

Auch bei Zugrundelegung meiner Auffassungsweise sollte man also für normale und Isodiazometallsalze annähernd die gleiche Ionenzahl erwarten.

Zürich. Analyt.-chem. Laborat. des eidgenöss. Polytechnicums.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Breslau.]

Die Semicarbazone sind durch die von Thiele und Stange<sup>1)</sup> angegebene Darstellung des salzsauren Semicarbazids aus Hydrazinsalzen leicht zugängliche Substanzen geworden. Die Formeln dieser Verbindungen lassen es möglich erscheinen, durch Wasserabspaltung zu sauerstofffreien Basen zu gelangen. So könnte aus dem Semicarbazon des Methyläthylketons,  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$ , ein Derivat

$$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_3 \cdot \text{C} \quad \text{CH} \\ | \quad \quad | \\ \text{N} \quad \quad \text{C} \cdot \text{NH}_2 \\ | \\ \text{NH} \end{array}$$

Das Methyläthylketon-Semicarbazon wurde nach der von v. Baeyer<sup>2)</sup> für die Darstellung der Semicarbazone angegebenen Methode aus Methyläthylketon und salzsaurem Semicarbazid gewonnen. Die Verbindung stellt glänzende Krystallblättchen dar, die in Alkohol und heissem Wasser leicht löslich sind. Aus Wasser umkrystallisiert, zeigt sie den Schmelzpunkt 135—136°.

<sup>21</sup> Diese Berichte 27, 1918.

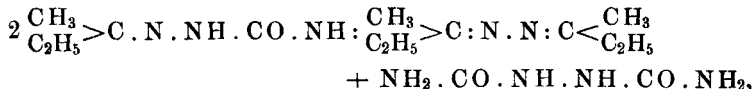
Analyse: Ber. für  $C_5H_{11}N_3O$ .

Procente: C 46.35, H 8.52, N 32.55.

Gef. » » 46.14, » 8.75, » 32.83.

Die Anwendung von Säuren als wasserentziehende Mittel konnte nicht zum Ziele führen, da die Semicarbazone durch dieselben in ihre Componenten zerlegt werden. Bessere Resultate versprach die Anwendung von Wärme ohne Mithülfe chemischer Agentien. Das Semicarbazon wurde daher der trockenen Destillation unterworfen. Es sammelte sich hierbei in der Vorlage eine Flüssigkeit, welche nach wiederholter Rectification den Siedepunkt  $167-168^{\circ}$  zeigte.

Aus Analyse und Molekulargewichtsbestimmung ergab sich, dass der Substanz die Formel  $C_8H_{16}N_2$  zukommt. Dieselbe erwies sich in chemischer und physikalischer Beziehung identisch mit dem früher von Curtius und Thun<sup>1)</sup> durch Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Methyläthylketon dargestellten Bismethyläthylazimethylen. Der in der Retorte hinterbliebene Rückstand bestand aus Hydrazodicarbonimid neben wenig Hydrazodicarbonamid, die Reaction war mithin gemäss folgender Gleichung verlaufen:



und das so gebildete Hydrazodicarbonamid war zum grössten Theil unter Abspaltung von Ammoniak in Hydrazodicarbonimid übergegangen.

Die Menge des so gewonnenen Ketazins betrug etwa 30 pCt. des angewandten Semicarbazons.

Diese Bildung eines Ketazins aus einem Semicarbazon ist ganz analog dem von Curtius und Heidenreich<sup>2)</sup> beobachteten Zerfall des freien Semicarbazons in Hydrazodicarbonamid und Hydrazin:  $2 H_2N.CO.NH.NH_2 = H_2N.CO.NH.NH.CO.NH_2 + N_2H_4$ .

Zur Prüfung der Frage, ob der Uebergang der Semicarbazone in Ketazine eine allgemein gültige Reaction sei, wurde das Aceton-Semicarbazon, welches schon früher von Thiele und Stange<sup>3)</sup> beschrieben worden ist, ebenfalls der Destillation unterworfen. Es entstand hierbei das ebenfalls von Curtius und Thun aus Hydrazinhydrat und Aceton dargestellte Bisdimethylazimethylen.

Auch das Semicarbazon des Methylpropylketons zerlegt sich in derselben Weise. Dieses Semicarbazon schmilzt bei  $100^{\circ}$ , ist in Alkohol und heissem Wasser leicht löslich und lässt sich aus Wasser gut umkrystallisiren.

<sup>1)</sup> Journ. prakt. Chem. **44**, 164.

<sup>2)</sup> Diese Berichte **27**, 56.

<sup>3)</sup> Ann. d. Chem. **283**, 19.

Analyse: Ber. für  $C_6H_{13}N_3O$ .

Procente: C 50.34, H 9.09, S 29.37.

Gef. » » 50.25, » 9.16, » 29.62.

Bei der Destillation liefert es Bismethylpropylazimethylen.

Curtius und Thun haben darauf hingewiesen, dass die Ketazine sich nicht mit Säuren verbinden, sondern durch dieselben in Hydrazin und Ketone gespalten werden, hingegen verbinden sie sich, mit Jodmethyl und Methylalkohol mehrere Stunden auf  $100^{\circ}$  erhitzt, mit 2 Molekülen Jodmethyl zu gut krystallisirenden Jodmethyllaten.

Nach diesen Beispielen scheint die Spaltung der Semicarbazone der niedrig molekularen Ketone in Ketazine und Hydrazodicarbonamid unter dem Einfluss der Wärme eine ganz allgemeine Reaction zu sein. Bei den höher molekularen Semicarbazonen tritt sie nicht ein, wie aus dem Verhalten des Mesityloxyd-Semicarbazons hervorgeht. Diese Verbindung, nach der bekannten Methode erhalten, stellt glänzende, in Alkohol sehr leicht lösliche Blättchen dar, welche den Schmelzpunkt  $156^{\circ}$  zeigen.

Analyse: Ber. für  $C_7H_{13}N_3O$ .

Procente: C 54.19, H 8.38, N 27.09.

Gef.: » » 54.42, » 8.54, » 27.32.

Bei der Destillation sammelt sich in der Vorlage eine wasserhelle Flüssigkeit, welche alsbald zu grossen, prismatischen Krystallen erstarrt. Die Substanz, in Alkohol leicht löslich, ist aus demselben in grossen Prismen oder Tafeln zu erhalten, welche bei  $129^{\circ}$  schmelzen. Die Verbindung kann unter geringer Zersetzung destillirt werden, wobei sie zwischen  $212$  und  $213^{\circ}$  übergeht.

Analyse: Ber. für  $C_7H_{13}N_3O$ .

Procente: C 54.19, H 8.38, N 27.09.

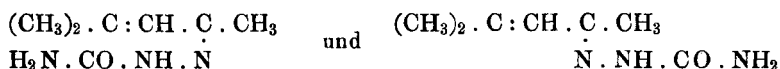
Gef. » » 54.38, » 8.58, » 27.36.

Die Analyse zeigt die Zahlen des Mesityloxydsemicarbazons, es hat also bei der Destillation lediglich eine Umwandlung in ein Isomeres stattgefunden. Dass Isomere und nicht Polymere vorliegen, ergab die Molekulargewichtsbestimmung nach der Beckmann'schen Gefrierpunktmethode. Als Lösungsmittel diente Eisessig. Für die bei  $156^{\circ}$  schmelzende Modification ergab sich hierbei die Zahl 144, für die bei  $129^{\circ}$  schmelzende 153, während das Molekulargewicht des Mesityloxyd-Semicarbazons,  $C_7H_{13}N_3O$ , 155 beträgt.

Lässt man die bei  $156^{\circ}$  schmelzende Modification nach dem Schmelzen erstarren, so schmilzt sie bei erneutem Erhitzen ebenfalls bei  $129^{\circ}$ , doch ist es nicht zweckmässig, die niedrig schmelzende Modification aus der höher schmelzenden durch einfaches Umschmelzen zu gewinnen. Die Reindarstellung macht dann grosse Schwierigkeiten und die Ausbeute ist eine geringe, wogegen man bei der Destillation

die niedrig schmelzende Verbindung sofort in reinem, krystallisirten Zustande und in befriedigender Ausbeute erhält.

Der leichte Uebergang des Mesityloxyd-Semicarbazons in ein Isomeres durch blosses Schmelzen legt die Vermuthung nahe, dass zwei Stereoisomere vorliegen, da wohl mit Sicherheit anzunehmen ist, dass sich die stereochemischen Verhältnisse der Oxime und Hydrazone bei den Semicarbazonen wiederholen werden, doch steht der Annahme, dass die beiden beschriebenen Formen Stereoisomere etwa im Sinne folgender Formeln darstellen:



die Thatsache entgegen, dass die direct aus Mesityloxyd gewonnene Verbindung, ihrer Semicarbazonnatur entsprechend, durch Säuren unter Wasseraufnahme in ihre Componenten zerlegt wird, während diese Spaltung bei der niedriger schmelzenden Modification nicht gelingt. Es scheint demnach Structurisomerie vorzuliegen, mit deren Aufklärung ich noch beschäftigt bin.

#### 104. M. Scholtz: Ueber einige Derivate des Zimmtaldehyds.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 3. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. C. Harries.)

Vor kurzer Zeit habe ich gezeigt, dass es gelingt, Oxime, welche eine aus 5 Kohlenstoffatomen und 1 Stickstoffatom bestehende Kette besitzen, die durch abwechselnd einfache und doppelte Bindungen mit einander verknüpft sind, durch Wasserabspaltung, und zwar auf dem Wege der trocknen Destillation, in Pyridinderivate überzuführen<sup>1)</sup>. Auf diese Weise wurde das  $\alpha$ -Phenyl- $\alpha'$ -Methylpyridin gewonnen, sowie das  $\alpha\alpha'$ -Diphenylpyridin, dessen Beziehungen zu dem früher von Paal und Strassner<sup>2)</sup> dargestellten  $\alpha\alpha'$ -Diphenylpyridin noch der Aufklärung bedürfen. Der glatte Uebergang der Oxime des Cinnamylacetons und des Cinnamylacetophenons in diese Pyridinderivate musste zu weiteren Versuchen in derselben Richtung anregen. Bei dem Versuch, Homologe der genannten Ketone darzustellen, stellte es sich indessen heraus, dass der Zimmtaldehyd mit den Homologen des Acetons und des Acetophenons bei weitem schwieriger in Reaction zu bringen ist, als mit diesen, und dass auch die Abscheidung des Reactionsproductes in reinem Zustande viel grössere Schwierigkeiten bereitet. In einigen Fällen gelang es schliesslich, gut krystallisirende

<sup>1)</sup> Diese Berichte 28, 1726.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 20, 2764.