

ist gelblich-grün gefärbt und enthält offenbar ein Salz, an dessen Bildung beide Sauerstoffatome theilhaftig sind. Verdünnt man vorsichtig mit Wasser, so wird die Lösung schön gelblich-roth, und das dem rothen Nitrat entsprechende Sulfat, welches viel löslicher ist als dieses, krystallisirt bisweilen in langen, rothen Nadeln. Verdünnt man noch weiter mit Wasser, so tritt schliesslich vollkommene Hydrolyse unter völliger Ausfällung des Chinons ein.

Noch schöner als bei dem Phenanthrenchinon lässt sich die Existenz von zwei charakteristisch gefärbten Salzreihen bei dem Chrysochinon zeigen. Die Lösung dieses Körpers in englischer Schwefelsäure ist prachtvoll violettstichig blau (zweisäuriges Salz). Verdünnt man nun vorsichtig mit Wasser, so tritt ein Moment ein, wo die Lösung eine chocoladenbraune Farbe annimmt und, bei richtig gewählter Concentration, zu einem Brei feiner, dunkelbrauner Nadelchen (einsäuriges Salz) erstarrt. Durch viel Wasser werden diese dann in freie Säure und hell ziegelrothes Chinon zerlegt.

Da die Orthochinone die Prototype einer grossen Anzahl von Farbstoffen sind, so bieten ihre Salze ein specielles Interesse, und werden wir daher in der angedeuteten Richtung weitere Versuche anstellen.

Genf, 10. Januar 1902. Chemisches Universitätslaboratorium.

52. Heinrich Biltz und Thankmar Arnd: Ueber die Einwirkung von Semicarbazid auf Benzil.

(Eingegangen am 11. Januar 1902.)

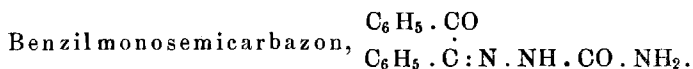
Vor Kurzem veröffentlichte Posner¹⁾ in diesen Berichten eine Untersuchung über die Einwirkung von Semicarbazid auf Diketone, zu der ein Schüler, Hr. Fackelmann, den experimentellen Theil geliefert hatte. Wir sehen uns genöthigt, den Angaben des experimentellen Theiles entgegen zu treten, insoweit sie die Einwirkung von Semicarbazid auf Benzil betreffen.

Hr. Fackelmann fand, dass beide Körper bei Zimmertemperatur nicht zur Einwirkung auf einander zu bringen sind. Beim Erhitzen einer alkoholischen Lösung von Benzil mit einem Mol.-Gew. Semicarbazidchlorhydrat und Natronlange auf 60° erhielt er ein gelbes Benzilmonosemicarbazon vom Schmp. 164—165°; beim Kochen mit zwei Mol.-Gew. Semicarbazid aber statt des erwarteten Benzildisemicarbazons ein zweites Benzilmonosemicarbazon vom Schmp. 211°.

¹⁾ Th. Posner, diese Berichte 34, 3973 [1901]. Paul Fackelmann, Dissertation, Greifswald 1901.

Beide Körper liessen sich weder durch Kochen mit Wasser, Alkohol, Säure, noch sonst wie in einander überführen. Als Nebenproduct gab die zweite Reaction in geringer Menge einen Körper vom Schmp. 138—139°, der nicht näher untersucht wurde.

Im Gegensatze dazu fanden wir, dass sich das Benzilmonosemicarbazon bei Zimmertemperatur leicht mit etwa 90 pCt. Ausbeute bildet, wenn eine mit Kaliumacetat versetzte, verdünnt alkoholische Lösung von Benzil und Semicarbazidchlorhydrat einige Tage stehen gelassen wird. Der Schmelzpunkt des sich in farblosen Krystallen abscheidenden Monosemicarbazons liegt bei 174—175° (Kurzes Thermometer). Der zweite Körper des Hrn. Fackelmann schmilzt bei 224° (K. Th.), ist dem ersten nicht isomer, sondern ist das von Thiele und Stange¹⁾ vor etwa sieben Jahren beschriebene 1.2-Diphenyloxytriazin. Es kann leicht und in guter Ausbeute aus dem Monosemicarbazon durch längeres Kochen der alkoholischen Lösung erhalten werden. Diese leichte Ueberführbarkeit des Benzilmonosemicarbazons in das Diphenyloxytriazin erklärt, weshalb Thiele und Stange das Erstere bei ihren Versuchen nicht erhalten haben; da sie bei ihren Versuchen stets höhere Temperatur anwandten, ist das zuerst sicher entstandene Monosemicarbazon sofort in das Diphenyloxytriazin übergegangen. Neben dem 1.2-Diphenyloxytriazin bildet sich bei der ersterwähnten Darstellungsmethode ein Körper vom Schmp. 244° (K. Th.), der sich als das Benzildisemicarbazon erwies.



Eine Lösung von 2 g Benzil und 1 g Kaliumacetat²⁾ in 45 g Alkohol wurde mit einer Lösung von 1 g Semicarbazidchlorhydrat in 8 g Wasser versetzt. Zur trüben Mischung wurde Wasser und Alkohol gesetzt, bis Klärung eingetreten war, wozu etwa 125 ccm Alkohol und 50 ccm Wasser nöthig waren. Nach einigen Stunden begannen sich Krystalle abzuscheiden. Nach drei Tagen wurde die abgeschiedene Krystallmasse abfiltrirt und der Rest des Productes aus der Mutterlauge mit Wasser ausgefällt. Das Präparat wurde aus warmem Alkohol umkrystallisirt, wobei ein Aufkochen oder längeres Kochen zu vermeiden ist; es entstanden achteckige, farblose Tafeln vom Schmp. 174—175°. (Kurzes Thermometer) (Zers.). Der Schmelzpunkt ist unscharf und wechselt mit der Geschwindigkeit der Tempe-

¹⁾ J. Thiele und O. Stange, Ann. d. Chem. 283, 27 [1895].

²⁾ Das zu verwendende Kaliumacetat muss durch Neutralisiren einer Kaliumhydroxydlösung mit Essigsäure und Eindampfen auf dem Wasserbade hergestellt sein.

ratursteigerung um mehrere Grade; wir erhitzen ziemlich stark bei den Schmelzpunktbestimmungen. Ausbeute 2.2 g.

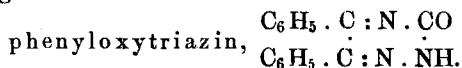
0.2275 g Sbst.: 0.5608 g CO₂, 0.1014 g H₂O. — 0.2230 g Sbst.: 16.5 ccm N (16.5°, 760 mm).

C₁₅H₁₃O₂N₃. Ber. C 67.4, H 4.9, N 15.8.

Gef. » 67.2, » 5.0, » 15.8.

Benzilmonosemicarbazon ist in Eisessig sehr leicht, in Chloroform, Alkohol und Essigester leicht löslich; in Benzol ist es schwer, in Aether und Ligroin äusserst schwer löslich. Bei schwachem Erwärmen mit concentrirter Salzsäure löst es sich langsam; dann tritt plötzlich Spaltung ein, und Benzil scheidet sich aus; dieselben Erscheinungen treten auf — aber langsamer —, wenn man Benzilmonosemicarbazon bei Zimmertemperatur mit concentrirter Salzsäure schüttelt.

Umwandlung des Benzilmonosemicarbazons in das 1.2-Di-

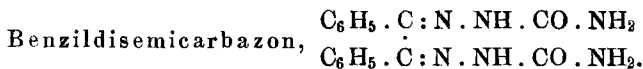


Eine Lösung von 5 g Benzilmonosemicarbazon in 90 g Alkohol wurde sechs Stunden unter Rückfluss gekocht. Aus der durch Eindampfen concentrirten Lösung schieden sich 4.3 g grosse, schwach gelblich — fast farblos — gefärbte Krystalle aus; diese werden aus einer Mischung von Eisessig und Essigester umkrystallisirt. Schmp. 224—225° (K. Th.) ohne Zersetzung. Diphenyloxytriazin ist in Chloroform leicht, in Eisessig und Alkohol etwas weniger löslich; in Benzol und Essigester ist es schwer, in Ligroin und Aether äusserst schwer löslich. In starken Säuren löst es sich zu einer tiefgelben Lösung. Auch in Natriumhydroxydlösung ist es löslich.

0.2032 g Sbst.: 0.5371 g CO₂, 0.0834 g H₂O. — 0.1528 g Sbst.: 22.2 ccm N (15.4°, 753 mm). — 0.1558 g Sbst.: 22.8 ccm N (16°, 749 mm).

C₁₅H₁₁ON₃. Ber. C 72.2, H 4.4, N 16.9.

Gef. » 72.1, » 4.6, » 16.9, 16.8.



8 g Benzil, 8 g Semicarbazidchlorhydrat und 8 g Kaliumacetat wurden in 175 g Alkohol und 30 g Wasser gelöst und die Lösung acht Stunden auf dem Wasserbade gekocht. Die Lösung wurde dann in Wasser gegossen und die Ausscheidung mehrfach mit Wasser ausgekocht. Es hinterblieben fast 11 g einer weissen Masse, die zwischen 210° und 220° schmolz: ein Gemisch von 1.2-Diphenyloxytriazin und Benzildisemicarbazon. Ersteres wurde durch Auskochen mit Alkohol entfernt und konnte aus den eingeeengten alkoholischen Auszügen ge-

wonnen werden; Letzteres blieb zurück, wurde durch längeres Kochen mit einer grösseren Menge Alkohol in Lösung gebracht und aus der stark eingedampften Lösung in dünnen, zugespitzten Krystallblättchen erhalten, die sich bei 243—244° (K. Th.) zersetzen. Auch aus Pyridin liess es sich umkrystallisiren.

Das Benzildisemicarbazon ist in Eisessig, Anilin und Pyridin leicht löslich, in Alkohol ist es schwer löslich, in Chloroform, Benzol, Ligroin, Essigester, Aether ist es äusserst schwer löslich.

0.2161 g Sbst.: 0.4695 g CO₂, 0.0997 g H₂O. — 0.1520 g Sbst.: 33.3 ccm N (15°, 754.4 mm).

C₁₆H₁₆O₂N₆. Ber. C 59.2, H 4.9, N 26.0.

Gef. » 59.2, » 5.2, » 25.9.

Das Benzildisemicarbazon löst sich in concentrirter Salzsäure in der Kälte; beim Aufkochen der Lösung tritt bald Trübung ein, und es scheidet sich Benzil ab.

Die Untersuchung, die schon seit längerer Zeit im Gange ist, wird fortgesetzt, und zwar wird im Besonderen die Einwirkung von Semicarbazid auf Derivate des Benzils und ähnliche α-Diketone, sowie auf Benzoin und nahestehende Körper studirt.

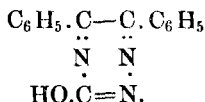
Kiel, chemisches Universitätslaboratorium.

53. Otto Diels: Ueber die Einwirkung des Semicarbazids auf das Diacetyl.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 14. Januar 1902; vorgetr. in der Sitzung von Hrn. O. Diels.)

Wie Thiele¹⁾ vor mehreren Jahren gefunden hat, entsteht bei der Einwirkung des Semicarbazids auf Benzil das 3-Oxy-5.6-diphenyl-1.2.4-triazin:



Man konnte daher erwarten, bei der Uebertragung dieser Reaction auf das Diacetyl zum 3-Oxy-5.6-dimethyl-1.2.4-triazin zu gelangen.

Da ich²⁾ die letztere Verbindung näher studiren wollte, so habe ich den Reactionsverlauf zwischen Diacetyl und Semicarbazid untersucht und bin³⁾ dabei zu folgenden Resultaten gelangt:

Lässt man auf 1 Mol. Diacetyl 1 Mol. freies oder salzsaures Semicarbazid in kalter, wässriger Lösung einwirken, so entsteht sehr

¹⁾ Thiele, Ann. d. Chem. 283, 27 [1894].