

Ausser auf den Oxalester und den Cholsäureester haben wir Glycocoll unter den angegebenen Bedingungen noch auf die Ester der Ameisensäure, Malonsäure, Bernsteinsäure und Benzoësäure einwirken lassen. Diese Versuche führten jedoch, wie der bei der Cholsäure zu keinem Ergebniss.

Göttingen, im Februar 1897.

105. **Wilhelm Kerp und Karl Unger:**  
**Ueber das Semioxamazid.**

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Göttingen.]

(Eingegangen am 12. März.)

Bekanntlich hat sich das Semicarbazid zur Abscheidung von Aldehyden und Ketonen gut bewährt, da die entstehenden Semicarbazone grösstentheils in Wasser schwer lösliche Verbindungen sind. Der Umstand jedoch, dass eine Reihe von unzweifelhaft einheitlichen Ketonen bezw. Aldehyden Semicarbazone liefert, welche in zwei isomeren Modificationen auftreten<sup>1)</sup>, beeinträchtigt einigermaassen die Brauchbarkeit dieses Reagens und besonders dann, wenn es sich darum handelt, neu gewonnene Aldehyde oder Ketone durch ihre Semicarbazidverbindungen zu charakterisiren und als einheitliche Substanzen zu erweisen. Denn in allen Fällen, in denen man derartige Isomere auffindet, wird man genöthigt sein, entweder auf deren Reindarstellung überhaupt zu verzichten, oder aber dieselben durch mühsames und verlustreiches Krystallisiren zu trennen, die zu Grunde liegenden Ketone oder Aldehyde zu regeneriren und auf anderem Wege zu vergleichen, Operationen, welche sich oftmals durch die geringe Menge an verfügbarer Substanz verbieten werden. Wir haben daher versucht, ein anderes Hydrazinderivat aufzufinden, welches diesen Uebelstand zu vermeiden gestattet, und haben durch Einwirkung von Hydrazin auf Oxamäthan eine Verbindung von der Constitution  $\text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{NH}_2$  dargestellt, welche wir Semioxamazid  $\text{CO} \cdot \text{NH}_2$

nennen. Wie man sieht, ist diese Substanz das gemischte Amid-Hydrazid der Oxalsäure, wie das Semicarbazid das gemischte Amid-Hydrazid der Kohlensäure ist. Das Semioxamazid entsteht, wie wir sogleich näher beschreiben werden, in glatter Reaction und guter Ausbeute und ist eine schön krystallisirende Verbindung. Gleichwohl hat dieselbe unsere Erwartungen nicht in vollem Maasse erfüllt. Zwar zeigen die Semioxamazone sowohl der Aldehyde wie der Ketone,

<sup>1)</sup> Vergl. Wallach, diese Berichte 28, 1955.

welche wir dargestellt haben, glatte Schmelzpunkte, und die Aldehydabkömmlinge bilden sich leicht und in quantitativer Ausbeute. Dagegen reagiren die Ketone durchaus ungleichartig. Während einige, wie Acetessigester, Acetophenon, so leicht wie die Aldehyde und unter allem Umständen in Reaction treten, findet bei anderen die Einwirkung schwieriger statt und verläuft nur bei Innehaltung von ganz bestimmten Bedingungen. Es lässt sich somit nur zur Darstellung der Aldehydsemioxamazone, nicht aber der entsprechenden Ketonverbindungen eine allgemeine Vorschrift geben. Wir verkennen nicht, dass dieser Umstand einer allgemeinen Anwendung des Semioxamazids hindernd im Wege steht. Wenn wir uns dennoch gestatten, unsere Versuche kurz mitzuthellen, so geschieht dies in der Annahme, dass in einzelnen Fällen, in welchen isomere Semicarbazone vorliegen, das Semioxamazid dennoch namentlich zur Identificirung der Aldehyde einige Dienste leisten kann.

Die Einwirkung des Hydrazins auf Oxamäthan vollzieht sich ungemein leicht, so dass man mit einer alkoholischen Lösung von Hydrazin operiren und zur Darstellung des Semioxamazids folgendermaassen verfahren kann: Man bereitet sich zunächst eine wässrig-alkoholische Hydrazinlösung, indem man auf 9 g Aetzkali in 100 g Wasser 10 g fein gepulvertes Hydrazinsulfat einträgt und nach dessen Auflösung etwa das gleiche Volumen Alkohol hinzufügt. Das Filtrat vom ausgeschiedenen Kaliumsulfat wird nun mit 9 g Oxamäthan versetzt und so lange auf dem Wasserbade erwärmt, bis das Oxamäthan in Lösung gegangen ist. Sobald dieser Punkt erreicht ist — nach etwa 1 Stunde —, lässt man erkalten. Es scheidet sich dann sehr bald ein dicker Krystallbrei ab, welchen man nach einigem Stehen absaugt und aus siedendem Wasser umkrystallisirt. Die Verbindung wird so in Form von dünnen glänzenden Blättchen gewonnen, welche bei 220—221° unter Zersetzung schmelzen. Dieselben sind in heissem Wasser leicht, in kaltem Wasser schwer löslich (100 Theile Wasser von 19° lösen 0.25 Theile Semioxamazid), unlöslich in Alkohol und Aether, leicht löslich in Säuren und Alkalien, indem mit beiden leicht lösliche Salze entstehen. Silbernitrat wird schon in der Kälte rasch unter Bildung eines schönen Silberspiegels reducirt. Die Analysen ergaben folgende Zahlen:

Analyse: Ber. für  $C_2O_2N_3H_6$ .

|             |                 |   |             |   |        |
|-------------|-----------------|---|-------------|---|--------|
| Procente: C | 23.30,          | H | 4.85,       | N | 40.78. |
| Gef. »      | » 23.47, 23.60, | » | 4.91, 4.99, | » | 41.21. |

Von den Salzen des Semioxamazids sind das Chlorhydrat, das Sulfat und zwei Kupfersalze dargestellt worden. Das Azid wurde in wenig heissem Wasser gelöst und durch plötzliches Abkühlen in sehr fein vertheiltem Zustand wieder abgeschieden, der Niederschlag nun mit wenig Tropfen Salzsäure wieder in Lösung gebracht und durch

Zusatz etwa des doppelten Volumens Alkohol zu der erhaltenen Lösung das salzsaure Salz in Form von feinen, langen, farblosen Nadeln gefällt.

Analyse: Ber. für  $C_2O_2N_3H_3 \cdot HCl$ .

Procente: Cl 25.45.

Gef. » » 25.28.

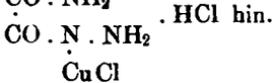
Auf dem gleichen Wege wird das Sulfat ebenfalls in feinen, weissen Nadeln erhalten.

Analyse: Ber. für  $(C_2O_2N_3H_3)_2SO_4H_2$ .

Procente:  $SO_4H_2$  32.23.

Gef. » » 32.30.

Die leichte Löslichkeit des Semioxamazids in Natronlauge weist darauf hin, dass auch bei dieser Verbindung, wie beim Semicarbazid, das Wasserstoffatom der Imidgruppe durch Metall ersetzbar ist. Ein Silbersalz lässt sich wegen der oben erwähnten grossen Reducionsfähigkeit des Semioxamazids nicht erhalten. Zwar erzeugt Silbernitratlösung momentan einen weissen Niederschlag, welcher indessen nur einige Secunden haltbar ist. Jedoch lassen sich Kupfersalze darstellen. Wenn man salzsaures Semioxamazid in möglichst wenig Wasser löst, eine concentrirte Kupferchloridlösung in äquimolekularer Menge hinzugiebt und die Mischung ruhig stehen lässt, so krystallisirt nach einigen Tagen ein schön tiefblau gefärbtes Salz in derben Krystallen. Zu demselben gesellt sich dann später ein grün gefärbtes, pulvriges Salz. Man trennt die blauen Krystalle durch Auslesen und erhält aus der abgessenen Flüssigkeit nun nur noch das grüne Salz. Wegen der geringen Mengen an zur Verfügung stehender Substanz haben wir die Salze nicht umzukrystallisiren versucht, sondern sofort analysirt. Das blaue Salz enthält noch grosse Mengen Chlor. Eine Kupferbestimmung weist auf ein Salz von der Constitution

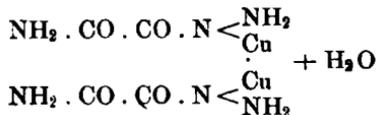


Analyse: Ber. für  $C_2O_2N_3H_3CuCl_2$ .

Procente: Cu 26.58.

Gef. » » 27.25.

Das grüne Salz ist dagegen chlorfrei. Der gefundene Kupfergehalt befindet sich am besten mit dem eines Salzes von der Constitution



in Uebereinstimmung.

Analyse: Ber. für  $(C_2O_2N_3H_4)_2Cu_2 \cdot H_2O$ .

Procente: Cu 36.21.

Gef. » » 36.46.

Der in üblicher Weise bereitete Harnstoff krystallisirt aus heissem Wasser in feinen Nadeln, welche bei  $215^{\circ}$  unter Zersetzung schmelzen.

Analyse: Ber. für  $C_3H_6N_4O_3$ .

Procente: C 26.09, H 4.34,

Gef. » » 26.22, » 4.38.

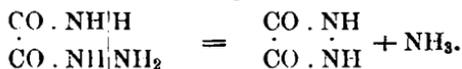
Im Uebrigen dürfte sich das Semioxamazid nach ähnlichen Richtungen, wie das Semicarbazid, hin reactionsfähig erweisen. Um jedoch nicht in das Arbeitsgebiet anderer Forscher einzudringen, haben wir dahin gehende Versuche anzustellen unterlassen und möchten nur noch, bevor wir das Verhalten des Semioxamazids gegen Aldehyde und Ketone näher beschreiben, einer Beobachtung kurz gedenken, welche wir bei der Bestimmung des Schmelzpunktes unserer Substanz gemacht haben. Das Semioxamazid schmilzt, wie erwähnt, unter Zersetzung; es verflüchtigt sich ein weisses Sublimat, welches sich im oberen Theil des Schmelzpunktsapparates ansetzt, und es bleibt ein gelblich gefärbter Rückstand, welcher beim Abkühlen schnell erstarrt. Dieselben Zersetzungsproducte entstehen, wenn man das Semioxamazid zwei Stunden im zugeschmolzenen Rohr auf  $145^{\circ}$  erhitzt. Das Rohr öffnet sich unter geringem Druck, es entweicht etwas Ammoniak; der Röhreninhalt besteht aus zwei Substanzen, einem weissen, leicht sublimirenden, strahlenförmig an der ganzen Wandung des Rohres krystallisirten Körper und einer klebrigen, grau gefärbten Masse. Die weisse Substanz ist das Ammoniaksalz einer Säure und in Wasser leicht löslich. Beim Versetzen der alkalisch reagirenden, nach Ammoniak riechenden Lösung mit verdünnten Säuren scheidet sich ein weisser, schwammiger Körper aus, welcher durch überschüssige Salpetersäure wieder in Lösung geht. Neutralisirt man die ursprüngliche ammoniakalische Lösung vorsichtig mit Salpetersäure und fügt Silbernitratlösung hinzu, so erhält man ein weisses, ziemlich lichtbeständiges Silbersalz. Dieses lieferte bei der Silberbestimmung Werthe, welche sich mit einer Formel  $C_2O_2N_2HAg$  in Uebereinstimmung befinden:

Analyse: Ber. für  $C_2O_2N_2HAg$ .

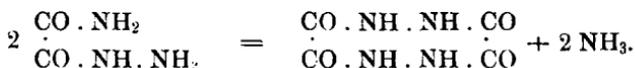
Procente: Ag 55.95,

Gef. » » 55.40, 55.78.

Der zu Grunde liegenden Säure käme dann die Formel  $C_2O_2N_2H_2$  zu, sie wäre also der Cyansäure polymer und könnte aus dem Semioxamazid nach folgender Gleichung entstanden sein:



Das Ammoniak würde jedoch zum grössten Theil mit der Säure zum Ammoniaksalz, dem strahlig krystallisirten ersten Reactionsproduct, zusammentreten; und dieses würde dem Semioxamazid isomer sein. Das zweite Reactionsproduct, der erwähnte graue, in Wasser unlösliche Körper, würde hiernach die freie Säure sein. Der Körper besitzt in der That saure Eigenschaften; er löst sich in Ammoniak und Alkalien auf und wird aus diesen Lösungen durch Säuren wieder gefällt. In überschüssiger verdünnter Salpetersäure ist er gleichfalls löslich und wird hieraus durch Versetzen mit Alkohol als schleimiger Niederschlag gefällt. Der Körper besitzt keine einladenden Eigenschaften; er ist eine schwierig trocken zu erhaltende Gallerte, welche sich in keinem der üblichen Lösungsmittel löst. Es ist auch denkbar, dass bei der Bildung der vorbeschriebenen Substanzen zwei Moleküle Semioxamazid betheiligt sind:



Denn wäre der graue Körper identisch mit dem Hydrazioxalyd von Curtius<sup>1)</sup>, von welchem nur angegeben wird, dass es in allen Lösungsmitteln unlöslich sei, dann würden die Formeln für das Ammoniaksalz und das analysirte Silbersalz ebenfalls zu verdoppeln sein.

Auch der aus dem Semioxamazid bereitete Harnstoff liefert beim Erhitzen im Rohr auf 155° unter Abspaltung von Ammoniak zwei Substanzen, welche äusserlich den aus dem Semioxamazid entstandenen gleichen und sich ihnen auch ähnlich verhalten.

Mit den Aldehyden reagirt das Semioxamazid unter den gleichen Bedingungen und mit der gleichen Leichtigkeit wie das Semicarbazid. Die entstehenden Condensationsproducte sind in Wasser unlöslich und werden bereitet, indem man zu der wässrigen Lösung des Hydrazids die Aldehyde in äquimolekularer Menge hinzufügt und umschüttelt. Da das Semioxamazid in kaltem Wasser sehr schwer löslich ist, so verwendet man zweckmässig eine etwa 30° warme gesättigte Lösung. Der Aldehyd verschwindet binnen wenigen Minuten, und das Reactionsproduct scheidet sich sofort als voluminöse Masse aus. Auf diese Weise wurden dargestellt die Semioxamazone von:

Benzaldehyd; scheidet sich als weisse schwammige Masse ab, welche abgesaugt, mit Wasser und Alkohol ausgewaschen und im Exsiccator getrocknet ein feines Pulver bildet. Diese Verbindung ist durch grosses Sublimationsvermögen und durch eine fast völlige Unlöslichkeit in allen üblichen Lösungsmitteln ausgezeichnet. Erhitzt man sie auf dem Spatel, so schmilzt sie und sublimirt in demselben

<sup>1)</sup> Journ. prakt. Chem. N. F. 52, 210.

Augenblick in langen Fäden, welche sich, den sogenannten Sommerfäden vergleichbar, lange Zeit in der Luft schwebend erhalten. Im Schmelzpunktsröhrchen schnell erhitzt, schmilzt sie glatt bei  $264^{\circ}$  unter schwacher Gasentwicklung.

Analyse: Berechnet für  $C_9H_9N_3O_2$ .

Procente: C 56.54, H 4.71.

Gef. » » 56.37, » 4.79.

Man kann die Benzalverbindung auch aus den ursprünglichen Mutterlaugen des Semioxamazids gewinnen. Sie scheidet sich dann mit Benzalazin gemischt ab, von welchem sie durch Behandlung mit Aether leicht getrennt werden kann.

Zimmtaldehyd; voluminöse, weisse Masse, unlöslich in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln, nach dem Auswaschen und Trocknen ein zartes weisses Pulver, sublimirt in wolligen Nadelchen, die sich aber sehr nahe der Erhitzungsstelle wieder ansetzen, und schmilzt bei schnellem Erhitzen bei  $274^{\circ}$  unter Zersetzung.

Salicylaldehyd; gelbliches, krystallinisches Pulver, etwas löslich in Wasser, schwer löslich in heissem Alkohol, aus heissem verdünnten Alkohol in kleinen, glänzenden, schwach gelblich gefärbten Nadelchen krystallisirend, welche bei  $255^{\circ}$  unter geringer Gasentwicklung schmelzen.

Analyse: Ber. für  $C_9H_9N_3O_3$ .

Procente: C 52.17, H 4.35.

Gef. » » 52.26, » 4.65.

Citral; weisse schwammige Masse, unlöslich in Wasser und Aether, leicht löslich in Alkohol. Aus Alkohol in wenig charakteristischen Formen heraus kommend, welche auch unter dem Mikroskop keine scharfen Begrenzungen zeigten. Die Substanz schmilzt jedoch scharf bei  $190-191^{\circ}$  ohne Zersetzung.

Furfurol. Die Verbindung scheidet sich beim Vermischen der wässrigen Lösungen von Furfurol und Semioxamazid in gelblich-weißen, voluminösen Flocken ab, welche in keinem der üblichen Lösungsmittel so löslich sind, dass sie daraus umkrystallisirt werden können. Die Substanz wurde daher der Reihe nach mit warmem Wasser, Alkohol und Aether ausgewaschen, bei  $110^{\circ}$  getrocknet und lieferte bei der Analyse genügend stimmende Zahlen.

Analyse: Ber. für  $C_7H_7N_3O_3$ .

Procente: C 46.41, H 3.87.

Gef. » » 45.98, » 4.08.

Nach dem Trocknen stellt die Substanz ein lockeres gelblich-weisses, beim Reiben elektrisch werdendes Pulver dar, welches, im Schmelzröhrchen schnell erhitzt, bei  $240^{\circ}$  sich zu bräunen beginnt,

bei 259° sintert und bei 264° unter völliger Zersetzung schmilzt, wobei sich ein geringer Theil verflüchtigt. Vorsichtig erhitzt, sublimirt die Verbindung zum grössten Theil unzersetzt in gelblich-weissen, wolligen Nadelchen. Da das Furfursemioxamazon in kaltem Wasser und in Aether gänzlich und in siedendem Wasser und in Alkohol nur in äusserst geringen Mengen löslich ist, so lässt es sich zur quantitativen Bestimmung des Furfurols und damit zur Bestimmung der Kohlenhydrate verwerthen, welche bei der hydrolytischen Spaltung Furfurol liefern, also der Pentosen und Pentosane. Für die Abscheidung des Furfurols aus den bei dieser Reaction erhaltenen wässrigen Destillaten ist bekanntlich an Stelle des durch seine physiologischen Wirkungen unangenehmen Phenylhydrazins das Phloroglucin<sup>1)</sup> in Vorschlag gebracht worden. Allein das hiermit entstehende Condensationsproduct des Furfurols -- eine schwarze, harzige Masse -- besitzt weder einladende äussere Eigenschaften, noch ist es völlig unlöslich.

Vielmehr müssen an den durch Wägung erhaltenen Resultaten noch empirisch fest gestellte Correcturen angebracht werden<sup>2)</sup>, welche die Auffindung eines geeigneteren Fällungsmittels für das Furfurol durchaus wünschenswerth erscheinen lassen. Als solches empfiehlt sich das Semioxamazid und gleich diesem wahrscheinlich auch noch andere Säurehydrazide.

Zur Fällung des Furfurols aus seiner wässrigen Lösung wendet man zweckmässig eine 30—40° warme, frisch bereitete Lösung von Semioxamazid an, da dieses in warmem Wasser bedeutend löslicher ist, als in kaltem, und lässt das Reaktionsgemisch zur völligen Abscheidung des Condensationsproductes einige Stunden stehen. Darnach wird dieses auf gewogenem Filter gesammelt, mit kaltem Wasser, Alkohol und Aether gewaschen, bis zur Gewichtsconstanz bei 110° getrocknet und gewogen. Die alkoholischen und ätherischen Filtrate werden in einer gewogenen Platinschale für sich aufgefangen, da sie nicht zu vernachlässigende Mengen des Reaktionsproductes gelöst enthalten, die Lösungsmittel verdunstet, der Rückstand etwa 20 Minuten gleichfalls bei 110° getrocknet und zur Hauptmenge auf dem Filter hinzu addirt.

Zu langes Trocknen ist zu vermeiden, da schon bei der angegebenen Temperatur die Substanz zu sublimiren beginnt.

Die auf diese Weise ausgeführten Versuche haben ohne Ausnahme zu befriedigenden Resultaten geführt: .

<sup>1)</sup> Counciler, Chem.-Ztg. 1894, 966; Welbel und Zeisel, Monatsh. f. Chem. 16, 283.

<sup>2)</sup> Nach Mittheilung von Herrn Professor Tollens in der hiesigen chemischen Gesellschaft.

|      | Angewandte<br>Menge Furfurol<br>g | Erhaltene Menge<br>Furfursemioxam-<br>azon<br>g | Daraus<br>berechnete Menge<br>Furfurol<br>g | Differenz<br>pCt. |
|------|-----------------------------------|---|---|-------------------|
| I.   | 1.3324                            | 2.5081  | 1.3303                                      | 0.16 pCt.         |
| II.  | 0.9851                            | 1.8442  | 0.9782                                      | 0.70 »            |
| III. | 0.2174                            | 0.4078  | 0.2163                                      | 0.5 »             |
| IV.  | 0.4228                            | 0.7969  | 0.4227                                      | 0.02 »            |
| V.   | 0.4254                            | 0.7979  | 0.4232                                      | 0.52 »            |

Die Ketone reagieren im allgemeinen schwieriger mit dem Semioxamamid, als die Aldehyde, wie dies bereits oben bemerkt wurde, und unter wechselnden Bedingungen. Die Acetonverbindung darzustellen, gelang nicht; ebenso verliefen Versuche mit Benzil und Diphenylketon ohne Ergebnis. Ob diese Substanzen mit dem Semioxamamid etwa unter Druck reagieren, ist nicht weiter untersucht worden.

**Acetophenon-Semioxamazon.** Acetophenon reagiert unter allen Bedingungen mit Semioxamamid. Es geht in einer kalten, wässrigen Lösung des Hydrazids bei einigem Schütteln schnell in Lösung; ebenso löst es sich in einer heiss gesättigten Lösung des Hydrazids beim kurzen Digeriren bei 60°. Schliesslich vereinigen sich beide Substanzen in trockenem Zustande unter Wasserabspaltung bei kurzem Erwärmen auf dem Wasserbade. In allen Fällen entsteht dieselbe Verbindung, welche selbst in heissem Wasser unlöslich, in kaltem Alkohol schwer löslich ist und aus heissem Alkohol in langen glänzenden, weissen Nadeln krystallisiert. Der Schmelzpunkt der Verbindung liegt scharf bei 214° ohne Zersetzung.

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_{11}N_3O_2$ .

Procente: C 58.54, H 5.37.

Gef. » » 58.23, » 5.54.

**Acetessigester-Semioxamazon.** Acetessigester condensiert sich ebenfalls sehr leicht unter den beim Acetophenon angegebenen Bedingungen. Man erhält aus Alkohol feine, harte Nadeln, welche in Aether und kaltem Alkohol wenig, in heissem Alkohol und in Wasser ziemlich löslich sind und bei 125—127° ohne Zersetzung schmelzen.

Analyse: Ber. für  $C_8H_{13}N_3O_4$ .

Procente: C 44.65, H 6.04.

Gef. » » 44.09, 44.66, » 6.17, 6.26.

Die Verbindung ist sehr beständig und scheint nur schwierig Alkohol abzugeben. Auf die Darstellung des Pyrazolonderivates wurde daher verzichtet.

**Carvon-Semioxamazon.** Semioxamamid löst sich in erwärmtem Carvon unter Wasserabspaltung leicht auf. Das braun gefärbte,

breiig erstarrte Reactionsproduct wird in Alkohol aufgenommen, vom Ungelösten abfiltrirt und das eingeengte Filtrat mit Aether versetzt. Von dem entstandenen, schmutzigbraun gefärbten Niederschlag wird abfiltrirt, und das Filtrat mit Petroläther gefällt. Man erhält so eine schwammige, gelblich-weiße Fällung, welche in Alkohol gelöst und mit Thierkohle entfärbt wird. Beim langsamen Verdunsten der alkoholischen Lösung krystallisiren nun schneeweiße Körnchen, welche aus radial gestellten Nadeln bestehen und bei 187°—188° schmelzen.

Methylhexanon-Semioxamazon wird leicht durch Erwärmen molekularer Mengen von Hydrazid und Methylhexanon auf dem Wasserbade gewonnen. Die Substanz ist in allen Lösungsmitteln ziemlich löslich, auch in heissem Wasser, wodurch sie jedoch schon zersetzt wird. Aus Aether-Alkohol krystallisirt sie bei langsamem Verdunsten in weissen hübschen Nadelchen; eine heiss gesättigte alkoholische Lösung geseht beim Abkühlen zu einer durchsichtigen Gallerte, welche bei der Behandlung mit Aether in ein weißes Pulver zerfällt. Dieses, wie die Nadeln schmelzen bei 153—154° ohne Zersetzung.

Analyse: Ber. für  $C_9H_{15}N_3O_2$ .

Procente: C 54.82, H 7.61.

Gef. » » 54.55, » 7.62.

Menthon-Semioxamazon. Semioxamazid löst sich selbst in überschüssigem, siedenden Menthon nicht völlig auf; mit einer kalten wässrigen Lösung des Semioxamazids reagirt das Keton nicht, langsam mit einer heiss gesättigten Lösung bei längerem Digeriren bei etwa 60°. Am besten stellt man die Verbindung dar, indem man Semioxamazid in wenig Tropfen Salzsäure löst, die molekulare Menge Menthon hinzufügt und durch Schütteln in Lösung bringt. Aus der Lösung krystallisiren dann allmählich weiße Krusten aus, welche aus Alkohol in weissen, centrisch gruppirten Nadeln herauskommen. Diese schmelzen bei 177° ohne Zersetzung, sind in Wasser und Aether unlöslich, werden aber von siedendem Wasser schon zersetzt.

Analyse: Ber. für  $C_{12}H_{21}N_3O_2$ .

Procente: C 60.25, H 8.79.

Gef. » » 59.95, » 8.95.

Die beschriebenen Condensationsproducte werden sämmtlich beim Erwärmen mit verdünnten Säuren, einige schon, wie bemerkt, durch siedendes Wasser leicht in ihre Componenten zerlegt.

Göttingen, im Februar 1897.