

Hr. Giesel schreibt nämlich auf S. 3775 »von einem nicht benannten radioactiven Stoff, der sich wie Blei verhält und den er in Radiummutterlaugen aufgefunden habe«. »Dieser schliesst sich somit dem Radium und Actinium an«, ist also nicht identisch mit diesen Körpern.

Damit hebt Hr. Giesel selbst seine Einwände gegen die Existenz eines von Radium oder Actinium (auch Polonium) verschiedenen Radiobleies auf.

Unser Radioblei wurde wie Giesel's Präparat aus Pechblende hergestellt und ist wie dieses durch Schwefelwasserstoff und Schwefelsäure fällbar, verhält sich also, was wir stets betonten, analytisch wie Blei. Hervorheben müssen wir, dass unsere erste Arbeit über radioactives Blei (diese Berichte 33, 3126) 2 Monate vor Giesel's erster diesbezüglicher Bemerkung (diese Berichte 33, 3570) erschien, dass also wir zuerst die Existenz eines dem Blei nahestehenden radioactiven Stoffes nachgewiesen haben.

599. Theodor Posner: Ueber einige neue Condensationsreactionen der Diketone.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Greifswald.]

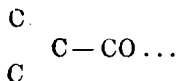
(Eingegangen am 23. November 1901.)

Vor einiger Zeit¹⁾ veröffentlichte ich Versuche über das Verhalten der Diketone gegen Mercaptane. Diese Untersuchung, über deren Fortsetzung binnen kurzem berichtet werden wird, hat, wie schon damals erwähnt wurde, Anlass zur Beobachtung einer bestimmten Gesetzmässigkeit gegeben, die sich auch noch in anderen analogen Fällen, bei den Ketosäuren²⁾, als gültig erwiesen hat. Es hat sich nämlich gezeigt, dass die normale Condensirbarkeit der Ketogruppe mit Mercaptanen nach ganz bestimmten Regeln abgeschwächt oder ganz aufgehoben wird, wenn sich im selben Molekül eine zweite Carbonylgruppe, sei dieselbe ebenfalls Ketogruppe oder Bestandtheil einer Carboxylgruppe, in nicht zu grosser Entfernung (α -, β - oder γ -Stellung) befindet und zugleich in einer der ersten Ketogruppe benach-

¹⁾ Diese Berichte 33, 2983 [1900].

²⁾ Diese Berichte 34, 2643 [1901]. Bei der Zusammenstellung dieser Arbeit war es mir entgangen, dass zwei der dort beschriebenen Verbindungen: β -Dithiobenzylbuttersäureester und β -Thiobenzylisocrotonsäure bereits von Autenrieth (diese Berichte 29, 1648 [1896]) früher dargestellt sind, was ich hierdurch berichtigen möchte.

barten Methyl- oder Methylen-Gruppe ein oder mehrere Wasserstoffatome durch Alkylgruppen substituiert sind. Besonders stark tritt diese Beeinflussung zu Tage, wenn die Carbonylgruppen an Benzolreste gebunden sind, weil diese ja völlig substituierte Methylgruppen:



repräsentieren. Enthält das Molekül zwei Ketogruppen, so zeigt sich, dass unter den genannten Bedingungen nur die eine derselben befähigt ist, in der bekannten Weise Mercaptole und Disulfone zu bilden. Hat nun an dieser einen Ketogruppe Condensation mit Mercaptan stattgefunden, so zeigt die zweite Ketogruppe keine einzige der sonst für sie charakteristischen Reactionen mehr, d. h. sie geht weder mit Hydroxylamin, noch mit Phenylhydrazin, noch mit Semicarbazid mehr Condensationen ein.

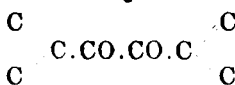
Es erschien nun von Interesse, zu untersuchen, ob ähnliche Beeinflussungen der Reactionsfähigkeit der Ketogruppen auch bei anderen Condensationsreactionen stattfinden, d. h. ob und in welchen Fällen auch bei anderen Reactionen nur eine der beiden Ketogruppen in normaler Weise reagirt.

Zur Ausführung der Condensationsreactionen wurden, wo dies noch nicht untersucht war, Hydroxylamin und Phenylhydrazin, ausserdem aber auch das noch wenig untersuchte Semicarbazid benutzt, das sich in allen bisher geprüften Fällen als ausgezeichnetes Reagens auf Ketogruppen erwiesen hat. Soweit dies noch nicht von anderen Forschern¹⁾ geschehen ist, wurde die Einwirkung der genannten Agentien auf dieselben Diketone untersucht, die auch in der anfangs genannten Arbeit benutzt worden waren. Insbesondere wurde auch untersucht, ob in denjenigen Derivaten, in denen die eine der beiden Ketogruppen bereits eine Condensation mit einem Molekül eines der genannten Agentien eingegangen ist, die noch intacte Ketogruppe ihre Reactionsfähigkeit behalten oder eingebüsst habe.

In den vorliegenden Versuchen konnte eine bestimmte Gesetzmässigkeit in dem gesuchten Sinne nur in wenigen Fällen constatirt werden. Bei den untersuchten Diketonen zeigten gegen Hydroxylamin, Phenylhydrazin und Semicarbazid in fast allen Fällen beide Ketogruppen ihre normale Reactionsfähigkeit, und auch diejenigen Derivate, in denen an einer Ketogruppe bereits Condensation stattgefunden hatte, zeigten an der noch intacten Ketogruppe unveränderte Condensirbarkeit gegen jedes der drei genannten Agentien. Ob der Grund hierfür nur darin zu suchen ist, dass die hier benutzten Agentien ein viel stärkeres Re-

¹⁾ Die Zusammenstellung der einschlägigen Litteratur siehe Paul Fackelmann, Inaug.-Diss. Greifswald 1901.

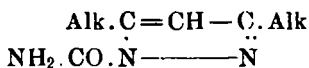
actionsvermögen den Ketogruppen gegenüber zeigen als die Mercaptane, oder ob nicht vielmehr in den beiden Fällen der Mechanismus der Reactionen ein principiell verschiedener ist, lässt sich jetzt noch nicht mit Bestimmtheit entscheiden, soll aber den Gegenstand weiterer Untersuchungen bilden. Nur in zwei Einzelfällen, und zwar bei der Condensation von Benzil und von Dimethylacetylaceton mit Semicarbazid, gelang es bisher nicht, die Reaction auf beide Ketogruppen auszudehnen, doch wird dies gewiss unter anderen Reactionsbedingungen möglich sein, da diese beiden Diketone z. B. Dioxime zu bilden vermögen. Immerhin lässt sich das Verhalten des Benzils im Sinne der früher von mir aufgefundenen Gesetzmässigkeit insofern deuten, als in diesem Falle, wo durch die α -Stellung der beiden Carbonylgruppen und gleichzeitige Nachbarschaft zweier völlig substituierter Kohlenstoffatome



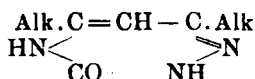
die gegenseitige Beeinflussung ganz besonders stark ist, die Reactionsfähigkeit der einen Ketogruppe deutlich herabgemindert ist, indem unter den gleichen Bedingungen, unter denen die anderen Diketone leicht Biderivate liefern, aus dem Benzil in allen Fällen nur Monocondensationsproducte entstehen.

Nach anderer Richtung lieferte jedoch die vorliegende Untersuchung erwähnenswerthe Resultate, und zwar hinsichtlich der Reaction der β -Diketone mit Semicarbazid.

Es entstanden bei diesen Condensationen ebenso wie bei den früher untersuchten Condensationsreactionen mit Phenylhydrazin und Hydroxylamin ringförmige Verbindungen, indem stets von vornherein ein Molekül des Diketons mit nur einem Molekül des Semicarbazids jedoch unter Austritt von zwei Molekülen Wasser reagirte. Ich erhielt so Verbindungen vom Typus

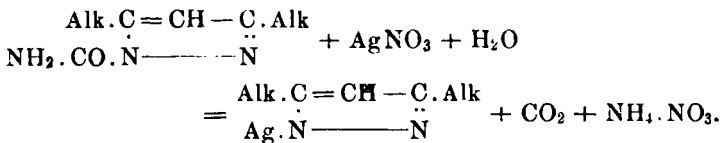


Ausser in dieser Weise, war ein solcher Ringschluss auch noch in anderem Sinne möglich, indem nicht nur der Hydrazinrest des Semicarbazids, sondern auch die Amidogruppe am Ringschlusse theilhaft sein konnte. Es würde sich in diesem Falle ein Siebenring von der Constitution



gebildet haben.

Ein Mittel zur Unterscheidung zwischen diesen beiden Möglichkeiten bot sich bei der Untersuchung dieser Verbindungen hinsichtlich ihrer Fähigkeit, Salze zu bilden. Es zeigte sich, dass es sehr leicht gelang, aus den genannten Verbindungen Silbersalze zu erhalten und diese erwiesen sich bei der näheren Untersuchung überraschender Weise als identisch mit den Silbersalzen der schon bekannten Pyrazolbasen. Es war also offenbar bei der Silbersalzbildung die Gruppe CO.NH abgespalten worden, und zwar vermuthlich unter Aufnahme eines Moleküls Wasser in Form von Kohlensäure und Ammoniak, während zugleich das Silber in die Imidogruppe des Pyrazols eingetreten war:

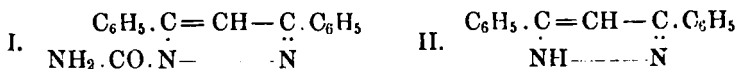


Die ausserordentlich leichte Ueberführung der Verbindungen in Pyrazolderivate lässt sich nur aus der Annahme erklären, dass schon in der ursprünglichen Verbindung die Gruppe CO.NH_2 als Substituent und nicht als Ringbestandtheil vorhanden war. Diese Ansicht findet eine weitere Stütze darin, dass die Cyclosemicarbazone auch mit anderen Agentien sehr leicht unter Abspaltung der Gruppe CO.NH in die zugehörigen Pyrazole übergehen. So liefern die Verbindungen beim Erwärmen mit Salzsäure unter lebhafter Kohlensäureentwicklung die salzsauren Salze der Pyrazolbasen, wie im experimentellen Theil weiter ausgeführt wird.

Der Verlauf dieser Versuche zeigte übrigens auch ziemlich deutlich die anfangs erwähnte Herabminderung der Reactionsfähigkeit der Ketogruppen, insbesondere in der Nachbarschaft von Phenylgruppen.

Während nämlich die Ringverbindungen des Acetylacetons und Methylacetylacetons in der Kälte entstanden, trat die Condensation des Benzoylacetons mit Semicarbazid erst bei mässiger Erwärmung ein.

Noch auffallender wird die Herabminderung der Reactionsfähigkeit, wenn auch die zweite Methylgruppe des Acetylacetons durch Phenyl ersetzt wird, wie im Benzoylacetophenon. Diesen Körper mit Semicarbazid zu condensiren, gelingt erst nach mehrstündigem starkem Kochen des Reactionsgemisches am Rückflusskühler. Bei mässiger Erwärmung bleibt das gesammte Benzoylacetophenon unverändert. Es resultirte hier aber nicht, wie erwartet wurde, eine Verbindung von der Constitution I, sondern, wie die Analyse und der Schmelzpunkt zweifellos ergaben, direct das 3.5-Diphenylpyrazol (II).



Das wohl intermediär entstehende, eigentliche Cyclosemicarbazon ist unter den Bedingungen dieser Reaction demnach nicht beständig, sondern die Abspaltung der Gruppe .CO.NH. hat schon während derselben stattgefunden.

Experimenteller Theil.

α -Diketone. Es wurden folgende, bisher noch nicht bekannte Derivate dargestellt.

1. *Diacetyl*. Diacetyl-bisemicarbazon,
 $\text{CH}_3\text{.C}(:\text{N.NH.CO.NH}_2\text{).C}(:\text{N.NH.CO.NH}_2\text{).CH}_3$.

Eine Lösung von 1 g Diacetyl in etwa 10 ccm Alkohol wurde mit einer concentrirten wässrigen Lösung von 2 g Natriumacetat vermischt und diese Mischung mit einer kalt gesättigten, wässrigen Lösung von 2.2 g Semicarbazidchlorhydrat versetzt. Nach kurzer Zeit schied sich ein zuerst gelblicher Niederschlag aus, der bald weiss wurde. Der Körper wurde aus Eisessig umkrystallisirt und hat den Schmp. 278 — 279°. Er krystallisirt in feinen Tafeln und ist unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether, Benzol, Toluol, Aceton und Schwefelkohlenstoff, löslich dagegen in Eisessig.

0.1001 g Sbst.: 0.1305 g CO₂, 0.0549 g H₂O. — 0.0640 g Sbst.: 23.0 ccm N (15°, 756 mm).

C₆H₁₂O₂N₆. Ber. C 36.0, H 6.0, N 42.0.

Gef. » 35.6, » 6.1, » 41.8.

Alle Versuche, ein Monosemicarbazon des Diacetyls zu erhalten, fielen negativ aus.

Diacetyl-phenylhydrazon-semicarbazon,
 $\text{CH}_3\text{.C}(:\text{N.NH.C}_6\text{H}_5\text{).C}(:\text{N.NH.CO.NH}_2\text{).CH}_3$.

Das Diacetylmonophenylhydrazon, das zuerst von v. Pechmann¹⁾ dargestellt wurde, condensirt sich mit einem Molekül Semicarbazidchlorhydrat. 1 g Diacetylphenylhydrazon wurde in wenig Alkohol gelöst und mit einer Lösung von 1.8 g Natriumacetat und 1.6 g Semicarbazidchlorhydrat in wenig Wasser bei gewöhnlicher Temperatur zusammengebracht. Es fiel nach einiger Zeit ein flockiger, gelber Niederschlag aus, der in ungereinigtem Zustande bei 224° schmolz. Aus Alkohol krystallisirt er in feinen Nadeln vom Schmp. 229—230°; er ist unlöslich in Wasser und Aether, dagegen löslich in Alkohol und Eisessig.

0.1200 g Sbst.: 0.2477 g CO₂, 0.0660 g H₂O. — 0.0476 g Sbst.: 12.2 ccm N (13°, 752 mm). — 0.0650 g Sbst.: 16.6 ccm N (12°, 754 mm).

C₁₁H₁₅O₂N₅. Ber. C 56.6, H 6.4, N 30.0.

Gef. » 56.3, » 6.2, » 29.9, 30.08.

¹⁾ Diese Berichte 21, 1413 [1888].

2. *Acetylpropionyl*. Acetylpropionyl-dioxim,
 $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(:\text{N} \cdot \text{OH}) \cdot \text{C}(:\text{N} \cdot \text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$.

Eine Lösung von 5 g Acetylpropionyl in circa 20 ccm Alkohol wurde mit einer Lösung von 7 g salzsauren Hydroxylamins in sehr wenig kaltem Wasser vermischt und diese Mischung mit Natriumcarbonatlösung bis zur schwach alkalischen Reaction versetzt. Nach 12-stündigem Stehen schied sich ein weisser Körper aus, der sich in kaltem Wasser sehr schwer löste und, aus heissem Wasser umkrystallisirt, den Schmp. $171-172^\circ$ hatte. Er erwies sich sowohl durch seinen Schmelzpunkt wie durch die Analyse identisch mit dem von Schramm¹⁾ aus Isonitrosomethylpropylketon dargestellten Dioxim, das sich also auch direct aus dem Diketon und Hydroxylamin gewinnen lässt. Die Löslichkeitsverhältnisse des Körpers sind wie die von Schramm angegeben.

Acetylpropionyl-bisemicarbazon,
 $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{N}_2\text{H} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2) \cdot \text{C}(\text{N}_2\text{H} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$.

Man condensirt in gewohnter Weise ein Molekül Acetylpropionyl mit zwei Molekülen Semicarbazidchlorhydrat. Es fiel nach kurzer Zeit ein weisser Körper aus, der in den meisten Lösungsmitteln unlöslich, dagegen in Eisessig löslich war. Aus diesem Lösungsmittel krystallisirt er in feinen Nadeln und schmilzt bei $251-252^\circ$.

0.1101 g Sbst.: 0.1574 g CO_2 , 0.0634 g H_2O . — 0.1020 g Sbst.: 36.6 ccm N (30° , 766 mm).

$\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_6$. Ber. C 39.2, H 6.5, N 39.2.
 Gef. » 39.0, » 6.4, » 39.2.

Bei allen Versuchen, durch Anwendung kleiner Mengen Semicarbazid die Einwirkung dieses Körpers auf eine Ketogruppe zu beschränken, wurde stets nur das Disemicarbazon in entsprechend geringerer Menge, nie aber ein Monosemicarbazon erhalten.

Acetylpropionyl-phenylhydrazon-semicarbazon,
 $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(:\text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{C}(:\text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$.

Das α -Acetylpropionylphenylhydrazon, das nach den Angaben von Otte und v. Pechmann²⁾ gewonnen wurde, reagirte in alkoholischer Lösung mit einem Molekül Semicarbazidchlorhydrat und Natriumacetat. Nach 24-stündigem Stehen krystallisirten aus dem Gemisch gelblich-rothe Nadeln aus, die, aus Alkohol umkrystallisirt, bei $199-200^\circ$ schmolzen.

¹⁾ Diese Berichte 16, 180 [1883].

²⁾ Diese Berichte 21, 1414 [1888]; 22, 2117 [1889].

3. Benzil. α -Benzil-monosemicarbazon,
 $C_6H_5 \cdot C(:N.NH.CO.NH_2) \cdot CO \cdot C_6H_5$.

Bei allen Versuchen, Benzil in der Kälte mit Semicarbazid zu condensiren, wurde nur unverändertes Benzil zurückgewonnen. Erst in der Wärme und bei Anwendung freien Alkalis gelang es, Derivate des Benzils darzustellen. Ein Molekül Benzil wurde mit einem Molekül Semicarbazidchlorhydrat in verdünnter, alkoholischer Lösung nach Zusatz der nöthigen Menge concentrirter Natronlauge eine halbe Stunde auf ca. 60° erhitzt. Nach dieser Zeit schieden sich auf Zusatz von Wasser gelbe, spiessige Nadeln aus, die, aus Alkohol umkrystallisirt, den Schmp. $164-165^\circ$ hatten. Der Körper ist in Alkohol, Aether, Eisessig, Alkalien und Säuren löslich.

0.1399 g Subst.: 19.5 ccm N (23° , 765 mm).

$C_{15}H_{13}O_2N_3$. Ber. N 15.7. Gef. N 15.8.

Es wurde nun versucht, die Condensation von zwei Molekülen Semicarbazidchlorhydrat und einem Molekül Benzil zur Darstellung eines Bisemicarbazons unter denselben Bedingungen auszuführen. Auch hier zeigte sich, dass in der Kälte gar keine Reaction stattfand. Das Gemisch wurde daher mehrere Stunden am Rückflusskühler gekocht und das Semicarbazidchlorhydrat bei diesem Versuch im grossen Ueberschuss angewandt.

Es resultirte ein Product, das in gelblich-grünen Nadeln vom Schmp. 221° aus Eisessig krystallisirte.

0.1152 g Subst.: 16.4 ccm N (25° , 758 mm).

$C_{15}H_{13}O_2N_3$. Ber. N 15.7. Gef. N 15.8.

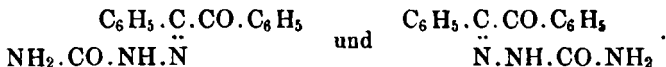
Nach der Analyse liegt auch in dieser Verbindung ein Monosemicarbazon vor. Dieselbe ist also als

β -Benzil-monosemicarbazon

zu bezeichnen.

Die Existenz zweier Monosemicarbazone lässt sich nur durch Annahme einer Stereoisomerie erklären, die in der von Auwers und V. Meyer¹⁾ nachgewiesenen Existenz zweier stereoisomerer Monoxime ein Analogon hat.

Die beiden Verbindungen würden demnach folgenden beiden Formeln entsprechen:



Auch die zweite Monoverbindung ist in Alkohol, Aether, Eisessig und Säure löslich.

¹⁾ Diese Berichte 22, 540 [1889].

Bei der letztbeschriebenen Reaction entstand in sehr geringer Ausbeute ein Nebenproduct vom Schmp. 138—139°, das aber nicht weiter untersucht wurde.

Alle Versuche, das eine Isomere in das andere überzuführen, fielen negativ aus, indem die Ausgangsproducte stets unverändert zurück erhalten wurden.

β-Diketone.

4. Acetylaceton.

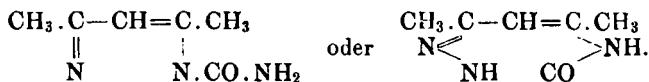
1 g Acetylaceton wurde in ca. 10—15 ccm Alkohol gelöst, mit 1.1 g Semicarbazidchlorhydrat in möglichst wenig kaltem Wasser und mit der berechneten Menge Natriumacetatlösung versetzt. Nach einiger Zeit fiel ein weisser, krystallinischer Niederschlag aus, der, aus verdünntem Weingeist umkrystallisirt, gegen 109° sinterte und bei 111.4—112.4° völlig schmolz. Die Verbindung ist löslich in heissem Wasser, Alkohol und Aether.

0.1706 g Subst.: 0.3251 g CO₂. — 0.1083 g Subst.: 27.5 ccm N (11°, 764 mm).

C₆H₉ON₃. Ber. C 51.8, H 6.5, N 30.2.

Gef. » 52.1, » — » 30.5.

Die Verbindung ist also aus einem Molekül Acetylaceton und einem Molekül Semicarbazid unter Austritt von zwei Molekülen Wasser entstanden, und kann, wie in der Einleitung ausgeführt worden ist, einer der Formeln



entsprechen.

Zur Aufklärung der Constitution dieses Körpers führte, wie schon erwähnt, das aus demselben entstehende Silbersalz. Eine Lösung von 1.4 g Substanz in siedendem Wasser wurde mit einer ammoniakalischen Lösung von 1.7 g Silbernitrat versetzt. Es fiel sofort ein Silbersalz als flockiger, weisser Niederschlag aus, der in Wasser, Alkohol, Aether und Benzol unlöslich ist. Seine Analysen ergaben folgende Zahlen:

0.1508 g Subst.: 17.9 ccm N (20°, 770 mm). — 0.3072 g Subst.: 0.1628 g Ag.

C₅H₇N₂Ag. Ber. N 13.8, Ag 53.1.

Gef. » 13.8, » 53.0.

Es muss demnach bei der Silbersalzbildung die Gruppe .CO.NH. abgespalten worden sein. Zur Aufklärung dieses überraschenden Analyseergebnisses wurde nun versucht, aus diesem Silbersalz die ihm zu Grunde liegende Base wieder darzustellen. Das Salz wurde mit wenig heisser Salzsäure behandelt, von dem ausgeschiedenen Chlorsilber abfiltrirt, mit Salzsäure etwas nachgewaschen und aus der sauren Lösung die Base mit einigen Tropfen concentrirter Natronlauge ausge-

fällt. Aus Alkohol umkrystallisirt, schmolz dieselbe bei 105 — 108° und ist demnach, wie in ihrem ganzen Verhalten mit dem von Rothenburg¹⁾ dargestellten

3.5-Dimethyl-pyrazol

identisch.

Zur weiteren Identificirung der Base wurde das Pikrat derselben dargestellt, das bei 165° schmolz. Auch dieses Salz stimmt also mit dem von Marchetti²⁾ und Rosengarten³⁾ dargestellten Pikrat des 3.5-Dimethylpyrazols überein. Es unterliegt danach keinem Zweifel, dass das aus dem Acetylacetoncyclosemicarbazon erhaltene Silbersalz mit dem Silbersalz des 3.5-Dimethylpyrazols identisch ist. Wie in der Einleitung ausgeführt worden ist, lässt sich dieser leichte Uebergang des Cyclosemicarbazons in das Pyrazol nur aus der ersten der beiden aufgestellten Formeln erklären; Ersteres ist demnach unzweifelhaft:

3.5-Dimethylpyrazol-1-carbonamid.

Dasselbe spaltet auch mit anderen Reagentien die Gruppe .CO.NH. äusserst leicht ab. So geht es schon beim Erwärmen mit Salzsäure in 3.5-Dimethylpyrazol über.

Der Versuch, Acetylaceton mit zwei Molekülen Semicarbazidchlorhydrat zu condensiren, fiel negativ aus, indem sich stets das Dimethylpyrazolcarbonamid bildete.

5. Methylacetylaceton.

Methylacetylaceton wurde in gewohnter Weise mit einem Molekül Semicarbazidchlorhydrat in der Kälte condensirt. Es entstand ein Product in Form weisser, nadeliger Krystalle, die aus heissem Weingeist umkrystallisirt den Schmelzpunkt 148—149° besaßen.

0.2950 g Sbst.: 0.5910 g CO₂, 0.1966 g H₂O. — 0.2408 g Sbst.: 56 ccm N (11°, 759 mm). — 0.1540 g Sbst.: 35.7 ccm N (11.5°, 760 mm).

C₇H₁₁ON₃. Ber. C 54.9, H 7.2, N 27.4.

Gef. » 54.6, » 7.4, » 27.8, 27.6.

Der Körper ist in heissem Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich.

Zur weiteren Aufklärung der Constitution dieses Ringkörpers wurde auch hier aus der heissen, wässrigen Lösung der Substanz mit ammoniakalischem Silbernitrat ein weisses, flockiges Silbersalz gefällt.

0.1686 g Sbst.: 0.2035 g CO₂, 0.0696 g H₂O. — 0.1282 g Sbst.: 14.3 ccm N (21°, 771 mm). — 0.1578 g Sbst.: 0.0784 g Ag.

C₆H₉N₂Ag. Ber. C 33.2, H 4.2, N 12.9, Ag 49.7.

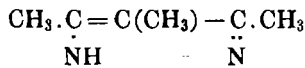
Gef. » 32.9, » 4.5, » 12.9, » 49.7.

¹⁾ Diese Berichte 27, 1097 [1894].

²⁾ Gazzetta chim. ital. 22, II, 371.

³⁾ Ann. d. Chem. 279, 238.

Es hat also auch hier zugleich mit der Salzbildung die Abspaltung der Gruppe .CO.NH. stattgefunden, und es war daher zu vermuten, dass das Silbersalz eines Trimethylpyrazols vorlag. Um dies sicher nachzuweisen, wurde wie vorher durch Erwärmen mit Salzsäure und Fällung mit Natronlauge die zugehörige Base dargestellt, die, aus Alkohol umkrystallisirt, den Schmelzpunkt 137–138° hat. Es hatte sich demnach, wie erwartet wurde, das von Oettinger¹⁾ zuerst dargestellte 3.4.5-Trimethylpyrazol von der Constitution



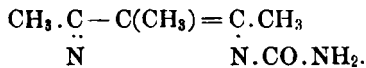
gebildet.

Zur Identificirung des Trimethylpyrazols wurden noch folgende Salze dargestellt:

Chlorhydrat. Weisse Krystalle vom Schmelzpunkt 265° und Pikrat, gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 237 – 239°.

Diese ausserordentlich leichte Bildung des 3.4.5-Trimethylpyrazols aus dem Methylacetylacetoncyclosemicarbazon stellt auch hier die Constitution des Letzteren ausser Frage. Dasselbe ist demnach:

3.4.5-Trimethylpyrazol-1-carbonamid,



Auch aus diesem Cyclosemicarbazon wird die Carbonamidgruppe äusserst leicht abgespalten. Beim Erwärmen mit Salzsäure trat lebhaft Gasentwicklung ein, und nach dem Verdampfen der überschüssigen Salzsäure schied sich ein weisser, krystallinischer Körper aus, der sich durch seinen Schmelzpunkt 265° mit dem salzsauren 3.4.5-Trimethylpyrazol wiederum als identisch erwies.

Der Versuch, ein Molekül Methylacetylaceton mit zwei Molekülen Semicarbazid zu vereinigen, fiel auch hier negativ aus. Es bildete sich wiederum die Cycloverbinding vom Schmelzpunkt 148–149°.

Da die Reaction des Methylacetylacetons mit Phenylhydrazin noch nicht von anderer Seite untersucht worden war, geschah dies an dieser Stelle. Es wurden molekulare Mengen von Methylacetylaceton (1.14 g) und essigsauerm Phenylhydrazin in alkoholischer Lösung am Rückflusskühler einige Zeit zum Sieden erhitzt. Nach einigen Stunden schied sich auf Zusatz von Wasser ein Oel ab, das, mit Aether aufgenommen und über festem Kali getrocknet, bei einem Barometerstand von 768 mm den constanten Siedepunkt 278 – 280° hatte.

¹⁾ Ann. d. Chem. 279, 244.

0.1434 g Sbst.: 12.8 ccm N (21°, 772 mm). — 0.2344 g Sbst.: 0.0950 g Ag.
 $C_{10}H_9N_2Ag$. Ber. N 10.5, Ag 40.7.
 Gef. » 10.3, » 40.5.

Es hat also auch hier die Bildung des Silbersalzes unter Abspaltung von $.CO.NH$. stattgefunden.

Ebenso wie vorher, wurde aus diesem Silbersalz die zu Grunde liegende Base dargestellt. Dieselbe schied sich als weisser Niederschlag ab, der, aus heissem Wasser umkrystallisirt, den Schmp. 127—128° hatte. Sie ist demnach, wie erwartet, identisch mit dem von Sjollemma ¹⁾ zuerst dargestellten

3-Phenyl-5-methyl-pyrazol.

Auch die Salze: Chlorhydrat, Schmp. 205°, und Pikrat, Schmp. 158—159°, entsprachen völlig den Angaben Sjollemma's.

7. Benzoylacetophenon.

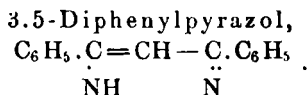
Noch stärker als beim Benzoylacetone zeigt sich die Herabminderung der Reactionsfähigkeit der Ketogruppen beim Benzoylacetophenon. Hier trat weder in der Kälte, noch bei einer Temperatur von ca. 80° irgend welche Reaction mit Semicarbazid ein, vielmehr wurde in allen Fällen unverändertes Benzoylacetophenon vom Schmp. 81° zurückerhalten. Erst bei mehrstündigem, starkem Kochen des Gemisches am Rückflusskühler wirkte das Semicarbazid ein. Molekulare Mengen von Benzoylacetophenon (2 g), Semicarbazidchlorhydrat (1 g) und Natriumacetat (1 g) wurden in alkoholisch wässriger Lösung am Rückflusskühler gekocht. Nach ca. 4-stündigem Kochen schied sich in sehr geringer Menge ein weisser, feinkrystallinischer, pulveriger Niederschlag aus, der aus Mangel an Material nicht näher untersucht werden konnte.

Aus dem Filtrat fällt Wasser einen weissen, krystallinischen Körper, der, aus Alkohol umkrystallisirt, bei 200° schmilzt.

Der Körper ist leicht in Alkohol, Aether und Holzgeist löslich.
 0.1103 g Sbst.: 12.5 ccm N (25°, 760 mm).

$C_{15}H_{12}N_2$. Ber. N 12.7. Gef. N 12.6.

Es hatte sich also bei der zu dieser Reaction nöthigen Temperatur aus dem wohl intermediär entstehenden Cyclosemicarbazone sofort das Pyrazol gebildet. Thatsächlich ist die Verbindung ihrem ganzen Verhalten und dem Schmelzpunkt nach identisch mit dem von Knorr ²⁾ und Duden beschriebenen

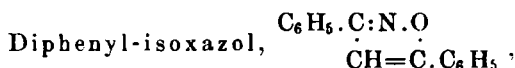


Da sich in der Literatur auch über das Verhalten des Benzoylacetophenons gegen Hydroxylamin keine Angaben finden, wurde auch diese Reaction untersucht.

¹⁾ Ann. d. Chem. 279, 248.

²⁾ Diese Berichte 26, 115 [1893].

Nach Analogie der anderen β -Diketone war zu erwarten, dass bei dieser Umsetzung



entstehen würde.

Da dieser Körper bereits von Goldschmidt¹⁾, und zwar aus dem α - β -Dichlorbenzylidenacetophenon, dargestellt worden war, so war seine Bildung aus Benzoylacetophenon leicht nachzuweisen. Ein Mol.-Gew. Benzoylacetophenon wurde in alkoholischer Lösung mit der doppelten Menge salzsauren Hydroxylamins in wenig Wasser unter Zusatz von etwas concentrirter Natronlauge am Rückflusskühler gekocht, da bei einem Versuch in der Kälte nur unverändertes Benzoylacetophenon zurückgewonnen worden war. Es schieden sich schon in der Hitze perlmutterglänzende Krystallblättchen ab, die, aus Alkohol umkrystallisirt, den Schmp. 140—141° besaßen und demnach, wie erwartet, Diphenylisoxazol darstellen.

Auch das Verhalten des Benzoylacetophenons gegen Hydroxylamin zeigt deutlich, wie sehr die Reactionsfähigkeit der beiden Keto-Gruppen durch die Häufung der negativen Phenylreste abgeschwächt wird.

γ -Diketone.

8. *Acetonylacetone*. Acetonylacetone-bisemicarbazon,
 $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{N}_2\text{H} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{N}_2\text{H} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2) \cdot \text{CH}_3$.

Ein Mol.-Gew. Acetonylacetone (1.14 g) und zwei Mol.-Gew. Semicarbazidchlorhydrat (2.2 g) wurden mit Natriumacetat (1.6 g) in alkoholisch-wässriger Lösung in der Kälte stehen gelassen. Es schied sich nach einiger Zeit ein feinkrystallinisches, weisses Pulver aus, das sich in viel siedendem Wasser nach langem Kochen löste und, aus demselben umkrystallisirt, den Schmp. 223—224° hatte. Der Körper ist in den meisten Lösungsmitteln unlöslich, dagegen in siedendem Wasser löslich.

0.1010 g Sbst.: 33.8 ccm N (30°, 766 mm).

$\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_2\text{N}_6$. Ber. N 36.8. Gef. N 36.6.

9. *Dimethylacetonylacetone*.

Dimethylacetonylacetone-monophenylhydrazon,
 $(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(:\text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CH}_3$.

Condensirt man in gewohnter Weise ein Mol.-Gew. Dimethylacetonylacetone (1.4 g) in alkoholischer Lösung mit zwei Mol.-Gew. essigsauren Phenylhydrazins (2.2 g) bei gewöhnlicher Temperatur, so fallen nach eintägigem Stehen der Mischung braunrothe Nadeln aus,

¹⁾ Diese Berichte 28, 2540 [1895].

die, aus verdünnter Essigsäure umkrystallisirt und im Vacuum getrocknet, den Schmp. 55—57° haben. Der Körper ist in Alkohol und Eisessig löslich.

0.0312g Sbst.: 3.4 ccm N (28°, 767 mm).

$C_{14}H_{20}ON_2$. Ber. N 12.1 Gef. N 12.1.

Dimethylacetylaceton-monosemicarbazon,
 $(CH_3)_2CH.CO.CH_2.CH_2.C(:N.NH.CO.NH_2).CH_3$.

Ein Mol.-Gew. des Diketons wurde in der Kälte mit zwei Mol.-Gew. Semicarbazidechlorhydrat in alkoholisch wässriger Lösung vermischt und der Mischung die berechnete Menge Natriumacetat zugesetzt. Es entstand nach kurzer Zeit in reichlicher Ausbeute ein weisser, feinkrystallinischer Körper, der, aus Alkohol umkrystallisirt und in der Wärme getrocknet, bei 201° schmolz.

0.0771 g Sbst.: 14.8 ccm N (27°, 764 mm).

$C_9H_{17}O_2N_3$. Ber. N 21.1. Gef. N 21.3.

Auch bei Anwendung eines Ueberschusses von Phenylhydrazin oder Semicarbazid und in der Wärme konnte eine Condensation auch der zweiten Ketogruppe nicht erreicht werden.

Der experimentelle Theil der vorliegenden Abhandlung wurde von Hrn. Paul Fackelmann ausgeführt.

Greifswald, November 1901.

600. E. Wedekind und R. Oechslen:

Ueber tertiäre und quaternäre Tetrahydroisochinolinbasen;
 ein Beitrag zur Stereochemie des Stickstoffs¹⁾.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 26. November 1901.)

Die von dem Einen von uns vor längerer Zeit aufgefundene Isomerie von Benzylallylmethylphenylammoniumsalzen²⁾ gab Veranlassung, in den verschiedensten Richtungen nach analogen Fällen zu suchen, um die Bedingungen und Grenzen dieser merkwürdigen Isomerie kennen zu lernen. Unter denjenigen asymmetrischen Ammo-

¹⁾ Sechste Mittheilung; frühere Mittheilungen über das fünfwerthige Stickstoffatom siehe E. Wedekind, diese Berichte 32, 511 ff., 517 ff., 722 ff., 1409 ff., 3561 ff. [1899]; vergl. auch Ann. d. Chem. 318, 90 ff. [1901].

²⁾ Vergl. diese Berichte 32, 517, 3561 ff. [1899]; einer gefl. Privatmittheilung des Hrn. Prof. A. Hantzsch verdanke ich die Nachricht, dass in seinem Laboratorium weitere Anhaltspunkte gefunden sind für meine Annahme, dass es sich hier nicht um Structurisomerie, sondern um Stereoisomerie handelt.