

Über die Umwandlung von Hydrazone in Oxime

von

Dr. Hugo Ludwig Fulda.

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. deutschen Universität in Prag.

(Vorgelegt in der Sitzung am 10. Juli 1902.)

Über das Verhalten der Oxime bei der Einwirkung von Phenylhydrazin liegen in der Literatur bereits Angaben vor. In einzelnen Fällen konnte ein Austausch der Oximidogruppe $=N.OH$ gegen den Phenylhydrazinrest $=N.NHC_6H_5$ constatirt werden, und wurde diese Beobachtung zur Constitutionsbestimmung insofern herangezogen, als man die Nitroso- von den Isonitrosoverbindungen dadurch zu unterscheiden versuchte, dass letztere diesen Austausch zulassen, die ersteren aber nicht.

Just¹ hat auf diese Weise durch Erhitzen der Componenten im Ölbade ohne Lösungsmittel auf 100 bis 150° Methylphenylacetoxim und Diphenylacetoxim in die entsprechenden Hydrazone umgewandelt. Pechmann² hat durch Erwärmen von Acetonoxim mit überschüssigem Phenylhydrazin in essigsaurer Lösung dasselbe in das Osazon des Methylglyoxals übergeführt, eine Verbindung, die nur dem Austausch der vorhandenen Oximidogruppe gegen den Phenylhydrazinrest und gleichzeitiger Einwirkung eines zweiten Moleküls Phenylhydrazin seine Entstehung verdanken kann. In einer kurzen Notiz berichtet Pechmann auch über die unter denselben

¹ Just, Ber. der Deutschen chem. Gesellsch., XIX, 1205 (1886).

² Pechmann, ebenda, XX, 2543 (1887).

Bedingungen durchgeführte Umwandlung von Benzaldoxim in Benzaldehydhydrazon, des Nitrosophenols und des Nitrosodimethylanilins, welche in diesem Falle als Isonitrosoverbindungen reagieren, in die entsprechenden Hydrazone. Minnuni und Caberti¹ berichten ausführlicher über die Umwandlung der beiden stereoisomeren Benzaldoxime durch Einwirkung von Phenylhydrazin in dasselbe Hydrazon und Minnuni und Corselli² über die Überführung des α - und β -Anisalaldoxims in das Hydrazon des Anisaldehyds, des α - und β -Cuminaldoxims in das Cuminaldehydhydrazon und des α - und β -Metanitrobenzaldehydoxims in das Hydrazon des Metanitrobenzaldehyds. Die Reaction verläuft zumeist ganz glatt, wenn man äquimolekulare Mengen der beiden Componenten auf dem Wasserbade erhitzt, nur beim α -Metanitrobenzalaldoxim musste in alkoholischer Lösung gearbeitet werden. Auch Oximäther sind imstande, ihre substituierte Oximidogruppe gegen den Phenylhydrazinrest auszutauschen.³ Die Benzyläther des α - und β -Benzaldoxims und die Methyläther des α -Benzaldoxims und des α -Anisalaldoxims ergaben, und zwar die beiden erstgenannten bei 80 bis 100°, die letztgenannten bei 150 bis 160° Hydrazone. Ebenso ließen sich auch die Benzoylderivate⁴ des α -Benzaldoxims, des α -Anisalaldoxims und des α -Metanitrobenzalaldoxims in die Hydrazone der betreffenden Aldehyde, durch mehrstündiges Erwärmen der Benzoylaldoxime mit Phenylhydrazin auf dem Wasserbade, überführen. Das Verhalten der Benziloxime gegen Phenylhydrazin wurde ebenfalls von Minnuni in Gemeinschaft mit Ortoleva⁵ untersucht, und es hat sich ergeben, dass sowohl γ - (jetzt β - genannt) als auch α -Benzilmonoxim bei circa 120° mit zwei Moleculen Phenylhydrazin reagieren unter Bildung des Benzilosazons. α -Benzildioxim gibt bei 150 bis 160° mit Phenylhydrazin nur sehr geringe Mengen von Osazon, und bei 170° entsteht gar kein Osazon, sondern nur eine additionelle Verbindung des β -Benzildioxims (bei der gegebenen

¹ Minnuni und Caberti, Gazz. chim., XXI, 136 bis 142 (1891).

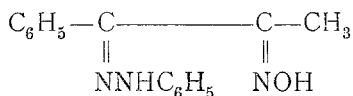
² Minnuni und Corselli, ebenda, XXII, 2, 139 bis 149 (1892).

³ Minnuni und Corselli, Gazz. chim., XXII, 2, 149 bis 164 (1892).

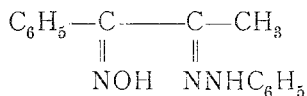
⁴ Minnuni und Corselli, ebenda, 164 bis 173 (1892).

⁵ Minnuni und Ortoleva, ebenda, 183 bis 190 (1892).

Temperatur durch Umlagerung aus dem α -Dioxim entstanden) mit einem Molecül Phenylhydrazin. Auwers und Siegfeld¹ haben ergänzend zu den Angaben Minnuni's und Ortoleva's gefunden, dass α -Benzilmonoxim in schwach essigsaurer alkoholischer Lösung schon bei 40° mit Phenylhydrazin unter Bildung des Oximhydrazons reagiert, während das γ -Benzilmonoxim bei dieser Temperatur nicht angegriffen wird und bei höherer Temperatur — auf dem Wasserbade — zum größten Theil verharzt; dass aber gleichzeitig auch etwas Benzilosazon entsteht, wenn man ohne Zusatz von Essigsäure arbeitet; es findet aber reichliche Osazonabscheidung statt, wenn man das γ -Monoxim mit der äquimolecularen Menge salzsauren Phenylhydrazin kocht. Kolb² hat durch sieben- bis achtstündiges Kochen von Phenylhydrazin mit der essigsaurer alkoholischen Lösung des Dioxims des Methylphenyldiketons das Hydrazoxim dieses Ketons in geringer Ausbeute erhalten. Bei der Aufsuchung des dieser Verbindung



isomeren Hydrazoxims, dem



hat Kolb, indem er die Versuchsbedingungen, unter denen er Phenylhydrazin auf das Isonitrosoketon einwirken ließ, vielfach variierte, constatieren können, dass in saurer Lösung der Phenylhydrazinrest den Oximrest sehr leicht verdränge. Auch hat Minnuni³ aus dem Dibenzalketoxim durch Erhitzen desselben mit Phenylhydrazin im Paraffinbade auf 150° in geringer Ausbeute Dibenzalhydrazon erhalten. Endlich hat Zink⁴ aus dem Naphtalidmethylphenylketoxim, indem er die mit Eisessig

¹ Auwers und Siegfeld, Ber. der Deutschen chem. Gesellschaft., XXV 2598 (1892) und XXVI, 789 (1893).

² Kolb, Ann., 291, 288 (1896).

³ Minnuni, Gazz. chim., XXIX, 2, 397 (1899).

⁴ Zink, Monatshefte für Chemie, 22, 831 (1901).

versetzte alkoholische Lösung desselben drei Tage mit drei Moleculen Phenylhydrazin stehen ließ, das Hydrazon dieses Ketons dargestellt und diesen Umstand als Argument für die normale Structur dieses Hydrazons herangezogen.

Zink hat nun an diesem von ihm zuerst dargestellten Ketone die interessante Beobachtung gemacht, dass sich auch umgekehrt das Hydrazon desselben durch mehrstündiges Kochen mit salzsaurem Hydroxylamin in alkoholisch wässriger Lösung wieder in das Oxim zurückverwandeln lasse. Angaben über derartige Verdrängung von Atomgruppen durch die Oximidogruppe finden sich, wenn auch spärlich, in der Literatur bereits vor. So haben Auwers und Siegfeld¹ durch mehrtägige Einwirkung von salzsaurem Hydroxylamin in der Kälte auf das Benzildianil das Benziloximanil, aus dem Benzilditoälyl das Benziloximtolyl erhalten, Körper, die ihre Entstehung nur der Verdrängung des einen Anilin-, beziehungsweise Tolylrestes durch die Isonitrosogruppe verdanken. In letzter Zeit hat Börnstein² die Verdrängung der Tolylimidgruppe durch die Oximidogruppe beim *p*-Tolylamido-*p*-Toluchinonmonotolyimid $\text{CH}_3-(\text{C}_7\text{H}_7\text{NH})(\text{C}_7\text{H}_7\text{N}=\text{C}_6\text{H}_2(=\text{O}))$ beobachtet, wenn er die Imidbase mit Hydroxylaminchlorhydrat mit oder ohne Natriumcarbonat in alkoholischer Lösung kurze Zeit auf dem Wasserbade kochte.

Eine der Zink'schen Beobachtung ganz analoge Umwandlung von Hydrazon in Oxim durch Austausch des Phenylhydrazinrestes durch die Isonitrosogruppe deutet Kolb³ in der bereits citierten Arbeit an. Er erhielt nämlich bei der Einwirkung von Hydroxylaminchlorhydrat auf das Monohydrazon des Methylphenyldiketons wohl der Hauptsache nach, wie schon erwähnt, das Hydrazoxim, daneben aber auch etwas Dioxim.

Es handelte sich nun, die substituierende Kraft der Isonitrosogruppe gegen den Phenylhydrazinrest durch Einwirkung von salzsaurem Hydroxylamin auf die verschiedenen Hydrazone

¹ Auwers und Siegfeld, Ber. der Deutschen chem. Gesellschaft., XXV, 2598 (1892).

² Börnstein, ebenda, XXXIV, 4348 (1901).

³ Kolb, Liebig's Ann., 291, 287 (1896).

näher zu studieren, um zu erkennen, ob sich hiebei Gesetzmäßigkeiten ableiten ließen.

Mit dieser Aufgabe wurde ich von Herrn Prof. Goldschmiedt betraut. Gleich vorweg sei erwähnt, dass sich Gesetzmäßigkeiten nicht ergaben, dass vielmehr dieser Ersatz ziemlich regellos erfolgt, eine consequente Beeinflussung der Reaction durch den allgemeinen Charakter der Verbindung an und für sich durch vorhandene Substituenten, beziehungsweise deren Stellung zur Hydrazingruppe wenigstens aus dem bisher gewonnenen experimentellen Materiale leider nicht sicher gestellt werden konnte; doch wird beabsichtigt, diese Reaction noch weiter zu verfolgen.

Die im Nachstehenden mitgetheilten Versuche, welche vorläufig nur auf Hydrazone von Ketonen und Aldehyden, deren Oxime gut charakterisiert und leicht isolierbar sind, ausgedehnt wurden, sind alle nach einer Schablone ausgeführt, und es ist nicht gerade unwahrscheinlich, dass der Austausch der beiden Gruppen auch in Fällen, in denen er bisher nicht gelungen, bei entsprechender Variation der Versuchsbedingungen doch erfolgt. Diese Erweiterung der Untersuchung soll noch späterhin durchgeführt werden.

Das Hydrazone wurde in Alkohol gelöst, mit der in wenig Wasser gelösten, circa dreifach molecularen Menge von Hydroxylaminchlorhydrat versetzt und mehrere Stunden am Rückflusskühler gekocht. Die Abscheidung des gebildeten Oxims erfolgte meist in der Weise, dass das ganze Reactionsproduct im Vacuum über Schwefelsäure zur Trockene gebracht und aus dem Trockenrückstande das Oxim mit Äther extrahiert wurde.

Dieser Operation wurden die Hydrazone von Aldehyden und Ketonen der Fettreihe und cyclische Aldehyde und Ketone unterworfen.

I. Als Vertreter der Fettaldehyde wurde das Önanthol gewählt, weil es eines der wenigen Fettaldehyde ist, welches ein festes krystallisiertes Oxim liefert. Eine Einwirkung des Hydroxylaminchlorhydrates auf das Önantholhydrazone konnte auch nach zehnstündigem Erhitzen — auch wenn ein großer Überschuss von Hydroxylaminchlorhydrat genommen wurde —

nicht nachgewiesen werden, und durch den Siedepunkt wurde constatirt, dass unverändertes Önantholhydrazon zurückgewonnen worden war.

Die übrigen Oxime der einfachen Fettaldehyde sind zum Theil flüssig wie die Hydrazone selbst, zum Theil noch nicht charakterisirt, weshalb vorläufig auf ein weiteres Studium in dieser Körperclassen verzichtet wurde.

II. α) Benzaldehydhydrazon erwies sich gegen salzsaures Hydroxylamin sehr beständig. Bei dieser Substanz wurde die Umsetzung sowohl bei gewöhnlichem Druck, als auch bei erhöhtem Druck im Einschmelzrohre versucht. Es wurde immer der größte Theil des angewandten Hydrazons unverändert zurückgewonnen, und nur als die beiden Substanzen im Einschmelzrohre durch sechs Stunden auf 160° erhitzt worden waren, eine kleine Menge salzsaures Phenylhydrazin erhalten. Dem über Schwefelsäure getrockneten Reactionsproducte konnte durch Äther wenig Öl entzogen werden (das Benzaldehydhydrazon ist in Äther sehr schwer löslich). Dieses Öl konnte zwar nicht zum Erstarren gebracht werden, erwies sich aber als stickstoffhaltig und spaltete beim Erhitzen mit Salzsäure Benzaldehyd ab. In diesem Öle dürfte also durch Umsetzung aus dem Hydrazon entstandenes Benzaldoxim vorliegen.

Die drei isomeren Oxybenzaldehydhydrazone zeigten gegen salzsaures Hydroxylamin ein ganz verschiedenes Verhalten. Während bei den Hydrazonen des *o*- und *p*-Oxybenzaldehyds sowie beim Anisaldehydhydrazon selbst bei vielständigem Erhitzen mit einem großen Überschusse von Hydroxylaminchlorhydrat — bis zu 10 Moleculen auf 1 Molecul des Hydrazons — keine Umsetzung beobachtet werden konnte, ließ sich das *m*-Oxybenzaldehydhydrazon in das entsprechende Oxim überführen. Das aus dem *m*-Oxybenzaldehydhydrazon erhaltene Umsetzungsproduct ergab, aus Benzol umkrystallisirt, blendend weiße Krystalle vom Schmelzpunkte 87 bis 88° .

Von den mehrwertigen Oxyaldehyden wurden die Hydrazone des Protocatechualdehyds, dessen *p*-Methyläther und Dimethyläther und endlich auch der Methylenäther desselben untersucht. Das Protocatechualdehydhydrazon ließ sich in das Oxim überführen. Was die Äther desselben betrifft, so zeigten sie

kein den einfachen Oxybenzaldehyden analoges Verhalten. Man hätte voraussetzen müssen, dass entsprechend der Resistenzfähigkeit des *p*-Oxybenzaldehydhydrazons und der Umsetzbarkeit des *m*-Oxybenzaldehydhydrazons das in Metastellung methylsubstituierte Vanillin kein Oxim ergeben würde. Es findet aber beim Vanillinhydrazon die Umwandlung thatsächlich doch statt, und es wurde aus dem Vanillinhydrazon, wenn auch nicht in quantitativer Ausbeute, Oxim erhalten; dagegen ließen sich weder das Hydrazon des Vanillinmethyläthers, noch das des Piperonals in die entsprechenden Oxime überführen.

Auch das Cuminolhydrazon erwies sich selbst nach zwölfstündigem Kochen mit einem großen Überschusse von Hydroxylaminchlorhydrat als resistent.

Im Anschlusse möge das zum Zwecke der Identificierung dargestellte und in der Literatur noch nicht aufgenommene Oxim des Methylvanillins näher charakterisiert werden.¹

Dasselbe stellt schön ausgebildete, lange, glänzende, farblose Prismen dar vom Schmelzpunkte 94 bis 95°, die in den üblichen organischen Solventien leicht löslich sind.

Bei der Analyse gaben:

0·2789 g Substanz bei 744·7 *mm* und 24° C. 20·1 *cm*³ feuchten Stickstoff.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für C ₉ H ₁₁ O ₃ N
N	7·91	7·73

β) Als Vertreter eines ungesättigten Aldehydhydrazons wurde das Hydrazon des Zimmtaldehydes herangezogen. Dasselbe konnte nicht in das Oxim umgewandelt werden.

III. Endlich wurde auch noch das Furfurolydhydrazon mit salzsaurem Hydroxylamin behandelt und konnte auf diesem Wege in das Oxim übergeführt werden. Das erhaltene Product zeigt den Schmelzpunkt des Furfuroloxims 89°.

¹ Dieses Oxim wurde durch mehrtägiges Stehenlassen der alkoholisch wässerigen Lösung von Methylvanillin mit überschüssigem Hydroxylaminchlorhydrat und der äquivalenten Menge Natriumcarbonat erhalten.

IV. Die in das Bereich der Untersuchung gezogenen Hydrazone der Fettketone zeigten ausnahmslos die Umsetzung in das Oxim. Dieselbe erfolgte beim Dimethyl-methyläthyl-methyltertiärbutyl-methylhexyl- und beim Methylnonylketonhydrazon sofort beim Zusammengießen der alkoholischen Lösungen der Ketonhydrazone und der wässrigen Lösung des salzsauren Hydroxylamins; denn, wenn in etwas concen-trierterer Lösung gearbeitet wird, findet Abscheidung von salz-saurem Phenylhydrazin statt, sowie man die beiden gelösten Substanzen zusammenbringt. Kurzes Erhitzen des Reactions-gemisches vervollständigt die Umsetzung, die, von den durch die nothwendigen mannigfaltigen Operationen behufs Abscheidung und Reinigung des Oxims sich ergebenden Verlusten abgesehen, als quantitativ verlaufend angesehen werden kann.

Das Methylhexylketonoxim, von den hier in Betracht kommenden die einzige noch nicht charakterisierte Verbindung, stellt ein ganz schwach gelbgrün gefärbtes Öl vom Siedepunkt 123 bis 125° bei 25 *mm*, 136 bis 138° bei 40 *mm* dar, das in Äther und in den sonstigen üblichen Lösungsmitteln leicht löslich ist.

Bei der Analyse ergaben 0.3694 g Substanz bei 740 *mm* und 26° C. 34.6 *cm*³ feuchten Stickstoff.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für C ₈ H ₁₇ ON
N	10.1	9.79

Die Oxime des Acetons, des Methyltertiärbutylketons und des Methylnonylketons wurden durch ihre Schmelzpunkte, das Oxim des Methyläthylketons durch seinen Siedepunkt identifiziert.

V. α) Als hydroaromatisches Ketonhydrazon wurde das Kampferhydrazon in Untersuchung gezogen. Es erwies sich gegen Hydroxylaminchlorhydrat in wässrig alkoholischer Lösung auch bei Kochhitze resistent. Dampft man aber die Lösung ab und erhitzt das so erhaltene trockene, innige Gemisch der beiden Substanzen längere Zeit im Wasserbade

auf 100°, so findet Umsetzung statt, und man erhält neben salzsaurem Phenylhydrazin das bei 116° schmelzende Kampferoxim.

β) Das rein aromatische Ketonhydrazon, Benzophenonhydrazon, lässt sich auch bei Anwendung eines großen Überschusses von salzsaurem Hydroxylamin nicht in das Oxim überführen, dagegen findet selbst bei Anwendung äquimolekularer Mengen von Hydroxylaminchlorhydrat in der Wärme beim Fluorenonhydrazon die Umsetzung statt. Das erhaltene Reaktionsproduct wurde durch seinen Schmelzpunkt 195° und durch den aus ihm nach der Schotten-Baumann'schen Methode dargestellten Benzoyläther (gelb gefärbte, lange, glitzernde Nadeln vom Schmelzpunkte 178 bis 179°) als Fluorenonoxim identifiziert.

γ) Alle in das Bereich der Untersuchung gezogenen fettaromatischen Ketonhydrazone lassen sich nahezu vollständig bei Einwirkung äquimolekularer Mengen von Ketonhydrazon und Hydroxylaminchlorhydrat in die Oxime verwandeln. Diesfalls wurden untersucht die Hydrazone des Acetophenons, Äthylphenylketons, Methylparatolylketons, des Phenyl- und Diphenylacetons. Die vollzogene Umsetzung wurde beim Phenylaceton, dessen Oxim ein nicht unzersetzt destillierbares Öl darstellt, in der Weise vorgenommen, dass durch Einleiten von Chlorwasserstoffgas in die über entwässertem Natriumsulfat getrocknete ätherische Lösung des Reaktionsproductes das salzsaure Salz des Oxims in Form einer weißen, krystallinen, sehr voluminösen Masse ausgeschieden wurde. Für dieses Oximchlorhydrat ist es charakteristisch, dass es bei Wasserzusatz sofort in Chlorwasserstoff und Oxim, welches letzteres sich in Form eines Öltropfens abscheidet, zerfällt. Diese Zersetzung zeigte auch das erhaltene Chlorhydrat des Reaktionsproductes. Der abgespaltene Chlorwasserstoff wurde durch Silbernitratlösung nachgewiesen. Die durch Umsetzung aus den Hydrazonen erhaltenen Oxime der übrigen fettaromatischen Ketone wurden durch ihre Schmelzpunkte charakterisiert. Beim Diphenylaceton differieren die Schmelzpunkte des Oxims und des Hydrazons nur um 1°. Dass aber in dem Reaktionsproducte tatsächlich Diphenylacetonoxim vorliege, konnte ohne Analyse festgestellt werden, da sich reichliche Mengen von Phenyl-

hydrazinchlorhydrat bildeten und die abgeschiedene Substanz derbe, harte Krystalle, wie sie für das Oxim als charakteristisch beschrieben sind, darstellt, die an der Luft absolut keine Färbung annehmen, während das Hydrazon, welches in feinen Nadeln krystallisiert, sich an der Luft rasch gelb färbt.

Es wurde auch das bei 173° schmelzende α -Naphthylmethylketonhydrazon mit Hydroxylaminchlorhydrat mehrere Stunden in alkoholisch wässriger Lösung gekocht und dadurch in das bei 145° schmelzende α -Naphthylmethylketonoxim übergeführt.

δ) Als ungesättigtes Ketonhydrazon wurde das Benzylidenacetonhydrazon in Untersuchung gezogen. Dasselbe ließ sich ganz glatt in das Ketonoxim überführen, und wurde letzteres durch seinen Schmelzpunkt 115° als Benzylidenacetonoxim erkannt.

VI. Das auch auf seine Umsetzungsfähigkeit geprüfte Isatinhydrazon reagierte nicht mit Hydroxylaminchlorhydrat.

VII. Als Ketonsäurehydrazon wurde das Brenztraubensäurehydrazon gewählt. Bei dem mit dieser Substanz durchgeführten Versuche wurden die beiden Componenten, und zwar Hydroxylaminchlorhydrat im Überschusse in wässrig-alkoholischer Lösung durch sechs Stunden im Wasserbade gekocht. Nach dem Eindunsten der Lösung konnte zwar eine beträchtliche, den angewandten Substanzmengen entsprechende Quantität Phenylhydrazinchlorhydrat, nicht aber das Brenztraubensäureoxim isoliert werden. Dies entspricht der Beobachtung von Hantzsch,¹ welcher nachwies, dass Brenztraubensäureoxim, mit salzsaurem Hydroxylamin gekocht, unter Bildung von Acetonitril zersetzt wird. Um nun eine derartige Zersetzung des eventuell gebildeten Oxims zu verhindern, wurde der Versuch in der Weise durchgeführt, dass die alkoholisch-wässrige Lösung des Substanzgemisches, beide Componenten in äquimolecularen Mengen angewandt, mehrere Tage bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen wurde. Unter diesen Umständen ließ sich jedoch gar keine Umsetzung constatieren. Wurde nun wieder, wenn auch nur kurze Zeit, erhitzt,

¹ Hantzsch, Ber. der Deutschen chem. Gesellsch., XXIV, 50 (1891).

so konnte zwar wieder salzsaures Phenylhydrazin, nicht aber das gesuchte Oxim nachgewiesen werden. Offenbar wirkt auch die Salzsäure des bei der Reaction gebildeten Phenylhydrazinchlorhydrates in der Hitze zersetzend auf Brenztraubensäureoxim. Dass aber eine Umsetzung auch hier stattgefunden, wird eben durch das abgeschiedene salzsaure Phenylhydrazin nachgewiesen.

In der nachstehenden Tabelle sind die gewonnenen Versuchsergebnisse in Kürze übersichtlich zusammengestellt. Es besagen darin die in Spalte 4 benützten Zeichen »+« und »—« nur, dass die Umsetzung des betreffenden Hydrazons in das Oxim in positivem Sinne verlaufen, beziehungsweise dass Oxim nicht nachgewiesen werden konnte. Specielle Angaben über den quantitativen Verlauf der Reaction sind in jenen Fällen dem Zeichen »+« angefügt, in denen die Umsetzung besonders gut verlaufen, beziehungsweise im Verhältnis zur angewandten Hydrazonquantität nur sehr wenig Oxim abgeschieden wurde. Dabei soll noch erwähnt werden, dass der als »quantitativ« bezeichnete Verlauf nicht so zu verstehen ist, dass etwa durch analytische Wägung quantitative Mengen von Oxim nachgewiesen wurden; es ist in diesen Fällen eine circa 90procentige Ausbeute von Oxim zu verstehen. Auch soll nochmals betont werden, dass die Angabe »—« nur besagen soll, dass kein Oxim abgeschieden werden konnte und damit die Möglichkeit offen gehalten werden, dass minimale, jedenfalls nicht leicht isolierbare Oximmengen sich doch gebildet haben.

		Hydrazon des	
Aldehyde	I. Aliphatisch	1. Oenanthol.....	—
	II. Isocyclisch:		
	α) Aromatisch	2. Benzaldehyd	+ gering
		3. <i>o</i> -oxybenzaldehyd	—
		4. <i>m</i> -oxybenzaldehyd ...	+
		5. <i>p</i> -oxybenzaldehyd	—
		6. Anisaldehyd.....	—
		7. Protocatechualdehyd..	+
		8. Vanillin.....	+
		9. Methylvanillin	—
		10. Piperonal	—
		11. Cuminol	—
	β) Fettaromatisch ungesättigt	12. Zimmtaldehyd	—
	III. Heterocyclisch	13. Furfurol	+
Ketone	IV. Aliphatisch	14. Aceton	+
		15. Methyläthylketon.....	+ quantitativ
		16. Methyltertiarbutylketon	+ >
		17. Methylhexylketon	+ >
		18. Methylnonylketon	+ >
	V. Isocyclisch:		
	α) Hydroaromatisch	19. Kampfer	+
	β) Aromatisch	20. Benzophenon	—
		21. Fluorenon	+
	γ) Fettaromatisch gesättigt	22. Acetophenon	+ quantitativ
		23. Äthylphenylketon.....	+ >
		24. Methylparatoylketon .	+ >
		25. Phenylacetone	+ >
		26. Diphenylacetone	+ >
		27. α -Naphtylmethylketon.	+
	δ) Fettaromatisch ungesättigt	28. Benzylidenacetone.....	+
	VI. Heterocyclisch	29. Isatin	—
	VII. Ketonsäure	30. Brenztraubensäure....	+

Wie schon eingangs erwähnt, lassen sich auf Grund der bisher gewonnenen Versuchsergebnisse keinerlei Gesetzmäßigkeiten bezüglich der Abhängigkeit des Verlaufes der Reaction von der Structur der reagierenden Carbonylverbindung ableiten, doch gewinnt man immerhin aus der vorstehenden Tabelle den Eindruck, dass die Ketonhydrazone im allgemeinen der Umsetzung leichter zugänglich sind, als die Aldehydhydrazone, da mit Ausnahme des Benzophenonhydrazons die Oximbildung in der Mehrzahl der Fälle sogar quantitativ und namentlich bei den aliphatischen Ketonhydrazonen (die geringere Ausbeute an Acetonoxim ist zweifellos auf die Flüchtigkeit desselben zurückzuführen, denn die bei diesem Versuche erhaltene Menge Phenylhydrazinchlorhydrat war quantitativ) schon in der Kälte nahezu momentan erfolgt.

Was das Wesen der Reaction betrifft, so soll nur auf die schon von Zink in seiner bereits citierten Arbeit gegebene Erklärung verwiesen werden.

Das salzsaure Hydroxylamin ist in stark verdünnter wässriger Lösung sehr weitgehend hydrolytisch gespalten, wie dies durch eine Titration mit $\frac{1}{10}$ normaler Kalilauge constatirt werden konnte.¹ Die freie Salzsäure der Lösung spaltet das Hydrazon in Phenylhydrazin und die Carbonylverbindung, welche letztere mit dem Hydroxylamin unter Oximbildung reagiert. Das Ausbleiben der Reaction wäre demnach darauf zurückzuführen, dass die Salzsäure das betreffende Hydrazon nicht zu spalten vermag.² Die von Petrenko-Kritschenko und Lordkipanidze³ angegebenen Werte für die Umsetzungsgeschwindigkeiten zwischen Ketonen und Hydroxylamin einer-

¹ 0·2709 g Hydroxylaminchlorhydrat verbrauchten $38\cdot6\text{ cm}^3$ $\frac{1}{10}$ normaler KOH, d. i. 0·216 g KOH zur Neutralisierung (die Theorie verlangt 0·218 g KOH).

Bei dieser Gelegenheit wurde auch das Phenylhydrazinchlorhydrat auf seine Titrationsfähigkeit geprüft und erwies sich ebenfalls als vollständig titrierbar.

0·4008 g salzsaures Phenylhydrazin verbrauchten 27 cm^3 $\frac{1}{10}$ normale KOH, d. i. 0·151 g KOH zur Neutralisation (die Theorie verlangt 0·155 g KOH).

² Es erscheint daher nothwendig, experimentelle Belege für diese Annahme zu erbringen.

³ Ber. der Deutschen chem. Gesellsch., XXXIV, 1702 (1901).

seits und Phenylhydrazin andererseits, zeigen, dass die Umsetzungsgeschwindigkeit der Ketone mit Hydroxylamin in den untersuchten Fällen ausnahmslos bedeutend größer und bei einzelnen Substanzen nahezu den doppelten Wert erreicht; ein Factum, welches vielleicht die Reaction unterstützt. In jenen Fällen, wo mehr als die äquimoleculare Menge von salzsaurem Hydroxylamin zur Verwendung kam, dürfte vielleicht Massenwirkung einen fördernden Einfluss nehmen.

Die von Zink gegebene Erklärung erfährt natürlich eine wesentliche Stütze, wenn der Nachweis erbracht werden kann, dass einerseits freies Hydroxylamin diese Umsetzung nicht zu bewirken imstande ist, andererseits salzsaures Phenylhydrazin mit Oximen nicht unter Hydrazonbildung zu reagieren vermag. Bisher habe ich in der Literatur nur einen Fall von Umwandlung dieser Art gefunden. Auwers und Siegfeld¹ haben nämlich β -Benzilmonoxim durch Phenylhydrazinchlorhydrat in das Benzildihydrazon übergeführt. Diese Fragen sollen mich in der nächsten Zeit beschäftigen.

¹ L. c.