

GÜNTER HENSEKE und HANS-WERNER PELZ

Über Osonhydrazone, XIV¹⁾

Darstellung von Osonhydrazon-oximen

Aus dem Institut für Organische Chemie der Bergakademie Freiberg

(Eingegangen am 11. Oktober 1963)

Oson-1-hydrazone und Osazone, die nur asymmetrisch disubstituierte Hydrazinreste enthalten, reagieren mit Hydroxylamin unter Bildung von Oson-1-hydrazon-2-oximen. Mit primären Hydrazinen lassen sich daraus Mischosazone herstellen. Vergleichend wird über entsprechende Derivate des Methylglyoxals berichtet.

Über ein Oxim der Osonhydrazone (Ia) wurde erstmalig von G. HENSEKE und H. HANTSCHERL²⁾ berichtet. Nunmehr beschreiben wir weitere Oxime von Osonhydrazonen der D-Fructose (Ib–g), der L-Sorbose (IIIa) und der D-Xylose (III b). Setzt man acetylierte Osonhydrazone mit Hydroxylamin um, so gelangt man zu Verbindungen mit freier Oximgruppe (IIai), die durch Acetylierung in IIah und durch Tosylierung in IIak überführbar sind. Bei der Einwirkung von Hydroxylamin auf Osonarylhydrazone mit primären Hydrazinresten³⁾ entstehen keine Oxime, sondern durch teilweise Abspaltung des Hydrazinrestes aus dem Osonhydrazon das beständigere Arylosazon.

In Osazonen mit asymmetrisch disubstituierten Hydrazinen läßt sich der am C-2 gebundene Hydrazinrest in essigsaurer Lösung leicht gegen die Oximgruppe austauschen⁴⁾.

Umgekehrt wird die Oximgruppe in essigsaurer Lösung durch primäre Arylhydrazinreste ersetzt. Man erhält Mischosazone vom Typ A^{*)}. Mit asymmetrisch disubstituierten Hydrazinen erfolgt kein Austausch der Oximgruppe.

Durch verd. Mineralsäuren werden alle Oxime leicht hydrolytisch gespalten. Fängt man das gebildete Hydroxylamin mit Benzaldehyd ab, so läßt sich aus der Lösung das Osonhydrazon in reiner Form isolieren.

Mit Schwermetallsalzen bilden alle Osonhydrazon-oxime farbige Komplexe, die zum Nachweis dienen können.

Um den Einfluß der Zuckerseitenkette auszuschließen, kondensierten wir das Methylglyoxal-1-methylphenylhydrazon⁵⁾ (IV a) mit Hydroxylamin zum Oxim Va. Die gleiche

*) Als Mischosazon bezeichnet man das D-Fructose-1-methylphenyl-2-phenyl-osazon. Vgl. G. HENSEKE und M. BAUTZE, Chem. Ber. **88**, 62 [1955].

1) XIII. Mitteil.: G. HENSEKE und M. WINTER, Chem. Ber. **93**, 45 [1960]; vgl. H.-W. PELZ, Diplomarb. Univ. Greifswald 1958. Auszugsweise vorgetragen von R. NEINASS auf der Chemiedozententagung in Greifswald am 26. April 1963.

2) Chem. Ber. **87**, 477 [1954].

3) G. HENSEKE und M. WINTER, Chem. Ber. **89**, 956 [1956].

4) G. HENSEKE und H.-J. BINTE, Chem. Ber. **88**, 1167 [1955].

5) F. R. JAPP und F. KLINGEMANN, Liebigs Ann. Chem. **247**, 218 [1888].

Tab. 1. UV-Spektren der Oson-1-hydrazone und ihrer Oxime in Äthanol

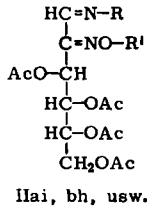
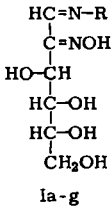
| Osonhydrazon | I | | II | | Osonhydrazon-oxim | | I | | II | |
|--|------------------|----------------|------------------|------------|--|-------------------|------------------------|-------------------|-------------------------|------------|
| | λ_{\max} | ϵ | λ_{\max} | ϵ | | | λ_{\max} | ϵ | λ_{\max} | ϵ |
| D-Fructoson-1-methylphenylhydrazon ⁶⁾ | 234 | 11700 | 343 | 20000 | D-Fructoson-1-methylphenylhydrazon-2-oxim (Ia) | 233 | 8000 | 333 | 22000 | |
| Tetraacetyl-Derivat | 36 | 10600 | 345 | 21000 | Tetraacetyl-Derivat II ai Pentaacetyl-Derivat II ah Tetraacetyl-D-fructoson-1-methylphenylhydrazon-2-[p-tosyloxim] (II ak) | 234 239 229 | 9400 10700 17000 | 338 343 343 | 23900 25700 25200 | |
| D-Fructoson-1-dibenzylhydrazon | 230 | 4500 | 305 | 24000 | D-Fructoson-1-dibenzylhydrazon-2-oxim (I d) | 230 | 4400 | 300 | 21000 | |
| D-Fructoson-1-benzylphenylhydrazon | 236 | 11000 | 341 | 16700 | D-Fructoson-1-benzylphenylhydrazon-2-oxim (I c) Pentaacetyl-Derivat II ch | 232 237 | 10500 12700 | 329 341 | 23200 24800 | |
| D-Fructoson-1-diphenylhydrazon | 233 | 13800 | 347 | 18200 | D-Fructoson-1-diphenylhydrazon-2-oxim (I b) Pentaacetyl-Derivat II bh | 231 237 | 10800 14200 | 334 349 | 19900 23600 | |
| D-Fructoson-1-[methyl-p-bromophenylhydrazon] | 205 240 | 19200 13550 | 347 | 12700 | D-Fructoson-1-[di-(p-tolyl)hydrazon]-2-oxim (I f) L-Sorboson-1-benzylphenylhydrazon-2-oxim (III a) D-Xyloson-1-benzylphenylhydrazon-2-oxim (III b) | 230 234 235 | 13100 19900 9900 | 341 329 330 | 21200 23600 23600 | |

⁶⁾ G. HENSEKE und G. BADICKE, Chem. Ber. 89, 2910 [1956].

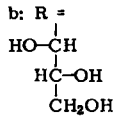
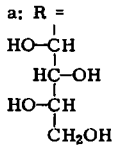
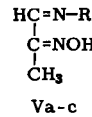
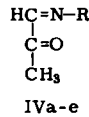
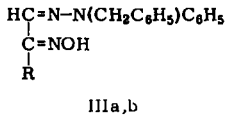
Tab. 2. UV-Spektren der Methylglyoxal-1-hydrazone und ihrer Oxime in Äthanol

| | I | | II | | Methylglyoxalhydrazon-oxim | | I | | II | |
|--|------------------|---------------|------------------|---------------|--|------------|------------------|------------|------------------|------------|
| | λ_{\max} | ϵ | λ_{\max} | ϵ | λ_{\max} | ϵ | λ_{\max} | ϵ | λ_{\max} | ϵ |
| Methylglyoxalhydrazon | | | | | | | | | | |
| Methylglyoxal-1-methylphenylhydrazon (IV a) | 235 285 | 10750 3400 | 335 | 21400 | Methylglyoxal-1-methylphenylhydrazon-2-oxim (V a) Acetylderivat (V a, OAc statt OH) | 250 236 | 4500 11400 | 320 330 | 26300 28600 | |
| Methylglyoxal-1-[<i>p</i> -nitro-phenylhydrazon] (IV b) | 241 295 | 7600 3700 | 379 | 35300 | Methylglyoxal-1-[<i>p</i> -nitro-phenylhydrazon]-2-oxim (V b) | 245 287 | 7600 7100 | 323 396 | 5000 30600 | |
| Methylglyoxal-1-[methyl- <i>p</i> -nitrophenylhydrazon] (IV c) | 240 293 | 7300 4400 | 372 | 28100 | Methylglyoxal-1-[methyl- <i>p</i> -nitrophenylhydrazon]-2-oxim (V c) | 255 287 | 8000 8200 | 390 | 26900 | |
| Methylglyoxal-1-[2,4-dinitrophenylhydrazon] (IV d) | 230 270 | 10600 8400 | 357 | 24600 | | | | | | |
| Methylglyoxal-1-[methyl- <i>o</i> -nitrophenylhydrazon] (IV e) | 237 | 10500 | 305 | 21000 | | | | | | |
| Methylglyoxal-1-[<i>o</i> -nitrophenylhydrazon] | 230 280 | 12600 8500 | 320 390 | 14650 9900 | | | | | | |

Verbindung entsteht auch aus dem Methylglyoxal-bis-methylphenylhydrazon durch Austausch des Restes am C-2 gegen Hydroxylamin. Auch das *p*-Nitro-phenylhydrazon IV b läßt sich mit Methyljodid in das *N*-Methyl-Derivat IV c und weiter mit Hydroxylamin in das entsprechende Oxim V c überführen. Bemerkenswerterweise bildet das *p*-Nitro-phenylhydrazon IV b ein Oxim (V b), während vom unsubstituierten 1-Phenylhydrazon kein Kondensationsprodukt isoliert werden konnte.



- a: R = N(CH₃)C₆H₅
 b: R = N(C₆H₅)₂
 c: R = N(CH₂C₆H₅)C₆H₅
 d: R = N(CH₂C₆H₅)₂
 e: R = N(CH₃)C₆H₄·Br(*p*)
 f: R = N(C₆H₄·CH₃(*p*))₂
 g: R = N(C₂H₅)C₆H₅
- h: R' = Ac
 i: R' = H
 k: R' = Ts



- a: R = N(CH₃)C₆H₅
 b: R = NH·C₆H₄·NO₂(*p*)
 c: R = N(CH₃)C₆H₄·NO₂(*p*)
 d: R = NH·C₆H₃(NO₂)₂(*o,p*)
 e: R = N(CH₃)C₆H₄·NO₂(*o*)

SPEKTREN

Die UV-Spektren der untersuchten Oson-1-hydrazone zeigen zwei ausgeprägte Maxima im Bereich von 340–350 und 230–240 m μ (Tab. 1). Eine Ausnahme machen Oson-dibenzylhydrazone⁷⁾. Bei den Nitrophenylhydrazonen des Methylglyoxals (IV b und IV d) und den *N*-Methyl-Derivaten IV c und IV e treten durch den Einfluß der Nitrogruppe beträchtliche Abweichungen auf (Tab. 2).

Die Kondensation der Carbonylgruppe mit Hydroxylamin hat eine hypsochrome Verschiebung der Absorptionsbanden um etwa 10 m μ zur Folge, während die nitrosubstituierten Methylglyoxalhydrazone IV b und IV c nach der Oximbildung (V b und V c) einen bathochromen Effekt aufweisen. Die Acetylierung der Osonhydrazone und ihrer Oxime bewirkt eine geringfügige Rotverschiebung des Hauptmaximums.

⁷⁾ Vgl. G. HENSEKE und H.-J. BINTE, *Chimia* [Zürich] **12**, 103 [1958].

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

*D-Fructoson-1-methylphenylhydrazon-2-oxim*²⁾ (*Ia*): 1.0 g (2.6 mMol) *D-Fructose-methylphenylosazon* werden mit 1.1 g (16 mMol) *Hydroxylaminhydrochlorid*, 2.1 g (16 mMol) krist. Natriumacetat und 1 ccm Eisessig in 40 ccm Wasser bis zur Lösung des Osazons etwa 10 Min. erhitzt. Auf Zusatz von 10 ccm Chloroform in der Kälte scheiden sich Kristalle ab. Ausb. 55% d. Th. Aus verd. Äthanol farblose Nadeln vom Schmp. 175–176°.

Tetraacetyl-Derivat IIai: Die Lösung von 4.5 g (10 mMol) *Tetraacetyl-D-fructoson-1-methylphenylhydrazon*⁸⁾ in 40 ccm Äthanol wird mit einer Lösung von 2 g (15 mMol) *Hydroxylaminhydrochlorid* und 2.4 g (18 mMol) krist. Natriumacetat in 20 ccm Wasser versetzt. Man erhitzt 45 Min. und engt dann ein. In der Kälte scheidet sich das *Oxim IIai* in blaßgelben Stäbchen ab. Ausb. 75% d. Th. Aus Äthanol unter Zusatz von A-Kohle Schmp. 183–185°.

$C_{21}H_{27}N_3O_9$ (465.5) Ber. C 54.06 H 5.81 N 9.01 Gef. C 54.32 H 5.94 N 9.03

3.4.5.6-Tetraacetyl-D-fructoson-1-methylphenylhydrazon-2-[p-tosylloxim] (*IIak*): Die Lösung von 3.3 g (7 mMol) *IIai* in trockenem Pyridin wird mit 1.5 g *p-Tosylchlorid* (8 mMol) in 10 ccm Pyridin versetzt. Nach 24 Stdn. wird in Eiswasser gegossen. Das Tosylierungsprodukt kristallisiert langsam durch. Ausb. 85% d. Th. Aus Äthanol fast farblose Drusen, Schmp. 156°.

$C_{28}H_{32}N_3O_{11}S$ (618.7) Ber. C 54.28 H 5.33 N 6.78 Gef. C 54.35 H 5.16 N 6.89

Pentaacetyl-Derivat IIah: 1.48 g (5 mMol) *Ia* werden in 10 ccm trockenem Pyridin mit 5 ccm *Acetanhydrid* umgesetzt. Aus Methanol farblose Kristalle vom Schmp. 132°. Misch-Schmp. mit authent. Probe²⁾ ohne Depression.

D-Fructoson-1-methylphenylhydrazon aus Ia: 1.48 g (5 mMol) *Ia* werden in 5 ccm Äthanol und 2 ccm *n HCl* sowie 25 ccm Wasser mit 0.5 ccm (5 mMol) Benzaldehyd etwa 2 Min. zum Sieden erhitzt. Nach Zusatz von 10 ccm Chloroform scheidet sich in der Kälte das *Osonhydrazon* ab. Ausb. 75% d. Th. Misch-Schmp. mit authent. Probe⁸⁾ ohne Depression.

D-Fructose-1-methylphenyl-2-phenyl-osazon aus Ia: 296 mg (1 mMol) *Ia* werden mit 0.12 ccm (1 mMol) *Phenylhydrazin*, 5 ccm Wasser und je 1 ccm Eisessig und Methanol auf 50° erhitzt. Es fallen hellgelbe Nadeln aus, die mit Aceton gewaschen werden. Ausb. 60% d. Th. Keine Schmp.-Depression mit authent. Probe^{2,8)}.

$C_{19}H_{24}N_4O_4$ (372.4) Ber. N 15.05 Gef. N 15.25

D-Fructoson-1-diphenylhydrazon-2-oxim (Ib)

a) 3.45 g (10 mMol) *D-Fructoson-1-diphenylhydrazon*⁹⁾ werden mit 1.1 g (16 mMol) *Hydroxylaminhydrochlorid* und 2.1 g (16 mMol) krist. Natriumacetat in 50 ccm Wasser/Methanol (3:1) bis zur Lösung erhitzt. Nach Zusatz von 10 ccm Chloroform kristallisieren in der Kälte farblose Blättchen, die mit Chloroform gewaschen werden. Ausb. 30% d. Th. Aus Methanol Schmp. 176–177°.

b) 5.10 g (10 mMol) *D-Fructose-diphenylosazon* werden in 50 ccm Wasser und 20 ccm Äthanol mit 1.1 g (16 mMol) *Hydroxylaminhydrochlorid* und 2.1 g (16 mMol) krist. Natriumacetat unter Zusatz von 1 ccm Eisessig 30 Min. unter Rückfluß erhitzt. Während das Osazon in Lösung geht, scheidet sich ein rotes Öl ab. Ein Teil des Alkohols wird abdestilliert. Auf Zusatz von 10 ccm Chloroform kristallisiert das reine *Oxim Ib*. Ausb. 61% d. Th., Schmp. 176–177°. $[\alpha]_D^{20}$: –70° (Pyridin, $c = 0.8$).

$C_{18}H_{21}N_3O_5$ (359.4) Ber. C 60.15 H 5.89 N 11.69 Gef. C 60.40 H 5.72 N 11.83

Pentaacetyl-Derivat IIbh: Die Acetylierung erfolgt analog der Umsetzung von *Ia* zu *IIah*. Aus Methanol farblose Blättchen vom Schmp. 113°. $[\alpha]_D^{20}$: +135° (Chloroform, $c = 0.2$).

$C_{28}H_{31}N_3O_{10}$ (569.6) Ber. C 59.04 H 5.49 N 7.37 Gef. C 59.08 H 5.57 N 7.30

⁸⁾ H. OHLE, G. HENSEKE und A. CZYZEWSKI, Chem. Ber. 86, 316 [1953].

D-Fructoson-1-diphenylhydrazon aus Ib: 0.9 g (2.5 mMol) *Ib* werden analog dem Oxim Ia gespalten, jedoch 20 Min. erhitzt. Nach Abkühlen scheidet sich ein Sirup ab, der nach Anreiben mit Äther und Chloroform kristallisiert. Ausb. 87% d. Th. Aus verd. Methanol unter Zusatz von A-Kohle Schmp. 167°.

D-Fructoson-1-benzylphenylhydrazon-2-oxim (Ic): 3.58 g (10 mMol) *D-Fructoson-1-benzylphenylhydrazon*⁹⁾ werden analog *Ib*, Methode a), oximiert. Ausb. 64% d. Th. Aus Äthanol farblose Nadeln, Schmp. 189°. $[\alpha]_D^{20}$: -50° (Pyridin, $c = 0.5$).

$C_{19}H_{23}N_3O_5$ (373.4) Ber. C 61.11 H 6.21 N 11.26 Gef. C 61.33 H 5.90 N 11.53

Pentaacetyl-Derivat IIch: Aus Methanol/Wasser farblose Prismen vom Schmp. 135–136°. $[\alpha]_D^{20}$: $+350^\circ$ (Chloroform, $c = 0.2$).

$C_{29}H_{33}N_3O_{10}$ (583.6) Ber. C 59.68 H 5.70 N 7.20 Gef. C 59.46 H 5.72 N 7.38

D-Fructoson-1-dibenzylhydrazon-2-oxim (Id): 3.7 g (10 mMol) *D-Fructoson-1-dibenzylhydrazon*⁹⁾ werden analog *Ib*, Methode a), oximiert. Ausb. 39% d. Th. Aus verd. Äthanol lange, farblose Nadeln vom Schmp. 134°. Die Substanz zeigte keine meßbare optische Aktivität.

$C_{20}H_{25}N_3O_5$ (387.4) Ber. C 61.99 H 6.50 N 10.85 Gef. C 61.94 H 6.56 N 10.58

D-Fructoson-1-[methyl-p-brom-phenylhydrazon]-2-oxim (Ie): 3.6 g (10 mMol) *D-Fructoson-1-[methyl-p-brom-phenylhydrazon]*¹⁰⁾ werden analog *Ib*, Methode a), oximiert. Ausb. 64% d. Th. Aus wäBr. Methanol farblose Nadeln vom Schmp. 181–182°. $[\alpha]_D^{20}$: -85° (Pyridin, $c = 0.5$).

$C_{13}H_{18}BrN_3O_5$ (376.2) Ber. C 41.50 H 4.82 N 11.17 Gef. C 41.56 H 4.62 N 11.15

D-Fructoson-1-[di-(p-tolyl)-hydrazon]: 14.4 g (40 mMol) *D-Fructose-phenylosazon* werden der Nitritspaltung^{8,9)} unterworfen. Die Lösung wird eingengt und mit 200 ccm Äthanol versetzt. Dann werden 4 g (20 mMol) *1.1-Di-[p-tolyl]-hydrazin* in 100 ccm Benzol zugegeben. Nach 12 Stdn. engt man i. Vak. ein, setzt 50 ccm Wasser zu und entfernt das Äthanol i. Vak. Beim Erwärmen der Lösung auf 90° kristallisiert das *Osonhydrazon* aus, das mit Aceton gewaschen wird. Ausb. 80% d. Th. Aus Äthanol grügelbe Nadeln vom Schmp. 166° (Zers.). Die Substanz war nicht analysenrein. $[\alpha]_D^{20}$: $+14^\circ$ (Pyridin, $c = 0.5$).

Tetraacetyl-Verbindung: Gelbe Prismen vom Schmp. 124°. $[\alpha]_D^{20}$: $+25^\circ$ (Chloroform, $c = 0.2$).

$C_{28}H_{32}N_2O_9$ (540.6) Ber. C 62.21 H 5.97 Gef. C 62.34 H 5.93

D-Fructoson-1-[di-(p-tolyl)-hydrazon]-2-oxim (If): 3.7 g (10 mMol) *D-Fructoson-1-[di-(p-tolyl)-hydrazon]* werden analog *Ib*, Methode a), oximiert. Ausb. 87% d. Th. Aus 80-proz. Äthanol farblose Nadeln vom Schmp. 202° (Zers.). $[\alpha]_D^{20}$: -125° (Pyridin, $c = 0.2$).

$C_{20}H_{25}N_3O_5$ (387.4) Ber. N 10.85 Gef. N 10.87

Pentaacetyl-Derivat IIIfh: Aus Methanol farblose Stäbchen vom Schmp. 134°. $[\alpha]_D^{20}$: $+115^\circ$ (Chloroform, $c = 0.2$).

$C_{30}H_{35}N_3O_{10}$ (597.6) Ber. C 60.29 H 5.90 N 7.03 Gef. C 60.10 H 5.72 N 7.28

D-Fructoson-1-äthylphenylhydrazon-2-oxim (Ig)

a) Aus *D-Fructose-phenylosazon* wird durch Nitritspaltung⁹⁾ eine *Oson*-Lösung hergestellt⁸⁾ und mit *Äthylphenylhydrazin* zum *D-Fructoson-äthylphenylhydrazon* umgesetzt⁹⁾. Die sirupöse Substanz wird wiederholt in Methanol und n-Butanol aufgenommen und durch Abtreiben des

⁹⁾ G. HENSEKE und W. LIEBENOW, Chem. Ber. 87, 1068 [1954].

¹⁰⁾ W. WODRIG, Diplomarb., Univ. Greifswald 1957.

Lösungsmittels i. Vak. vom Wasser befreit. Den Rückstand wäscht man mit Äther und Petroläther und setzt analog Ib, Methode a), zum Oxim um. Die Ausb. ist gering. Aus verd. Äthanol farblose Nadeln vom Schmp. 164–165°.

b) 1 g (2.4 mMol) *D-Fructose-äthylphenylosazon* werden analog Ia zum Oxim umgesetzt. Ausb. 45% d. Th. Misch-Schmp. mit der nach a) erhaltenen Verbindung ohne Depression. $[\alpha]_D^{20}$: –68° (Pyridin, $c = 1.0$).

$C_{14}H_{21}N_3O_5$ (311.3) Ber. C 54.00 H 6.80 N 13.50 Gef. C 53.98 H 6.68 N 13.44

Pentaacetyl-Derivat IIgh: Aus verd. Methanol farblose Prismen vom Schmp. 131°. $[\alpha]_D^{20}$: +194° (Chloroform, $c = 1.0$).

$C_{24}H_{31}N_3O_{10}$ (521.5) Ber. C 55.27 H 5.99 N 8.06 Gef. C 55.55 H 5.83 N 8.29

L-Sorbose-1-benzylphenylhydrazon-2-oxim (IIIa): 14.4 g (40 mMol) *L-Sorbose-phenylosazon* werden der Nitritspaltung^{8,9)} unterworfen, die Oson-Lösung mit *Benzylphenylhydrazin* versetzt und der mit Äther und Wasser gut gewaschene Sirup des Osonhydrazons analog Ib, Methode a), oximiert. Ausb. 1.0 g. Aus verd. Äthanol lange, farblose Nadeln vom Schmp. 176–177°. $[\alpha]_D^{20}$: –35° (Pyridin, $c = 0.2$).

$C_{19}H_{23}N_3O_5$ (373.4) Ber. C 61.11 H 6.21 N 11.25 Gef. C 61.22 H 6.44 N 11.27

D-Xylosen-1-benzylphenylhydrazon-2-oxim (IIIb): Der analog IIIa aus 13.5 g (40 mMol) *D-Xylose-phenylosazon* erhaltene Sirup des Osonhydrazons wird oximiert. Das sirupöse Oxim wird erst nach mehreren Tagen in der Kälte kristallin. Ausb. 0.8 g. Aus Methanol/Wasser farblose Nadeln vom Schmp. 168°.

$C_{18}H_{21}N_3O_4$ (343.4) Ber. C 62.96 H 6.61 N 12.24 Gef. C 62.82 H 5.88 N 12.13

Methylglyoxal-bis-methylphenylhydrazon: 1.8 g (10 mMol) *Methylglyoxal-1-methylphenylhydrazon* (IV a) werden in 50-proz. Äthanol mit 1.2 g *Methylphenylhydrazin* (10 mMol) und 2 ccm Eisessig bis zur Abscheidung eines dunklen Öls erhitzt. Das Reaktionsgemisch wird mit Wasser verdünnt, das ausgefallene Öl wiederholt mit Petroläther digeriert und aus verd. Äthanol umkristallisiert. Dunkelgelbe Prismen mit blauem Oberflächenglanz. Ausb. 54% d. Th. Schmp. 109°. Misch-Schmp. mit authent. Probe¹¹⁾ ohne Depression.

Methylglyoxal-1-methylphenylhydrazon-2-oxim (Va)

a) 1.8 g (10 mMol) *IVa* werden entsprechend Ib, Methode a), oximiert und die Lösung eingengt. Ausb. 90% d. Th. Aus wäBr. Methanol farblose Stäbchen vom Schmp. 134–135°.

b) 1 g (3.6 mMol) *Methylglyoxal-bis-methylphenylhydrazon* wird entsprechend Ia umgesetzt. Das Oxim wird aus der heißen Lösung mit Wasser ausgefällt. Ausb. 98% d. Th. Misch-Schmp. mit der nach a) erhaltenen Verbindung ohne Depression.

$C_{10}H_{13}N_3O$ (191.2) Ber. C 62.80 H 6.85 N 21.98 Gef. C 62.77 H 6.83 N 22.02

Monoacetyl-Derivat Va (OAc statt OH): Farblose Nadeln vom Schmp. 109–110°.

$C_{12}H_{15}N_3O_2$ (233.3) Ber. C 61.78 H 6.48 N 17.21 Gef. C 61.83 H 6.65 N 17.42

Methylglyoxal-1-[p-nitro-phenylhydrazon] (IVb): Die Darstellung erfolgt durch Kupplung von *p-Nitro-phenyldiazoniumchlorid* mit *Acetessigester*. Aus Nitrobenzol und Essigester hellgelbe Nadeln vom Schmp. 214°.

$C_9H_9N_3O_3$ (195.3) Ber. N 21.53 Gef. N 21.41

Methylglyoxal-1-[p-nitro-phenylhydrazon]-2-oxim (Vb): Aus 1 g (5 mMol) des Hydrazons *IVb* wird das Oxim analog Ib, Methode a), in 90-proz. Ausb. erhalten. Aus Äthanol lange, hellgelbe Nadeln vom Schmp. 260°.

$C_9H_{10}N_4O_3$ (222.2) Ber. C 48.65 H 4.54 N 25.22 Gef. C 48.73 H 4.25 N 25.40

11) G. HENSEKE und H.-J. BINTe, Liebigs Ann. Chem. 612, 205 [1958].

Methylglyoxal-1-[methyl-p-nitro-phenylhydrazon] (IVc): 10.0 g (45 mMol) des Hydrazons *IVb* werden mit 7.0 g (0.2 Mol) *Methyljodid* in Methanol 2 Std. zum Sieden erhitzt und tropfenweise mit einer Lösung von 4.6 g (0.2 g-Atom) Natrium in Methanol versetzt. In der Kälte kristallisiert das Methylierungsprodukt aus. Ausb. 64% d. Th. Aus Methanol mit A-Kohle gelbe Nadeln vom Schmp. 176°.

$C_{10}H_{11}N_3O_3$ (221.2) Ber. C 54.29 H 5.01 N 18.99 Gef. C 54.28 H 4.91 N 19.08

Methylglyoxal-1-[methyl-p-nitro-phenylhydrazon]-2-oxim (Vc): Aus 2.2 g (10 mMol) des Hydrazons *IVc* wird analog 1b, Methode a), das Oxim hergestellt. Aus Äthanol hellgelbe Blättchen mit blauem Oberflächenglanz, Schmp. 233°.

$C_{10}H_{12}N_4O_3$ (236.3) Ber. C 50.84 H 5.12 N 23.72 Gef. C 50.99 H 5.18 N 23.73

Methylglyoxal-1-[2.4-dinitro-phenylhydrazon] (IVd): 4.5 g (2.5 mMol) *2.4-Dinitro-anilin* werden in Tetrahydrofuran nach E. BAMBERGER¹²⁾ diazotiert und mit *Acetessigester* umgesetzt. Der Niederschlag ballt sich beim Erwärmen zusammen und wird zur Entfernung des 2.4-Dinitro-phenols mit Äther gewaschen. Aus Aceton, mit Wasser gefällt, gelbe Nadeln vom Schmp. 168°. Ausb. 17% d. Th.

$C_9H_8N_4O_5$ (240.2) Ber. N 23.33 Gef. N 23.21

Methylglyoxal-1-[methyl-o-nitro-phenylhydrazon] (IVe): *Methylglyoxal-1-[o-nitro-phenylhydrazon]*¹¹⁾ wird analog *IVc* methyliert. Ausb. 64% d. Th. Aus Methanol/Wasser hellgelbe Prismen vom Schmp. 104°.

$C_{10}H_{11}N_3O_3$ (221.3) Ber. C 54.29 H 5.01 Gef. C 54.21 H 4.96

¹²⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. 17, 2421 [1884].