

Wasserdampf konnten durch Extrahiren mit Salzsäure, Entfärben mit Thierkohle und vorsichtiges Eindunsten im Schwefelwasserstoffstrome die charakteristischen feinen Nadeln von salzsaurem Orthoamidophenol isolirt werden.

Die Säure zerfällt also unter Abspaltung von Kohlensäure zum Theil in Anilin und *o*-Amidophenol und ist deshalb kein Pyridin-, sondern ein Benzolderivat. Sie erscheint hiernach als eine Amido-

sulfobenzoësäure oder Sulfanilcarbonsäure,  $C_6H_3$   $\begin{matrix} \text{COOH} \\ \text{NH}_2 \\ \text{SO}_2\text{OH} \end{matrix}$

und zwar zufolge ihrer Bildung aus Chinolinsulfosäure als »benachbarte Amido-*m*-benzoësulfonsäure«:



Dieselbe ist endlich jedenfalls identisch mit der von Limpricht und v. Uslar<sup>1)</sup> beschriebenen Amidosulfobenzoësäure, welche durch Nitrirung und Amidirung aus *m*-Sulfobenzoësäure erhalten worden ist. Damit ist natürlich zugleich auch nachgewiesen, dass im letzteren Falle bei der Einwirkung von Salpetersäure die Nitrogruppe zwischen die beiden sauren Radicale der Sulfobenzoësäure eintritt.

Zürich. Laboratorium des Prof. A. Hantzsch.

## 29. Max Polonowsky: Ueber das Verhalten einiger Dioxime gegen Phenylhydrazin.

(Eingegangen am 13. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

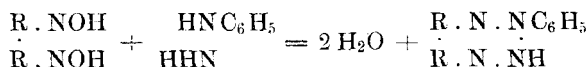
Wie Feod. Just<sup>2)</sup> gezeigt hat, reagirt Phenylhydrazin mit Aldoximen und Acetoximen zu gleichen Molekülen zwischen 100° und 150° unter Abspaltung von Hydroxylamin und Bildung der entsprechenden Hydrazinverbindungen der ursprünglichen Aldehyde resp. Ketone. Gelegentlich sei hierzu bemerkt, dass in den meisten Fällen schon ein einfaches Erwärmen der alkoholischen Lösung der Oxime mit Phenylhydrazin genügt, um die Reaction zu Stande zu bringen.

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 106, 29.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XX, 1205.

Wenn man z. B. Benzaldoxim in alkoholischer Lösung mit Phenylhydrazin auf dem Wasserbade nur erwärmt, scheidet sich alsbald das Benzylidenphenylhydrazid vom Schmelzpunkt  $152^{\circ}$  krystallinisch aus.

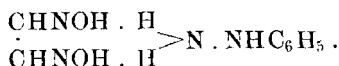
Ich beabsichtigte, das Verhalten von Dioximen, insbesondere von solchen mit benachbarter Stellung der Isonitrosogruppen gegen Phenylhydrazin zu untersuchen, in der Meinung, dass vielleicht unter Wasseraustritt ein geschlossener Ring mit 4 Stickstoffatomen sich bilden könnte, nach folgendem Schema:



Es stellte sich aber heraus, dass einige benachbarte Dioxime sich zwar gegen Phenylhydrazin etwas anders verhalten, als es von Just allgemein für alle Oxime angegeben wird, dass sie jedoch nicht in dem oben erwähnten Sinne reagiren.

Bringt man Glyoxim, in Alkohol gelöst, mit dem molecularen Gewichte Phenylhydrazin zusammen und erwärmt die Lösung eine kurze Zeit auf dem Wasserbade, so scheidet sich beim Erkalten ein Krystallbrei ab, welcher, abgepresst und aus Alkohol umkrystallisirt, weisse Blättchen vom Schmelzpunkt  $110^{\circ}$  darstellt, also schon hienach verschieden ist vom Phenylhydrazid des Glyoxals, welches bei  $170\text{--}171^{\circ}$  schmilzt.

Der Analyse zufolge kann dieser Körper angesehen werden als ein Additionsproduct des Glyoxims mit Phenylhydrazin:

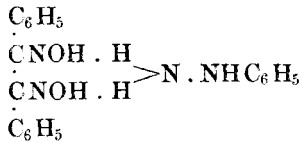


	Ber. für $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O}_2$	Gefunden
C	48.98	48.83 pCt.
H	6.14	6.15 »
N	28.60	29.00 »

Der Körper löst sich nicht in Wasser, leicht in Alkohol, etwas schwieriger in Aether. Er wird auch von concentrirter Natronlauge aufgenommen, scheidet aber im letzten Falle beim Erwärmen Tröpfchen von Phenylhydrazin ab; desgleichen wird er durch concentrirte Schwefelsäure gespalten in schwefelsaures Phenylhydrazin und Glyoxim, welches letzteres beim Verdünnen mit Wasser ausfällt. Dieses Verhalten spricht für die salzartige Natur des Additionsproductes, welche vielleicht durch den sauren Charakter des Glyoxims zu erklären wäre.

Ganz analog dem Glyoxim verhält sich aber auch das minder saure Diphenylglyoxim, das bei  $207^{\circ}$  schmelzende Dioxim des Benzils. Dasselbe giebt mit Phenylhydrazin unter gleichen Bedingungen weisse

Nadeln vom Schmelzpunkt 149 — 150<sup>0</sup>, welche zufolge der Analyse ebenfalls ein Anlagerungsproduct



darstellen.

Ber. für C <sub>20</sub> H <sub>20</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	Gefunden
N 16.09	15.91 pCt.

Auch die Löslichkeitsverhältnisse dieses Körpers, sowie das Verhalten gegen Natronlauge und concentrirte Schwefelsäure sind ganz die gleichen wie die des Glyoximhydrazids.

Aber auch solche Dioxime, welche nicht zu den eigentlichen Glyoximen zu zählen sind, reagiren bisweilen analog. So z. B. das  $\beta$ -Naphtochinondioxim, welches ich aus dem  $\alpha$ -Nitroso- $\beta$ -Naphthol durch Behandeln mit Hydroxylamin nach H. Goldschmidt<sup>1)</sup> dargestellt habe. Nur darf im letzteren Falle die Temperatur nicht über 50<sup>0</sup> gesteigert werden, da man sonst unter Stickstoffentwicklung nur einen braunen Syrup erhält. Erwärmt man aber ganz gelinde, so resultirt auch hier das Anlagerungsproduct  $\beta$ -C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>  $\left\langle \begin{array}{c} \text{NOH} \cdot \text{H} \\ \text{NOH} \cdot \text{H} \end{array} \right\rangle \text{N} \cdot \text{NHC}_6\text{H}_5$ , welches nach dem Abdunsten des Alkohols in langen Nadelbüscheln heraus krystallisirt. Diese bleiben auch nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol immer etwas gelblich, beginnen schon bei 105<sup>0</sup> zu erweichen und sind erst bei 138<sup>0</sup> vollständig geschmolzen.

Berechnet für C <sub>16</sub> H <sub>16</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	Gefunden
N 18.92	18.83 pCt.

Man hätte nun nach den hier angeführten Beispielen vielleicht glauben können, dass sämtliche Dioxime oder wenigstens diejenige mit Nachbarstellung der beiden Isonitrosogruppen mit dem basischen Phenylhydrazin unter Salzbildung zu reagiren geneigt seien. Dass hier aber keine besondere Regelmässigkeit vorliegt, geht aus dem Umstande hervor, dass z. B. der Diisonitrosobuttersäureester gegenüber dem Hydrazin ganz indifferent bleibt. Man müsste wohl erst die ganze Gruppe der Dioxime eingehend auf ihr Verhalten gegen Phenylhydrazin untersuchen, ehe man von irgend welchen Regelmässigkeiten in dieser Hinsicht sprechen könnte.

Zürich. Laboratorium des Prof. A. Hantzsch.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVII, 2066.