

V.

Bestimmung der Carbonylgruppe ($\overset{\text{H}}{\text{C}}=\text{O}$).

Zur quantitativen Ermittlung der Carbonylgruppe stellt man Derivate der Aldehyde, Ketone etc. nach folgenden Methoden dar:

1. mittelst Phenylhydrazin,
2. - Hydroxylamin,
3. - Semikarbazid,
4. - Amidoguanidin,
5. - Paraamidodimethylanilin.

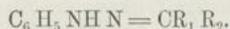
A. Carbonylbestimmung mittelst Phenylhydrazin.

Zur Carbonylbestimmung mittelst Phenylhydrazin dienen folgende Verfahren:

- a) Darstellung von Hydrazonen mittelst Phenylhydrazin,
- b) Indirekte Methode von H. Strache,
- c) Darstellung substituierter Hydrazone.

1. Darstellung von Phenylhydrazonen (E. Fischer¹⁾²⁾).

Carbonylhaltige Substanzen verbinden sich mit Phenylhydrazin unter Wasseraustritt zu Hydrazonen der Formel



¹⁾ E. Fischer, B. 16, 661 Anm., 2241.

²⁾ B. 17, 572. — B. 22, 90.

Doppelhydrazone mit benachbarten Hydrazingruppen heissen Osazone, sonst Dihydrazone.

Die Reaktion erfolgt in der Regel am leichtesten in schwach essigsaurer Lösung, oft schon in der Kälte, fast immer in kurzer Zeit beim Erhitzen auf Wasserbadtemperatur, oft auch am besten beim Stehen mit konzentrierter Essigsäure in der Kälte. (Overton¹.)

Nach E. Fischer wird die Substanz in Wasser gelöst oder suspendirt, oder wird eine alkoholische Lösung mit überschüssigem salzsaurem Phenylhydrazin versetzt, das mit der anderthalbfachen Menge krystallisirten essigsauren Natrons in 8 bis 10 Theilen Wasser gelöst wurde.

Freie Mineralsäuren, welche die Reaktion verzögern oder ganz verhindern können, müssen vorher durch Natronlauge oder Soda neutralisirt werden.

Besonders schädlich ist die Anwesenheit von salpetriger Säure, welche mit dem Hydrazin Diazobenzolimid und andere ölige Produkte erzeugt. Sie muss durch Harnstoff zerstört werden.

Auch überschüssige verdünnte Essigsäure kann durch Bildung von Acetylphenylhydrazin zu Irrthümern Anlass geben. (Anderlini².)

Nach einigem Stehen oder nach dem Abkühlen der Lösung pflegt sich das Kondensationsprodukt ölig oder krystallinisch abzuschneiden. In letzterem Falle wird es aus Wasser, Alkohol oder Benzol gereinigt.

Manchmal empfiehlt es sich, den zu untersuchenden Körper mit Phenylhydrazinbase zu erhitzen, selbst unter Druck³), wenn keine Gefahr der Hydrazidbildung vorliegt.

Man giesst danach in Wasser und presst das ausgeschiedene Hydrazon ab, wäscht mit verdünnter Salzsäure, um den Ueberschuss an Phenylhydrazin zu entfernen, und krystallisirt um.

¹) B. 26, 20. Die günstige Wirkung des Eisessigs beruht jedenfalls auf seiner Wasserentziehung und der Schwerlöslichkeit der Hydrazone in demselben.

²) B. 24, 1993 Anm.

³) M. 14, 395.

Oder man wäscht das Reaktionsprodukt mit Glycerin und verdrängt das letztere mit Wasser¹⁾.

Die Ketone der Fettreihe reagiren auch leicht in ätherischer Lösung. Das gebildete Wasser entfernt man durch frisch ge- glühte Pottasche.

In Ketophenolen und Ketoalkoholen empfiehlt es sich, die Hydroxylgruppen zu acetyliren, Säuren gelangen als Ester oder nach Bamberger²⁾ als Natronsalze zur Verwendung, lassen sich auch öfters unter Zusatz von Mineralsäuren kondensiren (Elbers³⁾).

Ueber die Darstellung von Hydrazinen aus Oximen vgl. Just⁴⁾ und von Pechmann⁵⁾.

Auch das Karbonyl mancher Laktone und Säureanhydride vermag mit Phenylhydrazin unter Wasserabspaltung zu reagiren⁶⁾, ein Verhalten, welches sie gegen Hydroxylamin nicht zeigen⁷⁾.

Dagegen⁸⁾ sind manche Chinone theils indifferent gegen Phenylhydrazin, wie das Anthrachinon, oder reagiren nur mit einem Molekül Phenylhydrazin wie die Naphtochinone und das Phenanthrenchinon, oder sie wirken oxydirend auf das Reagens unter Bildung von Benzol (Benzochinon, Toluchinon etc.). Auch ortho-disubstituirte Ketone reagiren oft nicht mit Phenylhy- drazin. (Baum⁹⁾, V. Meyer¹⁰⁾).

Durch einen eigenthümlichen Reduktionsvorgang hingegen, wobei aus einem Theile des verwendeten Phenylhydrazins Ammoniak und Anilin entstehen, werden aus den Oxyketonen

1) Thoms, B. 29, 2988.

2) Siehe beim Hydroxylamin S. 65.

3) Ann. 227, 353.

4) B. 19, 1205.

5) B. 20, 2543 Anm.

6) R. Meyer und E. Saul, B. 26, 1271. — Hemmelmayr, M. 13, 667. — Ephraim, B. 26, 1376.

7) V. Meyer und Münchmeyer, B. 19, 1706. — Hölle, J. pr. Ch. 33, 99.

8) Seelig, S. 538.

9) B. 28, 3209.

10) B. 29, 830. — 836.

und Oxyaldehyden der Fettreihe Osazone gebildet (E. Fischer und Tafel¹⁾).

Ueber Reinigung des käuflichen Phenylhydrazins siehe B. Overton²⁾.

2. Indirekte Methode von Hugo Strache³⁾.

Diese Methode beruht auf der Einwirkung von überschüssigem Phenylhydrazin auf Aldehyde und Ketone und der quantitativen Ermittlung des Ueberschusses der Base durch Oxydation des Hydrazins mit siedender Fehling'scher Lösung, welche allen Stickstoff, auch aus etwa mit gebildeten Hydraziden, freimacht, das entstandene Hydrazon aber nicht angreift.

Die Fehling'sche Lösung wird durch Mischen gleicher Volume einer Kupfervitriollösung, welche 70 g $\text{Ca SO}_4 + 5 \text{ aq}$ im Liter enthält, mit alkalischer Seignettesalzlösung (350 g Seignettesalz und 260 g KOH im Liter) hergestellt.

Man hält ausserdem eine 10%ige Lösung von essigsaurem Natron und eine circa 5%ige Lösung von salzsaurem Phenylhydrazin vorrätzig.

Ausführung des Versuches.

Die zu untersuchende Substanz (0,1 bis 0,5 g) wird in einem mit Marke versehenen 100 ccm-Kolben mit einer genau abgemessenen Menge der Hydrazinlösung und deren $1\frac{1}{2}$ fachen Menge essigsauren Natrons und Wasser auf etwa 50 ccm gebracht und eine Viertel- bis Halbstunde auf dem Wasserbade erwärmt.

Nach dem Erkalten füllt man bis zur Marke, schüttelt um, hebt 50 ccm der Flüssigkeit heraus und bringt dieselbe in den Hahntrichter des weiter unten beschriebenen Apparates.

Die Menge des Hydrazinsalzes, welches man in einer Bürette abmisst, ist womöglich so zu wählen, dass 15 bis 30 ccm Stickstoff entwickelt werden.

¹⁾ B. 20, 3386.

²⁾ B. 26, 19.

³⁾ M. 12, 524. — M. 13, 299. — Benedikt und Strache, M. 14, 270.

200 ccm der Fehling'schen Lösung werden nun in einem etwa $\frac{3}{4}$ bis 1 Liter fassenden Kolben A zum Sieden erhitzt und aus dem Kolben B ein heftiger Strom von Wasserdampf eingeleitet, um das durch die Ausscheidung des Kupferoxyduls bedingte, lästige Stossen zu vermeiden.

Sobald ein starker Dampfstrom dem Entbindungsrohre entweicht, wird dasselbe, dessen unterer Theil mit dem oberen durch den kurzen Kautschukschlauch K verbunden ist, unter Wasser in die Wanne W gebracht. Das umgebogene Ende E des Glasrohres ist mit einem Kautschukschlauche überzogen.

Man setzt das Kochen fort, bis alle Luft aus dem Apparate durch Wasserdampf verdrängt ist.

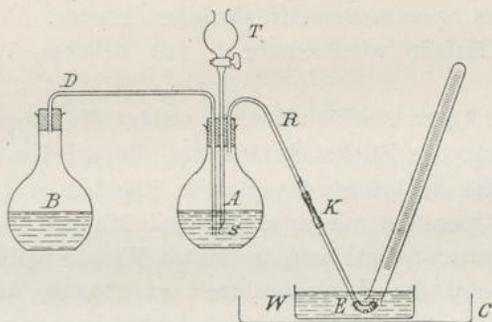


Fig. 8.

Damit dies rasch geschehe, sollen die Rohre D und R nicht weiter als bis zum Rande in die entsprechenden Pfropfen eingesteckt sein. Trotzdem bleibt es aber unmöglich, in absehbarer Zeit die Luft vollkommen zu verdrängen; wenn daher in einer aufgesetzten Messröhre die aufsteigenden Blasen bis auf einen verschwindend kleinen Rest kondensirt werden, ermittelt man den Wirkungswerth der Phenylhydrazinlösung für den Apparat und legt den so gefundenen Werth statt des theoretischen der Rechnung zu Grunde.

Titerstellung der Phenylhydrazinlösung.

Da 1 g salzsaures Phenylhydrazin rund 155 ccm Stickstoff entwickelt, benutzt man hierzu 10 ccm der 5%igen Lösung, die

auf 100 ccm mit Wasser verdünnt, mit Natriumacetatlösung versetzt werden etc., wie weiter oben für die Darstellung des Hydrazons angegeben wurde.

Nach dem Aufsetzen des Messrohres kann nun die Phenylhydrazin haltende Lösung durch den Tropftrichter T, dessen Rohr vor der Zusammenstellung des Apparates mit Wasser gefüllt worden ist, eingelassen werden.

Das Trichterrohr ist am untern Ende S ausgezogen und hakenförmig gekrümmt, um das Aufsteigen von Gasblasen in dasselbe zu vermeiden.

War die einfließende Lösung kalt, so darf sie nicht zu rasch eingelassen werden, da sonst durch die plötzliche Abkühlung das Sperrwasser zurücksteigen könnte.

Der Trichter wird zweimal mit heissem Wasser ausgespült.

Bei genügend starkem Kochen erfolgt die Abspaltung und Verdrängung des Stickstoffs bis auf die wieder nicht zum Verschwinden zu bringenden kleinen Bläschen so rasch, dass die ganze Operation nur zwei bis drei Minuten beansprucht.

Das Messrohr wird nun in kaltes Wasser gebracht. Um es bequem aus der Wanne nehmen zu können, deren Inhalt sich durch den Dampf beträchtlich erhitzt hat, verdrängt man nach dem Herausheben des Rohres R das Wasser der Wanne durch zugeschüttetes, kaltes. Die flache Tasse C nimmt das überlaufende, warme Wasser auf.

Nach Beendigung der Titerstellung wird sofort der eigentliche Versuch, eventuell noch ein zweiter und dritter durchgeführt.

200 ccm Fehling'scher Lösung reichen vollständig hin, um 150 ccm Stickstoff freizumachen, also bequem für drei bis vier Karbonylbestimmungen.

In dem Messrohre, auf dessen Wassersäule ein Tröpfchen des durch die Reaktion gebildeten Benzols schwimmt, lässt man nun noch mittelst einer unten umgebogenen Pipette einige Tropfen Benzol aufsteigen und liest nach einiger Zeit in üblicher Weise ab.

Die Reduktion des Volums auf 0° und 760 mm geschieht dann unter Berücksichtigung der Tension des Benzoldampfes, vermehrt um die Tension des Wasserdampfes, entsprechend folgender Tabelle:

Temperatur	Tension Benzol + Wasser
15° C.	72,7 mm
16	76,8
17	80,9
18	85,2
19	89,3
20	93,7
21	98,8
22	103,9
23	109,1
24	114,3
25	119,7

Wegen der hohen Tension des Benzoldampfes und der immerhin nicht absoluten Genauigkeit obiger zum Theil durch Interpolation aus den Regnault'schen Zahlen erhaltenen Tabelle empfiehlt es sich nach Benedikt und Strache¹⁾, das Benzol vor der Messung zu eliminiren. Man bringt zu diesem Zwecke in einen engen, ganz mit Wasser gefüllten Cylinder (siehe Fig. 9), welcher nahezu dieselbe Höhe hat, wie das Messrohr, zunächst ein aus einem etwa 5 mm weiten Glasrohr gebogenes U-Rohr. Dessen Schenkel ist zu einer Spitze ausgezogen, deren Mündung sich, wenn der Bug des U-Rohres auf dem Boden aufsteht, einige Centimeter unter der Oberfläche des Wassers befindet. Der längere, oben offene Schenkel ragt etwa 40 cm über die Wasseroberfläche hervor und ist mittelst eines Stückchens dickwandigen Kautschukschlauches mit einem Hahntrichter verbunden. Das U-Rohr wird durch den Trichter mit Wasser gefüllt, die Messröhre, welche den zum Ablesen bestimmten Stickstoff enthält, über die Mündung des kürzeren Schenkels geschoben und dann in das Wasser eingesenkt. Man lässt

¹⁾ M. 14, 273.

nun etwa 200 ccm Alkohol aus dem Trichter in das U-Rohr fließen, wobei die Flüssigkeit aus der Spitze des kürzeren Schenkels in kräftigem Strahle herausspritzt, die Benzoldämpfe aufnimmt und die über dem Wasser stehende Benzolschicht aus dem Messrohre verdrängt; dann wäscht man in gleicher Weise mit mindestens 400 ccm Wasser und hebt das Messrohr aus dem engen Cylinder in einen weiteren, ebenfalls mit Wasser gefüllten, in welchem dann die Ablesung erfolgt.

Aus dem auf 0° und 760 b. reducirten Volumen V_0 berechnet sich der Gehalt an Karbonylsauerstoff nach der Gleichung:

$$O = (g \cdot V - 2 V_0) \cdot 0,0012562 \cdot \frac{15,96}{28,02} \cdot \frac{100}{s} \%$$

$$O = (g \cdot V - 2 V_0) \cdot \frac{0,07178}{s} \%$$

wenn

g das Gewicht des angewandten Hydrazinsalzes,

V das Volum von 1 g dieses Salzes entwickelten Stickstoffs (theoretisch 154,63 ccm) und

s das Gewicht der angewandten Substanz bedeutet.

Wenn das gebildete Hydrazon in Wasser oder verdünntem Alkohol unlöslich ist, muss man, wo Gefahr vorliegt, dass sich ein Theil

des Phenylhydrazins als Hydrazid etc. ausgeschieden hat, das beim Pipettiren der Flüssigkeit zurückbleiben würde, die Digestion in alkoholischer Lösung vornehmen.

Da alsdann der Druck der Flüssigkeitssäule im Tropftrichter nicht genügend stark ist, um die Lösung in den Kolben gelangen zu lassen, setzt man auf die Oeffnung des Trichters mittelst eines durchbohrten Kautschukstopfens ein gebogenes Glasröhrchen auf, das einen Schlauch mit Quetschhahn trägt,

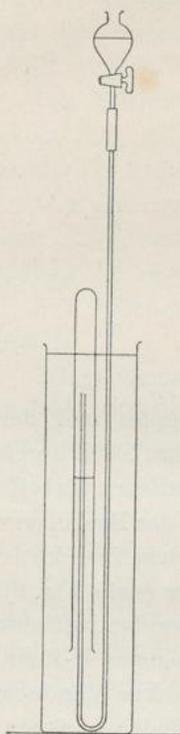


Fig. 9.

und bläst, während man den Glashahn vorsichtig öffnet, ein wenig der Flüssigkeit in den Kolben. Da der sich nun plötzlich entwickelnde Alkoholdampf zu einem Zurücksteigen der Flüssigkeit in den ersten Kolben, eventuell selbst zu einer Explosion Anlass geben kann, wenn man das Zufließenlassen der Lösung nicht sehr langsam bewirkt, andererseits namentlich Ketone bei der Siedetemperatur des Alkohols nicht immer quantitativ mit der Base reagiren, empfiehlt es sich, den Versuch mit reinem, frisch ausgekochtem Amylalkohol vorzunehmen, der ein ausgezeichnetes Lösungsmittel von genügend hohem Siedepunkte bildet.

Der mit übergehende Amylalkohol ist dann natürlich, wie oben angegeben, mit Aethylalkohol und Wasser zu entfernen.

Darstellung substituierter Hydrazone.

Parabromphenylhydrazin ist zur Erkennung einzelner Zuckerarten (Bibose, Arabinose) sehr geeignet (E. Fischer¹)).

Von Tiemann und Krüger²) ist dasselbe zur Darstellung speciell des Ionon- und Ironhydrazons benutzt worden.

Das p-Bromphenylhydrazin wird in essigsaurer Lösung zur Einwirkung gebracht, wobei Temperaturerhöhung durch Kochen zu vermeiden ist, zur Hintanhaltung der Bildung von Acet-p-Bromphenylhydrazin³).

Zum Umkrystallisiren der gebildeten Hydrazone wird zweckmässig etwas verdünnter Methylalkohol, weniger gut Ligroïn (bei Luftabschluss) verwendet. Die anderen Lösungsmittel verändern die Hydrazone unter Rothfärbung.

Darstellung von Parabromphenylhydrazin

(Michaelis³)).

20 g Phenylhydrazin werden in 200 g Salzsäure vom spec. Gew. 1,19 eingegossen und das abgeschiedene Salz in der Flüssigkeit gleichmässig vertheilt.

¹) B. 24, 4221 Anm.

²) B. 28, 1755.

³) B. 26, 2190.

Man kühlt nun auf 0° ab und lässt unter starkem Schütteln in 10 bis 15 Minuten 22,5 g Brom eintropfen. Nach 24 stündigem Stehen saugt man ab und wäscht mit wenig kalter Salzsäure, löst in Wasser und zersetzt mit Natronlauge.

Die Base scheidet sich dabei in festen, krystallinischen Flocken ab, welche mit Aether extrahirt und nach dem Verdampfen des letzteren aus heissem Wasser umkrystallisirt werden. Die salzsaure Mutterlauge enthält Bromdiazobenzolchlorid, zu dessen Reduktion man 60 g Zinnchlorür einträgt. Den entstandenen Niederschlag versetzt man — nach dem Absaugen und Waschen mit starker Säure — mit Wasser und überschüssigem Alkali und reinigt die Base, wie oben angegeben.

Ausbeute 80 %.

Das p-Bromphenylhydrazin ist möglichst vor Licht und Luft geschützt, also in gut schliessenden, gefärbten Flaschen, aus denen man die Luft zweckmässig durch Kohlensäure oder Leuchtgas verdrängt hat, aufzubewahren.

Gut krystallisirte und ausreichend trockene Präparate halten sich Jahre lang unverändert. Verfärbte Präparate lassen sich durch Umkrystallisiren aus Wasser unschwer reinigen. Es empfiehlt sich, der erkaltenden Flüssigkeit einige Tropfen Sodalösung hinzuzusetzen.

Reines p-Bromphenylhydrazin schmilzt bei $107-109^{\circ}$,

Acet-p-Bromphenylhydrazin bei 167° (Tiemann und Krüger).

Ueber Dibromphenylhydrazin, Symm. Tribromphenylhydrazin, Tetrabromphenylhydrazin, p-Chlor- und p-Jod- sowie m-Dijodphenylhydrazin und ihre Derivate siehe A. Neufeld¹⁾.

Ueber Darstellung von Derivaten des Diphenylhydrazins siehe R. Overton²⁾.

¹⁾ Ann. 248, 93.

²⁾ B. 26, 10.

B. Darstellung von Oximen (V. Meyer¹).

Zur Ableitung von Oximen wird das Hydroxylamin entweder als

Freie Base, oder als

Chlorhydrat, als

Hydroxylaminmonosulfosaures Kali oder als

Zinkchloridbiihydroxylamin verwendet.

Zur Darstellung von Aldoximen lässt man auf die Aldehyde (1 Mol.) eine wässrige Lösung von salzsaurem Hydroxylamin (1 Mol.) und Natriumkarbonat ($\frac{1}{2}$ Mol.) in der Kälte einwirken.

Bei in Wasser unlöslichen Aldehyden arbeitet man in wässrig-alkoholischer Lösung.

Man lässt 12 Stunden, eventuell länger (bis zu 8 Tagen) stehen, schüttelt mit Aether aus, trocknet mit Chlorkalium und rektifiziert.

Leicht oxydable Aldehyde (Benzaldehyd) oximirt man in einer mit Kohlensäure gefüllten Flasche²).

Bei Darstellung der Oxime der Zuckerarten, welche in Wasser so leicht löslich sind, dass sie bei Verwendung von salzsaurem Hydroxylamin und Soda oder Aetznatron nicht von den anorganischen Salzen getrennt werden können, wird die Substanz in der berechneten Menge einer alkoholischen Lösung von freiem Hydroxylamin aufgelöst. Nach mehrtägigem Stehen krystallisiert das Aldoxim aus³).

Die alkoholische Hydroxylaminlösung bereitet man nach Volhard⁴), indem man die berechneten Mengen salzsauren Hydroxylamins und Kalihydrat mit wenig Wasser anrührt und mit absolutem Alkohol übergießt, dann vom ausgeschiedenen

¹) V. Meyer-Janny B. 15, 1324. — B. 15, 1525. — Janny B. 15, 2778. — B. 16, 170.

²) Petraczek, B. 15, 2783.

³) Wohl, B. 24, 994. — Seelig, 367.

⁴) Ann. 253, 206.

Kaliumchlorid abfiltrirt. Die so erhaltene Hydroxylaminlösung färbt sich stets ein wenig gelb¹⁾, was sich nach Tiemann vermeiden lässt, wenn man statt mit Kalihydrat mit Natriumalkoholat arbeitet.

Ketoxime bilden sich gewöhnlich nicht so leicht.

Man kann zu ihrer Darstellung die Substanz in wässriger oder alkoholischer Lösung mit der berechneten Menge Natriumacetat und Hydroxylaminchlorhydrat 1 bis 2 Stunden auf dem Wasserbade erwärmen, schliesst auch gelegentlich die in Alkohol gelöste Substanz mit salzsaurem Hydroxylamin im Rohre ein und erhitzt 8 bis 10 Stunden auf 160 bis 180°²⁾.

In vielen Fällen ist es von wesentlichem Vortheile, das Hydroxylamin in stark alkalischer Lösung auf die betreffende Carbonylverbindung einwirken zu lassen (Auwers³⁾).

Besonders empfiehlt es sich, die Verhältnisse so zu wählen, dass auf 1 Mol. der in Alkohol gelösten Substanz 1½ bis 2 Mol. der salzsauren Base und 4½ bis 6 Mol. Aetzkali zur Anwendung kommen. Die Reaktion pflegt dann bei gewöhnlicher, höchstens Wasserbadtemperatur, in wenigen Stunden beendet zu sein.

Kontraindicirt ist diese Methode bei der Darstellung von Dioximen, welche unter dem Einflusse von Alkali leicht in ihre Anhydride übergehen, oder wenn die Ketone, von denen man ausgeht, von Alkali angegriffen werden.

In solchen Fällen kann saure Oximierung am Platze sein.

Chinon z. B. wird von alkalischer Hydroxylaminlösung lediglich zu Hydrochinon reducirt, gibt aber in wässriger Lösung mit Hydroxylaminchlorhydrat und Salzsäure ein Dioxim (Nietzki und Kehrman⁴⁾).

Phenylglyoxylsäure hingegen ist sowohl in alkalischer, als auch neutraler und saurer Lösung der Oximierung zugänglich⁵⁾.

¹⁾ B. 24, 994.

²⁾ Homolka, B. 19, 1084.

³⁾ B. 22, 609.

⁴⁾ B. 20, 614.

⁵⁾ Seelig, 370.

Zur Darstellung von Ketoximsäuren setzt Bamberger¹⁾ zur neutralen Alkalisalzlösung der Ketonsäure salzsaures Hydroxylamin; die Ausscheidung der freien Ketoximsäure beginnt meist nach wenigen Augenblicken, namentlich beim Erwärmen.

Garelli²⁾ empfiehlt dagegen (unter Vermeidung eines Ueberschusses von H Cl-Hydroxylamin, wegen eventueller Nitrilbildung) statt der freien Säuren deren Methyläther zu oximiren.

Mittelst hydroxylaminsulfonsauren Kalis, des „Reducirsalzes“ der Badischen Anilin- und Sodafabrik, hat Kostanecki³⁾ Oximierung in wässerig-alkalischer Lösung durchgeführt.

Dieses Salz spaltet nämlich bei Gegenwart von überschüssigem Alkali freies Hydroxylamin ab, das gleichsam im status nascens zur Einwirkung gelangt⁴⁾. Es besitzt übrigens den Vortheil grosser Wohlfeilheit.

Von Crismer⁵⁾ wird das Zinkchloridbihydroxylamin ($Zn Cl_2 \cdot 2 NH_2 OH$) zur Darstellung, namentlich auch von Ketoximen empfohlen, da es, wasserfreies Chlorzink und Hydroxylamin enthaltend, die Wasserabspaltung erleichtert.

Zur Darstellung dieses Körpers⁶⁾ wird in eine kochende, alkoholische Lösung von Hydroxylaminchlorhydrat (10 Theile) Zinkoxyd (5 Theile) eingetragen und die Lösung unter Anwendung eines Rückflusskühlers einige Minuten im Kochen erhalten.

Beim Erkalten scheidet sich das Doppelsalz als krystallinisches Pulver aus. Es ist wenig löslich in reinem Wasser und Alkohol, leicht in Flüssigkeiten, welche HCl-Hydroxylamin enthalten.

Nach Kehrman⁷⁾, sowie Herzig und Zeisel⁸⁾ wird unter Umständen durch mehrfache Substitution der Orthowasserstoffe

¹⁾ B. 19, 1430.

²⁾ Gazz. ch. ital. 21, 2, 173.

³⁾ B. 22, 1344.

⁴⁾ Raschig, Ann. 241, 187.

⁵⁾ Bull. soc. chim. [3] 3, 114.

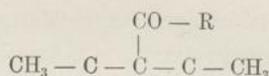
⁶⁾ B. 23, R. 223.

⁷⁾ B. 21, 3315.

⁸⁾ B. 21, 3494.

durch Halogen oder Alkyl die Ersetzbarkeit des Carbonylsauerstoffs durch den Hydroxylaminrest aufgehoben und zwar nicht bloß bei o¹⁾ und p-Chinonen, sondern auch bei m-Diketonen.

Aromatische Ketone der Form



in welchen R ein Alkoholradikal oder Phenyl bedeutet, sind nach V. Meyer²⁾ der Oximierung nicht zugänglich.

Gibt es sonach Carbonylgruppen, welche durch Oximierung nicht nachweisbar sind, so können andererseits gelegentlich Karboxylkarbonyl von Säuren³⁾, Säureamiden⁴⁾ oder Estern⁵⁾ infolge Bildung von Hydroxamsäuren zu Irrthümern Anlass geben.

Was übrigens die angebliche Bildung von Salicylhydroxamsäure aus Alkylsalicylat und Hydroxylamin anbelangt, so bedürfen die diesbezüglichen Angaben Jeanrenaud's⁵⁾ einer Ueberprüfung.

C. Darstellung von Semikarbazonen. (Baeyer, Thiele.⁶⁾)

Die Darstellung der gut krystallisirenden Semikarbazid-derivate leistet namentlich in der Terpenreihe gute Dienste, in welcher Gruppe die Phenylhydrazone meist schlecht krystallisiren und leicht zersetzlich sind und auch die Oxime oft nicht in festem Zustande erhalten werden können.

Darstellung der Semikarbazid-Salze.

1. Semikarbazid-Chlorhydrat, $\text{NH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$.

a) Aus Hydrazinsulfat (J. Thiele und O. Stange⁷⁾).

¹⁾ vgl. dagegen B. 22, 1344.

²⁾ B. 29, 836; vgl. Feit u. Davies, B. 24, 3546. — Biginelli, Gaz. ch. 24, 1, 437. — Claus, J. pr. 45, 383. — Baum, B. 28, 3209.

³⁾ Nef, Ann. 258, 282.

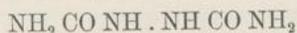
⁴⁾ C. Hoffmann, B. 22, 2854.

⁵⁾ Jeanrenaud, B. 22, 1273.

⁶⁾ B. 27, 1918.

⁷⁾ B. 28, 32.

Je 13 g Hydrazinsulfat werden in 100 ccm Wasser gelöst, mit 5,5 g trockener Soda neutralisirt, nach dem Erkalten mit einem sehr geringen Ueberschusse von Kaliumcyanat (8,8 g) versetzt und über Nacht stehen gelassen. Es scheidet sich eine sehr geringe Menge Hydrazodikarbonamid,



ab, die sich durch Ansäuern der Flüssigkeit mit Schwefelsäure noch etwas vermehrt. Das saure Filtrat wird einige Zeit mit Benzaldehyd geschüttelt, der entstehende Niederschlag abgesaugt und mit Aether gewaschen.

20 g des so erhaltenen Benzalsemikarbazids werden mit 40 g rauchender Salzsäure vorsichtig auf dem Wasserbade erwärmt und mit soviel Wasser versetzt, das eben alle feste Substanz von der Wärme gelöst ist. Zur Entfernung des ausgeschiedenen Benzaldehyds wird in der Wärme wiederholt mit Benzol ausgeschüttelt. Die wässrige Schicht scheidet beim Erkalten den grössten Theil des salzsauren Semikarbazids in kleinen Nadelchen ab, welche durch Krystallisiren aus verdünntem Alkohol leicht in schönen Prismen vom Zersetzungspunkte 173° erhalten werden.

Die Mutterlauge wird zweckmässig nach dem Verdünnen mit Wasser durch Fällen mit Benzaldehyd wieder auf Benzaldehydverbindung verarbeitet.

b) Aus Nitroharnstoff (Thiele und Heuser)¹⁾.

225 g roher Nitroharnstoff werden mit 1700 ccm concentrirter Salzsäure und etwas Eis angerührt. Man trägt das Gemisch in kleinen Portionen (namentlich anfangs) in einen Brei von Eis mit überschüssigem Zinkstaub unter gutem Rühren ein, indem man darauf achtet, dass die Temperatur stets auf circa 0° gehalten wird.

Die Reduktion wird zweckmässig in einem emaillirten Blechtopfe vorgenommen, der durch eine Kältemischung gekühlt wird.

Wenn aller Nitroharnstoff eingetragen ist, lässt man noch

¹⁾ Ann. 288, 312.

kurze Zeit stehen, saugt ab, sättigt das Filtrat mit Kochsalz und 200 g essigsauerm Natron und giebt schliesslich 100 g Aceton zu. Nach mehrstündigem Stehen in Eis oder besser Kältemischung scheidet sich Acetonsemikarbazon-Chlorzink als krystallinischer Niederschlag ab, der mit Kochsalzlösung, dann mit wenig Wasser gewaschen wird.

Ausbeute 40—55%.

Je 200 g Zinkverbindung werden mit 350 ccm konzentrierter Ammoniaklösung digerirt und nach einigem Stehen das Zink abfiltrirt.

Der Rückstand ist Acetonsemikarbazon, das nach der oben gegebenen Vorschrift auf Semikarbazidsalze zu verarbeiten ist.

Manche Ketone setzen sich mit dem salzsauren Semikarbazid wenig glatt um und geben chlorhaltige Reaktionsprodukte. In solchen Fällen verwendet man schwefelsaures Salz.

2. Darstellung des schwefelsauren Semikarbazids (Tiemann und Krüger)¹⁾.

Das nach Thiele dargestellte Filtrat vom Hydrazodikarbonamid wird vorsichtig alkalisch gemacht, mit Aceton geschüttelt, das auskrystallisirende Acetonsemikarbazon in alkoholischer Lösung mit der berechneten Menge Schwefelsäure versetzt und das dabei ausfallende schwefelsaure Semikarbazid mit Alkohol gewaschen.

Darstellung der Semikarbazone (Baeyer)²⁾.

Das salzsaure Semikarbazid wird in wenig Wasser gelöst, mit einer entsprechenden Menge von alkoholischem Kaliacetat und dem betreffenden Keton versetzt und dann Alkohol und Wasser bis zur völligen Lösung hinzugesetzt.

Die Dauer der Reaktion ist sehr verschieden und schwankt, wie beim Hydroxylamin, zwischen einigen Minuten und 4 bis 5 Tagen.

¹⁾ B. 28, 1754.

²⁾ B. 27, 1918.

Das Ende der Operation wird daran erkannt, dass Wasser eine völlig krystallisierende Substanz ausscheidet. Bisweilen vergehen indess auch Stunden bis zum Festwerden des ausgeschiedenen Oeles. — Jononsemikarbazon kann nur mittelst schwefelsauren Semikarbazids erhalten werden.

Man trägt zu seiner Darstellung gepulvertes Semikarbazidsulfat in Eisessig ein, welcher die äquivalente Menge Natriumacetat gelöst enthält.

Man lässt das Gemisch 24 Stunden bei Zimmertemperatur stehen, damit schwefelsaures Karbazid und Natriumacetat sich völlig zu Natriumsulfat und essigsauerm Semikarbazid umsetzen, fügt sodann die jononhaltige Flüssigkeit hinzu und lässt drei Tage stehen.

Das mit viel Wasser versetzte Reaktionsgemisch wird dann ausgeäthert und die Aetherschicht durch Schütteln mit Sodalösung von Essigsäure befreit.

Den Aetherrückstand behandelt man mit Ligroin, um vorhandene Verunreinigungen zu entfernen, und krystallisirt das so gereinigte Jononsemikarbazon aus Benzol unter Zusatz von Ligroin um.

Sollte eine Semikarbazidverbindung nicht zum Krystallisiren zu bringen sein, so stellt man die pikrinsaure Amidoguanidinverbindung des Ketons dar, welche eminente Krystallisationsfähigkeit zu besitzen pflegt.

D. Darstellung der Pikrate von Amidoguanidinderivaten der Ketone (Baeyer)¹⁾.

Salzsaures Amidoguanidin wird mit wenig Wasser und einer Spur Salzsäure in Lösung gebracht, das Keton und dann die zur Lösung nothwendige Menge von Alkohol zugefügt.

Nach kurzem Kochen ist die Reaktion beendet.

Man setzt nun Wasser und Natronlauge hinzu und extrahirt

¹⁾ B. 27, 1919.

die flüssige Base mit Aether. Das nach dem Verjagen des Aethers hinterbliebene Oel wird in heissem Wasser suspendirt und mit einer wässerigen Pikrinsäurelösung versetzt, welche das Pikrat als einen körnigkrystallinischen Niederschlag abscheidet.

Dieser Niederschlag wird je nach seiner Löslichkeit aus concentrirtem oder verdünntem Alkohol umkrystallisirt.

Ueber Verbindungen von Amidoguanidin mit Zuckerarten siehe Wolf und Herzfeld¹⁾ und Wolff²⁾.

Darstellung von Amidoguanidinsalzen (Thiele³⁾).

208 g Nitroguanidin (1 Mol.) werden mit 700 g Zinkstaub und soviel Wasser und Eis vermischt, dass ein dicker Brei entsteht.

In diesen trägt man unter Umrühren 124 g käuflichen Eisessig, der zuvor mit etwa seinem gleichen Volumen Wasser verdünnt wurde, ein und sorgt durch reichliches Zugeben von Eis, dass die Temperatur währenddessen 0° nicht überschreitet.

Wenn alle Essigsäure eingetragen ist, was in 2 bis 3 Minuten geschehen sein kann, lässt man die Temperatur freiwillig langsam auf 70° steigen.

Die Flüssigkeit wird dabei dick und nimmt eine gelbe Farbe an, von einem Zwischenprodukte herrührend.

Man erhält bei 40 bis 45°, bis eine filtrirte Probe mit Eisenoxydulsalz und Natronlauge keine Rothfärbung mehr zeigt. Zum Schlusse tritt gewöhnlich eine Gasentwicklung ein und steigt ein grossblasiger Schaum an die Oberfläche.

Man filtrirt ab, versetzt das mit den Waschwässern vereinigte Filtrat mit hinreichend Salzsäure, um die Essigsäure auszutreiben und dampft auf dem Wasserbade so stark als möglich ein, versetzt mit Alkohol und dampft abermals zur Entfernung des Wassers ein.

¹⁾ Zeitschr. f. Rübenzucker-Industrie 1895, 743.

²⁾ B. 27, 971 und B. 28, 2613.

³⁾ Ann. 270, 23.

Der Rückstand wird mit Alkohol ausgekocht und das beim Erkalten ausfallende salzsaure Amidoguanidin aus Alkohol unter Zusatz von Thierkohle gereinigt.

Der Schmelzpunkt des reinen Salzes liegt bei 163°.

Analog sind das Nitrat und das neutrale und saure Sulfat darzustellen. (Thiele.)

E. Paraamidodimethylanilin

hat Arthur Calm¹⁾ mit Aldehyden kondensirt.

Um die Reaktion auszuführen, werden Aldehyd und Amidobase entweder für sich, oder in alkoholischer Lösung mit einander gemischt.

Das Gemenge erwärmt sich alsbald ziemlich beträchtlich von selbst, und das gebildete Kondensationsprodukt scheidet sich meist deutlich krystallinisch aus²⁾.

¹⁾ B. 17, 2938.

²⁾ Literatur über Anile: V. Meyer u. Jacobson II, 515.