

$p_H$  auf ca. 6 einstellt. Das orangefarbene Bleisalz wird nach 5 Min. unter Stickstoff abgesaugt, mit wenig Methanol oder Aceton gewaschen und i. Vak. getrocknet. Ausb. 1.2 bis 1.3 g (73–79% d. Th.).

$PbC_{17}H_{11}O_4N$  (500.2) Ber. N 2.80 Gef. N 2.46

Titration: 5 mg Bleisalz werden unter Stickstoff in 3 ccm 15-proz. Natronlauge zersetzt und rasch mit  $n_{1000}$  MB titriert (Dauer: 30–40 Sek.). Verbrauch: 17–18 ccm  $n_{1000}$  MB (85–90% d. Th.).

Abbau des Phenylglyoxal-Dienols zu Phenylglyoxylsäure: Aus einer Lösung von 5 g Dienol-Bleisalz in 30 ccm Eisessig und 50 ccm Methanol wird das Blei mit  $H_2S$  gefällt und die filtrierte Lösung i. Vak. eingeeengt. Das zurückbleibende gelbrote Öl (2.0–2.5 g) liefert positive Dienol-Reaktionen. Es wird in 5 ccm Alkohol + 1 ccm Eisessig gelöst und mit einer Lösung von 0.75 g *o*-Phenylendiamin in 10 ccm Alkohol versetzt. Im Eisschrank kristallisiert 3-Hydroxy-2-phenyl-chinoxalin in hellgelben Nadeln aus (Ausb. 0.8 g); Schmp. 246–247° (Lit. 247°<sup>21</sup>).

$C_{14}H_{10}ON_2$  (222.0) Ber. N 12.61 Gef. N 12.34

### 305. Volker Franzen: Cyanid-Ionen-katalysierte Disproportionierung des Methylglyoxals

[Aus dem Max-Planck-Institut für Medizinische Forschung, Institut für Chemie, Heidelberg]

(Eingegangen am 22. Mai 1956)

Methylglyoxal wandelt sich in Gegenwart katalytischer Mengen Cyanid-Ionen in Brenztraubensäure und Hydroxyaceton um. Ein Cyanhydrin des Methylglyoxals wirkt, über die En-diol-Form, als Wasserstoffdonator. Der Wasserstoff kann auf Methylglyoxal (Bildung von Brenztraubensäure + Hydroxyaceton) sowie auf Methylenblau oder Dichlorphenol-indophenol (Bildung von Brenztraubensäure) übertragen werden. Phenylglyoxal disproportioniert sich in Gegenwart von Cyanid-Ionen nicht. Bei gleichzeitiger Anwesenheit eines geeigneten Wasserstoffacceptors entsteht aber Phenylglyoxylsäure.

Methylglyoxal wandelt sich, wie O. Meyerhof<sup>1</sup>) fand, in neutraler Lösung bei Anwesenheit katalytischer Mengen von Cyanid-Ionen in eine Säure um. Quantitative Untersuchungen dieser Reaktion hat M. Ariyama<sup>2</sup>) durchgeführt. Bei gleicher Cyanid-Ionen-Konzentration verläuft die Reaktion in schwach alkalischer Lösung schneller als in neutralem Milieu. Bei Abwesenheit von Cyanid-Ionen disproportioniert sich Methylglyoxal in alkalischer Lösung zu Milchsäure, in Gegenwart auch nur geringer Mengen Cyanid-Ionen hingegen unterbleibt diese intramolekulare Cannizzaro-Reaktion vollständig, es entsteht keine Milchsäure, sondern nach C. Smythe<sup>3</sup>) Brenztraubensäure.

Wäßrige Lösungen von Methylglyoxal zeigen kein Reduktionsvermögen. Gibt man jedoch zu einer solchen Lösung eine geringe Menge Kaliumcyanid, so wirkt die Lösung stark reduzierend, Dichlorphenol-indophenol

<sup>21</sup>) J. Buraczewski u. L. Marchlewski, Ber. dtsh. chem. Ges. **34**, 4009 [1901].

<sup>1</sup>) Biochem. Z. **159**, 432 [1925]. <sup>2</sup>) J. biol. Chemistry **77**, 359 [1928].

<sup>3</sup>) Ber. dtsh. chem. Ges. **65**, 819 [1932].

wird rasch entfärbt. Das in der Lösung vorhandene Methylglyoxal läßt sich in Anwesenheit einer kleinen Menge Kaliumcyanid direkt mit Dichlorphenol-indophenol titrieren. Für 1 Mol. Methylglyoxal wird etwa 1 Mol. Dichlorphenol-indophenol verbraucht. Die schwach alkalische Reaktion der Lösung kann nicht die Ursache des Reduktionsvermögens sein, da einerseits Dichlorphenol-indophenol durch eine solche Methylglyoxallösung in Abwesenheit von Cyanid-Ionen nicht entfärbt wird und andererseits die Reduktion des Dichlorphenol-indophenols, wenn auch langsamer, schon bei  $p_{\text{H}}$  6.5–7.0 vor sich geht. Das Reduktionsvermögen muß demnach einer Additionsverbindung aus Methylglyoxal und Cyanid-Ionen zugeschrieben werden.

Methylglyoxal und Cyanwasserstoffsäure bilden sehr leicht ein instabiles Cyanhydrin<sup>4)</sup>. In reiner Form konnte es nicht isoliert werden, es gelang lediglich, in Form des *p*-Nitrobenzoats ein kristallisiertes Derivat dieses Cyanhydrins zu erhalten\*). Das Methylglyoxal-cyanhydrin ist in wäßriger Lösung ein starkes Reduktionsmittel, Methylenblau und Dichlorphenol-indophenol werden fast momentan reduziert. Man darf deshalb annehmen, daß das starke Reduktionsvermögen wässriger, Cyanid-Ionen enthaltender Methylglyoxallösungen auf dem Vorhandensein dieses Cyanhydrins beruht.

C. Smythe<sup>3)</sup> hatte, im Gegensatz zu den Ergebnissen von N. Ariyama<sup>2)</sup>, Brenztraubensäure als eines der Reaktionsprodukte bei dieser durch Cyanid-Ionen katalysierten Umwandlung des Methylglyoxals nachgewiesen. Dieser Befund von C. Smythe konnte bestätigt werden. Die Bildung der Brenztraubensäure entspricht einer Dehydrierung bzw. Oxydation des Methylglyoxals. Luftsauerstoff hat aber auf die katalytische Umwandlung des Methylglyoxals keinen Einfluß; der in der Warburg-Apparatur während des Reaktionsablaufes gemessene Sauerstoffverbrauch war gering. Demnach wird der bei der Dehydrierung des Methylglyoxals freiwerdende Wasserstoff nicht auf Sauerstoff übertragen. Dieses zeigt sich ferner daran, daß die katalytische Umwandlung des Methylglyoxals in Gegenwart von CN-Ionen auch in Abwesenheit von Sauerstoff abläuft. Da in der Lösung außer dem Methylglyoxal und dem Katalysator kein weiterer Reaktionspartner vorhanden ist, kann nur das Methylglyoxal selbst der Wasserstoffacceptor sein. Neben dem Oxydationsprodukt des Methylglyoxals, der Brenztraubensäure, sollte demnach noch ein Reduktionsprodukt des Methylglyoxals als Reaktionsprodukt auftreten.

Versetzt man die Reaktionslösung bald nach der Zugabe des Katalysators mit wenig 2,4-Dinitrophenylhydrazin, so erhält man ein Gemisch von Hydrazonen, die sich durch Behandeln mit Hydrogencarbonatlösung trennen lassen.

<sup>4)</sup> Nach einer privaten Mitteilung von Herrn Dr. B. Görlich (vergl. B. Görlich, Chem. Ber. 89, 2145 [1956], vorstehend) bildet sich in Gegenwart molarer Mengen KCN ein Cyanhydrin aus 2 Moll. Methylglyoxal und 1 Mol. HCN. Auch dieses Cyanhydrin wirkt stark reduzierend. In Anwesenheit katalytischer Mengen CN-Ionen und besonders in neutraler oder schwach saurer Lösung scheint sich aber dieses Cyanhydrin nicht zu bilden. Untersuchungen zur Klärung dieser Frage sind zusammen mit Herrn Dr. Görlich in Arbeit.

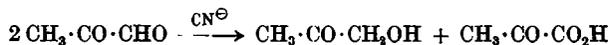
\*) Anm. b. d. Korr.: Die En-diol-Form dieses Cyanhydrins aus 1 Mol. Methylglyoxal und 1 Mol. HCN konnte jetzt als Bleisalz isoliert werden. Durch Oxydationsmittel (Luftsauerstoff, Methylenblau) wird das Bleisalz quantitativ zu Brenztraubensäure oxydiert.

Neben dem Hydrazon der Brenztraubensäure entsteht ein neutrales 2,4-Dinitrophenylhydrazon, das nach der Analyse die gleiche Zusammensetzung wie das Dinitrophenylhydrazon des Hydroxyacetons bzw. Milchaldehyds hat. Zum Vergleich wurden beide 2,4-Dinitrophenylhydrazone hergestellt. Das aus dem Reaktionsansatz isolierte Dinitrophenylhydrazon ist mit dem 2,4-Dinitrophenylhydrazon des Hydroxyacetons identisch.

Hydroxyaceton reagiert mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin, besonders in schwach saurer Lösung, sehr leicht zum Osazon. Beim Milchaldehyd tritt diese Reaktion viel schwerer ein. Das Hydrazon des Hydroxyacetons wandelt sich schon bei 20° in ganz schwach saurer Lösung sehr schnell in das Osazon um; die Darstellung des Hydrazons gelingt deshalb nur in neutraler oder hydrogencarbonathaltiger Lösung. Im Gegensatz dazu ist das Hydrazon des Milchaldehyds in schwach saurer Lösung beständig. Eine analoge Beobachtung wurde kürzlich von H. Reich und B. Samuels<sup>5)</sup> beschrieben.

Das Auftreten von Hydroxyaceton bei der durch Cyanid-Ionen katalysierten Umwandlung des Methylglyoxals läßt sich auch mit der von O. Baudisch<sup>6)</sup> angegebenen Nachweisreaktion für Hydroxyaceton zeigen. Mit dieser Nachweismethode kann man weiterhin feststellen, daß bei längerem Stehenlassen der Reaktionslösung das Hydroxyaceton wieder vollständig verschwindet. Das gleiche gilt auch für die Brenztraubensäure, sie verschwindet allerdings etwas langsamer als das Hydroxyaceton. Nach 24 Stdn. sind weder Brenztraubensäure noch Hydroxyaceton nachzuweisen.

Die durch Cyanid-Ionen katalysierte Umwandlung des Methylglyoxals läuft nach folgender Gleichung ab:



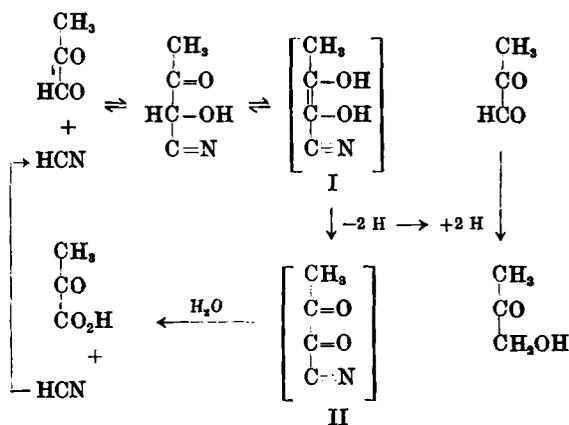
Die Umsetzung entspricht einer intermolekularen Disproportionierung, bei der eine Molekel Methylglyoxal als Wasserstoffdonator, eine andere als Wasserstoffacceptor wirkt. Methylglyoxal ist nun ein ziemlich schwaches Dehydrierungsmittel, in Gegenwart eines stärkeren Wasserstoffacceptors sollte deshalb der Wasserstoff ausschließlich auf diesen übergehen. In diesem Fall kann jedoch kein Hydroxyaceton mehr entstehen, das gesamte eingesetzte Methylglyoxal wird zu Brenztraubensäure dehydriert. Führt man den Versuch in der Art aus, daß man gleichzeitig mit dem KCN eine ausreichende Menge Methylenblau oder Dichlorphenol-indophenol zur wässrigen Methylglyoxallösung gibt, so wird tatsächlich fast alles Methylglyoxal zu Brenztraubensäure oxydiert.

Die katalytische Wirkung der Cyanid-Ionen beruht darauf, daß sie mit Methylglyoxal zu einem Cyanhydrin reagieren<sup>4)</sup>. Das Cyanhydrin steht mit der En-diol-Form (I) im Gleichgewicht, die acidifizierende Wirkung der Nitrilgruppe des Cyanhydrins erleichtert die Ausbildung des En-diols (I). Aus dem starken Reduktionsvermögen des Cyanhydrins bei  $p_{\text{H}}$  7 darf man schließen, daß das Cyanhydrin schon in neutraler Lösung in der En-diol-Form vorliegen kann. In Gegenwart eines geeigneten Wasserstoff-

<sup>5)</sup> J. org. Chemistry 21, 68 [1956].

<sup>6)</sup> Biochem. Z. 89, 279 [1918].

acceptors werden zwei Wasserstoffatome vom En-diol auf den Acceptor übertragen. Bei der katalytischen Disproportionierung des Methylglyoxals wirkt ein Methylglyoxal-Molekül als Acceptor, es entsteht Hydroxyacetone. Die Dehydrierung des Endiols (I) ergibt  $\alpha$ -Oxo-acetessigsäurenitril (II). Verbindungen des Typs  $-\text{CO}-\text{CO}-\text{CN}$  sind nach F. Kröhnke<sup>7)</sup> in wäßriger Lösung nicht beständig, sie werden sofort in  $\alpha$ -Ketocarbonsäuren aufgespalten. Bei der Hydrolyse von II wird 1 Mol. Brenztraubensäure und 1 Mol. HCN frei. Die Cyanwasserstoffsäure kann erneut mit Methylglyoxal zum Cyanhydrin reagieren.



Der Bruttoumsatz dieser Disproportionierung gleicht einer intermolekularen Cannizzaro-Reaktion. Im Reaktionsmechanismus unterscheiden sich beide Reaktionen aber ganz wesentlich. Für die Cannizzaro-Reaktion ist charakteristisch, daß der Wasserstoff als Hydrid-Ion vom Wasserstoffdonator zum Acceptor wandert. Bei der durch Cyanid-Ionen katalysierten Disproportionierung des Methylglyoxals hingegen erfolgt der Austausch der Wasserstoffatome zwischen Donator und Acceptor über Protonen. Die spezifische katalytische Wirkung der Cyanid-Ionen beruht darauf, daß sie mit  $\alpha$ -Ketoaldehyden ein Cyanhydrin bilden, das schon in neutraler Lösung stark reduzierend wirkt. Bei der ebenfalls in neutraler Lösung ablaufenden katalytischen Cannizzaro-Reaktion<sup>8)</sup> hingegen, wird der  $\alpha$ -Ketoaldehyd durch den Katalysator in das Anion eines Halbmercaptals übergeführt, aus dem sich dann ein H-Atom als Hydrid-Ion abspalten kann.

Phenylglyoxal disproportioniert sich in Gegenwart von Cyanid-Ionen nicht. Es unterliegt, wie P. Abenius und H. Söderbaum<sup>9)</sup> beobachtet haben, der Benzoinkondensation. Phenylglyoxal bildet mit Cyanwasserstoff aber ebenfalls ein Cyanhydrin, das schon in neutraler Lösung Dichlorphenol-indophenol entfärbt. Auch dieses Cyanhydrin kann offenbar in neutraler Lösung in die En-diol-Form übergehen. Das Redoxpotential dieses En-diols reicht jedoch zur Reduktion eines zweiten Moleküls Phenylglyoxal nicht aus.

<sup>7)</sup> Chem. Ber. 80, 298 [1947].

<sup>8)</sup> V. Franzen, Chem. Ber. 88, 1361 [1955].

<sup>9)</sup> Ber. dtsh. chem. Ges. 24, 3033 [1891].

Die Konjugation der Doppelbindung dieses En-diols mit dem Phenylrest bedingt offenbar eine Erniedrigung des Redoxpotentials. Gibt man aber gleichzeitig mit den Cyanid-Ionen einen starken Wasserstoffacceptor zur Phenylglyoxallösung, so bildet sich, analog der Bildung von Brenztraubensäure aus Methylglyoxal in Anwesenheit von Methylenblau, Phenylglyoxylsäure. Die Benzoinkondensation unterbleibt weitgehend.

#### Beschreibung der Versuche

Titration von Methylglyoxal mit Dichlorphenol-indophenol in Gegenwart von Cyanid-Ionen: Die Dichlorphenol-indophenol-Lösung ist mit Phosphatpuffer auf  $p_{\text{H}} 7$  abgepuffert. Die Lösung ist etwa  $\frac{1}{1000}$  molar, sie wird vor der Titration mit Ascorbinsäure eingestellt. Die Titration wird unter Reinstickstoff (Griesheim) durchgeführt. Zu einer eingewogenen Menge Methylglyoxal wird unter Stickstoff ein Überschuß der Dichlorphenol-indophenol-Lösung gegeben. Anschließend gibt man, ebenfalls unter Stickstoff, etwa 2–3 mg KCN hinzu, schüttelt kurz um und titriert nach 30 Sek. das überschüssige Dichlorphenol-indophenol mit einer Ascorbinsäure-Lösung bekannten Gehalts zurück. Der Endpunkt der Titration ist am Verschwinden der blauen Farbe gut zu erkennen.

Beispiel: 4.1 g Methylglyoxal verbrauchen 15.18 mg Dichlorphenol-indophenol (ber.: 15.5 mg).

Isolierung des *p*-Nitrobenzoats des Methylglyoxal-cyanhydrins: 1 g Methylglyoxal werden in 30 ccm Wasser gelöst und mit 1 g Cyanwasserstoffsäure versetzt. Nach 4stdg. Stehenlassen wird das Lösungsmittel entfernt, es hinterbleibt ein braunes Öl, das sich beim Erwärmen zersetzt. Die wäßrige Lösung des Öles wirkt stark reduzierend. 100 mg dieses Öles werden mit 500 mg *p*-Nitrobenzoylchlorid und 5 ccm Pyridin versetzt. Nach 2 Stdn. gibt man Eis hinzu, saugt den Niederschlag ab und wäscht mit Hydrogencarbonat-Lösung. Es hinterbleiben fast weiße Nadeln. Umkristallisiert aus Benzol, Schmp. 189°, Ausb. 400 mg.

$\text{C}_{11}\text{H}_8\text{O}_5\text{N}_2$  (248.2) Ber. C 53.24 H 3.24 N 11.28 Gef. C 53.44 H 3.07 N 11.42

Identifizierung der Reaktionsprodukte der katalytischen Umwandlung von Methylglyoxal in Gegenwart von Kaliumcyanid: 2 g Methylglyoxal werden in 150 ccm  $n_{10}$  Natriumhydrogencarbonat gelöst. Als Katalysator werden 30 mg KCN zugegeben. Nach 90 Min. wird die Lösung mit einer angesäuerten methanol. 2.4-Dinitrophenylhydrazin-Lösung versetzt und ganz kurz erwärmt. Das ausgefallene Hydrazongemisch wird abgesaugt und mit Hydrogencarbonat-Lösung behandelt. Man filtriert vom Ungelösten ab und säuert das Filtrat an. Ein hellgelber Niederschlag fällt aus. Aus Methanol umkristallisiert, Schmp. 219°, Ausb. 1.9 g.

$\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_6\text{N}_4$  (270.2) Ber. C 40.31 H 2.98 N 20.80 Gef. C 40.32 H 3.04 N 20.87

Die Verbindung ist mit dem 2.4-Dinitrophenylhydrazon der Brenztraubensäure identisch (Misch-Schmp.).

Der im Hydrogencarbonat unlösliche Rückstand ist eine mikrokristalline, orangerote Verbindung. Sie löst sich in 50-proz. Natronlauge mit blauvioletter Farbe, ist demnach ein Osazon. Die Verbindung schmilzt nicht, sie zersetzt sich über 300°.

$\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_8\text{N}_8$  (432.2) Ber. C 41.55 H 2.78 N 25.85 Gef. C 41.42 H 2.94 N 25.60

Die Verbindung ist mit dem Methylglyoxal-2.4-dinitrophenylosazon identisch (IR-Spektrum).

Läßt man den Reaktionsansatz 12 Stdn. stehen, so erhält man beim Versetzen mit 2.4-Dinitrophenylhydrazin einen rotbraunen Niederschlag, der keinen in Hydrogencarbonat löslichen Anteil mehr enthält. Es ist kein Osazon. Die Analyse entspricht keiner definierten Verbindung.

Identifizierung des Hydroxyacetons: 2 g Methylglyoxal werden in 150 ccm Wasser gelöst und mit 0.1 ccm HCN sowie 2 g  $\text{NaHCO}_3$  versetzt. Der Ansatz wird 60 Min.

bei 35° gehalten. Anschließend gibt man zur Lösung 1 g 2.4-Dinitrophenylhydrazin, gelöst in 100 ccm Methanol. Der entstehende Niederschlag wird abfiltriert und mit Hydrogencarbonat-Lösung behandelt. Nachdem das Ungelöste abgetrennt ist, wird das Filtrat angesäuert. Etwas hellgelbes Brenztraubensäure-2.4-dinitrophenylhydrazon fällt aus. Der in Hydrogencarbonat unlösliche Rückstand ist ein gelbbraunes Kristallpulver. Aus Methanol umkristallisiert, schmilzt es bei 137° (Zers.). Ausb. 1.3 g.

$C_9H_{10}O_5N_4$  (254.2) Ber. C 42.60 H 3.93 N 22.22 Gef. C 42.67 H 3.65 N 22.39

Die Verbindung ist mit dem 2.4-Dinitrophenylhydrazon des Hydroxyacetons identisch. Zum Vergleich wurde dieses Hydrazon aus Hydroxyaceton und 2.4-Dinitrophenylhydrazin in hydrogencarbonathaltiger, methanolisch-wäßriger Lösung dargestellt. Gelbbraune Nadeln vom Schmp. 137°.

$C_9H_{10}O_5N_4$  (254.2) Ber. C 42.60 H 3.93 N 22.22 Gef. C 42.67 H 3.65 N 22.39

In Gegenwart von Säure wandelt sich dieses Hydrazon schnell in das 2.4-Dinitrophenylsazon des Methylglyoxals um.

Qualitativer Nachweis des Hydroxyacetons: Eine stark verdünnte Methylglyoxal-Lösung wird mit einem Körnchen KCN versetzt. Nach 5 Min. gibt man 10 ccm 2*n* NaOH und 10 mg *o*-Aminobenzaldehyd hinzu, kocht 5 Min. und säuert nach dem Erkalten mit 2*n* H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> an. Anschließend wird die Lösung solange mit Hydrogencarbonat versetzt, bis alle Säure neutralisiert ist. Unter der Quarzlampe fluoresciert die Lösung stark blau (Nachweis des Hydroxyacetons nach O. Baudisch<sup>6</sup>).

Dehydrierung von Methyl- bzw. Phenylglyoxal mit Methylenblau in Gegenwart von KCN: 150 mg Methylglyoxal werden in 200 ccm Wasser gelöst. Durch einen Puffer wird die Lösung auf *p*<sub>H</sub> 7.1 eingestellt. Zur Lösung werden 750 mg Methylenblau und 20 mg KCN gegeben. Nach 3 Stdn. ist das Methylenblau weitgehend entfärbt. Die Lösung wird nun mit einer methanol. 2.4-Dinitrophenylhydrazin-Lösung, die durch Zugabe einiger Tropfen konz. HCl angesäuert ist, versetzt. Nach kurzem Aufkochen fällt ein gelbbrauner Niederschlag aus. Beim Behandeln mit Hydrogencarbonat-Lösung geht der größte Teil dieses Niederschlages in Lösung. Man filtriert vom Ungelösten ab und säuert das Filtrat an. Hellgelbes Brenztraubensäure-2.4-dinitrophenylhydrazon fällt aus. Ausb. 640 mg (71% d.Th.).

Der gleiche Versuch mit 150 mg Phenylglyoxal an Stelle des Methylglyoxals ergibt 220 mg Phenylglyoxylsäure-2.4-dinitrophenylhydrazon. Schmp. 205°.

### 306. Jan Thesing und Hans Mayer: Cyclische Nitrone I: Dimeres 2.3.4.5-Tetrahydro-pyridin-*N*-oxyd<sup>1)</sup>

[Aus dem Institut für organische Chemie der Technischen Hochschule Darmstadt]  
(Eingegangen am 7. Juni 1956)

Die durch Einwirkung von Kupfer(II)-acetat auf *N*-Hydroxypiperidin erhaltliche Substanz vom Schmp. 126–127°, die angebliche „Enolform des  $\alpha$ -Piperidons“ von R. Wolfenstein, ist in Wirklichkeit ein Dimeres des 2.3.4.5-Tetrahydro-pyridin-*N*-oxyds (II). Für dieses Dimere wird die Konstitution eines 1.4.2.5-Dioxa-diazin-Derivats V bewiesen.

In den Isatogenen, den Furoxanen und den *N*-Oxyden anderer Heterocyclen sind bereits eine größere Anzahl komplizierterer organischer Verbindungen bekannt, die eine Nitron-Gruppierung  $\text{>C}=\text{N}\rightarrow\text{O}$  als Teil eines Ringsystems enthalten<sup>2)</sup>. Dagegen fehlen bis jetzt Untersuchungen über einfache cycli-

<sup>1)</sup> Über Hydrazin- und Hydroxylamin-Derivate, VI. Mittel.; V. Mittel.; J. Thesing u. C.-H. Willersinn, Chem. Ber. 89, 1195 [1956].

<sup>2)</sup> Literaturzusammenstellung: L. J. Smith, Chem. Reviews 28, 193 [1938].