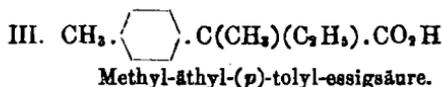
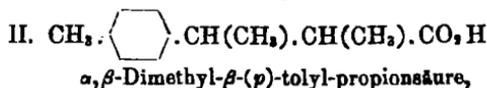
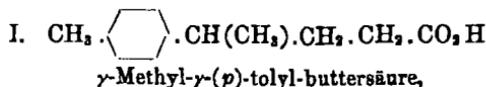


Gruppe :CO liefert, so ergeben sich für die Formel der Curcuma-säure die drei folgenden Möglichkeiten:



Ersetzt man in diesen Säuren die Carboxylgruppe durch die Gruppe .CO.CH₃, so kommt man zu den entsprechenden Formeln des Curcumons.

Wir haben die Synthese dieser Säuren unternommen und werden bald darüber Mitteilung machen können.

Basel, Universitätslaboratorium.

536. H. Rupe und H. Altenburg:

Semicarbazid und cyclische Nitrosochloride.

(Eingeg. am 21. November 1910; vorgetr. in der Sitzung von Hrn. E. Benary.)

Rupe und Keßler¹⁾ fanden kürzlich, daß die Gruppe :N.OH in aliphatischen Isonitrosoketonen unter Umständen leicht durch den Semicarbazonrest ersetzt werden kann. Es schien von Interesse zu sein, diese Reaktion auch auf andere, analog konstituierte Verbindungen auszudehnen; deshalb wurde von uns die Einwirkung von Semicarbazid auf cyclische Nitrosochloride, Nitrosite usw. studiert. In Folgendem soll über den ersten Teil dieser Untersuchung — über das Verhalten von Limonen-nitrosochlorid und Terpeneol-nitrosochlorid — gegenüber Semicarbazid berichtet werden.

Bis-limonen-nitrosochlorid und Semicarbazid.

Die Reaktion zwischen Semicarbazid-Chlorhydrat und Bis-limonen-nitrosochlorid verläuft so, daß zuerst, nach Verwandlung des bimolekularen Körpers in das einfache Nitrosochlorid, Salzsäure abgespalten und, wie bei der Einwirkung von Alkalien, Carvoxim gebildet wird.

¹⁾ Rupe und Keßler, diese Berichte 42, 4718 [1909].

Dann aber wird Hydroxylamin abgelöst und als Endprodukt entsteht Carvon. Arbeitet man von Anfang an mit freiem oder essigsaurem Semicarbazid (die Reaktion verläuft in diesem Falle allerdings nicht gut) oder neutralisiert man nachträglich noch, so erhält man Carvon-oxim und reichlich Carvon-semicarbazon.

10 g Bis-limonen-nitrosochlorid (gewöhnlich wurde die d - β -Verbindung vom Schmp. 105—106° angewandt) wurden mit 100 ccm Alkohol und einer konzentrierten wäßrigen Lösung von 8 g Semicarbazidchlorhydrat eine Stunde am Rückflußkühler gekocht. Nach dem Erkalten neutralisierte man mit Bicarbonat und destillierte mit Wasserdampf. Das übergehende Öl wurde beim Stehen in der Kälte fest; nach dem Abpressen auf Ton und Umkrystallisieren aus Alkohol zeigte der Körper, der schöne glänzende Nadeln oder kleine Prismen bildete, der Schmp. 70—71°. Es war also Carvoxim; der Mischschmelzpunkt mit Carvoxim aus Carvon war derselbe.

0.1535 g Sbst.: 11.9 ccm N (16°, 744 mm).

$C_{10}H_{15}NO$. Ber. N 8.51. Gef. N 8.79.

Aus dem Rückstande von der Wasserdampf-Destillation schied sich nach dem Erkalten eine Krystallmasse ab; wir trockneten sie auf Ton und krystallisierten aus Alkohol um. Die farblosen Prismen schmolzen bei 140—141°; dies ist der Schmelzpunkt des von Rupe und Dorschky¹⁾ aufgefundenen niedrig schmelzenden, zweiten Carvon-semicarbazons (141—142°), mit dem es sich in der Tat als identisch erwies.

Bei einem zweiten Versuche wurde sogleich, ohne vorher zu neutralisieren, mit Wasserdampf destilliert. In reichlicher Menge ging ein Öl über, das durch Siedepunkt (114° unter 18 mm, 227—228° unter Atmosphärendruck) sowie durch sein Oxim und Semicarbazon als Carvon erkannt wurde.

Schließlich setzten wir auch einen Versuch mit nur einem Mol.-Gew. Semicarbazid-Chlorhydrat an und neutralisierten vor dem Destillieren mit Wasserdampf mit Natriumbicarbonat. Auch hier ging mit dem Wasserdampf Carvoxim über, während im Rückstande Carvon-semicarbazon vom Schmp. 141° zurückblieb.

Bis-terpineol-nitrosochlorid und Semicarbazid.

Auch Bis-terpineol-nitrosochlorid verhält sich Semicarbazid gegenüber wie beim Behandeln mit Alkalien. Wallach²⁾ erhielt durch Behandeln des Terpeneol-nitrosochlorids mit Natriummethylat das Oxim eines Oxy-dihydrocarvons vom Schmp. 133—134°, die Hydrolyse zum Keton selbst gelang nicht. Vor kurzem gelangte Cusmano³⁾ zu demselben Oxim durch Erwärmen des Pinen-isonitraminoxims.

15 g Terpeneol-nitrosochlorid wurden in 125 ccm Alkohol gelöst und mit einer konzentrierten wäßrigen Lösung von 7 g Semicarbazidchlorhydrat eine

¹⁾ Diese Berichte **89**, 2112 [1906].

²⁾ Ann. d. Chem. **345**, 128. ³⁾ Chem. Zentralbl. **1910**, II, 388.

Stunde am Rückflußkühler gekocht. Dann wurde mit Wasserdampf destilliert; das übergehende Öl, das unter 15 mm bei 105—107° destillierte, wurde fest und schmolz dann bei 35°, war also Terpeneol. Der Rückstand von der Destillation wurde auf dem Wasserbade etwas eingeeengt; es schieden sich nach dem Erkalten Krystalle ab, die, aus Alkohol umkrystallisiert, bei 176° schmolzen. Die Verbindung war identisch mit dem Semicarbazion des von Rupe und Schlochoff¹⁾, sowie von Knoevenagel und Samel²⁾ durch Addition von Wasser an Carvon dargestellten 8-Oxy-dihydrocarvons.

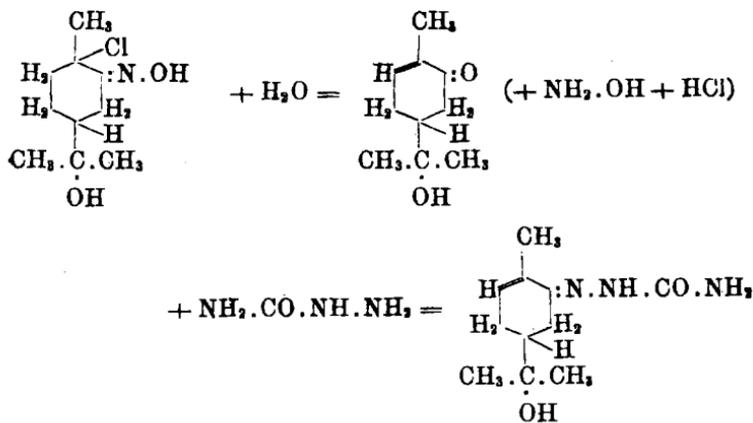
0.1312 g Sbst.: 0.2816 g CO₂, 0.1090 g H₂O. — 0.1176 g Sbst.: 14.5 ccm N (15°, 734 mm).

C₁₁H₁₄O₂N₂. Ber. C 58.63, H 8.51, N 18.70.

Gef. » 58.55, » 9.17, » 18.75.

Das Oxim dieses Oxydihydrocarvons zeigte den Schmp. 114° (Knoevenagel und Samel 112.5—114°). Da das Wallachsche Oxim bei 133—134° schmilzt, so gibt es offenbar 2 isomere Oxydihydrocarvone. Auch in unserem Falle machte die Abspaltung von Semicarbazid Schwierigkeiten, so daß die Isolierung des Ketons in reinem Zustande nicht gelang.

Der Übergang zum Oxydihydrocarvon verläuft also folgendermaßen (der Einfachheit halber ist die monomolekulare Formel gewählt):



Erwärmt man Terpeneol-nitroschlorid mit Semicarbazidsalz bei Gegenwart von Kaliumacetat, so erhält man fast kein Terpeneol, dagegen neben reichlichen Mengen des Semicarbazons etwas Hydrazo-dicarbonamid.

¹⁾ Rupe und Schlochoff, diese Berichte 38, 1719 [1905].

²⁾ Knoevenagel und Samel, diese Berichte 39, 677 [1906].

Bis-limonen-nitrosochlorid und Magnesium.

Läßt man auf 5 g Limonen-nitrosochlorid, gelöst in 50 ccm absolutem Äther, 1 g Magnesiumfeile einwirken, so erfolgt eine ziemlich lebhaftere Reaktion, die man schließlich durch Erwärmen zu Ende führt. Nach dem Zersetzen mit Eiswasser und verdünnter Schwefelsäure wird die Ätherschicht abgehoben und über Glaubersalz getrocknet. Der nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels hinterbleibende Rückstand, ein harziges Öl, wurde beim Stehen im Vakuumexsiccator allmählich krystallinisch. Die weißen Blättchen zeigten nach dem Abpressen auf Ton und Umkrystallisieren aus Alkohol den Schmp. 71—72°, sie waren identisch mit Carvoxim. 0.5 g, in 10 ccm Alkohol gelöst, drehten das polarisierte Licht um 2.04° nach links.

Die Einwirkung des Magnesiums auf Limonen-nitrosochlorid beruht demnach lediglich auf einer Abspaltung von Chlorwasserstoff. Da man von einem rechtsdrehenden Limonen ausgegangen war, ist hier, wie bei der Abspaltung mit Alkalien, ein Wechsel der Drehung erfolgt.

Über die Einwirkung von Semicarbazid auf Pinen-nitrosochlorid, Terpinen- und Phellandren-nitrosit wird demnächst berichtet werden.

587. A. Wohl: Über Estersäuren und Amidsäuren der Iso-phthalsäure-Reihe, ein Beitrag zur Frage der Gleichwertigkeit der Stellungen 2 und 6 am Benzolkern.

[Mitteilung aus dem Organ.-chem. Laborat. der Techn. Hochschule Danzig.]
(Eingegangen am 28. November 1910.)

Die Tatsache, daß statt der zwei nach dem Kekulé'schem Benzolschema erwarteten *ortho*-Verbindungen stets nur eine darstellbar ist, wird neuerdings meist im Sinne der Thieleschen Theorie der Partialvalenzen, also dahin gedeutet, daß am Benzolkern überhaupt nicht paarweise gegen einander abgesättigte, freie Affinitäten (gesonderte Doppelbindungen) vorlägen, sondern auf Grund der besonderen Symmetrie des Systems alle 6 freien Valenzen sich gegenseitig neutralisieren (Statischer Ausgleich von mehr als 2 freien Affinitäten.) Dafür sind gewichtige, aber keineswegs andere Auffassungen ausschließende Gründe vorgebracht worden. Insbesondere bietet die Beziehung zum Tautomerieproblem eine zweite und, soweit sich nach bisherigen Erfahrungen übersehen läßt, zunächst gleichberechtigte Deutung der Tatsachen. Zwar entsprechen die beiden nach dem Kekulé-

schen Schema denkbaren *ortho*-Verbindungen  und  nicht ganz dem typischen Fall der Tautomerie, denn es handelt sich ja