

0.2004 g Sbst. (im Vacuum getr.): 0.2693 g CO₂, 0.0933 g H₂O.

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

0.2026 g Sbst.: 0.2919 g AgCl.

C₆H₁₀N₂OCH₃. 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 0.322.

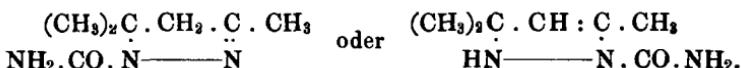
Ber. 197. Gef. 186.

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

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

(Eingegangen am 1. Mai.)

Scholtz¹⁾ hat das Semicarbazone des Mesityloxys nach der Methode von Baeyer²⁾, Thiele durch Zusammengesetzen äquimolekularer Mengen salzauren Semicarbazids, Mesityloxyd und essigsaurer Natriums in wässrig-alkoholischer Lösung bereitet. Er fand den Schmp. zu 156° und zeigte, dass das Semicarbazone 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 Semicarbazone, während der andere vom Schmp. 129° eine Base ist, welche in Anbetracht ihrer Beständigkeit wahrscheinlich ringförmige Constitution besitzt, wie in folgenden Formeln angedeutet wird:



¹⁾ Diese Berichte 29, 610.

²⁾ Diese Berichte 27, 1918.

Auch E. Fischer und O. Knoevenagel¹⁾ haben bei der Einwirkung von Phenylhydrazin auf Mesityloxyd ein Pyrazolinderivat erhalten.

Einwirkung einer wässrigen Lösung von salzaurem
Semicarbazid auf Mesityloxyd.

Es ist gezeigt worden²⁾, dass Mesityloxyd mit wässrigem, salzaurem 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. Semicarbazons 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 Sbst. (im Vacuum getr.): 29.7 ccm N (13°, 760 mm).

0.1795 g Sbst. (im Vacuum getr.): 0.2693 g CO₂, 0.0708 g H₂O.

C₇H₁₃N₃O, C₆H₂(NO₂)₃OH. Ber. C 40.62, H 4.17, N 21.87.

Gef. » 40.92, » 4.38, » 22.09.

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

Andere ungesättigte Ketone reagieren ebenfalls mit salzaurem 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.

¹⁾ Ann. d. Chem. 239, 194.

²⁾ Diese Berichte 31, 1808.