maximale Stromausbeute 96.5 pCt., nach 3 Stunden noch 5 pCt.; Wasserstoffverbrauch bis dahin 3250 ccm, berechnet 3686 ccm.

25 g Benzaldoxim, unter entsprechenden Bedingungen, aber bei 10—12° reducirt, ergaben eine schwach grüngelb gefärbte, etwas nach

<sup>1)</sup> Diese Berichte 11, 1760 [1878].

Benzaldehyd riechende Flüssigkeit, aus welcher, ähnlich wie beim Acetoxim beschrieben, 15.2 g trocknes, bei 181° (751 mm) siedendes Benzylamin oder 69 pCt. der theoretisch möglichen Menge abgetrennt wurden.

Der Chlorgehalt des aus der Base bereiteten Hydrochlorats wurde zu 24.7 statt der berechneten 24.9 pCt. gefunden.

Acetophenonoxim<sup>1)</sup>. 2 g Oxim wurden im geschlossenen Apparat unter den beim Acetoxim unter 1. angegebenen Bedingungen, aber etwas höherer Temperatur (10—17°), reducirt. Die maximale Stromausbeute betrug 80 pCt., sie fiel aber rasch stark ab und war nach 4½ Stunden noch 2½ pCt. — Wasserstoffverbrauch zu diesem Zeitpunkt 2570 ccm, berechnet 3310 ccm.

Die von einer harzigen Trübung filtrirte Flüssigkeit wurde mit Baryt neutralisirt, filtrirt und das Filtrat abgedampft. Es blieben 1.75 g Phenyläthylaminsulfat zurück, welche durch Umkrystallisiren aus 10 Theilen siedenden Alkohols gereinigt wurden.

(C<sub>8</sub>H<sub>11</sub>N)<sub>2</sub>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Ber. N 8.24. Gef. N 8.16.

Benzophenonoxim<sup>1)</sup>. Das Oxim löst sich nur in 60-proc. Säure in einer zur Durchführung der Elektrolyse genügenden Menge auf. Bei 25—30° und im Uebrigen den für Acetoxim unten angegebenen Bedingungen betrug die maximale Stromausbeute an Blei wie an Quecksilber-Kathoden etwa 20 pCt.; bei niederer oder höherer Temperatur wurde sie noch niedriger gefunden. Bei Verwendung von Bleielektroden setzt sich jedoch an der Kathode leicht eine Kruste von Benzhydrylaminsulfat fest, welche die Reduction stört<sup>2)</sup>. Es sind daher in diesem Falle Quecksilberkathoden vorzuziehen. Bei Verwendung von solchen betrug die Stromausbeute nach 3½ Stunden noch 1.8 pCt.

In der etwas milchig getrübbten Flüssigkeit war Benzhydrylamin-sulfat abgeschieden, ging aber beim Verdünnen in Lösung. Durch Uebersättigen der Lösung mit Alkali und Ausäthern wurde die Hälfte des Gewichts vom angewendeten Oxim an Benzhydrylamin vom Sdp. 299—301° gewonnen. Die Base wurde in das Hydrochlorat verwandelt.

C<sub>13</sub>H<sub>13</sub>N.HCl. Ber. N 6.39. Gef. N 6.57.

Campheroxim. Die Reduction des reinen Oxims verläuft nur in ziemlich verdünnter Schwefelsäure gut. Als 2 g Substanz, mit

<sup>1)</sup> Nach Versuchen von Hrn. Dr. Koltscharsch.

<sup>2)</sup> Aehnliches hat Loeb (Zeitschrift für Elektrochemie 7, 333) bei der elektrolytischen Darstellung des Benzidins beobachtet, wenn feste Elektroden verwendet wurden. Auch Loeb hat aus diesem Grunde zu Quecksilber-elektroden gegriffen.

30-procentiger Schwefelsäure zu 20 ccm gelöst, bei 25° und im Uebrigen den bei Acetoxim unter 1. genannten Bedingungen an einer Bleikathode reducirt wurden, betrug die Stromausbeute anfänglich nur etwa 8 pCt., stieg aber innerhalb 1½ Stunden allmählich auf 22 pCt., blieb in dieser Höhe etwa eine halbe Stunde, um dann ziemlich rasch auf 0 zu sinken. Wasserstoffverbrauch innerhalb 3¼ Stunden 2100 ccm; berechnet 2670 ccm.

Aus der schwach trüben Reductionsflüssigkeit wurden 1.3 g (72 pCt. der theoretisch möglichen Menge) krystallisirendes Bornylamin vom Schmp. 159—161° gewonnen, welches unter 735 mm Druck bei 203—204° (Faden im Dampf) siedete.

0.2231 g Sbst.: 18.5 ccm N (23°, 748 mm).

C<sub>10</sub>H<sub>19</sub>N. Ber. N 9.15. Gef. N 9.19.

### Glyoxim.

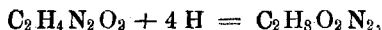
Die elektrolytische Reduction von Glyoxim, in 60-procentiger Schwefelsäure in der Concentration 100 gelöst, verläuft bei niederen Temperaturen unter den bei Acetoxim unter 1. angegebenen Stromverhältnissen an Bleikathoden sehr energisch. Anfangs wird aller Wasserstoff verbraucht. Nach etwa einer Stunde sinkt die Stromausbeute sehr rasch auf etwa 8 pCt. und dann nur ganz langsam weiter. Der Wasserstoffverbrauch betrug aber innerhalb dreier Stunden nur 5650 ccm, statt der für die Bildung von Aethylendiamin berechneten 10150 ccm. In der Kathodenflüssigkeit findet man ein weisses, sandiges, krystallinisches Pulver abgeschieden. Seine Menge betrug nach vorsichtigem Waschen mit eiskaltem Wasser und Trocknen zwischen Papier etwa 60 pCt. des angewendeten Oxims. Die Masse verlor dann im Vacuum über Schwefelsäure nicht mehr wesentlich an Gewicht. Da alle Versuche, die Substanz umzukrystallisiren, fehl schlugen, wurde sie im vacuumtrockenen Zustande analysirt. Sie enthielt nur Spuren von Asche, dagegen reichliche Mengen Schwefelsäure.

0.1560 g Sbst.: 0.0716 g CO<sub>2</sub>, 0.0792 g H<sub>2</sub>O. — 0.1860 g Sbst.: 25.1 ccm N (28°, 748 mm). — 0.0959 g Sbst.: 12.7 ccm N (20°, 738 mm). — 0.2790 g Sbst.: 0.3406 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Ber. C 12.63, H 5.26, N 14.73, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 51.57.  
Gef. » 12.51, » 5.64, » 14.57, 14.72, » 51.30.

Die Substanz ist in Alkohol und den gewöhnlichen indifferenten Lösungsmitteln unlöslich, in kaltem Wasser sehr schwer, in warmem Wasser leicht löslich. Die Auflösung scheint aber stets mit Zersetzung verbunden zu sein. Die Lösung reagirt schwach sauer auf Lakmus und reducirt Fehling'sche Lösung schwach, ammoniakalische Silberlösung kräftig.

Nach der Analyse und dem Gesamtverhalten liegt das Sulfat einer Base  $C_2H_8O_2N_2$  vor, welche wir aber in Folge ihrer Zersetzlichkeit nicht isoliren konnten. Sie bildet sich nach der Gleichung:



verlangt also nur die Hälfte des zur Bildung von Aethylendiamin nöthigen Wasserstoffs, was mit dem bei der Elektrolyse gefundenen Wasserstoffverbrauch übereinstimmt.

Ebenso wenig wie die freie Base konnten wir aus dem Sulfat andere Salze durch Umsetzung herstellen. Als wir Ersteres in der Kälte mit der berechneten Menge Chlorbaryum schüttelten, vom Baryumsulfat filtrirten und die Lösung im Vacuum eindunsteten, blieb <sup>es</sup> reichlich von Krystallen durchsetzter Syrup zurück; die Krystalle riesen sich aber als Salmiak.

0.0546 g Sbst.: 12.7 ccm N (26°, 748 mm).

$NH_4Cl$ . Ber. N 26.17. Gef. N 25.40.

Ammoniak, bezw. Ammoniumsulfat, ist auch in der warm bereiteten wässrigen Lösung der Substanz enthalten, und Letzteres wird aus der concentrirten Lösung durch Alkohol in reichlicher Menge ausgefällt.

0.1078 g Sbst.: 21.5 ccm N (27°, 748 mm).

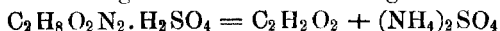
$(NH_4)_2SO_4$ . Ber. N 21.22. Gef. N 21.30.

Ausser schwefelsaurem Ammoniak scheint die wässrige Lösung in der Hauptsache noch Glyoxal zu enthalten. Sie liefert, auch in der Kälte bereitet, mit fuchsinschweflicher Säure die bekannte Aldehydreaction, mit wässriger Benzidinlösung einen dunkelgelben, in concentrirter Schwefelsäure mit tiefblauer Farbe löslichen Niederschlag, mit Cyankalium beim Erwärmen eine rubinrothe Färbung. Wird die durch Erwärmen des Sulfats mit Wasser erhaltene concentrirte Lösung abgekühlt und mit einer essigsäuren Phenylhydrazinlösung versetzt, so fällt sofort ein gelbes Oel in reichlicher Menge aus, welches bald krystallinisch erstarrt und sich als Glyoxaldiphenylosazon erwies. Dasselbe wurde aus siedendem Alkohol krystallisirt und schmolz bei 167—168° (für das Osazon aus Glyoxal ist 169—170° angegeben).

0.1060 g Sbst.: 22.6 ccm N (25°, 746 mm).

$C_{14}H_{14}N_4$ . Ber. N 23.52. Gef. N 23.33.

Das Osazon wurde in einer dem angewendeten Sulfat gleichen Menge erhalten, sodass also die Spaltung des Letzteren beim Auflösen in Wasser recht glatt nach der Gleichung



zu verlaufen scheint, denn nach ihr lassen sich aus 1 g Sulfat 1.25 g Glyoxalosazon erwarten. Als Nebenproduct treten geringe Mengen Säure (Glyoxylsäure?) auf, wie aus der schwach sauren Reaction der Lösung geschlossen werden muss.



Versuche, das schwerlösliche Sulfat synthetisch aus Glyoxal und Ammoniumsulfat zu erhalten, hatten keinen Erfolg.

Bezüglich der Constitution der Base, welche diesem merkwürdigen, leicht zersetzlichen Sulfat zu Grunde liegt, können wir zur Zeit Sicheres nicht aussagen. Nach der Bildung aus Glyoxim (I)

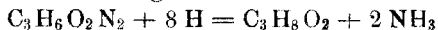


durch Aufnahme von 4 Wasserstoffatomen ist die nächstliegende Formel die eines  $\beta$ -Aethylendihydroxylamins (II), nach welcher die Zersetzung in Glyoxal und Ammoniak analog erscheinen würde der von Kjellin<sup>1)</sup> am  $\beta$ -Methyl- und am  $\beta$ -Aethyl-Hydroxylamin beobachteten Zersetzung in Ammoniak, wobei Kjellin die Bildung von Formaldehyd beziehungsweise Acetaldehyd annimmt. Allerdings verläuft dort die Reaction erst beim Erhitzen mit Salzsäure im Roure.

Luxmoore<sup>2)</sup> hat durch Einwirkung von alkoholischer Hydroxylaminlösung auf Aethylenbromid in der Wärme ein Bromhydrat der Zusammensetzung  $\text{C}_2\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2\text{Br}_2$  erhalten, welches vielleicht unserem Sulfat entspricht. Da er jedoch bei der Einwirkung von Jodwasserstoff daraus statt des erwarteten Aethylendiamins Ammoniak erhielt, schrieb er ihm die Formel eines  $\alpha$ -Aethylendihydroxylamins zu.

Aus der Mutterlauge unseres schwer löslichen, bei der Elektrolyse des Glyoxims entstandenen Sulfats haben wir kein Aethylendiamin, wohl aber reichliche Mengen Ammoniak gewinnen können. Die elektrolytische Reduction führt also hier nicht zu dem bei Monoximen erreichbaren Endziel, weil eine der Zwischenstufen der Reaction gegen den Elektrolyten eminent empfindlich ist.

Im speciellen Falle des Glyoxims lässt sich diese Zwischenstufe in Folge der Schwerlöslichkeit des Sulfats fassen, nicht so beim Methylglyoxim. Aber auch aus Letzterem konnten wir bei der elektrolytischen Reduction kein Diamin, sondern nur Ammoniak erhalten, welches zweifellos durch Zersetzung eines analogen Zwischenproducts entstanden ist. Das Methylglyoxim verbraucht übrigens bei der Elektrolyse unter den beim Glyoxim angewendeten Bedingungen fast genau die für die Bildung von Propylendiamin nothwendige Wasserstoffmenge (8250 ccm statt der berechneten 8761 ccm). Es ist also anzunehmen, dass die Hälfte desselben zur Reduction des aus jenem Zwischenproduct entstehenden Methylglyoxals zu Propylenglykol verbraucht wird, sodass die gesammte, im Kathodenraum stattfindende Reaction durch die Gleichung



wiedergegeben wird.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 26, 2380, 2382 [1896].

<sup>2)</sup> Journ. of the chem. Soc. 68, 1018.