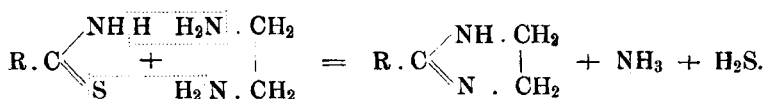


309. G. Forssel: Ueber die Einwirkung des Aethylendiamins auf Thioamide. I.

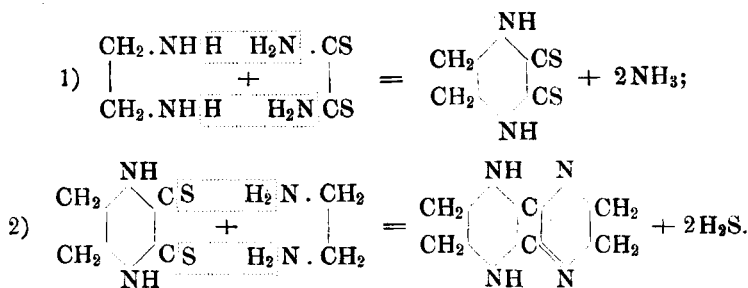
(Eingegangen am 30. Juni.)

Vor etwa einem Jahre habe ich in einer vorläufigen Mittheilung¹⁾ erwähnt, dass Aethylendiamin auf Rubeanwasserstoff (Dithiooxamid) und auf Thiobenzamid unter Austritt von Ammoniak und Schwefelwasserstoff einwirkt. Seitdem habe ich sowohl die hierbei erhaltenen schwefelfreien Körper etwas näher untersucht, als auch das α - und das β -Naphthoëthiamid derselben Reaction unterworfen und will nun über die Resultate der Untersuchungen berichten.

Was die Structurformeln der entstandenen Verbindungen betrifft, so giebt es bei den drei untersuchten Thioamiden von der allgemeinen Formel $R \cdot CS \cdot NH_2$ ($R = \text{Phenyl oder Naphtyl}$) nur eine Möglichkeit: die Reaction findet nach folgendem Schema statt:



Auch bei dem Rubeanwasserstoff ist mit der grössten Wahrscheinlichkeit derselbe Verlauf anzunehmen, aber mit Sicherheit kann dieses nur durch besondere Versuche festgestellt werden. Man könnte nämlich folgendes Schema, obwohl unwahrscheinlich, doch für möglich halten:



1. Einwirkung des Aethylendiamins auf Rubeanwasserstoff.

Ein Theil zerriebener Rubeanwasserstoff wurde mit zwei Theilen (etwa der anderthalbfachen berechneten Menge) Aethylendiaminhydrat vermischt und dann auf dem Wasserbade erwärmt, bis die Anfangs unter starkem Aufschäumen vorgehende Gasentwicklung beendigt war. Zur Reinigung wurde das Reactionsproduct mit ein wenig Wasser angerührt, davon abgesaugt, auf dem Thonteller getrocknet und aus

¹⁾ Diese Berichte XXIV, 1846.

kochendem, starkem Alkohol umkrystallisirt. Die Ausbeute betrug 60—70 pCt. der berechneten Menge.

Die Analyse ergab:

Berechnet für $C_6H_{10}N_4$		Gefunden			
		I.	II.	III.	IV.
C_6	52.17	52.78	—	52.10	— pCt.
H_{10}	7.25	7.41	—	7.42	— „
N_4	40.58	—	40.22	—	40.93 „

Das Material zu den Analysen I und II, welches nur einmal aus Alkohol umkrystallisirt war, scheint ziemlich unrein gewesen zu sein. Zu den Analysen III und IV wurde das Material bereitet durch einmaliges Umkrystallisiren des Rohproducts aus Alkohol, Lösen in Schwefelsäure, zweimalige Ausfällung des Sulfats durch Alkohol, Auflösen desselben in Wasser, schliesslich Ausfällen mit Sodalösung und Umkrystallisiren aus kochendem Alkohol. So wurde die Verbindung in verfilzten, beinahe farblosen Nadeln erhalten, welche beim Reiben stark elektrisch werden. Beim Erhitzen beginnen sie bei 240—250° C. zu erweichen und zu schmelzen unter Schwärzung zwischen 290 und 300° C. Der Körper ist in Benzol und Aether unlöslich, in Wasser und kaltem Alkohol schwer, in kochendem Alkohol leichter löslich. Andauerndes Kochen mit Wasser scheint er nicht ohne Zerstörung zu vertragen, doch können die neutralen Lösungen der Salze auf dem Wasserbade wenigstens ohne vollständige Zersetzung zur Trockne eingedampft werden. Von Säuren im Ueberschuss und Alkalien wird er beim Kochen in Aethylendiamin und Oxalsäure zerlegt. Er ist eine starke zweisäurige Base, welche rothes Lackmuspapier blau färbt.

Das Chlorhydrat bildet in Wasser sehr lösliche, in Alkohol unlösliche Nadeln. Eine Chlorbestimmung ergab:

Ber. für $C_6H_{10}N_4 \cdot 2HCl$		Gefunden
HCl	34.60	34.62 pCt.

Das Chloroplatinat bildet strohgelbe Nadeln. Die Platinbestimmung ergab:

Ber. für $C_6H_{10}N_4 \cdot H_2PtCl_6$		Gefunden
Pt	35.70	35.31 pCt.

Das Pikrat wurde als ein grüngelber Niederschlag erhalten, welcher beim Reiben elektrisch wird. Zur Analyse wurde die Substanz bei 100° getrocknet.

Ber. für $C_6H_{10}N_4 \cdot 2C_6H_2(NO_2)_3OH$		Gefunden
N	23.49	23.79 pCt.

Dinitrosoderivat. Einige Decigramme der Base wurden in schwach verdünntem, überschüssigen Eisessig gelöst und mit einer

concentrirten Lösung von Kaliumnitrit versetzt, worauf die ganze Flüssigkeit bald zu einem Brei von grünlich weissen Nadeln erstarrte, welche, aus Alkohol umkrystallisirt, bei 173° unter Zersetzung schmolzen. Das Analysenmaterial wurde bei 100° getrocknet.

Die Analyse ergab:

	Ber. für $C_6H_8N_4(NO)_2$	Gefunden
C ₆	36.73	37.00 pCt.
H ₈	4.08	4.11 »
N ₆	42.86	43.28 »

Die Nitroverbindung wird bereits von verdünnten Mineralsäuren zerlegt.

Diacetylderivat. Die Base wurde mit Acetanhydrid übergossen, wobei sie sich unter freiwilligem Erwärmen löste. Aus der filtrirten Lösung schieden sich beim Erkalten kleine harte, wasserhelle Krystalle ab, die zwischen Filtrirpapier gepresst und im Exsiccator getrocknet, bei ungefähr 250° schmolzen. Sie sind in Wasser (unter Zersetzung?) sehr leicht löslich.

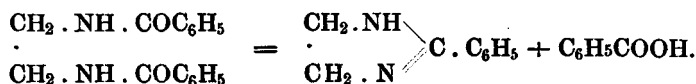
Die Analyse ergab:

	Ber. für $C_8H_8N_4(COCH_3)_2$	Gefunden
C ₁₀	54.05	53.39 pCt.
H ₁₄	6.31	6.35 »
N ₄	25.23	25.39 »

Das Waschwasser vom Rohproduct der Einwirkung des Aethylen-diamins auf den Rubeanwasserstoff lieferte beim Neutralisiren mit Salzsäure einen gelben, schwefelhaltigen Niederschlag, aus welchem mindestens zwei Körper isolirt wurden, die aber nicht untersucht sind.

2. Einwirkung des Aethylen-diamins auf Thiobenzamid.

Durch Erhitzen des Dibenzoyläthylen-diamins, entweder allein oder in trockenem Chlorwasserstoffgase, hat v. Hofmann das Benzenyl-äthylen-diamin¹⁾ erhalten:

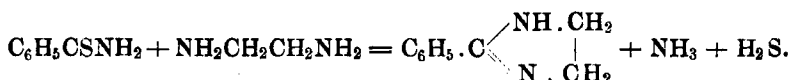


Er beschreibt dasselbe als eine starke Base, welche bei 101° schmilzt und in Alkohol und Aether leicht, in Benzol weniger löslich ist. Mit Salzsäure, Schwefelsäure und Salpetersäure giebt der Körper in Wasser und Alkohol leicht lösliche, gut krystallisirende Salze.

¹⁾ Diese Berichte XXI, 2332.

Hofmann hat die Base selbst nicht analysirt, sondern nur den Platin- bezw. Goldgehalt der Doppelchloride bestimmt.

Dieselbe Verbindung habe ich aus Aethylendiamin und Thiobenz- amid erhalten:



Thiobenzamid wurde im Kolben auf dem Wasserbade mit etwas mehr als der berechneten Menge Aethylendiaminhydrat ($\text{C}_2\text{H}_4(\text{NH}_2)_2 + \text{H}_2\text{O}$) erhitzt, wobei Ammoniak und Schwefelwasserstoff, anfangs unter lebhaftem Aufschäumen, entwichen. Als der Geruch nach Schwefelwasserstoff verschwunden war, wurde das Erwärmen unterbrochen und das durchsichtig braungelbe, dickflüssige Product auf ein grosses Uhrglas gegossen, wo es bald strahlig krystallinisch erstarrte. Nach Auflösen in Salzsäure, wobei eine schwefelhaltige Substanz ungelöst blieb, wurde durch Natronlauge ein schweres, bald zu Krystallen erstarrendes Oel ausgefällt. Dasselbe wurde entweder aus Lignoïn oder aus einer Mischung von Benzol und Lignoïn umkrystallisirt und auf diese Weise in grossen und harten, wasserhellen Nadeln vom Schmelzpunkt 101° erhalten.

Die Analyse ergab;

	Ber. für $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{N}_2$	Gefunden
C_9	79.97	73.51 pCt.
H_{10}	6.85	7.08 »
N_2	19.18	19.45 »

Der Körper ist, gleichwie der Hofmann'sche, stark basisch (erfärbt rothes Lackmuspapier blau) und löst sich leicht in Alkohol und Benzol, schwer in Lignoïn und Wasser. Aus der wässrigen Lösung wird er durch Aether ausgezogen.

Das Chlorhydrat bildet weisse, in Wasser und Alkohol leicht lösliche Nadeln, welche durch Aether ausgefällt werden.

Analyse:

	Ber. für $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{N}_2 \cdot \text{HCl}$	Gefunden
HCl	20.00	19.30 pCt.

Das Chloroplatinat ist ein orangegelber Niederschlag vom Schmelzpunkt 200° .

Platinbestimmung:

	Ber. für $(\text{C}_9\text{H}_{10}\text{N}_2)_2\text{H}_2\text{PtCl}_6$	Gefunden
Pt	27.88	27.32 pCt.

Das Quecksilberdoppelchlorid wurde beim Vermischen der salzsauren Lösung der Base mit einer wässrigen Sublimatlösung als weisse Nadeln erhalten. Schmelzpunkt $192\text{--}195^\circ \text{C}$.

Analyse:

Ber. für $C_9H_{10}N_2 \cdot HCl \cdot HgCl_2$	Gefunden
Cl 23.48	23.14 pCt.
N 6.17	6.38 >

Das Sulfat stellt weisse Nadeln dar, welche in Wasser und in Alkohol leicht löslich, in Aether unlöslich sind.

Analyse:

Ber. für $(C_9H_{10}N_2)_2H_2SO_4$	Gefunden
H_2SO_4 40.16	40.26 pCt.

Das Nitrat ist in Wasser und Alkohol leicht löslich, in Aether unlöslich.

Eine Stickstoffbestimmung ergab:

Ber. für $C_9H_{10}N_2 \cdot HNO_3$	Gefunden
N 20.10	19.64 pCt.

Das Pikrat wurde beim Vermischen alkoholischer Lösungen von Pikrinsäure und der Base als schöne, gelbe Nadeln erhalten. Schmelzpunkt 233° .

Analyse:

Ber. für $C_9H_{10}N_2 \cdot C_6H_3(NO_2)_3OH$	Gefunden
N 18.67	18.77 pCt.

Nitrosoderivat. Die Base, in etwas verdünntem Eisessig gelöst, wurde mit concentrirter Kaliumnitritlösung versetzt, wobei ein zu Nadeln erstarrendes Oel ausfiel. Nach einmaligem Umkrystallisiren aus heissem Alkohol schmolzen die Nadeln bei $66-67^\circ$.

Stickstoffbestimmung:

Berechnet	Gefunden
N 24.00	24.35 pCt.

Benzoylderivat. Durch Schütteln der Base mit Natronlauge und überschüssigem Benzoylchlorid wurde eine klebrige Substanz erhalten, welche mit schwacher Natronlauge gewaschen wurde. Der Körper, welcher in Alkohol, zumal kaltem, in Chloroform und Benzol leicht löslich, in kaltem Ligroin nicht, in heissem schwer löslich ist, war nicht mit Sicherheit krystallisirt zu erhalten.

Zwei Stickstoffbestimmungen ergaben:

Berechnet	Gefunden
N 11.20	10.78 10.97 pCt.

Um sicher zu erkennen, dass ich wirklich die gesuchte Verbindung, nicht etwa das Dibenzoyläthylendiamin (N berechnet für $(CH_2 \cdot NHCOC_6H_5)_2$: 10.45 pCt.) unter Händen hatte, wurde die letztgenannte Verbindung auf dieselbe Weise aus Aethylendiamin und Benzoylchlorid dargestellt. Sie wurde unmittelbar in fester, krystalli-

sirter Gestalt erhalten und zeigte sich in vollständiger Uebereinstimmung mit der Angabe v. Hofmann's nur äusserst schwer löslich in Alkohol; auch von Chloroform wurde sie kaum gelöst.

3. Einwirkung des Aethylendiamins auf β -Naphthoëthiamid.

Eine Mischung von 10 Theilen Thiamid und 7 Theilen (ber. 4.17) Aethylendiaminhydrat wurden im Kolben auf dem Wasserbade erhitzt. Das Verfahren ist übrigens mit dem im vorigen Falle angewandten ganz übereinstimmend. Die so erhaltene Verbindung stellt kurze, undurchsichtig weisse Nadeln dar, welche in Wasser, Ligroïn und Aether schwer, in Alkohol, Eisessig und Benzol leicht löslich sind. Schmelzpunkt 116° . Sie ist eine starke einsäurige Base mit alkalischer Reaction.

Die Analysen wurden mit aus Ligroïn ein Mal umkrystallisirtem bei etwas unter 100° C. getrocknetem Material ausgeführt.

	Ber. für $C_{13}H_{12}N_2$	Gefunden
C_{13}	79.59	79.27 pCt.
H_{12}	6.12	6.45 „
N_2	14.29	14.39 „

Das Chlorhydrat bildet weisse, in Alkohol und in Wasser lösliche, in Aether unlösliche Nadeln. Eine Chlorbestimmung ergab:

	Ber. für $C_{13}H_{12}N_2 \cdot HCl$	Gefunden
HCl	15.70	15.82 pCt.

Das Chloroplatinat wird als ein orangegelber Niederschlag vom Schmelzpunkt $219-221^{\circ}$ erhalten und kann ohne Gewichtsabnahme bei 100° getrocknet werden. Die Platinbestimmung ergab:

	Ber. für $(C_{13}H_{12}N_2)_2 H_2 PtCl_6$	Gefunden
Pt	24.31	24.08 pCt.

Das saure Sulfat fällt aus einer Lösung der Base in Schwefelsäure und Alkohol auf Zusatz von Aether als ein bald zu Nadeln erstarrendes Oel. Eine Schwefelbestimmung ergab:

	Ber. für $C_{13}H_{12}N_2 \cdot H_2SO_4$	Gefunden
H_2SO_4	33.33	33.29 pCt.

Das Nitrat verhält sich zu Lösungsmitteln wie das Chlorhydrat und das Sulfat. Die Stickstoffbestimmung ergab:

	Ber. für $C_{13}H_{12}N_2 \cdot HNO_3$	Gefunden
N	16.22	16.49 pCt.

Das Quecksilberdoppelchlorid wurde beim Vermischen wässriger Sublimatlösung mit einer salzsauren Lösung der Base als ein weisser krystallinischer Niederschlag erhalten. Exsiccatorrockne Sub-

stanz nimmt bei 100° an Gewicht nicht ab. Das Doppelchlorid schmilzt bei 180—186°.

Die Analysen ergaben:

Ber. für $C_{13}H_{12}H_2 \cdot HCl \cdot HgCl_2$	Gefunden
Cl 21.15	21.54 pCt.
N 5.56	6.14 »

Die Quecksilberchloridadditionsverbindung wird erhalten, wenn man alkoholische Lösungen der Base und von Sublimat vermischt. Sie stellt einen weissen, käsigen Niederschlag dar, welcher bei 100° nicht an Gewicht abnimmt, bei ungefähr 200° sich zu schwärzen beginnt und bei 230—250° zu einer graubraunen Schmiere schmilzt.

Die Analysen ergaben:

Ber. für $C_{13}H_{12}N_2 \cdot 2 HgCl_2$	Gefunden
Cl 19.24	19.86 pCt.
N 3.79	4.29 »

Das Pikrat ist ein gelber, krystallisirter Niederschlag, welcher bei 100° nichts an Gewicht verliert. Schmelzpunkt 196°. Eine Stickstoffbestimmung ergab:

Ber. für $C_{13}H_{12}N_2 \cdot C_6H_5(NO_2)_3OH$	Gefunden
N 16.47	16.66 pCt.

Das Nitrit wird erhalten, wenn eine Lösung von Kaliumnitrit zu einer neutralen oder nur schwach sauren Lösung eines Salzes der Base zugesetzt wird. Es stellt in unreinem Zustande einen dicken, etwas gelblichen Niederschlag dar, welcher zumal in kaltem Alkohol äusserst leicht löslich ist und daraus durch Aether farblos gefällt wird. Schmelzpunkt 166—167°. Der Körper wird von Säuren, auch Essigsäure, unter Gasentwicklung zerlegt. Die Analyse wurde mit bei 100° getrockneter Substanz ausgeführt:

Ber. für $C_{12}H_{12}N_2 \cdot HNO_2$	Gefunden
N 17.28	16.95 pCt.

Nitrosoderivat. Um diese Verbindung zu gewinnen, wurde eine concentrirte, saure Lösung der Base in ungefähr gleichen Theilen Wasser und Eisessig angewandt. Auf Zusatz von Kaliumnitritlösung wird die Nitrosoverbindung als ein mehr oder weniger gefärbtes, bald erstarrendes Oel abgeschieden. Nach zweimaligem Umkrystallisiren aus heissem Alkohol stellte sie kleine, gelbliche Nadeln dar, welche von Mineralsäuren zerlegt werden. Schmelzpunkt 101°. Exsiccator-trockene Substanz verlor nichts an Gewicht bei mehrstündigem Erhitzen auf ungefähr 90°. Eipe Stickstoffbestimmung ergab:

Berechnet	Gefunden
N 18.67	18.79 pCt.

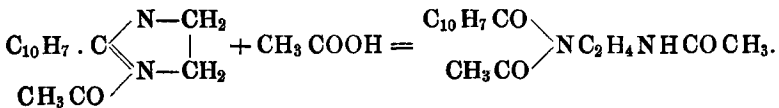
Acetylderivat. Einige Decigramme der Base wurden verrieben und mit Acetylchlorid übergossen, wobei eine starke Reaction eintritt. Ueberschüssiges Acetylchlorid wurde durch Erwärmen verjagt und das hellgelbe Product mehrmals mit Benzol ausgekocht. Beim Erkalten fiel ein beinahe farbloser, flockiger Niederschlag aus, welcher nach dem Trocknen eine weisse, kreideähnliche Substanz bildete. Schmelzpunkt 160—166°. Eine Stickstoffbestimmung ergab:

	Berechnet	Gefunden
N	11.76	11.72 pCt.

Dieselbe Verbindung wurde auch durch Einwirkung von Acetanhydrid in der Kälte erhalten. Das Reactionsproduct wurde mit Wasser und Chloroform geschüttelt und die nach der Verdunstung der Chloroformlösung rückständige, nur theilweise feste Substanz mit etwas Benzol versetzt, wobei ein weisses Pulver ausfiel, welches bei 162—167° schmolz.

β -Naphthoyl-diacetyl-äthylendiamin.

Bei dem ersten Versuche, die Acetylverbindung der β -Naphthylbase darzustellen, wurde auf folgende Weise verfahren. Die Base, in Acetanhydrid gelöst, wurde auf dem Wasserbade zur Verjagung der Hauptmenge des überschüssigen Anhydrids erwärmt und dann bei 100° bis zum constanten Gewicht getrocknet. So wurde ein nach und nach hart werdendes harzartiges Product erhalten. Wie die Analysen zeigen, muss ein Oeffnen des Ringes stattgefunden haben:



Die Analyse ergab:

	Berechnet	Gefunden
C ₁₇	68.46	68.60 pCt.
H ₁₈	6.04	6.46 „
N ₂	9.40	9.85 „
O ₃	16.10	— „
	100.00	

4. Einwirkung des Aethylendiamins auf α -Naphthoëthiamid.

Die Reaction geht weniger leicht vor sich als in den vorigen Fällen. Beim Erwärmen auf dem Wasserbade war eine Einwirkung kaum zu beobachten und es wurde darum bei etwas höherer Temperatur erhitzt. Im Uebrigen wurde wie vorher beschrieben verfahren und die α -Naphthylverbindung in Gestalt kleiner gelblich weisser Nadeln oder Prismen vom Schmelzpunkt 131° erhalten.

Die Analyse ergab:

	Ber. für $C_{13}H_{12}N_2$	Gefunden
C	79.59	79.29 pCt.
H	6.12	6.27 »
N	14.29	14.31 »

Die Salze zeigen dieselben Verhältnisse in Bezug auf Zusammensetzung und Löslichkeit wie die der β -Verbindungen und wurden in derselben Weise dargestellt. Sie verloren nichts an Gewicht durch Trocknen bei 100° .

Das Chlorhydrat ist ein leicht krystallisirendes Oel.

Die Chlorbestimmung ergab:

	Berechnet	Gefunden
HCl	15.70	15.76 pCt.

Das Chlorplatinat schmilzt bei 214° . Die Analyse ergab:

	Berechnet	Gefunden
Pt	24.31	24.12 pCt.

Das Quecksilberdoppelchlorid bildet schwer lösliche Nadeln und schmilzt bei $185 - 190^\circ$ zu einer dicken Flüssigkeit.

Analyse:

	Berechnet	Gefunden
Cl	21.15	21.12 pCt.
N	5.56	5.99 »

Die Quecksilberchloridadditionsverbindung beginnt sich beim Erhitzen über 200° zu zersetzen und schmilzt bei $250 - 260^\circ$ zu einer zähen graubraunen Schmiere. Die Analyse ergab:

	Berechnet	Gefunden
N	3.79	3.77 pCt.

Das saure Sulfat gab bei der Analyse:

	Berechnet	Gefunden
H_2SO_4	33.33	33.77 pCt.

Das Nitrat bildet weisse Nadeln. Die Analyse ergab:

	Berechnet	Gefunden
N	16.22	15.80 pCt.

Das Pikrat stellt schwefelgelbe Nadeln dar. Schmelzp. 237° .

Eine Stickstoffbestimmung ergab:

	Berechnet	Gefunden
N	16.47	16.86 pCt.

Nitrosoderivat. Die Base wurde in concentrirtem Eisessig gelöst und die Lösung mit Kaliumnitritlösung versetzt. Die zuerst entstandene Emulsion scheidet bald einen krystallinischen Niederschlag ab, welcher, aus Alkohol umkrystallisirt, kleine, harte und glänzende, an beiden Enden zugespitzte Prismen darstellt. Sie schmolzen nach der ersten Umkrystallisirung bei $154 - 155^\circ$, nach einer zweiten

bei 155—156°, also bedeutend höher als die Base selbst. Die Verbindung kann ohne Zersetzung oder Gewichtsabnahme bei 100° getrocknet werden.

Die Stickstoffbestimmung ergab:

	Berechnet	Gefunden
N	18.67	18.97 pCt.

Verhalten der Base zu verdünnter Natronlauge und Benzoylchlorid.

Die Base wurde mit verdünnter Natronlauge und überschüssigem Benzoylchlorid in einem Kolben geschüttelt und dann der Kolben einige Stunden stehen gelassen, bis der Geruch nach Benzoylchlorid verschwunden war, wobei der entstandene Körper ganz feste, amorphe Gestalt annahm. Er löste sich schwer in kaltem, leicht in kochendem Alkohol und wurde aus diesem Krystallisationsmittel als kleine, blendend weisse, bei 161° scharf schmelzende Nadeln erhalten. Durch Trocknen bei 100° erleidet er keine Veränderung.

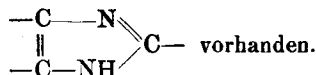
Eine Stickstoffbestimmung ergab:

für		Berechnet	für		Gefunden
CH ₂ —N	=C—C ₁₀ H ₇	für C ₁₀ H ₇ CO	C ₆	H ₅ CO	N . C ₂ H ₄ . NH . CO . C ₆ H ₅
CH ₂ —N . CO . C ₆ H ₅					
N	9.33		6.64		7.12 pCt.

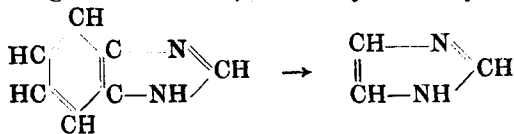
Es dürfte somit der Ring gesprengt worden sein unter Bildung von α -Naphtoyldibenzoyläthylendiamin.

Wahrscheinlich ist die Sprengung des Ringes von der Dauer der Einwirkung und der Stärke der Natronlauge, sowie von dem Grade des Ueberschusses von Benzoylchlorid abhängig. Wie oben gezeigt, giebt ja die Phenylbase eine Benzoylverbindung ohne gesprengt zu werden.

Durch die Untersuchungen Bamberger's ist die enge Beziehung des Glyoxalins zu den Anhydrobasen der aromatischen Orthodiamine dargelegt worden. In allen diesen Anhydrobasen ist der Atomcomplex



Aus dem einfachsten Vertreter dieses Typus, dem Benzimidazol, haben Bamberger und Berlé¹⁾ durch Oxydation Glyoxalin erhalten:



¹⁾ Diese Berichte XXV, 277.

und so die sogenannte Japp'sche Glyoxalinformel als richtig erwiesen.

In den von mir oben beschriebenen Verbindungen befindet sich nothwendiger Weise der gleiche Atomcomplex als Bestandtheil und sie können somit als Abkömmlinge des dihydrierten Glyoxalins betrachtet werden, was von grossem Interesse ist, da es bisher nicht gelungen ist, solche Körper aus dem Glyoxalin bezw. den Glyoxalinderivaten durch Reduction zu erhalten.

Ich hoffe bald im Stande zu sein die Einwirkung von Oxydationsmitteln auf meine Verbindungen zu prüfen.

U p s a l a, im Juni 1892. Universitäts-Laboratorium.

310. G. Nussberger: Ueber stereoisomere Dioxime aus Acet- und Benzoylessigäther.

(Eingegangen am 22. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. H. Jahn.)

Stereoisomerie bei fetten Glyoximen ist bisher nur beobachtet worden bei der Dicarbonsäure und Monocarbonsäure des Glyoxims (den Oximen aus Dioxyweinsäure und Dibrombrenztraubensäure¹⁾, sowie beim Chlorglyoxim²⁾). Um die vom stereochemischen Standpunkte aus noch ziemlich mangelhaften Kenntnisse dieser Dioxime zu erweitern, habe ich auf Veranlassung von Prof. A. Hantzsch die aus Acetessigäther und Benzoylessigäther zu erhaltenden Dioxime auf Stereoisomerie untersucht, welche sich von den einfachsten Verbindungen $\text{CH}_3 \cdot \text{CNOH} \cdot \text{CNOH} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$ und $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CNOH} \cdot \text{CNOH} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$ ableiten, und bisher α - β -Diisonitrosobuttersäureäther bezw. Diisonitrosophenylpropionsäureäther genannt wurden, jedoch im Folgenden ausschliesslich mit dem prägnanteren Namen der Derivate der Methyl- und Phenylglyoximcarbonsäure bezeichnet werden sollen.

Allgemeine Resultate der Untersuchung.

A. Ueber die Dioxime aus Acetessigäther.

Derivate der Methylglyoximcarbonsäure.

Dioxime aus Acetessigäther, also nach der alten Bezeichnung Derivate der Diisonitrosobuttersäure, sind bereits von Cérésolle und Koeckert³⁾ erhalten worden. Danach entsteht aus Isonitrosoacetessigäther und salzsaurem Hydroxylamin in wässriger oder alkoholischer Lösung zuerst das normale Product, der Aether der α - β -Diisonitrosobuttersäure, also einer Methylglyoximcarbonsäure:



¹⁾ H. Söderbaum, diese Berichte XXIV, 1215 und XXV, 904.

²⁾ A. Hantzsch, diese Berichte XXV, 705.

³⁾ Diese Berichte XVII, 821.