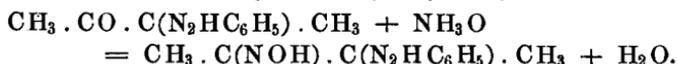
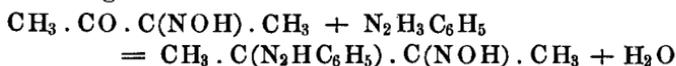


552. H. v. Pechmann und K. Wehsarg: Versuche über  
Hydrazoxime<sup>1)</sup>.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 13. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. Sell.)

Unter Hydrazoximen verstehen wir Verbindungen, welche gleichzeitig Hydrazone und Oxime sind. Sie können sowohl durch Einführung von Phenylhydrazin in Ketoxime<sup>2)</sup>, als auch durch Fixirung von Hydroxylamin an Keto-hydrazone<sup>2)</sup> dargestellt worden, wie es folgende Gleichung veranschaulichen:



Die erste Methode verdient in Folge der Schnelligkeit und Bequemlichkeit, womit sie ausgeführt werden kann, bei Weitem den Vorzug.

Ein Vertreter der Gruppe der Hydrazoxime ist das in der vorhergehenden Mittheilung beschriebene Dinitrosoacetonylhydrazon  $\text{CH}(\text{NOH}) \cdot \text{C}(\text{N}_2\text{HC}_6\text{H}_5) \cdot \text{CH}(\text{NOH})$ , welches unter Berücksichtigung seiner Entstehungsweise so bezeichnet wurde, aber auch als Mesoxalaldehyd- $\alpha\omega\omega$ -hydrazondioxim aufgefasst werden kann.

Den Anstoss zu einer näheren Untersuchung dieses Körpers gaben folgende Betrachtungen. Das Studium des Dinitrosoacetons hat gezeigt, dass es in Folge der geringen Festigkeit seiner Kohlenstoffbindungen nicht möglich ist, durch directe Spaltung mittels Säuren die ihm zu Grunde liegende Triketoverbindung, den Mesoxalaldehyd, darzustellen. Da die Alkylierung des Nitrosoketons nur ganz ungenügende Ausbeuten an Dialkyläther lieferte, so war es auch nicht möglich, von dem letzteren aus durch Spaltung mit Säuren zu dem genannten Aldehyd zu gelangen. Sollte es dagegen glücken, dem Nitrosoketon durch Einführung einer positiven Gruppe, wie z. B. von Phenylhydrazin, eine grössere Beständigkeit zu verleihen, so erschien es a priori möglich, daraus durch Abspaltung der Nitrosogruppen zu einem Hydrazon des gesuchten Aldehydes und von diesem dann zum

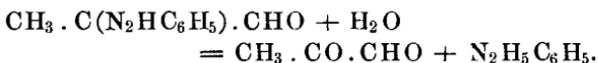
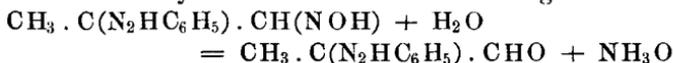
<sup>1)</sup> Vgl. die Anmerkung zu der vorhergehenden Abhandlung.

<sup>2)</sup> Im Gegensatz zu der üblichen Nomenclatur schlagen wir den Collectivnamen »Ketoxime« für die Monoxime der Diketoverbindungen, welche also gleichzeitig die Keto- und die Oximgruppe enthalten, vor, und bezeichnen analog die Hydrazone von Diketonen, in denen sich neben der Keto- die Hydrazingruppe befindet, als »Keto-hydrazone« (in anderem Sinne als Japp und Klingemann, Ann. Chem. Pharm. 247, 194).

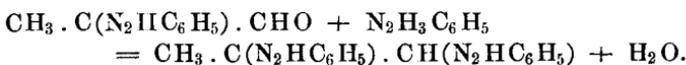
Aldehyd selbst zu gelangen. Die Resultate unserer Arbeit haben indessen diese Vermuthungen nicht bestätigt, und die Darstellung des Aldehyds konnte nicht verwirklicht werden. Im Zusammenhang mit dieser Untersuchung war es uns wünschenswerth erschienen, das Verhalten anderer, einfacherer Hydrazoxime gegen Säuren kennen zu lernen. Es wurden daher auch die Hydrazoxime des Methylglyoxals und Diacetyls dargestellt und in der angedeuteten Richtung untersucht.

Ueber die Eigenschaften der Hydrazoxime ist im Allgemeinen festgestellt worden, dass dieselben fichtenholzfarbige bis intensiv gelbe Verbindungen sind, welche sich durch ihr Krystallisationsvermögen auszeichnen. Von Alkali werden sie mit mehr oder weniger gelber Farbe aufgenommen.

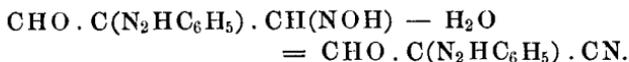
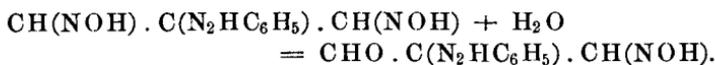
Bezüglich der Zersetzungen, welche die Hydrazoxime durch Säuren erleiden, führen unsere experimentellen Erfahrungen zu folgenden Schlussfolgerungen: Die Hydrazoxime der 1.2-Diketoverbindungen werden durch Säuren in der Weise angegriffen, dass successive zuerst Hydroxylamin und dann Phenylhydrazin abgespalten und demnach zuerst Ketohydrzone und hierauf Diketone gebildet werden:



Es geht daraus hervor, dass die Nitrosogruppe lockerer mit dem Carbonylkohlenstoff verbunden ist, als die Hydrazingruppe. Die Endproducte der Reaction variiren indessen mit den Bedingungen. Bei den folgenden Versuchen erhielten wir meist Ketohydrzone und in Folge einer secundären Reaction, Osazone:



Das Hydrazon des Dinitrosoacetons legte ein davon etwas abweichendes Verhalten an den Tag. Durch die Einwirkung von Säuren unter den später präcisirten Bedingungen konnte nur die eine der beiden Nitrosogruppen als Hydroxylamin abgespalten werden, während die andere unter Wasseraustritt in die Cyangruppe verwandelt wurde:



Es spielen sich hier demnach gleichzeitig die beiden für Aldoxime typischen Reaction ab. Das Reactionsproduct bezeichnen wir als  $\alpha$ -Hydrazon des Glyoxylylcyanids.

Methylglyoxal- $\alpha\omega$ -hydrazoxim,  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{N}_2\text{HC}_6\text{H}_5) \cdot \text{C}(\text{NOH})$ .  
(Nitrosoacetonhydrazon.)

Bringt man Nitrosoaceton in alkoholischer oder ätherischer Lösung mit der berechneten Menge Phenylhydrazin zusammen, so bilden sich nach einiger Zeit grosse, schwach gefärbte Krystalle der neuen Verbindung. Es ist aber gar nicht nöthig, das Nitrosoaceton in reinem Zustande darzustellen. Es genügt, die verdünnte Lösung des Körpers, wie man sie bei dessen Darstellung nach V. Meyer aus Acetessigäther erhält, ohne Weiteres nach dem vor Kurzem<sup>1)</sup> beschriebenen Verfahren mit Phenylhydrazin zu behandeln. Das Hydrazoxim bildet nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol fichtenholzfarbige Prismen oder Nadeln.

Berechnet für $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}$	Gefunden
N 23.7	23.7 pCt.

Schmelzpunkt  $134^\circ$ . Löslich in Alkohol, Aether, Benzol; nicht unlöslich in heissem Wasser. Die alkoholische Lösung ist schwach gelb gefärbt. Die rothgelbe Lösung in concentrirter Schwefelsäure wird durch Eisenchlorid intensiv blau.

Einwirkung von Salzsäure. 10 g Hydrazoxim wurden in heissem Alkohol gelöst, mit 5 ccm concentrirter Salzsäure versetzt und unter Rückfluss auf dem Wasserbad erwärmt, bis nach kurzer Zeit die gelbe Lösung zu einem Brei gelber Nadeln erstarrte. Dieselben sind eine lose Verbindung von Methylglyoxalosazon mit Salzsäure und können aus siedendem Holzgeist umkrystallisirt werden. Schmelzpunkt  $197^\circ$ . Derselbe Körper entsteht durch Versetzen einer alkoholischen Lösung von Methylglyoxalosazon mit concentrirter Salzsäure als gelber Niederschlag.

Das salzsaure Salz kann durch Alkalien in reines Methylglyoxalosazon verwandelt werden. Zu diesem Zweck wurde es mit Aether übergossen und unter Umschütteln so lange mit kleinen Portionen Ammoniak versetzt, bis Alles in Lösung gegangen war. Hierauf wurde der Aether abgehoben, abdestillirt und der Rückstand aus verdünntem Holzgeist umkrystallisirt. Schmelzpunkt  $145^\circ$ .

Berechnet für $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{N}_4$	Gefunden
N 22.2	22.7 pCt.

Nach Zusammensetzung, Eigenschaften und Reactionen<sup>2)</sup> ist der Körper zweifellos identisch mit Methylglyoxalosazon, welches demnach das Hauptproduct der Einwirkung von Salzsäure auf das Hydrazoxim unter den angegebenen Bedingungen ist.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXI, 2755.

<sup>2)</sup> Vgl. diese Berichte XX, 2543 und XXI, 2755.

Diacetylhydrazoxim (Methylnitrosoacetonhydrazon),  
 $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{N}_2\text{HC}_6\text{H}_5) \cdot \text{C}(\text{NOH}) \cdot \text{CH}_3$ .

Diese Verbindung entsteht aus Nitrosomethylaceton und Phenylhydrazin. Sie krystallisiert aus absolutem Alkohol in grossen, durchscheinenden Krystallen, aus verdünntem Alkohol in fast farblosen, glänzenden Nadeln.

Berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}$	Gefunden
N 22.0	22.3 pCt.

Schmelzpunkt  $158^\circ$ . Löslichkeitsverhältnisse wie oben. Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure ist gelb und wird durch Eisenchlorid blaviolett gefärbt.

Spaltung durch Salzsäure. Versetzt man die alkoholische Lösung des Hydrazoxims mit etwa einem Fünftel seines Volums concentrirter Salzsäure, so entsteht ein citronengelber Niederschlag. Erwärmt man hierauf, bis derselbe in Lösung gegangen ist, so tritt der Geruch nach Diacetyl auf, und durch Fällung mit Wasser erhält man einen schmutziggelben Niederschlag, welcher aus einem Gemenge von Diacetylhydrazon mit wenig Diacetylosazon besteht. Zur Isolirung der beiden Substanzen wäscht man das Rohproduct zweckmässig mit Natronlauge und nimmt mit kochendem Alkohol auf. Der dabei bleibende, unlösliche Rückstand schmilzt nach dem Umkrystallisiren aus Eisessig oder Benzol bei  $241-242^\circ$  und ist reines Diacetylosazon, dessen Reaction er giebt. Aus der eventuell mit Wasser versetzten alkoholischen Lösung scheidet sich Diacetylhydrazon aus, welches aus einer Mischung von Aether und Ligroin umkrystallisirt wurde. Schmelzpunkt  $133^\circ$ .

Berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}$	Gefunden
N 15.9	16.1 pCt.

Mesoxalaldehyd- $\alpha\omega\omega$ -hydrazondioxim (Dinitrosoacetonhydrazon),  $\text{CH}(\text{NOH}) \cdot \text{C}(\text{N}_2\text{HC}_6\text{H}_5) \cdot \text{C}(\text{NOH})$ .

Dieser Körper, dessen Darstellung und Beschreibung in der vorstehenden Abhandlung zu finden ist, wird durch Säuren nach den oben angeführten Gleichungen in

Glyoxylycyanid- $\alpha$ -hydrazon,  $\text{CHO} \cdot \text{C}(\text{N}_2\text{HC}_6\text{H}_5) \cdot \text{CN}$ ,

verwandelt. Zur Darstellung letzterer Verbindung werden in einem Becherglase 30 g rohes Dinitrosoacetonhydrazon in 30 g heissem Alkohol gelöst und mit 150 g concentrirter Salzsäure versetzt. Die Flüssigkeit färbt sich dunkel und erstarrt nach kurzem Erwärmen zu einem Brei gelber, verfilzter Nadeln. Die Verbindung wird zur Reinigung in warmer, verdünnter Natronlauge aufgenommen, von einer geringen Menge unlöslicher Substanz (s. u.) abfiltrirt, durch verdünnte Säure

wieder abgeschieden und schliesslich aus kochendem Alkohol umkrystallisirt.

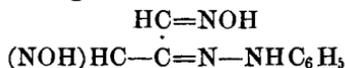
Ber. für $C_9H_7N_3O$		Gefunden	
C	62.4	62.2	61.8 pCt.
H	4.1	4.5	4.3 »
N	24.3	24.5	— »

Schwefelgelbe Nadelchen. Schmelzpunkt  $161^{\circ}$  unter Zersetzung. Löslich in heissen Lösungsmitteln ausser in Wasser. Die nicht vorausgesehene Löslichkeit in Alkalien erinnert an das analoge Verhalten einiger Hydrazide, z. B. des Benzoylphenylhydrazins. Die gelbe Lösung in concentrirter Schwefelsäure wird durch Eisenchlorid nicht verändert. Beim Kochen mit Jodwasserstoff entsteht quantitativ Anilin.

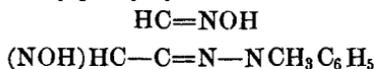
Die Anschauung über die Constitution dieses aus Dinitrosoacetonhydrazon unter Bildung von Hydroxylamin und Wasser entstehenden Körpers erfordert eine weitere Begründung. Denn darf man auch aus dem Auftreten von Hydroxylamin ohne Weiteres auf die Bildung einer Aldehydgruppe schliessen, so lässt sich doch die Art und Weise der Wasserabspaltung nicht a priori feststellen. Dieselbe kann nämlich nicht nur wie bei den Aldoximen in der oben angenommenen Weise, sondern auch so stattfinden, dass das Hydroxyl der Nitrosogruppe mit dem Imidwasserstoff des Hydrazins unter Bildung eines »Triazon« austritt.

Die Darstellung eines solchen Körpers aus einem Hydrazoxim ist kürzlich<sup>1)</sup> thatsächlich gelungen und lässt heute die völlige Verschiedenheit der hier beschriebenen Verbindung von den »Triazonen« erkennen. Zu der Zeit jedoch, als die Zersetzungsproducte der Hydrazoxime studirt wurden, waren die »Triazone« noch unbekannt, und wir waren damals darauf angewiesen, uns nach anderen Hilfsmitteln zur Aufklärung des erwähnten Spaltungsproductes umzusehen.

Bei einer Betrachtung der Formel des Dinitrosoacetonhydrazons



erkennt man, dass eine Triazonbildung überhaupt nur dann stattfinden wird, wenn der darin befindliche Imidwasserstoff nicht durch andere Atomgruppen, wie z. B. Alkyle, substituirt ist. Da nun das weiter unten beschriebene Methylphenylhydrazon des Dinitrosoacetons



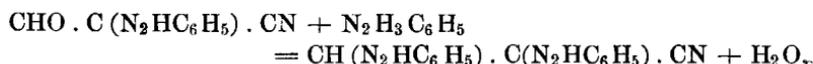
unter der Einwirkung von Salzsäure ebenfalls zur Bildung von Hydroxylamin und Wasser Veranlassung giebt, und somit dem weiteren

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXI, 2753.

daraus entstehenden Producte kaum eine andere Zusammensetzung als  $\text{CHO} \cdot \text{C}(\text{N}_2\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CN}$  zugeschrieben werden kann, so wird die Cyanidformel auch für das Spaltungsproduct des Dinitrosoacetonhydrazons höchst wahrscheinlich.

Da Hydrazone von Säurecyaniden nicht bekannt waren, so versuchten wir, auch auf anderem Wege zu solchen Verbindungen zu gelangen. Der einzige darauf gerichtete Versuch führte indessen nicht zu dem erwünschten Ziele. Denn als wir Säurecyanide auf Phenylhydrazin einwirken liessen, erhielten wir statt der erwarteten Hydrazone die Hydrazide der betreffenden Säuren<sup>1)</sup>.

Die weitere Untersuchung des Glyoxylylcyanidhydrazons, über welche unten referirt werden wird, ergab keine neuen, positiven Anhaltspunkte für seine Constitution. Erst heute, nachdem die Untersuchung schon lange zurückgelegt ist, gestattet die unterdessen gefundene, kürzlich beschriebene Osazonreaction einen einwurfsfreien, positiven Nachweis für die Zusammensetzung der Verbindung. Führt man nämlich in die Aldehydgruppe Phenylhydrazin ein, so entsteht ein Osazon, welches durch Oxydationsmittel glatt in ein Osotetrazon übergeführt werden kann. Da aber nur ein Körper von der Zusammensetzung des Glyoxylylcyanidhydrazons ein Osazon liefern kann:



so ist es nicht mehr zweifelhaft, dass dem Spaltungsproduct des Dinitrosoacetonhydrazons thatsächlich die angenommene Constitution zukommt.

<sup>1)</sup> Acetyl- und Benzoylcyanid sind in dieser Richtung untersucht worden. Als die Cyanide in absolut ätherischer Lösung mit Phenylhydrazin zusammengebracht wurden, trat starke Erwärmung ein, und unter lebhafter Entwicklung von Blausäure schieden sich neue farblose Verbindungen ab. Acetylcyanid führte zu einem Product, welches aus verdünntem Alkohol in glänzenden Prismen krystallisirte, die bei 128.5<sup>o</sup> schmolzen.

Ber. für $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}$	Gefunden
N 18.7	19.0 pCt.

Nach Eigenschaften und Zusammensetzung ist die Verbindung Acetylphenylhydrazin entstanden nach der Gleichung:



Benzoylcyanid verhält sich analog und liefert Benzoylphenylhydrazin mit allen von E. Fischer angegebenen Eigenschaften. Schmelzpunkt 170<sup>o</sup>. (E. Fischer 168<sup>o</sup>).

Aus diesen Beobachtungen ergibt sich, dass Säurecyanide sich gegen Phenylhydrazin nicht wie Ketoverbindungen, sondern wie Säurechloride verhalten.

Glyoxylylcyanidosazon,  $\text{CH}(\text{N}_2\text{HC}_6\text{H}_5) \cdot \text{C}(\text{N}_2\text{HC}_6\text{H}_5) \cdot \text{CN}$ .

Versetzt man die heisse alkoholische Lösung des Glyoxylylcyanidhydrazons mit Phenylhydrazin, so färbt sie sich roth und erstarrt beim Erkalten zu einem Brei schwer löslicher, orangerother Nadeln, welche aus kochendem Alkohol umkrystallisirt werden.

	Ber. für $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{N}_5$	Gefunden
C	68.4	68.3 pCt.
H	4.9	5.2 »
N	26.7	26.5 »

Schmelzpunkt  $161^\circ$  unter Zersetzung. Löslich in Alkohol, Eisessig, schwer löslich in den meisten übrigen Lösungsmitteln. Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure ist gelbroth und wird durch Eisenchlorid nicht verändert. Wird das Osazon mit Eisenchlorid oder einer Lösung von Kaliumdichromat und verdünnter Essigsäure erwärmt, so färbt es sich braun unter Bildung von



welches zuerst aus Aceton, dann aus Alkohol umkrystallisirt wird.

	Ber. für $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{N}_5$	Gefunden
N	26.8	26.9 pCt.

Das Osotetrazon bildet braunrothe, glänzende, verfilzte Nadeln, welche bei  $137^\circ$  unter Zersetzung schmelzen. Beim Erwärmen mit Salzsäure verflüchtigen sich farblose Nadelchen, in welchem offenbar ein Osotriazon<sup>1)</sup> vorliegt.

Nachdem durch die vorstehend mitgetheilten Versuche die Constitution des Glyoxylylcyanidhydrazons klar gestellt worden ist, sei es uns gestattet, noch einiger Verbindungen zu gedenken, welche in naheem Zusammenhange mit dem erwähnten Hydrazon stehen.

Glyoxylylcyanidhydrazon und Diazobenzolchlorid. Durch Vereinigung dieser beiden Körper, welche am zweckmässigsten durch Eingiessen einer verdünnten alkalischen Hydrazonlösung in eine neutrale Lösung von Diazobenzolchlorid bewerkstelligt wird, entsteht ein aus Alkohol in bräunlichen Blättchen krystallisirender Körper.

	Ber. für $\text{C}_9\text{H}_6\text{N}_3\text{O}(\text{N}_2\text{C}_6\text{H}_5)$	Gefunden
C	65.0	64.8 pCt.
H	3.9	3.7 »
N	25.3	25.5 »

Schmelzpunkt  $162-163^\circ$ . Unlöslich in Alkalien.

Glyoxylylcyanid- $\alpha\omega$ -hydrazoxim,  $\text{CH}(\text{NOH}) \cdot \text{C}(\text{N}_2\text{HC}_6\text{H}_5) \cdot \text{CN}$ . Zur Darstellung dieses Körpers werden die be-

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXI, 2756.

rechneten Mengen Glyoxylylcyanidhydrazon und salzsaures Hydroxylamin nebst einigen Tropfen Salzsäure so lange in alkoholischer Lösung am Rückflusskühler gekocht, als der dabei entstehende gelbe Niederschlag sich noch vermehrt. Es empfiehlt sich, dann die Hälfte des Alkohols abzudestilliren und das nach dem Erkalten auf einem Filter gesammelte Reactionsproduct aus Alkohol umzukrystallisiren.

Ber. für $C_9H_8N_4O$	Gefunden
N 29.8	29.7 pCt.

Citronengelbe, schwerlösliche Nadeln. Schmelzpunkt  $240^{\circ}$  unter Zersetzung. In Alkalien mit gelber Farbe löslich. Die gelbe Lösung in concentrirter Schwefelsäure wird durch Eisenchlorid nicht verändert.

Durch Einwirkung von Chlorphosphor werden dem Hydrazoxim die Elemente eines Moleküles Wasser entzogen. Wie eine Betrachtung der Formel ergibt, kann dabei entweder ein Osotriazon oder das Hydrazon des Mesoxalsäurenitrils  $CN \cdot C(N_2HC_6H_5) \cdot CN$  entstehen. Da das Reactionsproduct gelb gefärbt und alkalilöslich ist, so vermuthen wir, dass es mit dem eben genannten Hydrazon identisch ist. Zu seiner Darstellung wurde Glyoxylylcyanid in wenig Phosphoroxychlorid unter Erwärmen gelöst und mit der siebenfachen Menge Phosphorpentachlorid vorsichtig auf dem Wasserbade erhitzt. Gießt man nach Beendigung der Reaction die rothbraune Flüssigkeit auf Eis, so scheidet sich ein braungelber, krystallinischer Körper ab, welcher ohne Weiteres in Aether aufgenommen, dieser Lösung durch Schütteln mit verdünntem Alkali wieder entzogen und aus der alkalischen Lösung durch fractionirte Fällung mittels Salzsäure wieder abgeschieden wird.

Durch Umkrystallisiren aus einer Mischung von Aether und Ligroin erhält man gelbliche Nadelchen, die bei  $126^{\circ}$  braun werden und bei  $135^{\circ}$  unter Zersetzung schmelzen. Die blutrothe Lösung in Schwefelsäure wird durch Eisenchlorid nicht verändert.

Ber. für $C_9H_7N_4$	Gefunden
C 63.5	63.3 pCt.
H 3.5	3.9 »
N 32.9	32.5 »

Die Verbindung wird von den meisten Lösungsmitteln aufgenommen, auch von heissem Wasser. Sie ist löslich in Alkalien. Beim Erwärmen mit concentrirter Salzsäure entsteht eine neue, um ein Molekül Wasser reichere Verbindung, welche in sternförmig gruppirten, gelben Nadelchen krystallisirt. Gefunden 30.3 statt 29.8 pCt. Stickstoff. Schmelzpunkt  $244-245^{\circ}$ . Dieselbe Substanz erhält man beim Kochen mit alkoholischem Kali unter Ammoniakentwicklung.

Bei der obengeschilderten Darstellung des Glyoxylylcyanidhydrations gewinnt man in der Regel grössere oder geringere Mengen eines Nebenproductes, welches sich von jenem durch seine Unlöslichkeit in Alkalien unterscheidet. Wir konnten uns eine grössere Menge dieses Körpers dadurch verschaffen, dass wir das Hydrazoxim mit grossen Quantitäten Alkohol und Salzsäure behandelten. Erwärmt man das Hydrazoxim mit 3 Theilen Alkohol und 10 Theilen concentrirter Salzsäure, so entsteht eine dunkelbraune Lösung, in welcher Wasser eine rothe Fällung hervorruft. Nach dem Auswaschen mit Alkali wird sie aus Benzol umkrystallisirt und dadurch in glänzende, orangegelbe Blättchen vom Schmelzpunkt  $165^{\circ}$  verwandelt. Die Verbindung zeigt nicht nur mancherlei Aehnlichkeit mit dem Glyoxylylcyanidosazon, sondern besitzt auch ihre Zusammensetzung:

	Ber. für $C_{15}H_{13}N_5$	Gefunden	
C	68.4	68.4	— pCt.
H	4.9	5.1	— »
N	26.7	27.3	27.0 »

Die Bildung von Glyoxylylcyanidosazon auf dem angegebenen Wege könnte nicht überraschen, da sie der Verwandlung des Methylglyoxalhydraxims in Methylglyoxalosazon (siehe oben) theilweise entsprechen würde. Trotzdem ist das beschriebene Product nicht identisch mit dem ihm so ähnlichen und gleich zusammengesetzten Osazon, wie sich aus dem Ausbleiben der Osazonreaction zweifellos ergibt. Weitere Merkmale zur Beurtheilung seiner Constitution liegen nicht vor.

Die vorstehend beschriebenen Hydrazone wurden ausschliesslich mittels Phenylhydrazin dargestellt. Aus Gründen, welche weiter oben erörtert worden sind, haben wir auch eine Versuchsreihe mit Methylphenylhydrazin ausgeführt, deren Resultate hier eine Stelle finden mögen.

Methylphenylhydrazin verhält sich gegen Ketoxime wie das Phenylhydrazin selbst. Die dabei entstehenden Methylphenylhydraxime unterscheiden sich von den Phenylhydraximen durch einige charakteristische Merkmale. Während letztere fast farblos oder hellgelb gefärbt sind, zeichnen sich die methylirten Verbindungen (wie die meisten Derivate des Methylphenylhydrazins) durch ihre intensive orangegelbe Färbung aus. Ferner sind sie leichter löslich und schmelzen niedriger. Endlich lösen sie sich schon in verdünnter Salzsäure auf, während die Abkömmlinge des Phenylhydrazins nur von concentrirten Säuren aufgenommen werden. Durch Kochen mit Salzsäure erleiden sie indessen dieselben Umwandlungen, wie sie oben ausführlicher geschildert worden sind.

Methylglyoxal- $\alpha\omega$ -Methylphenylhydrazoxim,  
 $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{N}_2\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CH}(\text{NOH})$ .

Versetzt man eine wässrige Lösung von Nitrosoaceton mit einer Lösung von Methylphenylhydrazinsulfat und Natriumacetat, so fällt ein gelbes, rasch krystallinisch erstarrendes Oel aus. Die neue Verbindung krystallisirt aus Sprit in orangegelben glänzenden Prismen.

Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}$	Gefunden
N 62.8	62.3 pCt.
H 6.8	7.0 »
N 22.0	22.5 »

Schmelzpunkt  $118^\circ$ . Die alkalische Lösung ist dunkelgelb. Die gelbe Lösung in concentrirter Schwefelsäure wird durch Eisenchlorid violett gefärbt.

Mesoxalaldehyd- $\alpha\omega\omega$ -methylphenylhydrazondioxim  
 (Dinitrosoacetonmethylphenylhydrazon),  
 $\text{CH}(\text{NOH}) \cdot \text{C}(\text{N}_2\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CH}(\text{NOH})$ .

Wenn eine Lösung von Methylphenylhydrazinsulfat und überschüssigem Natriumacetat in der zwanzigfachen Menge Wasser mit einer wässrigen Lösung der äquimolecularen Menge Dinitrosoaceton versetzt wird, so färbt sich die Flüssigkeit sofort gelb, und nach einiger Zeit scheiden sich gelbbraune Blättchen obiger Verbindung aus. Sie wurden aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt.

Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O}_2$	Gefunden
N 25.4	25.4 pCt.

Orangegelbe Nadeln oder Blättchen. Schmelzpunkt  $137^\circ$ . In den meisten Lösungsmitteln und in Alkalien löslich. Die braunrothe Lösung in concentrirter Schwefelsäure wird durch Eisenchlorid schwach violett gefärbt.

Verhalten gegen Salzsäure. Das Hydrazoxim wird durch heisse Salzsäure in Spaltungsproducte übergeführt, welche je nach den Versuchsbedingungen variiren. Zu Derivaten des Glyoxylycyanids gelangt man auf folgendem Wege <sup>1)</sup>.

Glyoxylylycyanid- $\alpha$ -methylphenylhydrazon,  
 $\text{CHO} \cdot \text{C}(\text{N}_2\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CN}$ .

Das Hydrazoxim wird in der siebenfachen Menge käuflichen Acetons gelöst und mit sieben Theilen concentrirter Salzsäure versetzt.

<sup>1)</sup> Unter nicht genau festgestellten Bedingungen entsteht mittels concentrirter Salzsäure eine mit Wasserdämpfen flüchtige, aus kochendem Wasser in gelblichen, glänzenden Nadeln krystallisirende Substanz, die bei  $187^\circ$  schmilzt. Erhitzt man das Hydrazoxim dagegen einige Zeit mit verdünnter Salzsäure, so erhält man eine Base, welche durch ihre rothen, schwerlöslichen Salze ausgezeichnet ist.

Die Flüssigkeit färbt sich zuerst dunkelroth, geräth dann freiwillig in's Sieden und wird allmählich wieder heller. Man erwärmt dann noch etwa eine Minute lang, lässt erkalten und fällt mit Wasser. Der zuerst aus Benzol und Ligroïn, dann aus Holzgeist umkrystallisirte Niederschlag bildet strohgelbe, federförmig vereinigte Nadeln oder glänzende, dicke Spiesse.

Berechnet für $C_{10}H_9N_3O$		Gefunden
C	64.2	63.8 pCt.
H	4.8	5.2 »
N	22.5	22.8 »

Schmelzpunkt  $113.5^\circ$ . Unlöslich in Alkalien.

Folgende Derivate der Verbindung wurden dargestellt.

Mit Phenylhydrazin in essigsaurer Lösung entsteht ein Product von der vermuthlichen Zusammensetzung  $CH(N_2HC_6H_5).C(N_2CH_3C_6H_5).CN$ , welches aus absolutem Alkohol in gelben, goldglänzenden Blättchen anschießt. Schmelzpunkt  $181^\circ$ .

Mit Anilin entsteht ein Anil von der Zusammensetzung  $CH(NC_6H_5).C(N_2CH_3C_6H_5).CN$  als gelber Niederschlag, wenn man die Ingredienzien in essigsaurer Lösung zusammenbringt. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man feine, gelbe Nadeln, welche bei  $150 - 151^\circ$  schmelzen und beim Erwärmen mit verdünnter Salzsäure unter Abspaltung von Anilin wieder glatt in das Ketohydraxon übergehen.

Ber. für $C_{16}H_{14}N_4$		Gefunden	
C	73.3	73.1	72.8 pCt.
H	5.3	5.6	5.6 »
N	21.4	21.5	— »

Hydroxylamin verwandelt das Ketohydraxon in eine in gelben Nadeln krystallisirendes Hydrazoxim,  $CH(NO.H).C(N_2CH_3C_6H_5).CN$ , welches bei  $178^\circ$  schmilzt. Letzteres geht durch Acetyliren in ein

Acetat  $CH(NO.C_2H_3O).C(N_2CH_3C_6H_5).CN$  über, welches man auch direct aus dem Hydrazondioxim darstellen kann, wenn man dasselbe zwei Minuten lang mit Essigsäureanhydrid kocht. Es krystallisirt aus Alkohol in gelben Nadeln und schmilzt bei  $121.5^\circ$ .

Berechnet für $C_{12}H_{12}N_4O_2$		Gefunden
N	23.0	23.1 pCt.

Durch Kochen mit Natronlauge entsteht daraus unter Abspaltung der Acetylgruppe das bereits erwähnte Hydrazoxim vom Schmelzpunkt  $178^\circ$ .