

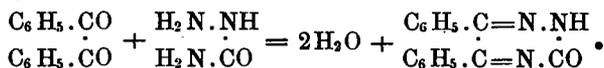
Wir haben uns dieses Verfahrens auch bei der quantitativen Analyse von Walznickel mit bestem Erfolg bedient, wollen aber hierüber erst später im Zusammenhang mit anderen Untersuchungen berichten. Bei Befolgung der oben angegebenen Vorschrift dürfte es jedenfalls auch den analytischen Anfängern, denen erfahrungsgemäß der Nachweis beider Elemente stets besondere Schwierigkeiten macht, gelingen, schnell und sicher richtige Resultate zu erhalten, was vor allem den charakteristischen, jede Verwechslung ausschließenden Farbenunterschieden der Fällungsreaction auf Nickel und der Farbenreaction auf Kobalt zuzuschreiben ist.

319. Heinrich Biltz: Über Versuche zur Gewinnung von aliphatisch substituierten Oxytriazinen und Dihydrooxytriazinen.

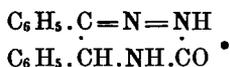
(Nach Versuchen von P. Horrmann.)

(Eingegangen am 18. Mai 1908.)

Vor etwa drei Jahren¹⁾ habe ich gezeigt, daß sich aromatisch substituierte Oxytriazine leicht erhalten lassen, wenn man Aryl- α -diketone, z. B. Benzil, mit Semicarbazidchlorhydrat in essigsaurer Lösung einige Stunden kocht:



Diese Oxytriazine lassen sich in alkoholisch-essigsaurer Lösung durch Zink leicht zu Dihydrooxytriazinen reduzieren:



Im Folgenden sei über schon vor einigen Jahren abgeschlossene Versuche berichtet, aliphatisch substituierte Oxytriazine und Dihydrooxytriazine zu erhalten.

Zunächst wurden die dasselbe Ziel verfolgenden Versuche von O. Diels²⁾ wiederholt. Nach seiner Vorschrift³⁾ wurde Diacetyl aus

¹⁾ H. Biltz, diese Berichte **38**, 1417 [1905]; Ann. d. Chem. **339**, 279 [1905].

²⁾ O. Diels, diese Berichte **35**, 347 [1902]; O. Diels und A. vom Dorp, diese Berichte **36**, 3183 [1903].

³⁾ O. Diels und H. Jost, diese Berichte **35**, 3292 [1902]; H. v. Pechmann, diese Berichte **21**, 1411 [1888]; vergl. auch R. Schulze, Diss. Kiel 1906, S. 99.

Methyläthylketon und aus ihm das Monosemicarbazon hergestellt; wir erhielten nach der ersten der zwei Dielsschen Vorschriften eine etwas bessere Ausbeute an Diacetyl-monosemicarbazon, nach der eiskalten, wäßrigen Lösungen von 5 g Diacetyl und 10 g Semicarbazidchlorhydrat zusammen geschüttelt werden: Ausbeute 8.3 g. Das fast reine Rohprodukt wurde aus Wasser umkrystallisiert, wobei kurze, derbe Rhomben erhalten wurden, die sich häufig schuppenartig zu stammähnlichen Gebilden zusammenschlossen. Schmp. 236° (am kurzen Thermometer) unter lebhafter Zersetzung.

Dies Diacetylmonosemicarbazon löst sich nun, wie schon Diels feststellte, in verdünnter Natriumhydroxydlösung zu einer gelb gefärbten Lösung. Der Gedanke lag nahe, daß unter Wasserabspaltung das Dimethyloxytriazin entstanden sei, das ebenso wie die aromatischen Oxytriazine ein wasserlösliches, hellgelbes Natriumsalz bilde. Beim Ansäuern der gelben Lösung fiel aber entsprechend den Dielsschen Beobachtungen unverändertes Diacetylmonosemicarbazon wieder aus. Nun war aber noch die Möglichkeit vorhanden, daß wohl das Natriumsalz des Oxytriazins beständig sei, daß aber das freie Oxytriazin unter Wasseraufnahme sofort wieder in das Diacetylmonosemicarbazon überginge. Um diese Vermutung zu prüfen, wurde das Natriumsalz rein dargestellt und analysiert.

Natriumsalz des Diacetyl-monosemicarbazons.

2.9 g Diacetylmonosemicarbazon wurden in einer warmen Lösung von 0.5 g Natrium in 15 g wasserfreiem Alkohol gelöst; die Lösung wurde portionsweise mit wasserfreiem Äther versetzt, bis eine geringe bleibende Trübung entstand; nachdem sich diese an der Glaswand festgesetzt hatte, wurde die klare Lösung abgegossen und weiter mit Äther versetzt, worauf sich das Natriumsalz in Öltröpfen, die bei längerem Stehen zu Krystalldrusen erstarrten, rein abschied. Nach mehreren Tagen wurden diese Drusen mit Äther abgspült und im Vakuumexsiccator getrocknet.

0.6070 g Subst.: 0.2505 g Na_2SO_4 . — 0.4147 g Subst.: 0.1732 g Na_2SO_4 .

$\text{C}_5\text{H}_5\text{O}_2\text{N}_3\text{Na}$. Ber. Na 13.9. Gef. Na 13.4, 13.5.

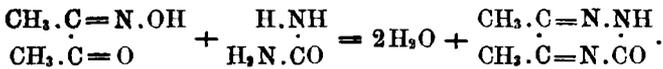
Für das Natriumsalz eines Dimethyloxytriazins berechnet sich ein Natriumgehalt von 15.7 %. Oxytriazinbildung ist also nicht vor sich gegangen.

Zu dem gleichen Ergebnisse führte eine Reihe von Versuchen, organische Derivate des Dimethyloxytriazins, die vielleicht besser beständig wären, aus der gelben alkalischen Lösung zu gewinnen. Aber weder konnte beim Schütteln mit Essigsäureanhydrid ein Acetat, noch mit Benzoylchlorid ein Benzoat erhalten werden. Ebensowenig führte eine Acetylierung in Pyridinlösung zum Ziele. Auch ein Äthylderivat war nicht zu erhalten, als eine alkoholische Lösung des Natriumsalzes

fünf Stunden mit Jodäthyl gekocht wurde; vielmehr wurde über die Hälfte des angewandten Diacetylmonosemicarbazons aus dem Reaktionsgemische unverändert zurückerhalten. Ebenso wenig führten zahlreiche Reduktionsversuche in alkalischer Lösung zu einem Dimethyldihydrooxytriazin.

Einwirkung von Harnstoff auf Diacetyl-monoxim.

Im Folgenden seien Versuche zur Gewinnung von Dimethyloxytriazin beschrieben, bei denen Diacetylmonoxim und Harnstoff unter zweimaliger Wasserabspaltung zusammentreten sollten:



Diacetylmonoxim tritt mit Harnstoff in Reaktion, wenn konzentrierte, alkoholische Lösungen (5 : 4 : 10 g) mit etwa fünfzig Tropfen konzentrierter Schwefelsäure oder Salzsäure drei Stunden auf dem Wasserbade erhitzt werden. Beim Abkühlen scheiden sich etwa 1.5 g Krystalle eines neuen Stoffes aus, der nach Krystallisation aus Wasser bei etwa 246° unter Verkohlung und teilweiser Sublimation schmilzt. Noch reiner und in besserer Ausbeute erhält man denselben Stoff, wenn man das Gemisch (5 : 4 : 20 g) mit zwanzig Tropfen konzentrierter Schwefelsäure einige Wochen stehen läßt. Dabei scheiden sich schöne Krystalle aus. Mehrere Analysen des umkrystallisierten Stoffes ergaben im Mittel die Zusammensetzung 41.3 % C, 7.6 % H, 25.4 % N. Hieraus ließ sich keine einfache Formel ableiten. Weitere Beobachtungen zeigten, daß der Stoff in der Tat nicht einheitlich ist: es ist ein Gemisch eines leicht flüchtigen und eines nicht flüchtigen Stoffes. Zur Trennung beider wurden 27 g in einem Glasrohre, das wagerecht durch ein auf 240° erhitztes Ölbad ging, im Kohlendioxidstrome sublimiert; es wurden 19.5 g Sublimat und 7.5 g Rückstand erhalten.

Das Sublimat erwies sich als Diacetyl-dioxim. Der Schmelzpunkt lag bei 245—246° (am kurzen Thermometer), während Fittig¹⁾ 234° angibt.

0.2030 g Sbst.: 0.3065 g CO₂, 0.1295 g H₂O. — 0.2206 g Sbst.: 0.3314 g CO₂, 0.1424 g H₂O. — 0.0934 g Sbst.: 18.7 ccm N (15°, 771 mm). — 0.1054 g Sbst.: 21.5 ccm N (15°, 755 mm).

C₄H₈O₂N₂. Ber. C 41.3, H 6.9, N 24.2.

Gef. » 41.2, 41.0, » 7.1, 7.2, » 23.8, 23.7.

Molekelgewichtsbestimmung: In 24.55 g Eisessig (24.2 in Rechnung gesetzt) gaben 0.1914 g, 0.3902 g, 0.5806 g Sbst. die Erhöhungen des Sdp. 0.179°, 0.343°, 0.497°. Daraus berechnen sich die Molekelgewichtswerte 112, 119, 122. Berechnet 116.

¹⁾ R. Fittig, diese Berichte 20, 3185 [1887].

Durch einstündiges Kochen mit Essigsäureanhydrid und Fällen mit Wasser wurde das Diacetat erhalten, das in den üblichen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Ligroin leicht löslich war. Es wurde aus Alkohol krystallisiert. Schmp. 115°. G. Ponzio¹⁾ gibt 112° an. Bei mehrmonatlichem Aufbewahren zersetzte es sich.

0.1735 g Sbst.: 0.3038 g CO₂, 0.0971 g H₂O. — 0.1597 g Sbst.: 19.5 ccm N (25°, 767 mm).

C₈H₁₂O₄N₂. Ber. C 48.0, H 6.0, N 14.0.

Gef. » 47.7, » 6.3, » 13.8.

Das Diacetyldioxim gab mit verdünnten, wäßrigen Nickelsalzlösungen einen dunkelroten Niederschlag, was inzwischen bekanntlich auch Tschugaeff²⁾ beschrieben hat. Die Bildung dieses Nickelsalzes ist ein charakteristisches und fast so empfindliches Reagens auf Nickel wie die Kaliumtrithiocarbonatreaktion. Ein deutlicher Nachweis glückte noch mit wenigen Tropfen einer Lösung, die 1 g Nickel in 100 l Wasser enthielt. Eine fast ebenso große Empfindlichkeit gibt auch Tschugaeff an. Beim Erhitzen zersetzt sich das Nickelsalz bei etwa 310° explosionsartig.

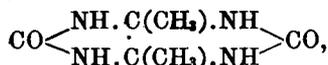
Der Rückstand von der Sublimation wurde durch mehrfaches Krystallisieren aus Wasser unter Zuhilfenahme von Tierkohle gereinigt. Er war in organischen Lösungsmitteln nicht löslich, in Wasser schwer löslich. Im Capillarrohre erhitzt, begann er sich bei etwa 290° zu bräunen; die Bräunung war bei etwa 320° stark, und bei etwa 345° trat Zersetzung ein.

0.1528 g Sbst.: 0.2351 g CO₂, 0.0848 g H₂O. — 0.1557 g Sbst.: 43.0 ccm N (14°, 766 mm).

C₆H₁₀O₂N₄. Ber. C 42.3, H 5.9, N 33.0.

Gef. » 42.0, » 6.2, » 32.7.

Nach allem liegt das zuerst von Franchimont und Klobbie³⁾ dargestellte Dimethyl-acetylendiurein,



vor. Zum Vergleiche wurde eine Probe aus Diacetyl und Harnstoff hergestellt; sie erwies sich im Aussehen, in Lösungs- und Zersetzungserscheinungen unserem Stoffe gleich.

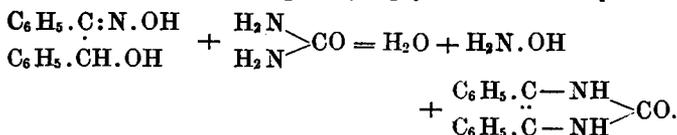
Zwischen Diacetylmonoxim und Harnstoff ist also nicht die gewünschte Umsetzung eingetreten, sondern das Diacetylmonoxim ist unter Wanderung eines Hydroxylaminiureses in Diacetyldioxim über-

¹⁾ G. Ponzio, Gazz. chim. Ital. **30**, II, 27 [1900].

²⁾ L. Tschugaeff, diese Berichte **38**, 2520 [1905].

³⁾ A. P. N. Franchimont und E. A. Klobbie, Rec. trav. chim. des Pays-Bas **7**, 251 [1888].

gegangen, und das frei gewordene Diacetyl hat zum Teil mit Harnstoff Dimethyl-acetylendiurein gebildet. Eine analoge Umsetzung von Diacetylmonosemicarbazon zum Disemicarbazon und freiem Diacetyl beim Erhitzen der Lösung in verdünnter Essigsäure ist von Diels¹⁾ beschrieben worden. Eine Verdrängung einer Oximgruppe durch Harnstoff andererseits wurde von mir gelegentlich beobachtet, als Benzoin-oxim und Harnstoff, in Eisessig gelöst, gekocht wurden. Beim Eingießen in Wasser fiel Diphenyl-glyoxalon, Schmp. 324°, aus.



Diacetyl-oxim-semicarbazon²⁾.

Nachdem durch die im Voranstehenden beschriebenen Versuche festgestellt war, daß Hydroxylaminreste sich aus Oximen leicht verdrängen lassen, wurde geprüft, ob dies für das Diacetylloximsemicarbazon zutrifft, bei dem unter Hydroxylaminaustritt ein Ringschluß zum Dimethoxytriazin hätte stattfinden können.

Lösungen von 3 g Diacetylmonoxim, 3 g Kaliumacetat in 30 g Wasser und von 3.3 g Semicarbazidchlorhydrat in 30 g Wasser wurden gemischt. Die sich bald in einer Ausbeute von mehr als 90 % ausscheidende krystallinische Fällung war nach Waschen mit Wasser, Alkohol und Äther rein. Zur Analyse wurde sie aus wasserfreier Essigsäure krystallisiert. Der Schmelzpunkt wurde an einem Normalthermometer der üblichen Länge bei 247°, an einem kurzen Thermometer bei 259—260° beobachtet (nicht ganz scharf; Zersetzung). Der Stoff ist in den meisten Lösungsmitteln sehr schwer löslich; ziemlich löslich ist er in Nitrobenzol, Anilin, Amylalkohol und Eisessig; auch in kochendem Wasser löst er sich etwas und krystallisiert beim Erkalten aus.

0.1935 g Sbst.: 0.2679 g CO₂, 0.1140 g H₂O. — 0.0931 g Sbst.: 28.7 ccm N (22°, 768 mm).

C₅H₁₀O₂N₄. Ber. C 37.9, H 6.4, N 35.5.

Gef. » 37.8, » 6.6, » 35.3.

Bei längerem Kochen mit wasserfreier Essigsäure scheint sich das Diacetylloximsemicarbazon zu einem Gemische von Dioxim und Disemicarbazon umzusetzen. Beim Verreiben mit konzentrierter Schwefelsäure löst es sich langsam; auf vorsichtigen Zusatz von

¹⁾ O. Diels, diese Berichte **35**, 349 [1902].

²⁾ Inzwischen beschrieben von R. Schulze, Diss. Kiel 1906, S. 105.

Wasser unter Kühlung scheidet sich ein weißer Stoff aus vom Schmp. 255° (am kurzen Thermometer), der jedenfalls unverändertes Oximsemicarbazon ist. Ebenso wenig bildet sich beim Kochen mit Benzaldehyd und soviel wasserfreier Essigsäure, daß eben Lösung stattfindet, ein Oxytriazin. Durch zehn Minuten langes Kochen mit der zehnfachen Gewichtsmenge Essigsäureanhydrid wird ein Monoacetat gebildet, das beim Abkühlen der Mischung auskrystallisiert.

Monoacetat des Diacetyl-oxim-semicarbazons.

Das wie eben beschrieben dargestellte Acetat krystallisiert aus Alkohol in Nadelbüscheln vom Schmp. 216°. Es ist in wasserfreier Essigsäure leicht löslich, in Alkohol und Anilin löst es sich, während es in den übrigen üblichen Lösungsmitteln schwer löslich ist.

0.0892 g Sbst.: 21.4 ccm N (24°, 765 mm).

$C_7H_{12}O_3N_4$. Ber. N 28.0. Gef. N 27.8.

Beim Erwärmen im Rohre auf 110° mit Acetylchlorid zersetzt sich Diacetyloximsemicarbazon völlig.



Nachdem somit alle Versuche, Dimethyloxytriazin zu erhalten, erfolglos geblieben waren, wurde noch versucht, sein Dihydroprodukt zu gewinnen. In der aromatischen Reihe hatte sich ein solches Dihydrooxytriazin¹⁾ durch Kondensation von Benzoin und Semicarbazid oder von Benzoinsemicarbazon erhalten lassen. Analoge Versuche wurden mit Dimethylketol-semicarbazon angestellt.

Dimethylketol wurde durch Reduktion von Diacetyl nach der v. Pechmannschen Vorschrift²⁾ als eine fast farblose, bei 141° siedende Flüssigkeit erhalten. Die Ausbeute betrug etwa 60 % vom angewandten Diacetyl.

Lösungen von 4 g Dimethylketol und 6 g Semicarbazidchlorhydrat in 6 g Wasser und von 6 g Kaliumacetat in 6 g Wasser wurden gemischt. Das bald abgeschiedene Rohprodukt wurde etwa aus dem 20-fachen Gewichte Wasser krystallisiert, wobei etwas Diacetylsemicarbazon ungelöst blieb, das sich aus dem dem Ketol noch beigemengten Diacetyl gebildet hatte. Ausbeute 5 g. Schmp. 194—195° (am kurzen Thermometer).

0.2031 g Sbst.: 0.3097 g CO₂, 0.1418 g H₂O. — 0.0834 g Sbst.: 19.9 ccm N (12°, 777 mm).

$C_5H_{11}O_2N_3$. Ber. C 41.3, H 7.6, N 29.0.

Gef. > 41.6, > 7.8, > 28.9.

¹⁾ H. Biltz, Ann. d. Chem. **339**, 282 [1905].

²⁾ H. v. Pechmann und F. Dahl, diese Berichte **23**, 2421 [1890].

Beim Erhitzen auf 200° spaltet Dimethylketolsemicarbazon zwar Wasser ab, aber die zurückbleibende, blasige, gelbliche Masse, die in Wasser und Eisessig gut, in Methyl- und Äthylalkohol schwer und sonst nicht löslich war, ließ sich nicht krystallisieren oder sonstwie reinigen. Von ihrer weiteren Untersuchung wurde deshalb Abstand genommen; wahrscheinlich ist weitgehende Zersetzung eingetreten. Beim Verreiben mit konzentrierter Schwefelsäure trat Lösung ein; bei vorsichtigem Zusatze von Wasser unter Kühlung schieden sich Krystallblättchen aus, die bei etwa 270° unter Zersetzung schmolzen und wahrscheinlich Diacetylsemicarbazon sind.

Beim Kochen von 3 g Dimethylketol, 4 g Semicarbazidchlorhydrat und 10 ccm wasserfreier Essigsäure trat Zersetzung ein; beim Abkühlen schieden sich Krystalle von Ammoniumchlorid aus. Ein Dimethyldihydroxytriazin war nicht zu erhalten.

Zusammenfassend ist zu bemerken, daß unsere Versuche die Erfahrungen von Diels bestätigen. Es gelingt vor der Hand nicht, nach den in der aromatischen Reihe bewährten Methoden Oxytriazine und Dihydroxytriazine der aliphatischen Reihe zu erhalten.

Kiel, Chemisches Universitätslaboratorium.

320. Carl Bülow und Hans Filchner: Über die Einwirkung von Hydrazin auf Phenacyl-acetessigester.

[Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 23. Mai 1908.)

Curtius¹⁾, Bülow²⁾ und Paal³⁾ haben bereits früher freies Hydrazin auf 1,4-Diketone und 1,4-Diketo-2,3-dicarbonsäureester einwirken gelassen und dabei Dihydropyridazin-, Pyridazin- und *N*-Amidopyrrol-derivate als Reaktionsendprodukte erhalten.

Vor kurzem hat nun der letztgenannte Forscher in Gemeinschaft mit Kühn⁴⁾ dieselbe Base mit Phenacyl-benzoyl-essigester kombiniert und so den 3,6-Diphenyl-4,5-dihydropyridazin-4-car-

¹⁾ Curtius, Journ. für prakt. Chem. [2] 50, 519 [1894].

²⁾ Bülow, diese Berichte 35, 4311 [1902].

³⁾ Paal und seine Mitarbeiter, diese Berichte 36, 491, 497, 2588 [1903]; Korschun, diese Berichte 37, 2183, [1907].

⁴⁾ Paal und Kühn, diese Berichte 40, 4598 [1907].