

Auch für die Entstehung des Cadaverins aus Eiweisskörpern dürfte nunmehr die von Baumann und Udransky¹⁾ aufgestellte Hypothese der Entstehung aus Monaminen unter Sauerstoffzutritt unwahrscheinlich geworden sein und an ihre Stelle die Annahme treten, dass dasselbe sich durch Kohlensäureabspaltung aus dem Lysin bildet, welches, wie oben erwähnt, als Spaltungsproduct aller Eiweisskörper erhalten wurde.

Königsberg i. Pr. Universitäts-Laboratorium für medicinische Chemie.

528. Eug. Bamberger und Jens Müller: Ueber die Einwirkung von Stickstoffperoxyd auf Quecksilbermethyl.

(Eingegangen am 11. December.)

Die Resultate früher mitgetheilter²⁾ Versuche über die Einwirkung von Stickstoffperoxyd auf mercurisubstituirte aromatische Kohlenwasserstoffe haben uns veranlasst, das Quecksilberderivat des Methans der nämlichen Reaction zu unterwerfen. Unsere Hoffnung, auf diesem Wege zu den noch immer unbekannten Diazoniumsalzen der Fettreihe zu gelangen, hat sich nicht erfüllt, denn der Process verläuft in ganz anderen Bahnen als in der Benzolreihe: er führt ausser zu Quecksilbernitrat und anderen Substanzen zu einer prächtig krystallisirenden Säure von der Formel $C_2N_3O_4H_5$, deren enorme Zersetzungsfähigkeit unsere Geduld auf eine harte Probe stellte. Nur um ihre prozentuale Zusammensetzung einwandfrei festzustellen, war es nothwendig, sie mehr als 50 Mal darzustellen; sie verändert sich in der Regel so rasch, dass das Analysenmaterial in jedem Fall frisch bereitet werden muss. Meist betrug ihre Lebensdauer kaum eine halbe Stunde, oft nicht einmal so viel; entweder zersetzen sich die Krystalle unmittelbar nach dem Abfiltriren oder in dem Moment des Abpressens zwischen Fliesspapier oder während des kurzen Verweilens im Vacuum-exsiccator oder endlich beim Abwägen. Anwendung niederer Temperaturen — wir arbeiteten in der Regel in ganz kalten Räumen — vermochte an diesem Resultat nichts Wesentliches zu ändern.

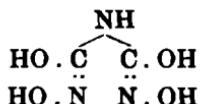
Die Zersetzung erfolgte nicht immer unter den gleichen Erscheinungen; meist zerflossen die prächtigen weissen Nadeln innerhalb weniger Augenblicke zu einem gelblichen, zähen, äusserst stechenden Syrup, bisweilen aber verschwanden sie plötzlich — heftig aufzischend — unter Entwicklung nitroser Gase und mächtiger Rauchwolken, welche

¹⁾ Zeitschr. f. physiol. Chemie 13, 593.

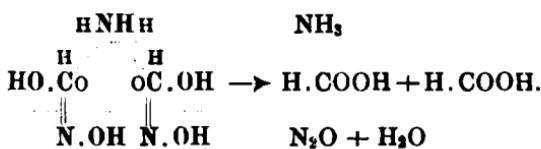
²⁾ Diese Berichte 30, 506; 31, 1528.

in einzelnen Fällen nach Blausäure, in anderen nach Formaldehyd rochen. Von welchen Umständen die Existenzdauer des Präparates abhängig ist, können wir nicht sagen, obwohl wir uns Mühe gaben, einen Einblick in diese merkwürdigen Verhältnisse zu gewinnen; vielleicht ist die grosse Zersetzungskraft der absolut reinen Substanz gar nicht eigenthümlich, sondern durch Spuren von Fremdkörpern bedingt; in einzelnen, leider sehr seltenen, Fällen liess sich das Präparat übrigens mehr als 24 Stunden im geheizten Raum unverändert aufbewahren. Zu der grossen Launenhaftigkeit desselben gesellten sich noch erhebliche analytische Schwierigkeiten, deren Ueberwindung viel Material verschlang.

Verdünnte kochende Mineralsäuren zerlegen die Säure $C_2N_3H_4O_4$ vorwiegend in Ammoniak, Stickoxydul und Ameisensäure; daneben entstehen Kohlensäure, Hydroxylamin und äusserst geringe Mengen von (Stickstoff? und) Kohlenoxyd. Auf Grund dieses Verhaltens glauben wir, das Product der Einwirkung von Stickstoffperoxyd auf Quecksilbermethyl als



als Dioxim einer Imidodicarbonsäure, $\text{NH}-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-\text{C}(=\text{O})-\text{OH}$, d. h. als Imidedihydroxamsäure ansprechen zu dürfen. Mit dieser Auffassungsweise stimmt nicht nur die Zerlegbarkeit in Ammoniak, Kohlendioxid und Hydroxylamin, sondern wohl auch der Zerfall in Stickoxydul, Ameisensäure und Ammoniak überein¹⁾:



Das Stickstoffdioxid hat also, wie die Zusammensetzung der Säure und die Natur ihrer Spaltungsproducte zeigen, das (in Form von Quecksilbermethyl angewandte) Methan oxydiert, indem es selbst zu Ammoniak und Hydroxylamin reducirt wurde; das Oxydationsproduct

¹⁾ Es sei besonders hervorgehoben, dass die Zersetzung, welche unter der Einwirkung von Säuren stattfindet, nicht immer ganz gleichartig verläuft. Das gilt nicht nur in quantitativer Beziehung, sondern auch in qualitativer. So haben wir in einzelnen Fällen die Entstehung der gleich zu erwähnenden pseudonitrolartigen, in organischen Solventien mit blauer, in Alkalien mit grünlich-gelber Farbe löslichen Substanz auch bei der Einwirkung von Salzsäure auf Imidodicarbonsäuredioxim constatirt.

des Methans und die Reductionsproducte des Stickstoffperoxyds vereinigten sich dann im Moment des Entstehens zur Imidodihydroxamsäure.

Eigenthümlich verhält sich die Letztere gegenüber Alkalien: die farblosen Krystalle der Säure lösen sich in denselben spielend mit orangegelber, sehr rasch unter Moussirungerscheinungen zu hellgelb abblassender Farbe auf; säuert man diese eigenthümlich (nach Diazomethan) riechende Lösung an, so wird sie prächtig himmelblau und enthält nun eine Säure, welche ihr leicht durch Aether entzogen werden kann. Verdunstet man den tiefblauen, ätherischen Extract, so hinterbleibt ein farbloser, fester Körper, welcher in organischen Solventien mit blauer, in Alkalien mit grünlich-gelber Farbe aufgenommen wird, leicht mit Dampf flüchtig ist und einen pseudonitrolartig stechenden, betäubenden, athembekleimenden Geruch¹⁾ besitzt; die gelbe, alkalische Lösung wird beim Ansäuern wieder blau. Die Schwerzugänglichkeit des Materials hat uns zu unserm Bedauern an der näheren Untersuchung dieser interessanten Substanz verhindert, in welcher die Eigenschaften der Pseudonitrole mit denjenigen der Alkylnitrosäuren verbunden sind.

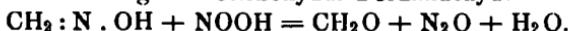
Es scheint, als ob die pseudonitrolartige Säure auch direct bei der Einwirkung von Stickstoffdioxyd auf Quecksilbermethyl, nebeu dem Imidodicarbonsäuredioxim, entsteht; wenigstens zeigte Letzteres bisweilen eine schwache, aber deutlich wahrnehmbare, himmelblaue Färbung.

Eine Verbindung von den gleichen, sehr charakteristischen Eigenschaften und höchst wahrscheinlich identisch mit der pseudonitrolartigen Substanz resultirt in Form farbloser, glänzender, bei etwa 80° schmelzender Krystalle, wenn man Stickstoffdioxyd zu einer stark gekühlten, absolut ätherischen Lösung von Formoxim hinzutropfen lässt. Leider ist der Verlauf der Reaction so launisch, dass ihr Studium aufgegeben werden musste. Unter anscheinend den nämlichen Bedingungen gelangte Hr. Dr. Heiser, welcher die Versuche fortsetzte, bald zu der von uns erhaltenen pseudonitrolartigen Säure, bald zu einer ganz anderen Substanz, welche sich zunächst in prächtigen weissen Krystallen ausscheidet, aber beim Verweilen auf Thon alsbald in ein zähflüssiges Harz übergeht. Dieses Harz erhärtet bei mehrtägigem Liegen zu einem festen, leicht aus siedendem Alkohol unkristallisirbaren Körper, in welchem Hr. Dr. Heiser ein Nitrat

¹⁾ Man spürt Kratzen im Schlund und in der Nase einen stechenden Schmerz. Wir haben unsere Vermuthung, dass die pseudonitrolartige Säure $\text{N} \cdot \text{OH}$ Nitrosohydroxamsäure, $\text{C} \equiv \text{O} \text{---} \text{OH}$, ist, leider wegen Substanzmangel nicht auf NO ihre Richtigkeit prüfen können.

des Formoxims von der Formel $(\text{CH}_2:\text{N} \cdot \text{OH})_3 \cdot \text{HNO}_3$ erkannte. Offenbar spielen bei der Wechselwirkung zwischen Stickstoffdioxid und ätherischem Formoxim unkontrollirbare Einflüsse eine Rolle.

Lässt man Natriumnitritsolution zu einer eisgekühlten wässrigen Salzsäuren Lösung von Formoximhydrochlorid tropfen, so entsteht unter lebhafter Entwicklung von Stickoxydul Formaldehyd:



Da sich unsere Untersuchung in Anbetracht der Schwerzugänglichkeit des Materials auf ein sehr bescheidenes Maass beschränken musste, können wir übrigens die oben für die Säure $\text{C}_2\text{N}_3\text{H}_5\text{O}_4$ benutzte Structurformel nur mit Vorbehalt aufstellen.

Dioxim der Imidodicarbonsäure (Imidodihydroxamsäure),



Eine Lösung von 2 g Stickstoffperoxyd¹⁾ in 5 g Aether tropfte langsam in eine mittels Eis-Kochsalz abgekühlte Lösung von 5 g Quecksilbermethyl in 20 g Aether, welche andauernd in lebhafter Bewegung erhalten wurde. Sämtliche Materialien waren scharf getrocknet und das gauze System durch Chlorcalciumverschlüsse gegen Luftfeuchtigkeit geschützt. Die sich alsbald grün färbende Flüssigkeit beginnt nach einem Stehen prächtige, weisse Nadeln abzuscheiden; die dazu erforderliche Zeit schwankte bei verschiedenen Operationen zwischen 20 und 60 Minuten. Sobald der Niederschlag anfängt, sich unter Gasentwickelung zu zersetzen, bringt man ihn möglichst rasch auf ein bereit gehaltenes Saugfilter und wascht ihn sofort gründlich mit natriumtrocknem Aether nach. Bei einiger Übung ist es nicht schwer, den richtigen Zeitpunkt zu treffen; filtrirt man zu früh, so fällt die Ausbeute zu gering aus; im entgegengesetzten Falle aber ist das Reactionsproduct bereits theilweise zersetzt und in Folge dessen von harziger Beschaffenheit. Auch die Concentrationsverhältnisse sind zu beachten; bei Verwendung nicht hinreichend verdünnter Lösungen mischt sich dem in der Ueberschrift bezeichneten Körper leicht etwas Quecksilbermethylnitrat bei, welches unter richtigen Arbeitsbedingungen vollständig im Filtrat verbleibt.

Die in dieser Weise erhaltenen Krystalle, deren Menge durchschnittlich 0.3 g — bisweilen auch erheblich mehr (bis 0.7 g) — beträgt, werden sofort auf Thon gebracht und etwa eine Viertelstunde bei möglichst niederer Temperatur in einem evakuirten Exsiccator getrocknet, welcher mit concentrirter Schwefelsäure, Phosphorpentoxyd und Aetzkali beschickt ist. Wie bereits angegeben, hatte sich das

¹⁾ Wir überzeugten uns durch besondere Versuche, dass (wie zu erwarten) auch »Stickstofftrioxyd« (N_2O_3) das Quecksilbermethyl in Imidodihydroxamsäure verwandelt.

zur Analyse bestimmte Präparat in der Mehrzahl der Fälle zersetzt, bevor es möglich war, es in das Verbrennungsrohr einzuführen.

Um den Uebergang von Stickoxyden in die Kalilauge zu verhindern, erwies es sich als nötig, eine etwa 80 cm lange Schicht glühender Kupferdrehspähne vorzulegen; in Folge dessen musste das Verbrennungsrohr so lang gewählt werden, dass zwei durch eine Eisenschiene verbundene Oefen mit einer Gesamtlänge von etwa zwei Metern erforderlich waren. Die Mischung der Substanz mit dem gepulverten Kupferoxyd wurde zu Beginn der Operation mittels eines Eisbeutels kühl gehalten.

Besondere Schwierigkeiten verursachten anfangs die Stickstoffbestimmungen, insofern das Analysenmaterial sich bereits während der Luftverdrängung zu zersetzen begann; dieser Uebelstand liess sich dadurch beseitigen, dass die Substanz in das zuvor mittels Koblendioxyd von Luft befreite Rohr eingeführt und während dieser Operation ein rascher Kohlensäurestrom unter Anwendung eines T-Rohres durchgeleitet wurde, welches luftdicht mit dem einen Ende der Verbrennungsrohre verbunden war; sowohl die in einem langen Kupferschiffchen befindliche Substanzmischung wie die derselben nachzuschiebende Kupferoxydspirale war unmittelbar vorher durch Ueberleiten von Kohlendioxyd möglichst von adhäsirender Luft befreit worden.

Bei den Kohlenwasserstoffbestimmungen hatten wir anfänglich das zur Aufnahme des Analysenmaterials bestimmte Platinschiff mit abgewogenen Mengen Eis beschickt; später erwies es sich als zweckmässiger, das Präparat — auf eine möglichst lange Schicht pulvigen Kupferoxyds vertheilt — ohne Anwendung eines Schiffchens zu verbrennen.

0.1119 g Sbst.: 0.0712 g CO₂, 0.0399 g H₂O.
 0.0999 g Sbst.: 0.0660 g CO₂.
 0.1528 g Sbst.: 0.1026 g CO₂, 0.0475 g H₂O.
 0.1276 g Sbst.: 0.0839 g CO₂.
 0.1408 g Sbst.: 0.0928 g CO₂.
 0.1433 g Sbst.: 0.0946 g CO₂.
 0.1434 g Sbst.: 0.0928 g CO₂, 0.0450 g H₂O.
 0.1092 g Sbst.: 29 ccm N (18°, 714.5 mm).
 0.1165 g Sbst.: 32.6 ccm N (18.5°, 714 mm).
 0.0700 g Sbst.: 19.7 ccm N (13°, 720 mm).
 0.0978 g Sbst.: 28 ccm N (15°, 718 mm).
 0.0996 g Sbst.: 28.4 ccm N (16°, 722.5 mm).

Gefunden:

C 17.35, 18.00, 18.31, 17.93, 17.98, 18.07, 17.70.

H 3.87, 3.45, 3.48.

N 29.39, 30.92, 31.46, 31.61, 31.54.

C₂N₃H₅O₄. Ber. C 17.77, H 3.70, N 31.11.

Gef. im Mittel » 17.90, » 3.60, » 30.98.

In der Mehrzahl der Fälle haben wir uns nicht nur durch den Schmelzpunkt, sondern auch dadurch von der Abwesenheit von Quecksilber überzeugt, dass wir einen Theil des Analysenmaterials durch mehrstündiges Erhitzen mit Salpetersäure auf 330° zerstörten und dann in bekannter Weise auf das Metall prüften.

Bisweilen — glücklicherweise in selteneren Fällen — war das Präparat so empfindlich, dass, wenn man das dasselbe tragende Uhrglas von unten mit dem Finger berührte, die über der Berührungsstelle befindlichen Theilchen sich momentan unter Aufzischen in Form weisser Dampfwölkchen verflüchtigten; denselben Effect hatte der Contact mit einer Messerspitze zur Folge.

Imidodicarbonsäuredioxim bildet seideglänzende, verfilzte, ganz geruchlose, weisse Nadeln, welche sich in Aether äusserst wenig, ziemlich leicht schon in kaltem Wasser mit stark saurer Reaction auflösen. In ein auf 60° vorgeheiztes Bad gebracht, schmilzt es oder — besser gesagt — zersetzt es sich unter lebhaftem Aufsieden, nur geringe Mengen eines ölichen Rückstandes hinterlassend. Eine Lösung in kaliumchlorathaltiger Salzsäure explodirt nach einigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur plötzlich von selbst unter pistoleschussartigem Knall. Eisenchlorid färbt die wässrige Lösung orangegelb.

Aetzlaugen nehmen die Substanz spielend mit orangegelber, bald zu Gelb verlassender Farbe auf. Wir vermuten, dass die aus der alkalischen Lösung durch Ansäuern zu erhaltende, offenbar zur Pseudonitrolklasse gehörige Säure dadurch erzeugt wird, dass die beim Zusatz der Mineralsäure in Freiheit gesetzte salpetrige Säure zur Einwirkung auf das Imidodicarbonsäuredioxim gelangt; dafür spricht, dass die in der Einleitung erwähnte, blaue, leicht beim Schütteln in Aether übergehende Farbe beim Ansäuern erheblich stärker auftritt, wenn man der alkalischen Lösung des Oxims zuvor einen Tropfen Natriumnitritlösung hinzufügt hat, oder wenn man die saure Flüssigkeit einige Zeit stehen lässt.

Der eigenartige, an Diazomethan erinnernde Geruch, welchen die alkalische Lösung des Imidodicarbonsäuredioxims zu besitzen pflegt, veranlasste uns, zu prüfen, ob dieses Gas etwa durch die Einwirkung von Aetzlaugen auf das Oxim erzeugt wird. Die Versuchsanordnung entsprach der von v. Pechmann bei der Zersetzung des Nitrosomethylurethans mit methylalkoholischem Kali benutzten; es konnte indess keine Spur jenes Gases isolirt werden. Ebenso wenig erfolgreich waren unsere Bemühungen, das Letztere durch Zusatz von β -Naphtol als Naphtholmethyläther zu fixiren.

Die

Zerlegung des Imidodicarbonsäuredioxims durch Mineralsäuren

führt zur Bildung von Ameisensäure, Stickoxydul, Hydroxylamin, Kohlendioxyd, Spuren Kohlenmonoxyd, Ammoniak (und Stickstoff?); des Öfteren entstand auch die durch Alkalien erzeugbare, pseudonitrolartige Säure, kenntlich an der Flüchtigkeit, an der blauen, leicht in Aether übergehenden Farbe und dem äusserst stechenden, an Pseudonitrole erinnernden Geruch.

G a s u n t e r s u c h u n g. Die beim Kochen des Oxims mit verdünnter Schwefelsäure (1 g H_2SO_4 : 2 g H_2O) lebhaft sich entwickelnden Gase wurden in einer Pettersson'schen Burette gesammelt und zunächst mittels einer Kalikugel von Kohlendioxyd und mittels Pyrogallol von etwas Sauerstoff befreit, herrührend von geringen Luftmengen, welche zuvor nicht ganz entfernt waren¹⁾). Der Gasrückstand wurde nun in eine Drehschmidt'sche Pipette gesaugt, hier durch Alkohol das Stickoxydul absorbirt und das noch Verbleibende dann in eine Hempel-Pipette überführt, in welcher mittels salzsauren Kupferchlorürs das Kohlenoxyd beseitigt wurde.

Die Mengenverhältnisse variirten bei verschiedenen Versuchen, immer aber war das Stickoxydul weitaus vorherrschend, einmal betrug es annähernd 70, ein anderes Mal sogar 90 pCt. des gesamten Volumens. Die Quantität des Kohlenoxyds war äusserst gering. In besonders angestellten Versuchen wurden Stickoxydul, Kohlendioxyd und Kohlenmonoxyd auch qualitativ nachgewiesen; die durch Letzteres bewirkte Schwärzung von Palladiumchlorür war übrigens minimal.

Ameisensäure. Das beim Kochen des Imidodicarbonsäuredioxims mit verdünnter Schwefelsäure übergehende, stark sauer reagirende Destillat wurde mit reinem Aetznatron neutralisiert und eingedampft. Der Trockenrückstand gab sämmtliche Reactionen der Ameisensäure in typischer Weise.

Zum Zweck quantitativer Bestimmung erhitzte man bei einem zweiten Versuch so lange mit verdünnter Schwefelsäure, bis das Condensat nicht mehr Lakmus röthete. Dann wurde das Destillat mit geschlämmtem Baryumcarbonat neutralisiert, filtrirt und auf dem Dampfbad zur Trockne gebracht; der Rückstand wurde nochmals in heissem Wasser aufgenommen, von einigen Flocken befreit, in einer Platinsschale eingedampft, im Toluolbad bis zur Constanze getrocknet und gewogen. Aus 0.1424 g Oxim erhielt man 0.082 g Baryumformiat, entsprechend 23.4 pCt. Ameisensäure.

¹⁾ Der die Substanz enthaltende, mit der Gasburette verbundene Kolben war zunächst zur Beseitigung der Luft evakuirt worden.

Dass das Gewogene fast reines ameisensaures Salz war, geht daraus hervor, dass seine wässrige, mit reiner Soda übersättigte Lösung bei der nach Lieben's Vorschrift¹⁾ unter Anwendung von Kaliumpermanganat ausgeführten Titration einen Gehalt an Ameisensäure anzeigte, welcher 22.05 pCt. des ursprünglich angewendeten Oxims entsprach.

Ammoniak und Hydroxylamin liessen sich in der rückständigen sauren Lösung mit aller Sicherheit nachweisen; Hydroxylamin mittels Fehling's Lösung, Mercurichlorid und Natronlauge, Benzoylchlorid und Natriumacetat²⁾. Das Ammoniak wurde in Form von reinem Platinsalmiak isolirt. Obwohl das beim Alkalisieren entweichende Gas nach Methylamin roch, konnte die Anwesenheit des Letzteren nicht mit Sicherheit festgestellt werden.

Einwirkung von Stickstoffdioxyd auf Formoxim.

Als 1 g Stickstoffdioxyd, gelöst in 5 g Aether, bei ca. — 10° in 10 ccm einer ungefähr 10-proc., ätherischen Formoximlösung tropften, schieden sich nach kurzem Stehen wasserhelle, glasglänzende, durchsichtige Tafeln ab, welche nach einer Stunde von der goldgelben Flüssigkeit abfiltrirt und mit Aether gewaschen wurden. Sie zerstzten sich bei etwa 80° unter heftigem Aufsieden, lösten sich in Aether nicht leicht und sehr schwer in Wasser auf.

Ihr Verhalten gegen Natronlauge entspricht ganz demjenigen der oben erwähnten, pseudonitrolartigen Säure: sie werden spielend mit tief orangegelber Farbe aufgenommen, welche beim Ansäuern mit Salzsäure in grünliches, leicht in Aether übergehendes Blau umschlägt. Natronlauge entzieht dem blauen, ätherischen Extract die Substanz mit grünlich-gelber Farbe. Die saure Lösung riecht — namentlich in der Wärme — furchtbar stechend und giebt die Säure beim Erhitzen ab.

Unter anscheinend den gleichen Bedingungen entsteht nach Beobachtungen von Dr. Heiser öfters statt des eben erwähnten Körpers ein weisser, krystallinischer Niederschlag, welcher — auf Thon gebracht — zunächst harzig wird, um sich dann bei mehrtägigem Liegen wieder in harte, weisse Krystalle zu verwandeln. Letztere — in kochendem Alkohol ziemlich leicht, in kaltem schwer löslich — können leicht in Form glänzender, compacter Prismen erhalten werden, deren durchschnittlich bei 120° liegender Schmelzpunkt sehr mit

¹⁾ Monatsh. f. Chom. 1895, 218.

²⁾ In einem Falle versagte die letztgenannte Reaction; ich habe früher darauf hingewiesen (diese Berichte 32, 1806), dass gewisse Beimengungen dieselbe verhindern können.

der Art des Erhitzen variirt. Der Körper erwies sich als Formoxim-nitrat von der Formel $(\text{CH}_2\text{:N.OH})_2\text{HNO}_3$:

0.1881 g Sbst.: 0.1244 g CO_2 , 0.0840 g H_2O .

0.2024 g Sbst.: 0.1346 g CO_2 , 0.0933 g H_2O .

0.1002 g Sbst.: 25.2 ccm N (15°, 727 mm).

$\text{C}_3\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_6$. Ber. C 18.18, H 5.05, N 28.28.

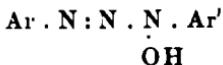
Gef. » 18.04, 18.13, » 4.96, 5.11, » 28.09.

Zürich. Analyt.-chem. Laborat. des eidgenöss. Polytechnicums.

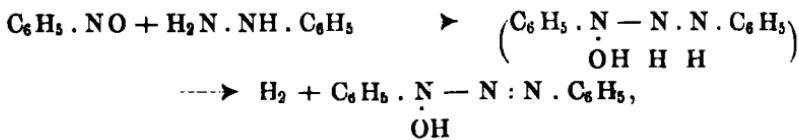
524. Eug. Bamberger und Armand Siegelmann: Ueber die Einwirkung von Nitrosoarylen auf asymmetrisch alkylirte Arylhydrazine.

(Eingegangen am 11. December).

Aus Nitrosoarylen und monoarylirten Hydrazinbasen ($\text{Ar} \cdot \text{NH} \cdot \text{NH}_2$) erhält man¹⁾ statt der zu erwartenden Azoamide²⁾ (Diazoidoverbindungen) Azohydroxyamide von der Structur



Letztere sind wahrscheinlich als Dehydrogenisirungsproducte primär entstehender Hydrazokörper zu betrachten, welche durch aldolartige Aneinanderlagerung des Nitrosoaryls und der Hydrazinbase erzeugt werden:



als starke Reductionsmittel aber leicht zwei Wasserstoffatome für accessorische Processe hergeben und aus diesem Grunde nicht als solche fixirt werden können.

In dieser Auffassungsweise des Reactionsverlaufs werden wir durch die Ergebnisse der nachfolgend mitgetheilten Studien über die Einwirkung von Nitrosoarylen auf asymmetrisch substituirte Hydrazine vom Typus $\frac{\text{Ar}}{\text{R}} > \text{N} \cdot \text{NH}_2$ bestärkt. Man gelangt nämlich durch ge-

¹⁾ Diese Berichte 29, 103. In der Dissertation von Büsdorf (Köln 1896) sind verschiedene Beispiele dieser Reaction ausführlich erörtert. Näheres darüber wird später in einer zusammenfassenden Abhandlung mitgetheilt

²⁾ Bezüglich der Bezeichnung der Diazoamidokörper als »Azoamide« s. diese Berichte 30, 2283.