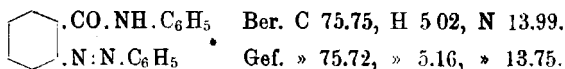


um. Nach 14-tägiger Belichtung wurde noch unverbrauchtes Anilin mit Wasserdampf abgetrieben. Der in Wasser unlösliche Rückstand wurde aus Ligroin umkrystallisirt. So erhielten wir ziegelrothe Krystalle vom Schmp. 113°. Die Analysenzahlen stimmen auf die Zusammensetzung, die das Anilid der *o*-Benzolazobenzoësäure verlangt.

0.1462 g Sbst.: 0.4059 g CO₂, 0.0676 g H₂O. — 0.1437 g Sbst.: 17.2 cm N (18°, 756 mm).



740. Hans Rupe und Paul Schlochoff: Ueber die Einwirkung von Semicarbazid auf ungesättigte Ketone.

[Erste Mittheilung.]

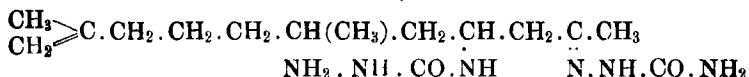
(Eingegangen 14. December 1903.)

Vor kurzem haben Rupe und Lotz¹⁾ bei Gelegenheit einer Untersuchung des Citronellidenacetons erwähnt, dass bei der Einwirkung von Semicarbazid auf dieses Keton eine Verbindung entsteht, die, nach einer Stickstoffbestimmung zu schliessen, vermuthlich zwei Semicarbazidreste enthält. Der Mangel an Material und die inzwischen angefangenen Ferien verhinderten eine weitere Untersuchung. Wie wir jetzt gefunden haben, verhält sich die Sache thatsächlich so: es bildet sich bei jener Reaction nicht nur ein Semicarbazon, sondern ein zweites Molekül Semicarbazid lagert sich an die in der α, β -Stellung befindliche Doppelbindung des Citronellidenacetons an. Auch ist es, wie weitere Untersuchungen ergaben, offenbar eine ganz allgemeine Reaction der α, β -ungesättigten Ketone, allerdings innerhalb gewisser Grenzen, dass sie mit 2 Mol. Semicarbazid in Wechselwirkung treten können; wir erhielten wenigstens bis jetzt auch mit Mesityloxyd und mit Phoron derartige Verbindungen. Ganz sicher können wir uns über die Constitution dieser neuen Körperklasse nicht aussprechen — wir müssen dies einer ferneren Mittheilung vorbehalten; doch halten wir es für das Wahrscheinlichste, dass das zweite Mol. Semicarbazid sich mit der »Harnstoffseite« an die Doppelbindung des Ketons anlagert, wodurch einerseits die verhältnissmässige Unbeständigkeit, andererseits auch der basische Charakter der Mehrzahl dieser Substanzen erklärt würde. Uebrigens ist die Anlagerung von Harnstoff an die doppelte Bindung ungesättigter Säuren schon

¹⁾ Rupe und Lotz, diese Berichte 36, 2802 [1903].

vor zwei Jahren von E. Fischer und Roeder¹⁾ ausgeführt worden. Was die Grenzen dieser Reaction betrifft, so möchten wir weiter unten darauf zurückkommen.

Semicarbazid-Semicarbazon²⁾ des Citronelliden-acetons.



Wie schon erwähnt, gelingt es nicht, ein krystallisirendes Semicarbazon des Citronellidenacetons zu erhalten; denn lässt man äquimolekulare Mengen der Componenten auf einander einwirken, so bilden sich nur schmierige Producte, die wir bis heute noch nicht zum Krystallisiren bringen konnten. Wendet man dagegen 2 Mol.-Gew. Semicarbazid an, so erhält man nach mehrtägigem Stehen des Gemisches die weissen, zu Warzen vereinigten Nadeln des Semicarbazid-Semicarbazones vom Schmp 167°.

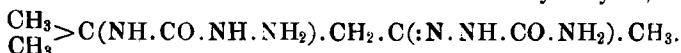
0.1040 g Sbst.: 0.2110 g CO₂, 0.0892 g H₂O.

C₁₅H₃₀O₂N₆. Ber. C 55.21, H 9.20.

Gef. » 55.33, » 9.52.

Die Substanz lässt sich aus Alkohol umkrystallisiren, in welchem sie beim Kochen ziemlich leicht löslich, in der Kälte aber schwer löslich ist; ebenso wird sie von viel kochendem Wasser aufgenommen und beim Erkalten unverändert in weissen Flocken ausgeschieden. Kocht man aber längere Zeit mit einer zur Lösung ungenügenden Menge Wasser, so tritt Verschmierung ein. In kalter verdünnter Salzsäure ist die Verbindung schwer löslich, beim Kochen jedoch wird sie vollständig gespalten in Keton und Semicarbazid. In concentrirter Salzsäure löst sie sich momentan klar auf, beim Eindampfen der mit Wasser versetzten Lösung erhält man nur Semicarbazid-Chlorhydrat.

Semicarbazid-Semicarbazon des Mesityloxyds,



Das Monosemicarbazon des Mesityloxyds ist zuerst von Scholtz³⁾ dargestellt worden. Lässt man in alkoholisch-wässriger Lösung auf 1 Mol. dieser Verbindung ein zweites Mol. Semicarbazid-Chlorhydrat bei Gegenwart der nöthigen Menge Kaliumacetat einwirken und einige Tage stehen, so scheidet sich zunächst nichts aus; doch erhält

¹⁾ E. Fischer und Roeder, diese Berichte 34, 3751 [1901].

²⁾ In Anbetracht der etwas verwickelten Nomenclatur der Stickstoffverbindungen werden wir uns bis auf weiteres dieser bequemen Bezeichnung bedienen.

³⁾ Scholtz, diese Berichte 29, 610 [1896].

man beim Verdunsten der Lösung im Vacuum schöne Krystalle, welche nach dem Waschen mit Wasser den Schmelzpunkt des unveränderten Semicarbazons (156°) zeigen. Wendet man dagegen von Anfang an 2 Mol.-Gew. Semicarbazid auf 1 Mol.-Gew. Mesityloxyd an, so beginnt sehr bald nach dem Zusatze des Kaliumacetats die Ausscheidung von Krystallen. Nach 12 Stunden wird abgesogen, mit Wasser gründlich ausgewaschen und dann noch zur Entfernung kleiner Mengen des Monosemicarbazons mit Alkohol zweimal ausgekocht. Das so gewonnene Product kann nicht weiter mehr gereinigt werden; es ist zwar in heissem Wasser und Eisessig löslich, aber nur unter Zersetzung. Es ist jedoch, wenn von einem ganz reinen Mesityloxyd ausgegangen wurde, vollkommen rein, wie die Analyse zeigt.

0.1628 g Sbst.: 0.2498 g CO₂, 0.1165 g H₂O. — 0.1019 g Sbst.: 32.5 ccm N (15°, 745 mm).

C₈H₁₆O₃N₆. Ber. C 41.74, H 7.82, N 36.52.
Gef. » 41.84, » 7.95, » 36.37.

Die Verbindung schmilzt bei 220°. Unter dem Mikroskop betrachtet, bildet sie zusammengebackene Blättchen. Sie ist in verdünnter Salzsäure leicht löslich und fällt auf Zusatz von Soda oder Natriumacetat allmählich vollständig wieder aus, in Form feiner, mikroskopischer Prismen. Sie ist in den meisten organischen Lösungsmitteln so gut wie unlöslich. Sehr eigenthümlich ist die Zersetzung, welche der Körper beim Kochen mit Wasser erleidet. Er löst sich nach längerem Kochen in viel Wasser vollkommen klar auf, dabei entweicht aber Mesityloxyd; lässt man dann erkalten, so scheiden sich kleine, funkelnde Krystalle aus, deren Menge sich beim Concentriren noch etwas vermehrt. Sie zeigen den Schmp. 246° und sind identisch mit dem von Thiele¹⁾ zuerst entdeckten Hydrazodicarbonamid: NH₂.CO.NH.NH.CO.NH₂.

0.1216 g Sbst.: 50.00 ccm N (18.5°, 747 mm). — 0.1396 g Sbst.: 56.2 ccm N (15°, 747 mm).

C₂H₆N₄O₂. Ber. N 46.55. Gef. N 46.54, 46.33.

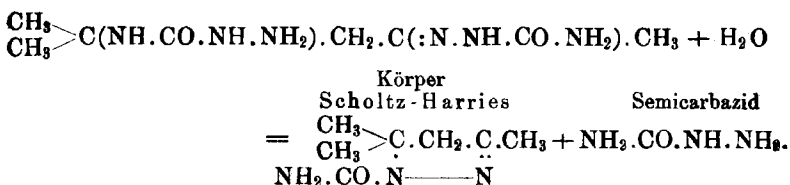
Dampft man das Filtrat fast bis zur Trockne ein, so kommt noch eine zweite Substanz heraus, die aus wenig Wasser in prachtvollen, grossen, milchweissen Prismen krystallisirt und den Schmp. 129° zeigt. Es ist dies jener Körper, den Scholtz²⁾ durch Destillation des Mesityloxydsemicarbazones darstellte, den er selbst für ein Stereoisomeres hält, Harries³⁾ dagegen für ein ringförmiges Gebilde. Es lieferte das von Harries beschriebene, schön krystallisirende Pikrat vom

¹⁾ Thiele, Ann. d. Chem. 270, 44.

²⁾ Scholtz, l. c. 612.

³⁾ Harries, diese Berichte 32, 1338 [1899].

Schmp. 136°. Da nun Hydrazodicarbonamid ganz allgemein beim Kochen von Lösungen des freien Semicarbazides entsteht, so ist bei der Einwirkung von kochendem Wasser auf das Mesityloxydsemicarbazid-Semicarbazon zuerst das an die Doppelbindung angelagerte Semicarbazid-Molekül abgespalten worden, das dann Hydrazodicarbonamid bildete, während aus übrig bleibendem Mouosemicarbazon der Scholtz'sche Körper entstand:



Zum Theil werden aber auch, wie das entweichende Mesityloxyd zeigt, beide Semicarbazidreste abgespalten. Aus 5 g Substanz wurden erhalten: 1.4 g Hydrazodicarbonamid und 1.5 g des Scholtz'schen Körpers. Auch in kochendem Eisessig löst sich die Verbindung; sofort aber trübt sich die Lösung wieder, und es scheidet sich Hydrazodicarbonamid aus. Uebergieset man das Mesityloxyd-semicarbazid-semicarbazon mit concentrirter Salzsäure, so erfolgt unter Erwärmen und starkem Aufkochen Lösung, wobei eine vollkommene Spaltung in Semicarbazid und Keton eintritt; die gleiche Spaltung vollzieht sich auch beim Kochen mit verdünnter Salzsäure. Das Auftreten von Semicarbazid kann leicht durch Schütteln der mit Natriumacetat versetzten Lösung mit Benzaldehyd nachgewiesen werden; es scheidet sich dann sofort die bekannte Benzalverbindung aus.

In verdünnter, kalter Salzsäure ist aber, wie schon oben erwähnt, die neue Verbindung leicht löslich ohne Zersetzung und kann dadurch von etwa bei der Darstellung mitentstandenen Hydrazodicarbonamid leicht getrennt werden, da dieses in verdünnten Säuren unlöslich ist. Die leichte Abspaltung des angelagerten Semicarbazides, sowie dieser basische Charakter des Körpers machen es uns wahrscheinlich, dass, wie es die oben angeführten Constitutionsformeln zeigen, hier Harnstoffderivate vorliegen, sodass dieselben also noch eine freie Aminogruppe besitzen. Allerdings steht dieser Annahme der Umstand entgegen, dass es uns noch nicht gelungen ist, diese freie Amidogruppe mit Aldehyden in Reaction zu bringen; denn sowohl mit dem Mesityloxyd-, als mit dem unten zu beschreibenden, analog zusammengesetzten Phoron-Derivate, konnte in wässrig-alkoholischer Lösung mit Benzaldehyd keine Verbindung erhalten werden. Dass aber offenbar doch eine freie Aminogruppe vorhanden ist, beweist die Bildung eines Chloroplatinates. Gelbe, feine Prismen.

Erwärmt man das neue Mesityloxydderivat mit Essigsäureanhydrid, so löst es sich unter ziemlich heftiger Reaction. Das Essigsäureanhydrid wurde unter Zusatz von Alkohol auf dem Wasserbade verjagt; aus dem zurückbleibenden Syrup kamen allmählich Krystalle heraus, die bei 165° schmolzen; es war demnach das von Widmann und Cleve¹⁾ beschriebene Acetyl-Semicarbazid entstanden.

Fügt man vorsichtig zu einer abgekühlten, verdünnt salzsauren Lösung des Mesityloxyd-semicarbazid-semicarbazones Natriumnitritlösung, so fallen nach einigem Stehen rechteckige Täfelchen von schwach gelblicher Farbe aus; aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, schmelzen sie bei 146°. Sie geben die Liebermann'sche Nitrosoreaction.

Um die Grenzen dieser Reaction, der Anlagerung von Semicarbazid an die Doppelbindung, festzustellen, wurden zunächst zwei aromatische und ein cyclisches Keton zur Untersuchung herangezogen.

Einwirkung von Semicarbazid auf Benzalaceton.

Mit 2 Mol.-Gew. Semicarbazid bildet Benzalaceton nur das Mono-semicarbazon, das aus Alkohol in schönen, weissen Blättchen krystallisirt; es schmilzt bei 185°; beim Trocknen bei 100° wird es etwas gelblich, ohne jedoch seinen Schmelzpunkt zu verändern.

0.1758 g Sbst.: 31.5 ccm N (13.5°, 750 mm).

$C_{11}H_{13}ON_3$. Ber. N 20.68. Gef. N 20.74.

Bringt man Semicarbazidchlorhydrat und Benzalaceton in alkoholischer Lösung ohne Zusatz von Kaliumacetat zusammen, so erwärmt sich die Lösung etwas, und nach kurzer Zeit scheidet sich das Semicarbazon aus, indessen nicht in so guter Ausbeute wie mit Acetat.

Semicarbazid und Cinnamoylaceton.

Auch hier wird mit 2 Mol.-Gew. Semicarbazid nur ein Mono-semicarbazon gewonnen; es krystallisirt aus Alkohol in gelben, verfilzten Nadeln vom Schmp. 186°.

0.1032 g Sbst.: 16.3 ccm N (11°, 740 mm).

$C_{13}H_{15}ON_3$. Ber. N 18.34. Gef. N 18.44.

Semicarbazid und Pulegon.

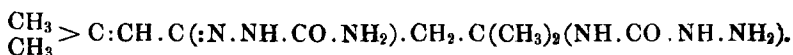
Von cyclischen Ketonen untersuchten wir bis jetzt nur das Pulegon; es bildet sich hier jedoch nur das bekannte Semicarbazon, eine Addition an die Doppelbindung findet nicht statt.

Aus alledem geht hervor, wenn man vom Pulegon absieht, das einen besonderen Fall vorstellt, dass die Addition eines zweiten Mol. Semicarbazid an die Doppelbindung nur bei α, β -ungesättigten Ketonen

¹⁾ Widmann und Cleve, diese Berichte 31, 381 [1898].

erfolgt, und bei diesen auch nur dann, wenn weder eine zweite Doppelbindung, noch ein Phenylrest in der Nähe sich befindet. Denn beim Benzalaceton sowohl wie beim Cinnamoylaceton ist die Anlagerung des Semicarbazides an die doppelte Bindung durch das, was der Eine von uns vor kurzem in Gemeinschaft mit Metz¹⁾ als »Chemische Hinderung« bezeichnete, vereitelt worden; der stark negative oder ungesättigte Charakter dieser Komplexe hat die Additionsfähigkeit der ersten doppelten Bindung (in der α , β -Stellung) in ungünstigem Sinne beeinflusst²⁾.

Semicarbazid und Phoron,

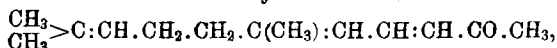


Es war für uns nun von grossem Interesse, auch noch einen Körper zu untersuchen, der auf jeder Seite der CO-Gruppe eine Doppelbindung besitzt; wir wählten für diesen Zweck das Phoron. Hier waren nun verschiedene Fälle möglich. Entweder bildete sich 1. nur das Monosemicarbazon, oder aber 2. es entstand eine Verbindung analog zusammengesetzt wie die oben beschriebenen Derivate des Mesityloxyds und des Citronellidenacetons, oder 3. es addirten sich 2 Mol. Semicarbazid an die beiden doppelten Bindungen, ohne dass die Ketogruppe in Mitleidenschaft gezogen wurde. Wir hielten es für das Wahrscheinlichste, dass der dritte Fall eintreten würde, da Harries³⁾ bei seinen interessanten Untersuchungen über die Einwirkung des Hydroxylamins auf Phoron eine Addition von 2 Mol. Hydroxylamin an die beiden Doppelbindungen beobachtete.

Bereitet man sich unter Kühlung mit Eiswasser eine alkoholisch-wässrige Lösung von 1 Mol.-Gew. Phoron, 2 Mol.-Gew. Semicarbazid-

1) Rupe und Metz, diese Berichte 36, 1092 [1903].

2) Hier wäre auch das Pseudojonon zu erwähnen:



in dem ebenfalls zwei (conjugirte) Doppelbindungen neben einander stehen. Thatsächlich hat v. Baeyer bei Gelegenheit des Gutachtens in Sachen der Firma Haarmann und Reimer gegen die Firma Franz Fritzsche & Co. (Berlin 1898, A. W. Schade's Buchdruckerei) Pseudojonon mit einem grossen Ueberschuss von Semicarbazid behandelt, ohne etwas anderes als ein Monosemicarbazon zu erhalten. Ein hübsches Beispiel von »chemischer Hinderung« haben eben erst Sand und Genssler gebracht: eine neben der Doppelbindung stehende Phenylgruppe verhindert die Anlagerung von Mercuriacetat an jene. (Diese Berichte 36, 3699 [1903])

3) Harries und Lehmann, diese Berichte 30, 2731 [1897].

Chlorhydrat und Kaliumacetat, so scheiden sich nur wenn die Lösung sehr concentrirt ist nach einiger Zeit weisse Flocken aus; verdünntere Lösungen bleiben ganz klar. Nach mehrtägigem Stehen wird die Hauptmenge der Flüssigkeit im Vacuum über Schwefelsäure verdunstet und der Rückstand mit Wasser durchgerührt. Es wird eine harzige, flockige Masse ausgefällt, die aus dem neuen Körper und Hydrazodicarbonamid besteht. Es wird abfiltrirt und der Rückstand mit verdünnter Salzsäure unter Eiskühlung zerrieben. Vom Ungelösten wird abgesogen und im Filtrat die Base unter Kühlung mit (fester) Soda ausgefällt. Im Gegensatz zum Mesityloxyd-Semicarbazid-Semicarbazon ist das Phoronderivat gegen kochendes Wasser durchaus beständig; es löst sich — allerdings nur in viel Wasser — darin auf und krystallisirt beim Erkalten in feinen, weissen Kryställchen aus, welche, unter dem Mikroskop betrachtet, quadratische, an beiden Enden zugespitzte Prismen bilden. Schmp. 221°.

0.1348 g Sbst.: 0.2420 g CO₂, 0.1040 g H₂O. — 0.1575 g Sbst.: 42.8 ccm N (17.5°, 743 mm). — 0.1164 g Sbst.: 32.6 ccm N (17.5°, 725 mm). — 0.1050 g Sbst.: 29.3 ccm N (12.5°, 716 mm).

C₁₁H₂₂O₂N₆. Ber. C 48.89, H 8.15, N 31.11.

Gef. » 49.09, » 8.57, » 30.90, 31.06, 30.93.

Die Verbindung ist also, wie die Analyse zeigt, entstanden aus einem Mol. Phoron und 2 Mol. Semicarbazid minus Wasser. Wenn nun eine Addition analog der des Hydroxylamins erfolgt wäre, ohne Semicarbazonbildung, so hätte die Wasserabspaltung zu einem Ringe führen müssen (unter Betheiligung der CO-Gruppe des Phorons). Der Körper verhält sich aber genau so, wie die bisher dargestellten: er wird von Salzsäure eben so leicht in Phoron und Semicarbazid gespalten; mit irgend einem hier möglichen ringförmigen Gebilde würde das aber wohl schwerlich der Fall sein. Unsere neue Base ist also ebenso zusammengesetzt, wie die beiden anderen, d. h. an die eine Doppelbindung des zuerst gebildeten Phoron-semicarbazons lagerte sich ein zweites Mol. Semicarbazid an.

Versetzt man eine Lösung der Phoronbase in verdünnter Salzsäure vorsichtig unter Eiskühlung mit Natriumnitrit, so fallen nach einiger Zeit citronengelbe, feine Krystalle aus (unter dem Mikroskop gesehen, sind es wetzsteinartige Formen), welche bei 140° schmelzen und die Nitrosoreaction geben. Filtrirt man ab und fügt zu dem Filtrate Kochsalz, so scheidet sich ein zweiter Körper in feinen, weissen Nadeln ab; er zeigt den Schmp. 169° und giebt nicht die Nitrosoreaction.

Die sichere Feststellung der Constitution dieser Verbindungen sowohl wie das Studium der Einwirkung von Semicarbazid auf ungesättigte, cyclische Ketone und Ketonsäuren behalten wir uns vor, und bitten die Herren Fachgenossen, uns dieses Gebiet für einige Zeit überlassen zu wollen.

Basel. Universitätslaboratorium II.

741. Otto N. Witt und Kurt Ludwig:

Ueber ein einfaches Verfahren zur Darstellung von Baryumnitrit.

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. O. N. Witt.)

Von den Salzen der salpetrigen Säure sind Kalium- und Natriumnitrit Gegenstand einer regelmässigen Fabrication. Sie sind daher zu billigem Preise und in beliebigen Mengen zugänglich. Das von der Farbenindustrie in gewaltigen Mengen verbrauchte Natriumsalz ist trotz seiner Hygroskopicität und ausserordentlichen Löslichkeit doch ein willig krystallisirendes Salz; es erweist sich daher schon in seiner gewöhnlichen technischen Form als ein recht reines Präparat, welches ausser wechselnden Mengen von Feuchtigkeit nur noch etwas Bleihydroxyd und Kochsalz als Verunreinigungen enthält. Von diesen ist das Kochsalz für die meisten Verwendungen belanglos, während sich das Bleihydroxyd meist schon beim ruhigen Stehen der wässrigen Lösung ausscheidet oder doch durch Einleiten weniger Blasen Kohlendioxyd leicht entfernt werden kann.

Im Gegensatz zu der leichten Zugänglichkeit dieser beiden Alkalisalze sind alle übrigen Nitrite mit alleiniger Ausnahme des schwer löslichen Silbersalzes kaum erhältlich. Da sie alle viel unbeständiger sind als die beiden Alkalisalze, so gelingt es nicht, sie in der für diese üblichen Weise durch Reducion der entsprechenden Nitrate bei hohen Temperaturen herzustellen. Schon die Nitrate der Erdalkalimetalle verhalten sich in dieser Hinsicht ganz anders als die Alkalinitrate. Die Temperaturen, bei welchen die Erdalkalinitrite in Stickoxyd und Metallsuperoxyd zerfallen, liegen tiefer als diejenigen, bei welchen die Nitrate dieser Metalle ihren Sauerstoff abzuspalten beginnen; es werden daher beim Erhitzen dieser Nitrate stets nur geringe Mengen von Nitrit in dem Glührückstand gefunden, welche zudem von dem vorhandenen, noch unzersetzten Nitrat nur sehr schwer getrennt werden können.

Da in Folge dieser Schwierigkeiten die Nitrite der Erdalkalien fast unzugänglich sind, so sind auch die übrigen Nitrite, welche man