

0.2004 g Sbst. (im Vacuum getr.): 0.2693 g CO<sub>2</sub>, 0.0933 g H<sub>2</sub>O.

0.1553 g Sbst.: 18.4 ccm N (10°, 753 mm).

0.2026 g Sbst.: 0.2919 g Ag Cl.

C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>OCl<sub>2</sub>. Ber. C 36.55, H 5.08, N 14.21, Cl 36.04.

Gef. » 36.65, » 5.17, » 14.11, » 35.64.

Molekulargewichtsbestimmung: 0.2181 g Sbst., 18.18 g Benzol, Depression 0.822.

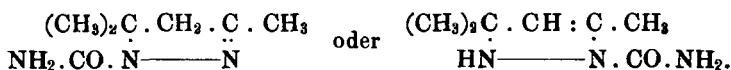
Ber. 197. Gef. 186.

Nach den stabilen Eigenschaften zu urtheilen, scheint ein cyclisches Product entstanden zu sein. Die nähere Untersuchung desselben behalten wir uns vor, auch sollen die stereomeren Methylcyclohexonoxime unter ähnlichen Gesichtspunkten studirt werden.

### 203. C. Harries und F. Kaiser: Zur Kenntniss des Verhaltens von Mesityloxyd gegen Semicarbazid.

(Eingegangen am 1. Mai.)

Scholtz<sup>1)</sup> hat das Semicarbazon des Mesityloxyds nach der Methode von Baeyer<sup>2)</sup>, Thiele durch Zusammengeben äquimolekularer Mengen salzsauren Semicarbazids, Mesityloxyd und essigsauen Natriums in wässrig-alkoholischer Lösung bereitet. Er fand den Schmp. zu 156° und zeigte, dass das Semicarbazon bei der Destillation in einen isomeren Körper vom Schmp. 129° übergeht. Ueber die Gründe dieser Isomerie hat Scholtz sich bisher nicht geäußert, er hat aber bereits darauf aufmerksam gemacht, dass die direct aus Mesityloxyd gewonnene Verbindung, ihrer Semicarbazonnatur entsprechend, durch Säuren unter Wasseraufnahme in ihre Componenten zerlegt wird, während diese Spaltung bei der niedriger schmelzenden Modification nicht gelingt. Da beim Mesityloxyd das Auftreten von zwei stereoisomeren Oximen festgestellt wurde, war es möglich, dass auch diese Semicarbazone stereoisomer seien. Es scheint indessen hier keine Stereoisomerie, sondern Structurisomerie vorzuliegen. Der Körper vom Schmp. 156° ist das wahre Semicarbazon, während der andere vom Schmp. 129° eine Base ist, welche in Anbetracht ihrer Beständigkeit wahrscheinlich ringförmige Constitution besitzt, wie in folgenden Formeln angedeutet wird:



<sup>1)</sup> Diese Berichte 29, 610.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 27, 1918.

Auch E. Fischer und O. Knoevenagel<sup>1)</sup> haben bei der Einwirkung von Phenylhydrazin auf Mesityloxyd ein Pyrazolinderivat erhalten.

Einwirkung einer wässrigen Lösung von salzsaurem  
Semicarbazid auf Mesityloxyd.

Es ist gezeigt worden<sup>2)</sup>, dass Mesityloxyd mit wässrigem, salzsaurem Hydroxylamin Diacetonhydroxylamin liefert. In ähnlicher Weise behandelten wir Mesityloxyd mit einer wässrigen Lösung von Semicarbazidchlorhydrat in äquimolekularen Mengen und bemerkten, dass nach 12-stündigem Stehen in der Kälte das auf der wässrigen Flüssigkeit schwimmende Mesityloxyd vollständig verschwunden war. Bei genauer Neutralisation mit Kaliumcarbonat schied sich nun in reichlicher Menge ein festes, basisch riechendes Product aus, welches den Schmp. 130—131° anzeigt und identisch ist mit dem durch Destillation des Semicarbazons gewonnenen Körper. Semicarbazon und Base unterscheiden sich besonders dadurch, dass letztere mit Pikrinsäure ein gut krystallisirendes Pikrat liefert, ersteres aber nicht. Um dasselbe zu bereiten, löst man das Product in Aether und fällt mit einer absolut ätherischen Lösung von Pikrinsäure. Lange, gelbe Säulen vom Schmp. 136—137°; sehr wenig löslich in Aether, wenig in kaltem, leicht in heissem Benzol und Alkohol.

0.1596 g Subst. (im Vacuum getr.): 29.7 ccm N (13°, 760 mm).

0.1795 g Subst. (im Vacuum getr.): 0.2693 g CO<sub>2</sub>, 0.0708 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>7</sub>H<sub>13</sub>N<sub>3</sub>O, C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>OH. Ber. C 40.62, H 4.17, N 21.87.

Gef. » 40.92, » 4.38, » 22.09.

Das Mesityloxydsemicarbazon schmilzt übrigens, wenn man es mit Aether wäscht, nicht bei 156°, wie Scholtz angiebt, sondern etwas höher, bei 162—164° unter Zersetzung.

Andere ungesättigte Ketone reagiren ebenfalls mit salzsaurem Semicarbazid in wässriger Lösung.

Hierüber sollen ausführliche Untersuchungen angestellt werden. Es scheint dies eine technisch wichtige Methode zu sein, um zu einheitlichen Semicarbazidderivaten zu gelangen.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 239, 194.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 31, 1808.