

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 N₂ (15°, 754.4 mm).

$\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{N}_6$. 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 Körner studirt.

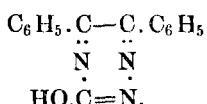
Kiel, chemisches Universitätslaboratorium.

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

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

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

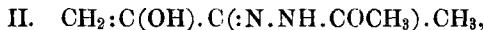
glatt das Monosemicarbazon des Diacetyls, entgegen den Angaben von Posner¹⁾, der — allerdings unter etwas anderen Versuchsbedingungen — stets nur die Bildung des Diacetyldisemicarbazons beobachtet hat.

Das Diacetylmonosemicarbazon löst sich auffallender Weise in kalten, verdünnten, wässrigen Alkalien, und es scheint mir daher gerechtfertigt, ihm folgende Formel zuzuertheilen:



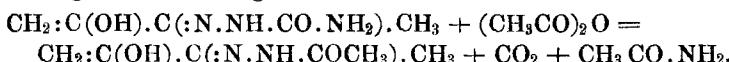
zu deren Gunsten auch die Thatsache spricht, dass das Diacetyldisemicarbazon nicht mehr in Alkalien löslich ist.

Durch Säuren wird das Diacetylmonosemicarbazon in normaler Weise unter Rückbildung von Diacetyl zerlegt. Anders verläuft die Hydrolyse durch siedende, verdünnte Essigsäure: Es wird nämlich hierbei ein Theil des Monosemicarbazons in Diacetyl und Semicarbazid gespalten; Ersteres entweicht, und Letzteres substituiert einen anderen, noch unveränderten Theil Diacetylmonosemicarbazon, sodass die Endprodukte der Reaction Diacetyl und Diacetyldisemicarbazon sind. — Lässt man das Semicarbazon einige Zeit mit Essigsäureanhydrid sieden, so wird unter Kohlensäureentwickelung der Harnstoffrest abgespalten, und es entsteht eine neue Verbindung, welche zu betrachten ist als das Monoacetylhydrazon des Diacetyls:

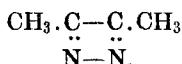


denn sie lässt sich auch in sehr einfacher Weise gewinnen aus Diacetyl und Acetylhydrazin.

Ihre Bildung aus dem Diacetylmonosemicarbazon dürfte sich wohl nach folgender Gleichung vollziehen:



Auch dieser Körper ist in kalten, verdünnten Alkalien löslich; erwärmt man jedoch diese Lösung kurze Zeit, so entsteht eine neue Substanz, welche identisch ist mit dem von Curtius und Thun²⁾ zuerst beschriebenen Dimethylaziäthan:



Das Diacetylmonosemicarbazon in das oben erwähnte Triazin überzuführen, ist mir bisher nicht gelungen.

Diacetylmonosemicarbazon (Formel I).

A, Man löst 5 g Diacetyl in 25 ccm Wasser und fügt eine Lösung von 10 g salzaurem Semicarbazid in 25 ccm Wasser unter Eiskühlung

¹⁾ Posner, diese Berichte 34, 3977 [1901].

²⁾ Curtius und Thun, Journ. für prakt. Chem. 44, 175 [1891].

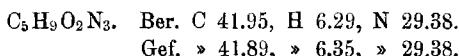
und beständigem Umschütteln hinzu. Es scheidet sich sofort ein dicker, weißer Krystallbrei aus, den man gleich nach dem Eintragen filtrirt, mit kaltem Wasser auswäscht und trocknet. Ausbeute 7 g.

B. Man bereitet sich zwei Lösungen:

1. 9 g Diacetyl in 35 ccm Wasser,
2. 14 g salzaures Semicarbazid in 30 ccm Wasser, vermischt mit 30 g Soda, gelöst in 50 ccm Wasser.

Lösung 2 wird dann unter Eiskühlung innerhalb einiger Minuten zu Lösung 1 hinzugefügt und kurze Zeit stehen gelassen. Das Mono-semicarbazon erscheint nach wenigen Minuten und wird nach beendeter Abscheidung filtrirt und mit kaltem Wasser ausgewaschen. Ausbeute 11 g. — Zur Analyse wurde die so erhaltene, hübsch krystallisirende Verbindung im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet:

0.1920 g Sbst.: 0.2949 g CO₂, 0.1097 g H₂O. — 0.1529 g Sbst.: 38.0 ccm N (14°, 763 mm).



Das Semicarbazon schmilzt beim Erhitzen im Capillarrohr bei 228 — 229° (corr. 234 — 235°) unter lebhafter Gasentwickelung und Zersetzung.

In Wasser ist die Verbindung in der Siedehitze im ungefähren Verhältniss 1 : 30 löslich. Sie krystallisiert aus der heiß gesättigten Lösung in ziemlich derben, oft baumartig verwachsenen Blättchen. Leicht löslich ist sie auch in kochendem Eisessig und fällt beim Erkalten wieder in hübschen, spindelförmigen Krystallen aus. Dagegen wird sie von anderen organischen Lösungsmitteln, wie z. B. Alkohol, Aceton und Chloroform, auch beim Sieden nur sehr schwierig aufgenommen.

Der Körper trägt den Charakter einer schwachen Säure, denn beim Uebergießen mit verdünnter, wässriger Natronlauge geht er mit gelber Farbe in Lösung; fügt man concentrirte Lauge hinzu, so scheidet sich das Natriumsalz in gelblich-weißen Nadelchen aus. Es wird indessen bereits durch reines Wasser hydrolytisch gespalten. — Sodalösung nimmt in der Kälte das Semicarbazon nicht auf, wohl aber beim Kochen. Die entstehende gelbe Lösung wird beim Abkühlen farblos und lässt den ursprünglichen Körper wieder ausfallen.

Verdünnte Mineralsäuren, wie z. B. Salzsäure, Schwefelsäure und Salpetersäure, sind in der Kälte ohne Wirkung auf das Semicarbazon. Beim Erwärmen dagegen entsteht eine klare Lösung, die beim Kochen Diacetyl abspaltet und sich gleichzeitig tief-fuchsinsrot färbt.

Erhitzt man die Substanz mit verdünnter Essigsäure, so geht sie zunächst in Lösung, und beim schnellen Abkühlen krystallisiert sie unverändert wieder aus; kocht man sie aber, so trübt sie sich nach

kurzer Zeit, und unter Entwickelung von Diacetyl scheidet sich das Diacetylmonosemicarbazone in ganz kleinen, weissen Krystallen aus.

Diacetyl-monoacetylhydrazone (Formel II).

6 g ganz reines, trocknes und feingepulvertes Diacetylmonosemicarbazone werden mit 18 ccm frisch destillirtem Essigsäureanhydrid $1\frac{1}{2}$ Stunden am Rückflusskühler gekocht, wobei unter kräftiger Kohlensäureentwickelung eine klare, braune Lösung entsteht. Diese versetzt man unter Eiskühlung mit 45—50 g 33-procentiger Kalilauge bis zur eben beginnenden, alkalischen Reaction, worauf man sie durch einige Tropfen 50-procentiger Essigsäure wieder ansäuert. Während dieser Operation scheidet sich eine reichliche Menge von schönen, gelben Krystallnadeln ab. Man filtrirt diese, wäscht sie mit kaltem Wasser aus und schüttelt das Filtrat mit heissem Essigester durch. Beim Verdampfen dieses Lösungsmittels hinterbleibt eine zweite Krystallisation. — Ausbeute an Gesamtrohproduct 3.5—4 g.

Zur Reinigung krystallisiert man die Verbindung zweimal aus siedendem Aceton um, wobei man prächtig irisirende, fast weisse Nadeln erhält. Zur Analyse wurden diese im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet.

0.1993 g Sbst.: 0.3675 g CO₂, 0.1236 g H₂O. — 0.0944 g Sbst.: 16.4 ccm N (19°, 745 mm). — 0.1561 g Sbst.: 26.6 ccm N (18.5°, 756 mm).

C₆H₁₀O₂N₂. Ber. C 50.70, H 7.04, N 19.71.

Gef. » 50.28, » 6.89, » 19.57, 19.54.

Im Capillarrohr erhitzt, schmilzt die Verbindung bei 163° (corr. 166°). Sie sublimirt bereits unter 100° in prächtigen Nadeln und lässt sich fast unzersetzt destilliren. §

In heissem Wasser löst sich das Hydrazon ziemlich leicht und krystallisiert beim Erkalten in schönen Nadeln. Die organischen Lösungsmittel lösen in der Kälte schwer, bei der Siedetemperatur leicht, so z. B. Methyl- und Aethyl-Alkohol, Aceton und Essigester, dagegen wird die Verbindung von Aether auch in der Wärme schwer aufgenommen. — Eisessig und 50-prozentige Essigsäure lösen den Körper bereits in der Kälte.

Gegen Alkalien verhält sich die Substanz wie eine schwache Säure: Aehnlich dem Diacetylmonosemicarbazone wird sie von verdünnten, kalten Alkalien mit gelber Farbe aufgenommen, und auch hier gelingt es, mit concentrirter Natronlauge ein Salz abzuscheiden, welches durch Wasser zerlegt wird. Erwärmst man die alkalische Lösung kurze Zeit auf dem Wasserbade, [so trübt sie sich und lässt einen undeutlich krystallinischen Körper ausfallen, welcher identisch ist mit dem von Curtius und Thun beschriebenen Dimethylazithan.

Säuren gegenüber erweist sich die Hydrazinverbindung als Base: Uebergiesst man sie mit wenig verdünnter Salzsäure, so scheidet sich

das Hydrochlorat in weissen Nadeln ab, welche Salzsäure bewirkt klare Lösung, und beim Erhitzen entweicht Diacetyl, während aus dem Rückstande Hydrazinhydrat auskristallisiert.

Darstellung derselben Verbindung aus Diacetyl und Acetylhydrazin.

Zur Darstellung des Acetylhydrazins¹⁾ ist es nicht nötig, von reinem Hydrazinhydrat auszugehen, vielmehr genügt dessen 50-prozentige, wässrige Lösung. Man verfährt folgendermaßen: 6 g Essigester und 6 g Hydrazinhydrat (50-prozentige, wässrige Lösung) werden 9 Stunden im Einschlussrohr auf 100° erhitzt und dann in einer Schale etwa 24 Stunden im Vacuum über Phosphorpentoxyd stehen gelassen. Man gewinnt so einen festen, noch von Flüssigkeit durchtränkten Krystallkuchen, den man schnell auf eine Thonplatte bringt und im Exsiccator aufbewahrt.

Zu einer Lösung von 1 g Diacetyl in 4 ccm Wasser fügt man eine solche von 0.8 g Acetylhydrazin in 2 ccm Wasser auf einmal hinzu. Nach etwa 3 Secunden erstarrt das Gemisch plötzlich zu einem festen, weissen Krystallbrei, den man filtrirt und trocknet. Ausbeute annähernd quantitativ.

Wird die Verbindung einmal aus siedendem Aceton umgelöst, so ist sie völlig rein, schmilzt bei 163—164° (corr. 166—167°) und gab bei der Analyse folgende Zahlen:

0.1949 g Sbst.: 0.3614 g CO₂, 0.1241 g H₂O.

C₆H₁₀O₂N₂. Ber. C 50.70, H 7.04.

Gef. » 50.57, » 7.07.

54. Rudolf Schenck: Ueber den rothen Phosphor.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Marburg.]

(Eingegangen am 15. Januar 1902).

Die Frage nach der Natur des rothen Phosphors, nach den Gründen der grossen Verschiedenheit in dem physikalischen und chemischen Verhalten der beiden Phosphormodificationen, ist in der letzten Zeit mehrfach²⁾ discutirt worden.

¹⁾ Vgl. Schöfer und Schwan, Journ. f. prakt. Chem. [2] 51, 185 [1895].
Curtius und Hofmann, » » » » [2] 53, 524 [1896].

²⁾ Lehmann, Molekularphysik II, 192. — Bakhuys-Roozeboom, Die heterogene Gleichgewichte I, 168—175.