

läßt die Regelmäßigkeit erkennen, daß beide Alkohole sowie beide Säuren unter sich in völlig analoger Weise abweichen; die Säuren sind indessen verhältnismäßig wasserstoffärmer als die Alkohole und zwar um 2 Wasserstoff- auf 28 Kohlenstoffatome. In Übereinstimmung hiermit zeigt das Absorptionsvermögen der Säuren gegenüber Jod, daß sie eine Doppelbindung auf 28 Kohlenstoffatome enthalten.

Von allgemeinem Interesse scheint uns die Beziehung, welche zwischen diesen aller Wahrscheinlichkeit nach cyclischen Stoffen des Blattüberzuges und den in gleicher Weise auftretenden, sicher aliphatischen Wachsalkoholen besteht. Man dürfte berechtigt sein, hier Übergänge anzunehmen, welche mit denjenigen zwischen aliphatischen Terpenalkoholen und cyclischen Terpenen vergleichbar sind.

Frl. stud. phil. S. Montelius danken wir für die Hilfe bei der Darstellung des Materials.

685. H. Rupe und E. Hinterlach: Über die Einwirkung von Semicarbazid auf ungesättigte Verbindungen.

[Zweite Mitteilung.]

(Eingegangen am 21. November 1907.)

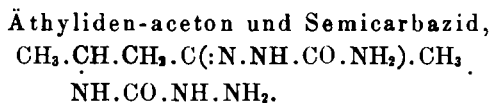
Von Rupe in Gemeinschaft mit Lotz¹⁾ und mit Schlochoff²⁾ ist gezeigt worden, daß Semicarbazid sich an die in der α , β -Stellung befindliche Kohlenstoffdoppelbindung ungesättigter Ketone anlagern kann; indem gleichzeitig ein zweites Semicarbazidmolekül sich in gewohnter Weise mit der Carbonylgruppe vereinigt, entstehen die von uns Semicarbazid-Semicarbazone genannten Verbindungen³⁾. In der vorliegenden Arbeit sollten die Grenzen dieser Reaktion festgestellt werden. Es hat sich ergeben, daß diese sehr eng gezogen sind, und daß die Additionsfähigkeit des Semicarbazides bei weitem nicht an jene des Hydroxylamins heranreicht. Denn das Hydroxylamin ist bei seinen Anlagerungen, wie dies in der letzten Zeit beson-

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

²⁾ Rupe und Schlochoff, diese Berichte **36**, 4377 [1903].

³⁾ Kurze Zeit darauf haben O. Wallach und Fr. Collmann (Ann. d. Chem. **831**, 327 [1904]) das Semicarbazid-Semicarbazon des Campherphorons beschrieben. Dieser Befund ist interessant, weil es sich hier um ein cyclisches Keton handelt, allerdings mit der doppelten Bindung in der Seitenkette, wie im Pulegon. Rupe und Schlochoff haben seinerzeit schon gefunden, daß Pulegon nur ein Monosemicarbazon liefert.

An Zimmtsäureester kann sich, wie vorauszusehen war, Semicarbazid nicht anlagern. Ob die von uns bisher angenommene Konstitution dieser Semicarbazid-Additionsprodukte¹⁾ richtig ist, werden Versuche zeigen, die gegenwärtig in unserem Laboratorium von Hrn. Kessler ausgeführt werden.

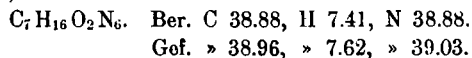


Aceton und Acetaldehyd wurden nach Claisen²⁾ mittelst Cyanalkalium kondensiert zum Hydracetylaceton.

Beständiges starkes Kühlen ist durchaus notwendig, so daß man zweckmäßig nicht zu große Mengen der Ausgangsmaterialien anwendet. Die ätherische Lösung des Aldols darf nicht, wie Claisen angibt, über Chlorcalcium, sondern nur über geglühtem Glaubersalz getrocknet werden. Die Zersetzung zum Äthyliden-aceton führt man am besten durch Kochen mit Essigsäureanhydrid im Kohlensäurestrom aus.

Als das Keton mit einer wäßrig-alkoholischen Lösung von 2 Mol.-Gew. Semicarbazid-Chlorhydrat und Kaliumacetat zusammen stehen gelassen wurde, setzten sich nach einigen Tagen warzenförmige, weiße Krystalle an den Gefäßwandungen ab. Aus absolutem Alkohol mehrmals rasch umkrystallisiert, bildet der Körper feine, weiße, zu Warzen vereinigte Nadeln vom Schmp. 126°.

0.1592 g Sbst.: 0.2274 g CO₂, 0.1084 g H₂O. — 0.1260 g Sbst.: 43.05 cem N (16°, 748 mm).



Bei längerem Kochen mit Alkohol zersetzt sich die Verbindung unter Bildung des unlöslichen Hydrazodicarbonamides³⁾. Sie ist in verdünnter Salzsäure löslich, fällt jedoch auf Zusatz von Soda nur unvollkommen aus wegen ihrer beträchtlichen Löslichkeit in Wasser.



Gleiche Molekulargewichte frisch destillierten Isovaleraldehydes und Aceton werden unter guter Eiskühlung mit dem doppelten Volumen einprozentiger Natronlauge versetzt. Nach einigen Stunden wird, unter beständiger Eiskühlung, 12—24 Stunden geschüttelt. Das ausgeschiedene Öl wird in Äther aufgenommen, nach dem Trocknen über Natriumsulfat wird destilliert. Das Isovalerylidenaceton, das auf solche Weise direkt entsteht, bildet ein nicht

¹⁾ Diese Berichte **36**, 4377 [1903].

²⁾ Claisen, Ann. d. Chem. **306**, 324 [1899].

³⁾ Der Mechanismus dieser Abspaltung der beiden Semicarbazidreste wird gegenwärtig genau untersucht.

unangenehm riechendes, farbloses oder schwach gelbes Öl vom Sdp. 72—73° unter 12 mm Druck.

0.3248 g Sbst.: 0.9043 g CO₂, 0.3257 g H₂O.

C₈H₁₄O. Ber. C 76.19, H 11.11.

Gef. » 75.93, » 11.22.

Barbier und Bouveault¹⁾, die dieses Keton auf ähnliche Weise schon dargestellt haben, geben als Siedepunkt 180° (750 mm) an.

Semicarbazid-Semicarbazon des Isovaleryliden-acetons,
 $(\text{CH}_3)_2\text{CH}.\text{CH}_2.\text{CH}.\text{CH}_2.\text{C}(\text{CH}_3)=\text{N}.\text{NH}.\text{CO}.\text{NH}_2$
 $\text{NH}.\text{CO}.\text{NH}.\text{NH}_2$

Die weißen Krystallwarzen des neuen Körpers scheiden sich nach dem Zusammenbringen der Komponenten in einigen Tagen aus.

Mehrmals aus absolutem Alkohol umkrystallisiert, bildet die Substanz weiße, rhombische, zusammengebackene Blättchen; der Schmelzpunkt liegt bei 157°. Die Reinigung kann auch so vorgenommen werden, daß man das Semicarbazidderivat in verdünnter Salzsäure unter Kühlung löst und mit Soda, nach dem Filtrieren, vorsichtig ausfällt.

0.1731 g Sbst.: 0.2941 g CO₂, 0.1331 g H₂O. — 0.1312 g Sbst.: 38.6 ccm N (17°, 732 mm).

C₁₀H₂₂O₂N₆. Ber. C 46.51, H 8.53, N 32.56.

Gef. » 46.34, » 8.60, » 32.70.

Kocht man den Körper mit Wasser, so löst er sich allmählich unter Ausscheidung eines Öles, das vermutlich das Keton ist. Aus der wäßrigen Lösung fallen beim Abkühlen reichlich Krystalle von Hydrazodicarbonamid aus. Die gleiche Zersetzung erfolgt, nur viel langsamer, auch beim Kochen mit Alkohol. Fügt man zu einer alkoholischen Lösung des Körpers kalt gesättigte alkoholische Pikrinsäure, so fällt ein in gelben Nadeln krystallisierendes Pikrat (Schmp. 146°) in sehr geringer Menge aus.

Önanthyliden-aceton, CH₃.(CH₂)₃.CH:CH.CO.CH₃.

Die Kondensation von Önanthol und Aceton wurde wie jene des Isovaleraldehydes ausgeführt. Das rohe neue Keton destillierte unter 12 mm Druck bei 125—126°, doch war die Reinigung durch Destillation mit beträchtlichen Verlusten verbunden.

Kühlt man dagegen das Rohprodukt unter 0° ab, so wird es fest; mit Fließpapier abgepreßt, bildet es schöne weiße Krystallnadeln, welche bei 16—17° schmelzen.

¹⁾ Barbier und Bouveault, Compt. rend. 118, 198 [1894]. Diese Berichte 27, Ref. 121 [1894].

0.2833 g Sbst.: 0.8077 g CO₂, 0.2980 g H₂O.
 C₁₀H₁₈O. Ber. C 77.92, H 11.68.
 Gef. » 77.75, » 11.77.

Semicarbazid-Semicarbazon des Önanthyliden-acetons,

$$\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_5 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2) \cdot \text{CH}_3$$

$$\text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{NH}_2$$

Als wie gewöhnlich das Keton in alkoholischer Lösung mit 2 Mol.-Gew. Semicarbazid und Kaliumacetat angesetzt wurde, fiel auch nach längerem Stehen kein neues Produkt aus. Es wurde deshalb vom Chlorkalium abfiltriert und das Filtrat im Vakuum eingedunstet. Indem der trockne Rückstand mehrfach aus absolutem Alkohol umkrystallisiert wurde, konnten weiße, aus äußerst feinen Nadeln bestehende Krystallwarzen erhalten werden, deren Schmelzpunkt bei 156—157° lag.

0.2215 g Sbst.: 0.4102 g CO₂, 0.1787 g H₂O. — 0.1456 g Sbst.: 39.0 ccm N (22°, 739 mm).

C₁₂H₂₆O₂N₆. Ber. C 50.35, H 9.09, N 29.37.
 Gef. » 50.51, » 9.03, » 29.32.

Das Semicarbazid-Semicarbazon des Önanthyliden-acetons löst sich nicht leicht in kalter verdünnter Salzsäure auf, auch scheint es sich dabei teilweise zu zersetzen, denn beim Neutralisieren einer solchen Lösung mit Soda fällt ein schmutzig gelbes, öliges Produkt aus. Auch ist der Körper sehr empfindlich gegen Wasser, von dem er schon bei gelinder Wärme angegriffen wird.

Äthyliden-acetessigester und Semicarbazid,

$$\text{COOC}_2\text{H}_5$$

$$\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2) \cdot \text{CH} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_3$$

$$\text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$$

Läßt man 1 Mol.-Gew. Äthyliden-acetessigester (dargestellt nach Knoevenagel¹⁾) in der früher beschriebenen Weise mit Semicarbazid stehen, so färbt sich die Lösung rot, und es scheiden sich nach einigen Tagen weiße Körnchen in kleiner Menge ab. Dieser neue Körper ist schwer und nur mit großen Verlusten zu reinigen wegen seiner ungemein großen Zersetzlichkeit. Da ein Umkrystallisieren ganz unmöglich war, wurde er durch ganz gelindes Erwärmen mit Wasser von den organischen Salzen befreit; diese Operation wurde mehrfach wiederholt. Schließlich blieben kleine, weiße, aus winzigen Blättchen oder Splintern bestehende Krystalldrusen übrig; sie schmolzen bei 168°.

¹⁾ Knoevenagel, diese Berichte 31, 735 [1898].

0.2146 g Sbst.: 0.3279 g CO₂, 0.1325 g H₂O.

C₁₀H₂₀O₄N₆. Ber. C 41.67, H 6.94.

Gef. > 41.67, > 6.91.

Merkwürdig ist die rote Farbe, die stets beim Zersetzen dieses Körpers beobachtet wird. Schon beim bloßen Erwärmen für sich färben sich die Krystalle rot, ebenso nehmen die (unter Zersetzung in der Wärme entstehenden) Lösungen in Wasser oder Alkohol eine tiefrote Farbe an. Eine solche wäßrige Lösung, aus der beim Abkühlen und Stehen Hydrazodicarbonamid ausfällt, färbt Baumwolle direkt und waschecht schön rosa an. Auch die bei der Reinigung des rohen Körpers erhaltenen Waschwässer sind tief himbeerrot gefärbt.

In verdünnter kalter Salzsäure löst sich der Körper nur schwierig und unvollkommen auf, auf Zusatz von Soda fällt nichts aus, doch wird die Flüssigkeit violett.

Crotonsäure-Ester und Semicarbazid.

Nachdem die Lösung von 1 Mol.-Gew. Crotonsäureäthylester und 2 Mol. Semicarbazidchlorhydrat plus Kaliumacetat einige Tage gestanden hat, wird sie vom Kaliumchlorid abfiltriert und im Vakuum zur Trockne eingedunstet. Dabei werden, wie bereits oben erwähnt, zwei Körper erhalten. In sehr geringer Menge ist eine in Alkohol schwer lösliche Substanz entstanden, während die Hauptmenge in Alkohol viel leichter löslich ist. Der schwer lösliche Körper bildet, aus Alkohol umkrystallisiert, winzige, anscheinend würfelförmige Krystallsplitter, die zu Drusen aneinander gelagert sind, ihr Schmelzpunkt liegt bei 127°. Die äußerst geringe Substanzmenge erlaubte nur die Ausführung einer Stickstoffbestimmung, doch zeigt diese deutlich, daß hier ein Additionsprodukt von Semicarbazid an die Doppelbin-

CH₃.CH.CH₂.COOC₂H₅
vorliegt:



0.1478 g Sbst.: 29.1 ccm N (20°, 735 mm).

C₇H₁₃O₃N₃. Ber. N 22.22. Gef. N 22.18.

Das Hauptprodukt der Reaktion, das Einwirkungsprodukt von 2 Mol. Semicarbazid auf den Ester, bildet, aus Alkohol umkrystallisiert, feine, weiße, sternförmig vereinigte Nadelchen vom Schmp. 151°. Der

Körper hat die Formel: CH₃.CH.CH₂.CO.NH.NH.CO.NH,
NH.CO.NH.NH₂

0.1854 g Sbst.: 0.2240 g CO₂, 0.1090 g H₂O. — 0.1480 g Sbst.: 50.7 ccm N (22°, 735 mm).

C₈H₁₄O₃N₆. Ber. C 33.03, H 6.42, N 38.53.

Gef. • 32.95, > 6.57, > 38.34.

In der Erwartung, daß von dem primären Einwirkungsprodukt vom Schmp. 127° vielleicht mehr sich bilden würde bei Anwendung

von nur 1 Mol.-Gew. Semicarbazid, wurden auch Versuche in dieser Richtung angestellt. Doch blieb dabei einfach eine entsprechende Menge Crotonsäureester unverändert, daneben entstand fast ausschließlich der zwei Semicarbazidreste enthaltende Körper vom Schmp. 151°.

Zimtsäureester und Semicarbazid.

In einer wäßrig-alkoholischen Lösung von Zimtsäureäthylester, Semicarbazidchlorhydrat und Kaliumacetat setzten sich nach mehreren Monaten weiße Krystalle ab, sie zeigten den Schmp. 165°.

0.1758 g Sbst.: 0.1992 g CO₂, 0.0951 g H₂O. — 0.0779 g Sbst.: 35.65 ccm N (13°, 727 mm).

C₈H₇O₂N₃. Ber. C 30.77, H 5.98, N 35.90.

Gef. » 30.90, » 6.05, » 35.65.

Der Körper war demnach das von Widman und Cleve¹⁾ beschriebene Acetyl-semicarbazid, der Zimtsäureester war unverändert geblieben.

686. F. Krafft: Über die Anwendung des Vakuums zum Trocknen wasserhaltiger Salze.

(Eingegangen am 23. November 1907.)

Die sich noch häufig vorfindende Angabe, es sei »im Vakuum« gearbeitet worden, der dann sofort die einschränkende Bemerkung folgt, der Druck im Apparat habe noch 10 oder 15 mm betragen, entspricht dem heutigen Stande der Hülfsmittel nicht mehr. Von einem »Vakuum« kann man im allgemeinen nur noch dann reden, wenn die direkte Ablesbarkeit der Manometer aufgehört hat und diese direkte Ablesung durch indirekte Methoden ersetzt werden muß, um die mehr oder weniger große Leere im Apparat zu prüfen. Unter diesen Methoden erlaubt die von mir empfohlene Beobachtung des Kathodenlichts, mit dem der grünen Wandfärbung vorausgehenden und nachfolgenden bekannten Farbenwechsel, sowie dem Ausbleiben jeder Farberscheinung, fast momentan und für praktische Zwecke hinreichend genau, auf die erzielte sehr weitgehende Verdünnung zu schließen. Da nun infolge meiner Arbeiten über Vakuumdestillation in den letzten Jahren zwar mehrfach Apparate und Vorrichtungen zur Herstellung des Vakuums beschrieben worden sind, die Autoren aber nur wenig über die bei deren Benutzung erhaltenen Resultate

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