ETH zürich

ETH Library

Stereoisomere Hydrazone und Carbazone von Campherchinon

Doctoral Thesis

Author(s):
Zimmerli, Adolf

Publication date:
1911

Permanent link:
https://doi.org/https://doi.org/10.3929/ethz-a-000090763

Rights / license:
In Copyright - Non-Commercial Use Permitted

This page was generated automatically upon download from the ETH Zurich Research Collection.
For more information, please consult the Terms of use.

Stereoisomere Hydrazone

und

Carbazone von Campherchinon.

Von der

Eidgenössischen polytechnischen Schule

in ZÜRICH

zur Erlangung der

Würde eines Doktors der technischen Wissenschaften

genehmigte

PROMOTIONSARBEIT

vorgelegt von

ADOLF ZIMMERLI, dipl. Chemiker E. P.

aus AARBURG (Aargau).

Referent: Herr Prof. Dr. R. Willstätter.

Korreferent: Herr Prof. Dr. F. P. Treadwell.

ZÜRICH 1911

BUCHDRUCKEREI J. J. MEIER

Plattenstraße 27

Leer - Vide - Empty

Meinen lieben Eltern
gewidmet.

Leer - Vide - Empty

Die vorliegende Arbeit wurde auf Veranlassung von Herrn Prof. Dr. M. O. FORSTER F. R. S. in seinem Privatlaboratorium im Royal College of Science in der Zeit vom April 1910 bis April 1911 ausgeführt.

Ich möchte ihm an dieser Stelle meinen aufrichtigen und bleibenden Dank aussprechen für das rege Interesse, das er mir stets bewiesen und den Beistand, den er mir im Verlaufe der Arbeit jederzeit in so hohem Maße hat zukommen lassen

April 1911.

Royal College of Science
South Kensington, London S. W.

Leer - Vide - Empty

Einleitung.

Die Grundlage für die Entwicklung der Stereochemie bilden die im Jahre 1860 ausgeführten Arbeiten Pasteur's über die Weinsäuren. Aber es dauerte dreizehn Jahre, bis ein zweiter analoger Fall von Wislicenus in den isomeren Milchsäuren aufgefunden wurde. Im folgenden Jahre, 1874, begründeten van't Hoff und Le Bel gleichzeitig ihre Anschauungen über die tetraëdrische Anordnung der an Kohlenstoff gebundenen Atomgruppen. 1887 erschien die grundlegende Arbeit von Wislicenus über die isomeren Aethylenverbindungen und im folgenden Jahre diejenige v. Baeyer's über cis-trans-Isomerie bei ringförmigen Verbindungen, entwickelt an den hydrierten Terephtalsäuren.

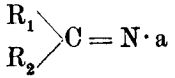
Bis zu diesem Zeitpunkt blieben die Erklärungen von Isomerieerscheinungen auf raumchemischer Grundlage auf solche Verbindungen beschränkt, bei denen die Ursache der Isomerie am Kohlenstoffatom zu suchen war. Nun hatte aber schon Goldschmidt[1]) im Jahre 1883 ein zweites Benzildioxim gefunden und vier Jahre später entdeckten V. Meyer und Auwers[2]) sogar ein drittes. Aus ihren Untersuchungen ging hervor, daß alle drei Isomeren die gleiche Struktur haben mußten. Da keine der bisher aufgestellten Theorien diesen Isomeriefall einschloß, so stellten sie dafür die Hypothese von der beschränkten freien Drehbarkeit der einfachen Kohlenstoffbindung auf.

Infolge der Auffindung von nur zwei isomeren Benzilmonoximen[3]) und des Fehlens der Isomerie beim Benzil, wie überhaupt bei allen Verbindungen vom allgemeinen Typus $(R_1)_2R_2C—C(R_1)_2R_2$, stieß diese Erklärungsweise sehr bald auf

[1]) B. B. 16, 1616, 2176 (1883).
[2]) B. B. 21, 784, 3510 (1888); 22, 1996 (1889).
[3]) B. B. 22, 537 (1889).

Widerspruch und sie konnte sich nicht mehr halten, als Goldschmidt[4]) zeigte, daß die von Beckmann[5]) untersuchten und zuerst für strukturisomer gehaltenen Benzaldoxime strukturidentisch sind.

Eine befriedigende Deutung fanden diese Isomerieerscheinungen erst in der im Jahre 1890 veröffentlichten Abhandlung von Hantzsch und Werner: „Ueber räumliche Anordnung der Atome in N-haltigen Molekülen[6])“ durch die Lehre von der geometrischen Isomerie von Kohlenstoff-Stickstoffbindungen vom allgemeinen Typus:



$$\begin{matrix} R_1 \\ R_2 \end{matrix}\!\!>C = N \cdot a$$

Sie basiert auf der Voraussetzung, daß die drei Valenzen des dreiwertigen N-atoms mit dem N-atom selbst nicht unter allen Umständen in einer Ebene liegen. Die Schlußfolgerung wurde in folgende Worte gefaßt: „Die drei Valenzen des N-atoms kommen bei gewissen Verbindungen in den Ecken eines (jedenfalls nicht regulären) Tetraëders zur Wirkung, in dessen vierter Ecke sich das N-atom selbst befindet.“[7])

Die hauptsächlichsten Klassen von Verbindungen, deren Isomerie in dem Gebiet der Hantzsch-Werner'schen Hypothese liegt, sind die folgenden:

1. a = OH Oxime
2. a = NH·R Hydrazone und Carbazone
3. a = hal Halogeniminoketone
4. a = C_6H_5 Anile (Schiff'sche Basen)

Die Aufstellung der Theorie von Hantzsch und Werner gab den Anstoß zu lebhafter Tätigkeit auf dem Gebiete der Kohlenstoff-Stickstoffverbindungen, die sich hauptsächlich auf die Untersuchung von isomeren Oximen konzentrierte, wo besonders durch die Ausarbeitung der Beckmann'schen Umlagerung die Bestimmung der Konfiguration mehr oder weniger sicher zu bestimmen war.

[4]) B. B. 22, 3109 (1889).
[5]) B. B. 22, 537, 705, 1531 (1889).
[6]) B. B. 23, 11, (1890).
[7]) B. B. 23, 18 (1890).

Von Anilen sind bis jetzt keine Stereoisomeren mit Sicherheit nachgewiesen; hingegen sind bereits eine Reihe Chloriminoketone bekannt[8]).

Zur Zeit der Aufstellung der Hantzsch-Werner'schen Hypothese waren noch keine Isomeren aus der Gruppe der Hydrazone bekannt; aber naturgemäß begann sich das Interesse jetzt auch diesen zuzuwenden.

Zur bessern Uebersicht ist es zweckmäßig, das Gebiet der Hydrazone in folgende Untergruppen einzuteilen:

1. Einfache Hydrazone . $\begin{matrix} R_1 \\ R_2 \end{matrix}\!\!>\!\!C:N.NH_2$

2. Phenylhydrazone . . $\begin{matrix} R_1 \\ R_2 \end{matrix}\!\!>\!\!C:N.NR.C_6H_5$

3. Acylhydrazone . . . $\begin{matrix} R_1 \\ R_2 \end{matrix}\!\!>\!\!C:N.NH.CO.R$

4. Semicarbazone . . . $\begin{matrix} R_1 \\ R_2 \end{matrix}\!\!>\!\!C:N.NH.CO.NHR$

5. Thiosemicarbazone . . $\begin{matrix} R_1 \\ R_2 \end{matrix}\!\!>\!\!C:N.NH.CS.NH.R$

1. Einfache Hydrazone: Wahrscheinlich weil bis vor kurzem Hydrazinhydrat schwer zugänglich war, hat es als Mittel zur Charakterisierung von Aldehyden und Ketonen nur wenig Verwendung gefunden; einzig Curtius und seine Schüler[9]) und in neuester Zeit Kishner und Merkin[10]) haben einfache Ketohydrazone beschrieben. Isomerien waren bis zu dem in dieser Arbeit aufgeführten Falle nicht gefunden worden.

2. Phenylhydrazone: Der erste publizierte Fall und überhaupt der erste der ganzen Gruppe betrifft die beiden o-Nitro-

[8]) *Stieglitz und Earle,* Am. Chem. Journ. 30, 399; siehe auch *Stieglitz,* B. B. 43, 782 (1910).

[9]) *Curtius und Thun,* J. pr. Ch. [2] 44, 162; *Curtius und Rauterberg,* J. pr. Ch. [2] 44, 193; *Curtius und Lang,* J. pr. Ch. 44, 549 (1891); *Curtius und Blumer,* J. pr. Ch. 52, 117 (1895); *Curtius und Kastner,* J. pr. Ch. [2] 83, 215 (1911).

[10]) J. Russ. Phys. Chem. Ges. 42, 1198, 1204 (1910); C. 1911, 221.

phenylglyoxylsäure-phenylhydrazone, die von H. C. Fehrlin[11]) im Laboratorium von Victor Meyer aufgefunden wurden. A. Krause[12]) zeigte, daß die Bleisalze verschieden, die Reduktionsprodukte aber identisch waren; er schloß daraus: „Es scheint nicht unmöglich, daß die Isomerie eine stereochemische ist, ähnlich den Isomerien, welche die Oxime zeigen".

Bald darauf entdeckten Hantzsch und Kraft[13]) zwei isomere Phenylhydrazone vom Anisyl-phenylketon. In einer eingehenden Untersuchung dieses Falles, besonders durch die Darstellung von zwei Diphenylhydrazonen, zeigten Hantzsch und Overton[14]), daß die Verbindungen die gleiche Struktur haben müssen. Sie versuchten die Konfiguration zu bestimmen, was ihnen aber nicht gelang, da die für die Oxime anwendbaren Methoden versagten.

1894 stellte Biltz[15]) das erste Paar isomerer Aldehydphenylhydrazone in Gestalt der Salicylaldehydrazone dar; und im folgenden Jahre fanden Anschütz und Pauly[16]) die drei von der Theorie verlangten Osazone des Dioxybernsteinsäureäthylesters. Eine teilweise Konfigurationsbestimmung konnten Jngle und Mann[17]) bei den zwei von ihnen dargestellten Benzilosazonen ausführen, indem sich die bei 208° schmelzende α-Form durch die Leichtigkeit mit Säuren in Triphenylosotriazol überzugehen, als syn-Osazon erwies. Analoge Konfigurationsbestimmungen nahm später Biltz an den zahlreichen von ihm und seinen Schülern durch Oxydation von Aldehydphenylhydrazonen gewonnenen Osazonen[18]) vor.

Unterdessen vermehrte sich die Zahl der aufgefundenen isomeren Monophenylhydrazone, hauptsächlich durch die im

---

[11]) B. B. 23, 1574 (1890).

[12]) B. B. 23, 3617 (1890).

[13]) B. B. 24, 3524 (1891).

[14]) B. B. 26, 9, 18 (1893).

[15]) B. B. 27, 2289 (1894).

[16]) B. B. 28, 64 (1895).

[17]) J. Chem. Soc. 67, 606 (1895).

[18]) *Biltz,* Ann. 305, 175 (1899); Ann. 308, 7 (1899); *Biltz und Amme,* Ann. 321, 1 (1902); *Biltz und Sieden,* Ann. 324, 318 (1902).

Laboratorium von E. von Meyer ausgeführten Arbeiten[19]), beträchtlich; aber nur in wenigen Fällen boten sich Anhaltspunkte zu theoretischen Erörterungen[20]). Stereoisomerie konnte einwandfrei aber nur bei den isomeren Phenylhydrazonen der Thiokohlensäureester[21]) nachgewiesen werden, wo, da beide Alkyle an Schwefel gebunden sind, überhaupt keine andere Erklärungsweise übrig blieb. Bamberger und Schmidt[22]) prüften bei den Nitroformaldehyd-phenylhydrazonen noch einmal gründlich die Möglichkeit struktureller Verschiedenheit; gleiches chemisches und optisches Verhalten, sowie gleiche molekulare Leitfähigkeit bestimmten sie jedoch, die Isomerie auf stereochemische Ursachen zurückzuführen. Aber zur Feststellung der Konfiguration reichten ihre experimentellen Anhaltspunkte nicht aus.

Seit dieser Publikation sind keine eingehenden Untersuchungen über isomere Phenylhydrazone mehr gemacht worden; die einzigen in der Literatur erwähnten Fälle betreffen die Phenylhydrazone des Pyruvylpyruvinsäureesters,[23]) des 5-Nitro-2-oxy-1-methyl-5-benzaldehyds[24]) und des Campherchinons[25]); dieser letzte Fall erweist sich aber als unrichtig, wie aus dem experimentellen Teil dieser Arbeit hervorgehen wird.

3. Acylhydrazone: Von dieser Körperklasse sind nur Acetyl- und Benzoylverbindungen in einigen wenigen Fällen dargestellt worden. Stereoisomere wurden bis zu den in dieser Arbeit beschriebenen Campherchinon-acetylhydrazonen nicht gefunden.

---

[19]) *F. Krückeberg,* J. pr. Ch. [2] 49, 321 (1894); *Uhlmann,* J. pr. Ch. [2] 51, 217 (1895); *Marquardt,* J. pr. Ch. [2] 52, 160 (1895); *Weissbach,* J. pr. Ch. [2] 57, 206 (1898); *Lax,* J. pr. Ch. [2] 63, 1 (1901).

[20]) *Plöchl und Miller,* B. B. 27, 1281 (1894); *E. Fischer,* B. B. 29, 793 (1896); *Wegscheider,* M. 14, 386 (1893); M. 17, 245 (1896); *Kjellin,* B. B. 30, 1969 (1897); *Thiele und Pickard,* B. B. 31, 1249 (1898).

[21]) *Busch,* B. B. 34, 1122 (1901).

[22]) B. B. 34, 580, 2001 (1901).

[23]) *Simon,* C. r. 135, 630 (1902).

[24]) *Auwers und Boudy,* B. B. 37, 3922 (1904).

[25]) *Armstrong und Robertson,* J. ch. Soc. 87, 1272 (1905).

4. Semicarbazone: Im Jahre 1892 wurde von Thiele und Stange[26]) ein bequemer Weg zur Darstellung von Semicarbazid angegeben. Im gleichen Jahre machten Baeyer[27]) und Thiele[28]) auf dasselbe aufmerksam als geeignetes Mittel zur Charakterisierung von Aldehyden und Ketonen; ersterer besonders für solche Terpenketone, von denen keine gut krystallisierenden Oxime und Phenylhydrazone erhalten werden konnten. Im folgenden Jahre wendete Wallach[29]) zum ersten Male Semicarbazid zur Charakterisierung neu aufgefundener Terpenone an, erhielt aber in vielen Fällen Körper von unscharfem Schmelzpunkt, die er durch fraktionierte Krystallisation oft in zwei Modifikationen zerlegen konnte[30]). Er glaubte, diese Tatsache in Parallele stellen zu können mit dem von ihm oft beobachteten Auftreten isomerer Oxime und diskutierte die Möglichkeit physikalischer oder chemischer Isomerie. Er sprach sich aus rein theoretischen Erwägungen für erstere aus, bemerkte aber: „Doch bedarf es noch der systematischen Fortführung der Versuche, ehe entschieden werden kann, ob hier eine Analogie mit den sogenannten „syn“ und „anti“ Konfigurationen vorliegt“. Er stellte die Semicarbazone von Isothujon, Carvenon, Tetrahydrocarvon und synth. Pulegon in zwei Formen dar, denen von Hesse diejenigen des Jasmons[31]) zugefügt wurden.

Im Laufe der Jahre bürgerte sich das Semicarbazid als Reagens auf Carbonylgruppen mehr und mehr ein; sein Hauptanwendungsgebiet blieben aber die alicyclischen Ketone. In der Mehrzahl der Fälle sind einheitliche Semicarbazone mit scharfem Schmelzpunkt beschrieben; einige Forscher hingegen stießen auf Gemische isomerer Verbindungen, deren Trennung für sie gewöhnlich eine unliebsame Verzögerung ihrer Arbeiten bedeutete[32]). Im Falle des Methyl-phenyl-cyclohexenons gelang

[26]) B. B. 27, 31 (1894).
[27]) B. B. 27, 1918 (1894).
[28]) Ann. 283, 1 (1894).
[29]) B. B. 28, 1956 (1895).
[30]) Siehe auch Ann. 300, 269 (1898).
[31]) B. B. 32, 2619 (1899).
[32]) *Barbier und Bouveault*, C. r. 121, 1159 (1895); *Tiemann*, B. B. 31, 821, 843, 1736, 3330 (1898); B. B. 32, 121 (1899); *Knoevenagel*, Ann. 297, 185 (1897).

es Knoevenagel und Goldsmith[33]) das unscharf schmelzende Semicarbazon in zwei, wie sie glaubten, stereoisomere Verbindungen zu zerlegen. Ihr Schluß ist aber jedenfalls gewagt; denn nur das Produkt vom Schmelzpunkt 170—171° wurde analysiert und gab keine überzeugenden Zahlen, während der bei 199—200° schmelzende Anteil in zur Analyse nicht ausreichender Menge erhalten wurde.

Im Jahre 1901 glaubte Posner[34]), zwei stereoisomere Monosemicarbazone von Benzil dargestellt zu haben; in zwei Arbeiten über Oxytriazin widerlegte aber Biltz[35]) die Schlußfolgerungen Posner's und bewies, daß das vermeintliche bei 221° schmelzende Semicarbazon Posners das schon 1894 von Thiele[36]) aufgefundene Diphenyloxytriazin ist.

Außer den schon aufgeführten sind nur wenige isomere Semicarbazone dargestellt worden[37]). Verursacht durch ihre oft sehr mühsame Trennung sind sie bis jetzt nie systematisch untersucht worden und keine Versuche wurden gemacht, um Licht in die Art ihrer Isomerie zu bringen.

5. Thiosemicarbazone: Das Thiosemicarbazid wurde von Freund und Irmgart[38]) entdeckt. Freund und Schander[39]) gaben die elegante Methode, nach der es rasch und bequem dargestellt werden kann. Die von Marckwald[40]) vertretene Ansicht, daß unsymmetrisch substituierte Thiosemicarbazide[41]) in stereoisomeren Formen auftreten können, wurde von Busch[42]) und seinen Schülern widerlegt. Zur Charakterisierung von

[33]) B. B. 31, 2474 (1898).

[34]) B. B. 34, 3979 (1901).

[35]) *Biltz und Arndt,* B. B. 35, 344 (1902); *Biltz, Arndt und Stellbaum,* Ann. 339, 247 (1905).

[36]) Ann. 283, 6 (1894).

[37]) *Wolff,* Ann. 325, 173 (1902); *Nef,* Ann. 335, 202 (1904); *Rupe und Dorschky,* B. B. 39, 2112 (1906).

[38]) B. B. 28, 306, 948 (1895).

[39]) B. B. 29, 2500 (1896).

[40]) B. B. 25, 3098 (1892); B. B. 32, 1081 (1899).

[41]) Siehe auch *Pulvermacher,* B. B. 27, 613 (1894); *Freund,* B. B. 29, 2483 (1896); *Busch und Ridder,* B. B. 30, 843 (1897); *Walther und Stenz,* J. pr. Ch. 74, 222 (1906).

[42]) *Busch und Wolpert,* B. B. 34. 304 (1901); *Busch und Holzmann.* B. B. 34, 320 (1901); *Busch und Ulmer,* B. B. 35, 1710 (1902); *Busch und Frey,* B. B. 36, 1362 (1903); *Busch, Opfermann und Walther,* B. B. 37, 2319 (1904).

Aldehyden und Ketonen fand es nur wenig Verwendung[43]). Neuberg und Neimann[44]) zeigten, daß viele Thiosemicarbazone mit Schwermetallsalzen Verbindungen eingehen, die es ermöglichen, jene aus Gemischen abzuscheiden, was auf anderem Wege nur schwer erreichbar ist. In keinem Falle wurde das Auftreten einer zweiten isomeren Form beobachtet.

Wie man sieht, ist die Zahl der aufgefundenen Stereoisomeren, mit Ausnahme der Phenylhydrazone sehr klein. Die beste Uebersicht über die bekannten stereoisomeren Verbindungen findet sich in Werner: Lehrbuch der Stereochemie auf Seite 267; ferner haben Lockemann und Liesche[45]) in einer Zusammenfassung, die einige von Werner angeführte Beispiele nicht enthält, folgende von Werner nicht registrierte Fälle gefunden:

Phenylhydrazon von m-Homosalicylaldehyd[46])
Phenylhydrazon von Oxalessigsäureäthylester[47])
Phenylhydrazon von Pyruvylpyruvinsäureäthylester[48])
p-Nitrophenylhydrazon von Glucose und Mannose[49])
o- und p-Tolylhydrazon von Benzaldehyd[50])
Semicarbazon von Methylphenylcyclohexenon[51])
Semicarbazone von Isothujon, Carvenon und Tetrahydrocarvon[52]).

In diesen beiden erwähnten Zusammenstellungen sind folgende Fälle nicht erwähnt:

Semicarbazon von Jasmon[53])
Semicarbazon von synth. Pulegon[54])

---

[43]) *Knoevenagel* (loc. cit.); *Busch und Ridder* (loc. cit,); *Freund und Schander,* B. B. **35**, 2602 (1902).
[44]) B. B. **35**, 2049 (1902).
[45]) Ann. **342**, 14 (1905).
[46]) *Anselmino,* B. B. **35**, 4103 (1902).
[47]) *Rabischong,* Bull. soc. chim. **31**, 76 (1904).
[48]) *Simon,* C. r. **135**, 630 (1902).
[49]) *van Ekenstein und Blanksma,* Rec. trav. chim., Pays-Bas **22**, 434 (1903); C. **1904**, I, 13.
[50]) Anz. Akad. Krakau, 1903, 502; C. **1903**, II, 1432.
[51]) *Knoevenagel und Goldsmith,* B. B. **31**, 2474 (1898).
[52]) *Wallach,* B. B. **28**, 1957 (1895).
[53]) *Hesse,* B. B. **32**, 2619 (1899).
[54]) *Wallach,* Ann. **300**, 269 (1897).

Semicarbazon von Methylbenzoylthiodiazol[55])
Semicarbazon von Propylaldehyd[56])
Semicarbazon von Carvon[57])
Phenylhydrazon von Protocatechualdehyd[58])
Phenylhydrazon von 5-Nitro-2-oxy-1-methyl-5-benzaldehyd[59])
Osazone von Tetrabromdioxybenil[60])
Tetrajoddioxybenzil[60])
Vanillil[60])
p-Br-Osazone von Salicil[61])
p-Methyl-Osazone von Salicil[61])

Dazu kommen nun noch die in dieser Arbeit beschriebenen Isomerenpaare. Dagegen ist die Angabe von Posner[62]) über isomere Benzilsemicarbazone zu streichen.

Bis jetzt war noch nie eine vergleichende Untersuchung und Interconversion von Isomerenpaaren vom Hydrazontypus ein und desselben Ketons ausgeführt worden, die es ermöglicht hätte, die Art der Isomerie festzustellen, resp. die Konfiguration zu bestimmen.

Dies ist in der vorliegenden Promotionsarbeit versucht worden.

Die hauptsächlichsten Resultate sind in abgekürzter Form in folgenden zwei Abhandlungen im Journal of the Chemical Society in englischer Sprache erschienen, während ein Teil noch unveröffentlicht ist:

M. O. Forster and A. Zimmerli: Soc. **97**, 2156 (1910) Studies in the Camphane Series: Part XXVIII: Stereoisomeric Hydrazones and Semicarbazones of Camphorquinone.

M. O. Forster and A. Zimmerli: Soc. **99**, 478 (1911): A new Phenylhydrazone of Camphorquinone.

---

55) *Wolff,* Ann. **325**, 173 (1902).
56) *Nef,* Ann. **335**, 202 (1904).
57) *Knoevenagel,* B. B. **39**, 681 (1906) Anm.; *Rupe und Dorschky,* B. B. **39**, 2112 (1906).
58) *Wegscheider,* M. **17**, 245 (1896)
59) *Auwers und Boudy,* B. B. **37**, 3922 (1904).
60) *Biltz und Amme,* Ann. **321**, 1 (1902).
61) *Biltz und Sieden,* Ann. **324**, 318 (1902).
62) *Posner,* B. B. **34**, 3979 (1901); siehe auch *Biltz und Arndt,* B. B. **35**, 344 (1902).

Theoretischer Teil.

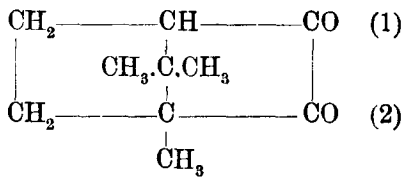
Die Hydrazone und Carbazone sind im Gegensatz zu den Oximen nicht sehr reaktionsfähige Verbindungen. Trotzdem die isomeren Formen in einzelnen Fällen leichter zu isolieren sind als die beiden Oxime, hat doch ihre relative Widerstandsfähigkeit gegen chemische Einflüsse die Aufklärung der Art ihrer Isomerie außerordentlich erschwert, und die wenigen eingehenden Arbeiten über diesen Punkt haben nicht vermocht, Stereoisomerie einwandfrei nachzuweisen. Wo immer dieser Versuch gemacht worden ist, blieben die Untersuchungen auf die Phenylhydrazone beschränkt, also auf diejenige Gruppe, die von der ganzen Klasse am trägsten reagiert.

Zur erfolgreichen Ausführung von Konstitutions- und Konfigurationsbestimmungen ist aber unbedingt erforderlich, solche Reaktionen zu finden, deren Verlauf gestattet, die Gleichheit, resp. Verschiedenheit der Konstitution zweifellos festzustellen. Ist einmal die Gleichheit der Konstitution erwiesen, so handelt es sich darum, geeignete Wege zur Bestimmung der räumlichen Anordnung der Atome zu suchen.

Nun gibt aber keine Gruppe für sich allein sämtliche Reaktionen, die notwendig sind, um die Entscheidung zu treffen. Gelingt es aber nachzuweisen, daß z. B. α- und β-Hydrazon eines Körpers im gleichen Verhältnis zu einander stehen wie α- und β-Phenylhydrazon, Semicarbazon etc., so ist es möglich, durch Kombination der einzelnen Reaktionen zu einem entscheidenden Resultat zu gelangen. Das war der leitende Gedanke bei der Ausführung dieser Arbeit.

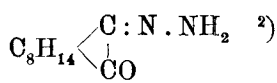
Eine zweite Schwierigkeit, die sich bietet, ist die Auffindung eines solchen Aldehyds oder Ketons, das sowohl mit Hydrazinen als auch mit Carbaziden gut charakterisierte Verbindungen gibt. Aliphatische und aromatische Carbonylverbindungen zeigen im allgemeinen Neigung, mit Phenylhydrazin zu reagieren, während

Semicarbazid für aromatische Verbindungen fast gar nicht, für aliphatische nur in wenigen Fällen zu gebrauchen ist. Mit allen diesen Reagentien sich mehr oder weniger leicht zu verbinden, ist eine hervorstechende Eigenschaft der Ketone aus der Terpen- und Camphergruppe. Unter diesen zeichnet sich besonders Campherchinon



durch die große Reaktionsfähigkeit der mit (1) bezeichneten CO-Gruppe aus, während das andere Carbonyl unter gewöhnlichen Bedingungen nicht reagiert. Seine bequeme Darstellungsweise nach der Methode von Lapworth[1]) aus dem käuflichen Isonitrosocampher macht es leicht zugänglich. Deshalb wurde es als Ausgangsmaterial für diese Untersuchungen gewählt.

Die beiden Campherchinonhydrazone.

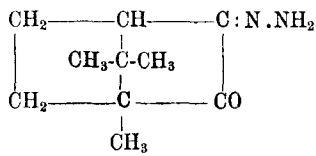


[2])

Die Einwirkung von Hydrazin auf Campherchinon ist zuerst von Oddo[3]) untersucht worden. Er erhielt aber kein Hydrazon, sondern ein Azin, das Biscamphanonazin, das sich

[1]) Soc. 91, 1134 (1907),

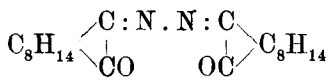
[2]) Ich werde in Zukunft immer die abgekürzte Campherformel gebrauchen, die alle charakteristischen Reaktionen zeigt und weniger Platz in Anspruch nimmt. Sie ist die Abkürzung für die gebräuchliche Schreibweise der Bredt'schen Formel:



[3]) Gazz. 27, II, 117 (1897).

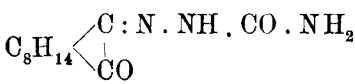
als identisch mit Azocamphanon erwies, das Angeli[4]) durch Erhitzen von Diazocampher neben Camphenon erhielt.

Wie aus der Formel:



hervorgeht, entsteht dieser Körper durch Kondensation von zwei Molekülen Campherchinon mit einem Molekül Hydrazin. Werden nun aber die beiden Substanzen in molekularen Mengen zur Einwirkung gebracht, so bildet sich keine Spur Azocamphanon, sondern zwei neue Körper; die beiden isomeren Campherchinonhydrazone entstehen in quantitativer Ausbeute in einem Gleichgewicht, in dem die höher schmelzende Form stark überwiegt. Sie sind durch Hitze in einander überführbar. Sie seien als α- und β-Hydrazon bezeichnet, wobei sich α auf die höher (206°), β auf die niedriger (102°) schmelzende Form bezieht. Diese Bezeichnungsweise wurde in Anlehnung an die Mehrzahl früher beschriebener Isomeriefälle gewählt; allerdings finden sich auch Beispiele, in denen die Sache gerade umgekehrt ist, wo die niedriger schmelzende Form mit α, die höher schmelzende mit β bezeichnet ist. Aber in den Fällen, wo die beiden Isomeren nicht gleichzeitig aufgefunden wurden, wurde stets die höher schmelzende Form zuerst isoliert, so daß sich auch aus diesem Grunde ihre Bezeichnung als α-Verbindung zweckmäßig erweist. Es wird später gezeigt werden, daß der α-Verbindung die anti-, der β-Verbindung die syn-Konfiguration zukommt.

Die beiden Campherchinonsemicarbazone.

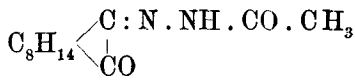


Als ich das Semicarbazon nach der Methode von Lapworth und Chapman[5]) darstellte, fand ich, daß die Mutterlauge

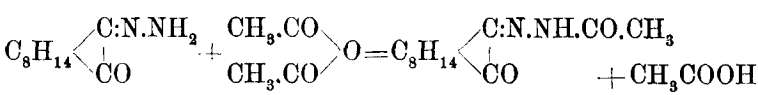
[4]) Gazz. 24, II, 44 (1894).
[5]) Soc. 79, 381 (1901).

einen kleinen Anteil eines Isomeren enthielt; dasselbe Resultat erhielt ich, als ich die Vorschrift von Diels und vom Dorp[6]) befolgte. Auch sie sind wie die Hydrazone und die andern zu beschreibenden Isomerenpaare durch Wärme wechselseitig in einander überführbar.

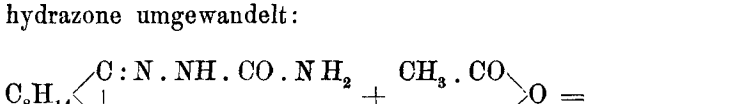
Die beiden Campherchinonacetylhydrazone.



Zwischen diesen beiden Gruppen, den Hydrazonen einerseits und den Semicarbazonen anderseits besteht ein enger Zusammenhang. Behandelt man nämlich die beiden Hydrazone mit Essigsäureanhydrid in der Kälte, so gehen beide in die entsprechenden α- und β-Acetylhydrazone über,



die sich zu einander verhalten wie die beiden Semicarbazone. Diese reagieren nicht mit kaltem Essigsäureanhydrid. Werden sie aber damit gekocht, so werden auch sie in die Acetylhydrazone umgewandelt:



Allerdings entstehen nicht die beiden Formen für sich, sondern unter dem Einfluß der Temperatur entsteht eine Mischung der beiden Isomeren, deren Zusammensetzung die gleiche ist, ob man vom α- oder β-Semicarbazon getrennt oder ihrer Mischung ausgeht.

---

[6]) B. B. 36, 3190 (1903).

Die beiden Campherchinon-phenylsemicarbazone.

$$C_8H_{14}\begin{cases} C:N.NH.CO.NH.C_6H_5 \\ | \\ CO \end{cases}$$

Auch auf eine andere Weise sind die Semicarbazone mit den Hydrazonen verbunden. Phenylisocyanat kondensiert sich mit den Hydrazonen zu den entsprechenden Phenylsemicarbazonen:

$$C_8H_{14}\begin{cases} C:N.NH_2 \\ | \\ CO \end{cases} + C_6H_5N:C:O = C_8H_{14}\begin{cases} C:N.NH.CO.NH.C_6H_5 \\ | \\ CO \end{cases}$$

Während so die beiden Isomeren getrennt erhalten werden, führt die von Borsche[7]) angegebene Reaktion von Semicarbazonen mit Anilin zu einer Gleichgewichtsmischung der beiden Isomeren:

$$C_8H_{14}\begin{cases} C:N.NH.CO.NH_2 \\ | \\ CO \end{cases} + C_6H_5NH_2 =$$

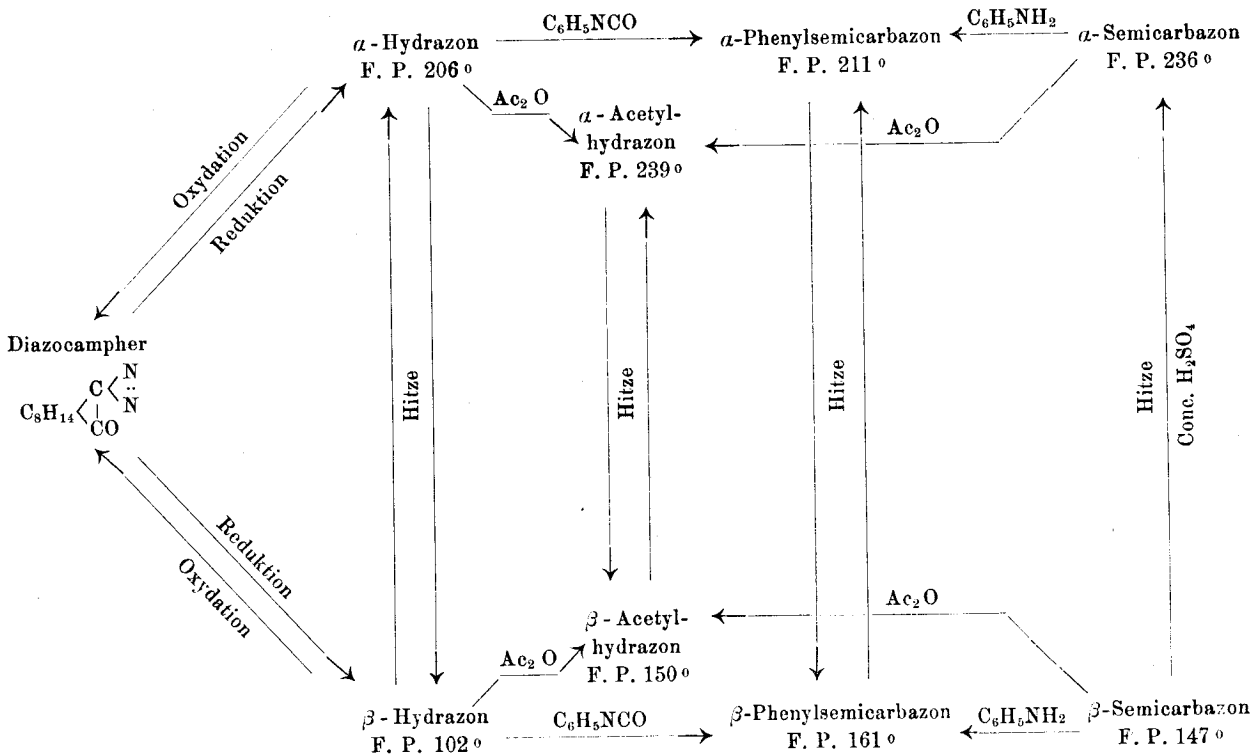
$$= C_8H_{14}\begin{cases} C:N.NH.CO.NH.C_6H_5 \\ | \\ CO \end{cases} + NH_3$$

Daß der Verbindung wirklich diese Formel zukommt, geht daraus hervor, daß eine Mischung der beiden Isomeren direkt entsteht, wenn Campherchinon mit Phenylcarbaminsäurehydrazin $C_6H_5NH.CO.NH.NH_2$ kondensiert wird.

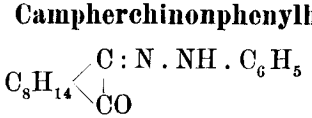
Der enge Zusammenhang zwischen diesen Verbindungen geht aus dem folgenden Schema hervor.

---

[7]) B. B. 34, 4297 (1901); 37, 3177 (1904).

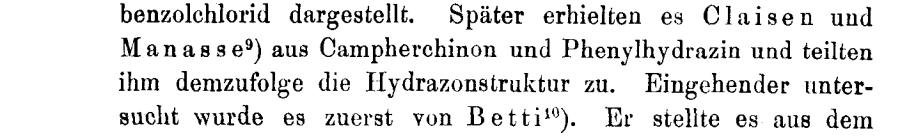

α-Hydrazon
F. P. 206°
C6H5NCO
α-Phenylsemicarbazon
F. P. 211°
C6H5NH2
α-Semicarbazon
F. P. 236°
Ac2O
α-Acetyl-hydrazon
F. P. 239°
Ac2O
Oxydation
Reduktion
Diazocampher
C8H14 C CO N N
Hitze
Hitze
Hitze
Hitze
Conc. H2SO4
Reduktion
Oxydation
Ac2O
β-Acetyl-hydrazon
F. P. 150°
Ac2O
β-Hydrazon
F. P. 102°
C6H5NCO
β-Phenylsemicarbazon
F. P. 161°
C6H5NH2
β-Semicarbazon
F. P. 147°

Die beiden Campherchinonphenylhydrazone.

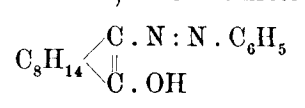


Nachdem die vier soeben beschriebenen Isomerenpaare untersucht waren, war es möglich, die Eigenschaften der beiden Phenylhydrazone vorauszusagen; und da die in der Literatur aufgezeichneten Angaben keineswegs mit den zu erwartenden Resultaten übereinstimmten, sah ich mich veranlaßt, die Untersuchung nach den bei den Hydrazonen und Semicarbazonen gewonnenen Gesichtspunkten wieder aufzunehmen. In der Tat ist es mir gelungen, das zweite Phenylhydrazon von Campherchinon zu isolieren und zu charakterisieren und damit die zahlreichen in ältern Arbeiten veröffentlichten Irrtümer richtig zu stellen.

Das α-Campherchinon-phenylhydrazon wurde zuerst von Claisen und Bishop[8]) aus Oxymethylencampher und Diazobenzolchlorid dargestellt. Später erhielten es Claisen und Manasse[9]) aus Campherchinon und Phenylhydrazin und teilten ihm demzufolge die Hydrazonstruktur zu. Eingehender untersucht wurde es zuerst von Betti[10]). Er stellte es aus dem Natriumsalz der Camphocarbonsäure und Diazoniumchlorid nach folgender Gleichung dar:



Er teilte ihm aber nicht die Keto-, sondern die Enolform zu, da die Substanz, in kalter Benzollösung mit absolut ätherischer Eisenchloridlösung behandelt, eine rubinrote Färbung gab.



[8]) Sitzungsberichte d. Kgl. Bayr. Akad. d. Wissensch. math.-phys. Klasse 1890, Seite 460.

[9]) Ann. 274, 87 (1893); siehe auch *Bishop, Claisen und Sinclair*, A. 281, 326, 347 (1894).

[10]) B. B. 32, 1995 (1899).

Durch Behandeln mit Piperidin erhielt er ein bei 155° schmelzendes Isomeres, das er als die Ketoform ansprach, da es die Eisenchloridreaktion nicht mehr zeigte. Diese Verbindung ging beim Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol wieder in die bei 180° schmelzende Enolform über, aus der sie durch Zufügen eines Tropfens Piperidin regeniert werden konnte. Außerdem erhielt er eine „Keto-Enolmischform" durch Umkrystallisieren der höher schmelzenden Form aus Eisessig oder Ausfällen aus ihrer alkoholischen Lösung mit verdünnter Lauge oder durch kurzes Erhitzen über den Schmelzpunkt. Diese letzte Angabe ist besonders interessant, da ich auf diese Weise 90 % β-Phenylhydrazon (F. P. 36°) erhielt. Zufolge diesen Ergebnissen glaubte Betti, die Existenz der Tautomerie des Camphers endgültig bewiesen zu haben.

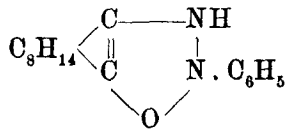
Seine Versuche wurden bald darauf von Lapworth und Hann[11]), die das α-Phenylhydrazon aus Campherchinon und Phenylhydrazin darstellten und seine Identität mit Bettis Körper feststellten, wieder aufgenommen. Es wollte ihnen nicht gelingen, ein Isomeres zu der bei 180° schmelzenden Form darzustellen. Sie gingen jedoch mit Bettis Schlußfolgerung, daß dieser Körper die Enolform sei, einig, bemerkten aber, daß die Färbung mit Eisenchlorid nie intensiv sei, sondern leicht durch die gelbe Farbe des Eisenchlorids markiert werde und warnten davor, dieser Reaktion zu große Bedeutung beizulegen.

Später erhielt Forster[12]) das Campherchinonphenylhydrazon als Nebenprodukt bei der Einwirkung von Phenylhydrazin auf α,α-Bromnitrocampher, stellte seine Identität fest und fand den Schmelzpunkt zu 190°.

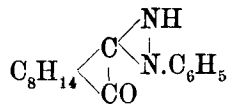
In einer ausführlichen Abhandlung, die gegen die Hantzsch-Werner'sche Theorie im allgemeinen gerichtet ist, aber nur wenig experimentelles Material enthält, unterzogen Armstrong und Robertson[13]) die frühern Arbeiten über die Konstitution des Campherchinonphenylhydrazons einer Kritik und glaubten,

[11]) Soc. 81, 1514 (1902).
[12]) Soc. 81, 869 (1902).
[13]) Soc. 87, 1272 (1905).

aus ihren Beobachtungen den Schluß ziehen zu müssen, daß es nach folgender Formel zusammengesetzt sei:



während einem vermuteten Isomeren diese Formel zukäme:

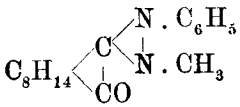


Diese beiden Formeln sind ohne experimentelle Stütze aufgestellt worden; ihre Unhaltbarkeit wird im folgenden Kapitel bewiesen werden.

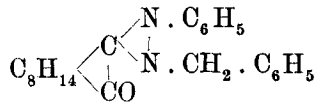
Die Autoren messen dem Unterschied in der Farbe eine alle andern Eigenschaften übertreffende Bedeutung, als Licht auf die Konstitution werfend, zu. Deshalb glauben sie, daß dem goldgelben Campherchinon eine andere Konstitution zukommen müsse, als seinen farblosen Oximen und Hydrazonen. Nun haben aber weder sie, noch sonst jemand das α-Phenylhydrazon farblos erhalten. Es ist in der Tat grünlichgelb gefärbt. Andere Verbindungen, wie das α-Hydrazon und das α-Semicarbazon sind wirklich farblos, während das α-Phenylthiosemicarbazon zitronengelb und das β-Phenylhydrazon goldgelb gefärbt ist. Allen diesen Verbindungen kommt aber dieselbe Struktur zu, wie aus dem folgenden Kapitel hervorgehen wird. Wie Campherchinon ist das Diphenylhydrazon gefärbt, dem Armstrong und Robertson eine andere Konstitution als dem Phenylhydrazon zuerteilen. Ich glaube aber nicht, daß das nötig ist, sondern mir scheint es, der *graduelle* Unterschied in der Farbe sei einerseits durch den farbverstärkenden Einfluß der Phenylgruppe, anderseits durch die verschiedene räumliche Lagerung der Gruppen bedingt.

Im Falle des Methylphenyl- und Benzylphenylhydrazons kamen die Autoren zum Schlusse, für den sie nicht einen einzigen

Grund angeben, daß den beiden Substanzen die folgenden Formeln zukommen müssen:

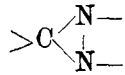


und



Daraus wiederum schlossen sie, daß die Methyl-, resp. Benzylgruppe von einem N-atom zum andern wandere. Ueberzeugender wäre wohl gewesen zu schreiben: „Da es sehr unwahrscheinlich ist, daß unter den Versuchsbedingungen Alkylwanderungen stattfinden, so können diese Formeln kaum richtig sein.“

Wenn sie außerdem schreiben (loc. cit., pag. 1295) daß man bis jetzt kaum an die Formel mit der Gruppe



gedacht habe, so scheinen sie u. a. die Arbeit von Hantzsch und Overton übersehen zu haben, in der an Hand der beiden isomeren Diphenylhydrazone von Anisylphenylketon die Unmöglichkeit der „Iso“formel dargelegt wird.

Als ein weiteres Argument gegen die Analogie der Formeln für die verschiedenen substituierten Hydrazone betrachteten sie die große Verschiedenheit in der Molekularrotation. So würde das Diphenylhydrazon ($[M]_D$ 420°) analog dem Campherchinon ($[M]_D$ —188°) die gewöhnliche Doppelbindung aufweisen, das *a*-Phenylhydrazon ($[M]_D$ 850°) wäre nach der schon angegebenen Formel, das Benzylphenyl- ($[M]_D$ 2200°) und Methylphenylhydrazon ($[M]_D$ 2430°) nach der „Iso“formel zusammengesetzt. Es ist allerdings richtig, daß die Phenylgruppe in der Nähe einer Doppelbindung die Rotation erhöht; die scheinbare Anomalie der relativ niedrigen Drehung des Diphenylhydrazons findet aber ihre natürliche Erklärung darin, daß symmetrische Substitution mit Bezug auf die Ebene der Doppelbindung den Einfluß der ersten Phenylgruppe kompensiert und dadurch die Rotation wieder erniedrigt, wie Forster[14]) an zahlreichen Beispielen gezeigt hat.

[14]) *Forster und Thornley,* Soc. 95, 949 (1909).

Daß ferner Drehung der Ebene des polarisierten Lichts und Farbe einander nicht parallel gehen, geht unter anderm auch daraus hervor, daß α-Campherchinonphenylhydrazon schwach grüngelb, die β-Verbindung aber goldgelb gefärbt ist, während in der Rotation kein wesentlicher Unterschied besteht.

Was nun zum Schlusse die Existenz eines farblosen, optisch inaktiven Isomeren anbetrifft, so stützt sich die Behauptung einzig und allein auf eine Beobachtung Robertsons:[15]) Durch Zufügen eines Tropfens Piperidin zur gesättigten Lösung des α-Phenylhydrazons fiel die optische Drehung um einen gewissen Betrag, woraus er auf die Bildung eines Gleichgewichtes mit einem Isomeren mit niedriger Rotation schloß. Da nun bei Gegenwart von Piperidin und festem α-Phenylhydrazon die Rotation in 24 Stunden wieder auf den Betrag für eine gesättigte Lösung des α-Phenylhydrazons *allein* stieg, zog er den Schluß, daß das Isomere nicht oder fast nicht optisch aktiv sei. Für die Annahme, daß es farblos sei, finden sich keine Belege. Aus dieser einzigen Beobachtung einen Schluß von so großer Tragweite zu ziehen, ist mindestens gewagt, denn es wird vorausgesetzt, daß das gebildete neue Isomere die Löslichkeit des α-Phenylhydrazons nicht erniedrige. Geschieht dies aber doch, was sehr wahrscheinlich ist, so erklärt die Vermutung, daß β-Phenylhydrazon gebildet werde, die Tatsachen eben so gut.

Zwei Jahre später wies Baly[16]) an Hand einer vergleichenden spektroskopischen Untersuchung nach, daß dem α-Phenylhydrazon die gleiche Hydrazonstruktur zukommen müsse, wie dem Diphenylhydrazon. Zu demselben Schlusse kam im vergangenen Jahre auch Auwers[17]) aus andern Erwägungen; auch ihm ist es nicht gelungen, ein zweites Isomeres aufzufinden.

Durch die Isolierung und Charakterisierung eines zweiten Phenylhydrazons und durch die Analogie der beiden Phenylhydrazone mit den Hydrazonen, Semicarbazonen etc. von

[15]) Soc. 87, 1298 (1905).

[16]) *Baly, Tuck, Marsden und Gazdar,* Soc. 91, 1575 (1907).

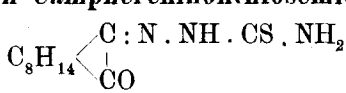
[17]) Ann. 378, 245 (1910).

Campherchinon glaube ich, etwas Klarheit in die zum Teil widersprechenden Angaben älterer Forscher gebracht zu haben. Bei der gewöhnlichen Darstellungsweise aus Campherchinon und Phenylhydrazin entstehen beide Isomeren gleichzeitig, allerdings beträgt die Ausbeute an β-Phenylhydrazon nur etwa 10 %. Dies sowohl, als auch die Tatsache, daß es als außerordentlich leicht lösliches, dickes Oel erhalten wird, das sehr schwierig zum Erstarren zu bringen ist, machen es erklärlich, daß es bis jetzt allen Forschern entgangen ist. Es hat nicht die geringste Aehnlichkeit mit den vermeintlichen Isomeren von Betti und Armstrong, sondern besteht aus goldgelben bei 36° schmelzenden Krystallen, die in 1% alkoholischer Lösung $[\alpha]_D = 375°$ haben.

Wie die schon beschriebenen Isomerenpaare sind auch die beiden Campherchinonphenylhydrazone durch Wärme in einander überführbar. Diese Umwandlung geht schon bei relativ niedriger Temperatur mit gut meßbarer Geschwindigkeit vor sich und kann im Polarimeter leicht verfolgt werden. Es zeigt sich dabei, daß die Transformation eine Reaktion erster Ordnung ist, und dieselbe Gleichgewichtslage erreicht wird, gleichgültig ob man von α- oder β-Phenylhydrazon ausging.

Lapworth und Hann (loc. cit.) bemerkten, daß die Mutarotation in Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur so schnell vor sich gehe, daß der Endwert erreicht werde, bevor Ablesungen gemacht werden können. Dies ist unrichtig; die Mutarotation hatte noch gar nicht begonnen; die Aenderung geht erst bei höherer Temperatur mit meßbarer Geschwindigkeit vor sich. Aus den im experimentellen Teil mitgeteilten Resultaten geht hervor, daß bei 63° das Gleichgewicht erst nach etwa 15 Stunden erreicht wird.

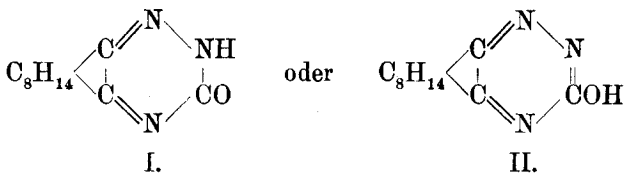
Die beiden Campherchinonthiosemicarbazone.



Die beiden Isomeren entstehen bei der Darstellung in ungefähr gleicher Menge. Es ist mir aber nur gelungen, die

α-Verbindung zu isolieren, da die β-Verbindung verhältnismäßig labil ist und außerordentliche Hartnäckigkeit zeigt, Mischkrystalle zu bilden. Wie bei den Semicarbazonen wird das α-Thiosemicarbazon durch Alkali nicht verändert, während die β-Verbindung sich schnell durch Wasseraustritt in das Camphanthiotriazin umwandelt, aus dessen Menge der Prozentgehalt des ursprünglich gebildeten β-Thiosemicarbazons berechnet werden kann. Durch Erhitzen geht die α-Verbindung teilweise in ihr Isomeres über, das sich aber durch Verlust von Wasser schnell in das Thiotriazin umwandelt. Da das β-Thiosemicarbazon nicht isoliert werden konnte, so konnte der umgekehrte Vorgang nicht beobachtet werden.

Camphanoxytriazin.



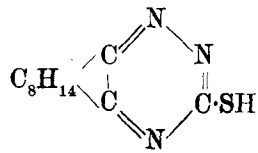
Camphanoxytriazin entsteht durch Einwirkung von Lauge auf β-Campherchinon-semicarbazon. Es schließt sich in seinen Eigenschaften eng an die wenigen bis jetzt bekannten Vertreter dieser Körperklasse[18]) an, die hauptsächlich von Biltz untersucht worden sind. Es ist farblos und hat die auffallend niedrige Rotation $[\alpha]_D$ 22,6°.

So wenig wie dem letzt genannten Forscher ist es mir möglich, die Entscheidung zwischen den beiden tautomeren Formen zu treffen. Während das Acetylderivat sich schon beim längern Aufbewahren zersetzt, was eher auf ein O- als ein N-derivat hindeutet, scheint doch eine Vergleichung mit dem Camphanthiotriazin für die Formel I zu sprechen.

---

[18]) *Thiele,* Ann. 283, 1 (1894); *Wolff,* Ann. 325, 148 (1902); *Biltz,* Ann. 339, 243 (1908); *Schmidt, Schairer und Glatz,* B. B. 44, 276 (1911).

Camphan-thiotriazin.



Camphanthiotriazin bildet sich in analoger Weise wie das Oxytriazin durch Einwirkung von Lauge auf β-Campherchinon-thiosemicarbazon. Es unterscheidet sich von diesem durch seine gelbe Farbe. Wie das Oxytriazin bildet es charakteristische Schwermetallsalze. Wenn das Silbersalz mit Wasser gekocht wird, so bildet sich unter Abspaltung von Silbersufid freies Oxytriazin. Dadurch ist bewiesen, daß das Ag am S sitzt, die Verbindung also obiger Formel entspricht. Versuche, es zu acetylieren, führten merkwürdigerweise zum Acetylderivat von Oxytriazin. Das Camphanthiotriazin besitzt ein $[\alpha]_D - 73{,}3^0$. Dies ist auffallend, denn während im α-Semicarbazon durch den Ersatz von O durch S die Rotation von 277,6° auf 314,4°, also um 36° *steigt*, *fällt* durch den Ersatz von O durch S im Oxytriazin der Wert von $[\alpha]_D$ um 96°. Dieses abnormale Verhalten findet vielleicht seine Erklärung darin, daß, während dem Thiotriazin die oben angegebene Struktur zukommt, wie aus dem Verhalten des Silbersalzes unzweifelhaft hervorgeht, das Oxytriazin nach der tautomeren Formel zusammengesetzt ist.

Beweis der Strukturidentität.

Nach dieser kurzen Charakteristik der einzelnen Paare von Isomeren werde ich zeigen, daß jede Möglichkeit einer Erklärung der Isomerie auf anderer als stereochemischer Grundlage im Sinne der Hantzsch-Werner-Theorie ausgeschlossen ist.

1. Dimorphie: Diese Möglichkeit wurde von Emil Fischer[19]) für die beiden Acetaldehydphenylhydrazone befürwortet. Sie ist zu verwerfen, weil

a) die Verschiedenheit der beiden Formen in Lösung erhalten bleibt, wie aus dem optischen Verhalten hervorgeht;

[19]) B. B. 29, 793 (1896).

b) die Verschiedenheit auch in den Derivaten erhalten bleibt;

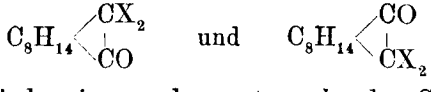
c) die in der Nähe des Schmelzpunktes stabile Form den niedrigern Schmelzpunkt hat[20]).

2. Polymerie: Da die beiden Formen in ihrer Löslichkeit stark differieren, könnte die Vermutung auftauchen, daß die schwer lösliche Form ein Polymeres der andern sei. Dagegen spricht:

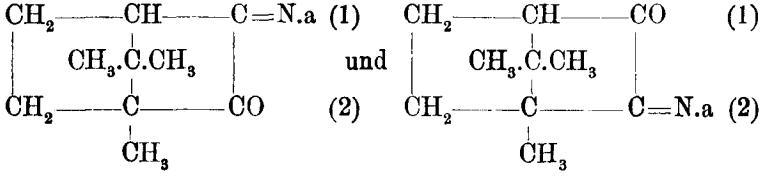
a) Die Bildung eines Gleichgewichtszustandes beim Erwärmen.

b) Die Molekulargewichtsbestimmung. Leider konnte diese wegen der schweren Löslichkeit nur beim *α*-Phenylsemicarbazon nach der Gefrierpunktsmethode, und beim *α*-Semicarbazon durch Siedepunktserhöhung in Chloroform angewandt werden. Beide ergaben Werte, zufolge denen die *α*-Verbindungen unzweifelhaft monomolekular sind. Zu gleichen Resultaten kamen Betti[21]) und Lapworth[22]) in Bezug auf das *α*-Phenylhydrazon.

3. Strukturisomerie, beruhend auf der Asymmetrie des Campherchinonmoleküls, derzufolge die beiden Typen:



verschieden sind, wie aus den entsprechenden Strukturbildern hervorgeht:



Diese Möglichkeit erscheint auf den ersten Blick sehr einleuchtend. Es ist aber bemerkenswert, ein wie großer Unterschied in der Reaktionsfähigkeit der beiden CO-gruppen besteht. Während diejenige in Stellung (1), wohl durch die

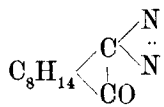
[20]) *Wegscheider,* M. 22, 917 (1901).

[21]) B. B. 32, 1995 (1899).

[22]) *Lapworth und Hann,* Soc. 81, 1516 (1902).

Nachbarschaft der CH-gruppe, äußerst reaktionsfähig ist, gelingt es nur in einzelnen Fällen, Derivate der (2) ständigen Carbonylgruppe darzustellen. So z. B. konnten bis jetzt keine Campherchinon-(2)-monoxime bereitet werden. Wird die Formulierung schon durch den leicht erfolgenden wechselseitigen Uebergang der beiden Isomeren durch bloßes Erwärmen unwahrscheinlich gemacht, so zeigt sich ihre Haltlosigkeit dadurch, daß sowohl:

a) *α*-, als auch *β*-Hydrazon durch Oxydation mit Mercuriacetamid in Diazocampher

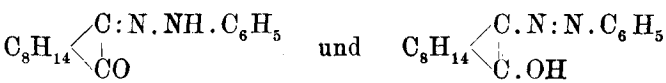


übergehen, und daß

b) Diazocampher bei gelinder Reduktion ein Gemisch der beiden Hydrazone liefert.

Beide Reaktionen sind nur mit der ersten Formel in Uebereinstimmung zu bringen.

4. Tautomerie. Diese Art der Isomerie, deren Diskussion besonders bei den Oxyazoverbindungen, resp. aromatischen Phenylhydrazonen sehr lebhaft war,[23]) wurde von Betti (loc. cit.) befürwortet; er schlug für die beiden Campherchinonphenylhydrazone folgende Formeln vor:



Seine Formulierung war auf die später als falsch erwiesene Ansicht gestützt, daß das *α*-Phenylhydrazon mit ätherischer Eisenchloridlösung die für Enole charakteristische rubinrote Färbung gebe.

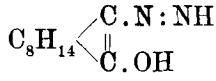
Da nun

a) diese Färbung weder bei einem der Phenylhydrazone,[24]) noch bei irgend einem andern der untersuchten Körper auftritt;

[23]) Siehe z. B. *Auwers*, Ann. 378, 245 (1910).

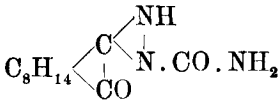
[24]) *Lapworth und Hann*, loc. cit.

b) das optische Verhalten (Rotation, Dispersion) nicht die für diese Isomerie in andern Fällen erhaltenen Unterschiede aufweist, so ist auch diese Interpretation zu verwerfen. Ueberdies würde das einfache Hydrazon

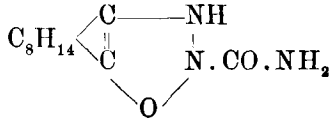


eine endständige Imidgruppe enthalten, deren Anwesenheit nicht mit der Beständigkeit des Hydrazons in Uebereinstimmung zu bringen wäre.

5. **Strukturisomerie** im Sinne der Formulierung der Phenylhydrazone nach dem Vorschlage von Armstrong (loc. cit., pag. 1296). Ihre Haltlosigkeit geht am besten aus dem Verhalten der Semicarbazone hervor, die so geschrieben werden müßten:



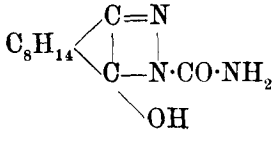
und



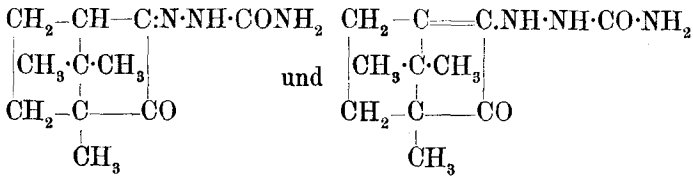
a) Die Formeln lassen große Unterschiede im optischen Verhalten erwarten. Diese bestehen aber nicht.

b) Ebenso sind Unterschiede in chemischer Richtung vorauszusehen. Aber gerade die einzige chemische Reaktion, durch die sich die beiden Isomeren unterscheiden, nämlich der Uebergang der α-Verbindung in Oxytriazin mit Lauge, während das β-Semicarbazon nicht angegriffen wird, kann durch diese Formeln nicht erklärt werden.

Das bezieht sich auch auf die Formel, die man aus Analogie zu Hantzsch's Formulierung der Alkalisalze von Oximinoketonen in Erwägung ziehen könnte:

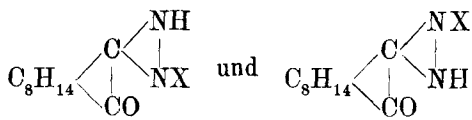


6. Auch folgende Möglichkeit wurde für die Semicarbazone in Vorschlag gebracht:



Dadurch stellt sich die eine Form als ein Semicarbazon, die andere als ein Semicarbazin dar. Die letztere sollte sich sehr leicht oxydieren lassen. Da aber keine der beiden Verbindungen ammoniakalische Silberlösung oder Fehling'sche Lösung reduziert und auch die beiden einfachen Hydrazone erst in der Wärme und völlig gleichartig einwirken, ist diese Auffassung ebenfalls zu verwerfen.

7. cis-trans-Isomerie:



Diese Art wurde von Armstrong und Robertson (loc. cit.) für die Phenylhydrazone in Erwägung gezogen. In der Tat wäre es schwierig, ihre Unhaltbarkeit im Falle von substituierten Hydrazonen nachzuweisen. Aber kann das Auftreten von zwei Isomeren, bei den einfachen Hydrazonen damit erklärt werden? Nein; denn sobald $x = H$ wird, so werden die beiden Formen identisch. Dies gilt aber nur, solange man an der gebräuchlichen Voraussetzung festhält, daß die drei Valenzen beim einfach gebundenen dreiwertigen N in einer Ebene liegen.

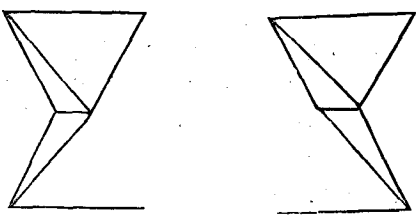
Von dieser Annahme wich Robertson[25]) ab, indem er darauf hinwies, daß die in Diskussion stehende Isomerie sehr wohl nach Analogie der cis-trans-Isomerie bei ringförmigen Kohlenstoffverbindungen erklärt werden könne, so daß keine Ursache vorhanden sei, die Hantzsch-Werner'sche Hypo-

[25]) Proceedings of the Chem. Soc. 26, 246 (1910).

these zu acceptieren. Herr Dr. Lowry unterstützte seine Ausführungen.

Bevor ich auf diese Einwände entgegne, ist es nötig, die Gründe zu erforschen, die eine Ablehnung der Hantzsch-Werner'schen Hypothese gegenüber rechtfertigen könnten.

Die Theorie, in ihrer ursprünglichen Fassung, hat einen schwachen Punkt; den nämlich, daß es schwierig ist, zu erklären, wie ein solches Gebilde



die nötige Festigkeit erlangen kann, um in zwei stabilen Formen, den beiden Bildern entsprechend, auftreten zu können; zudem ist die Tetraëderform nicht, wie im Falle des Kohlenstoffatoms, auf physikalische Grundlage gestellt; denn die letztere wurde angenommen, da sie die einfachste symmetrische Verteilung von vier Punkten, den Richtungen der vier Valenzkräfte entsprechend, auf einer Kugeloberfläche darstellt. Da nun der Stickstoff drei- oder fünfwertig ist, so hat die Tetraëderformel keinen Sinn.

Diese Einwände ändern aber nichts an der Grundhypothese, daß nämlich in Verbindungen mit der Gruppe $>C:N-$ die Richtung der dritten Valenz unter dem Einfluß innerer oder äußerer Kräfte aus der Ebene der beiden andern herausgedrängt wird. Um aber dafür eine auf physikalischer Grundlage befriedigende Erklärung zu geben, sind verschiedene Modifikationen vorgeschlagen worden. Die bekanntesten sind die von Pickering[26]) und Wedekind,[27]) während die Erklärungsversuche durch Strukturverschiedenheit von Claus[28]) und Nef[29]) keine Anhänger gefunden haben.

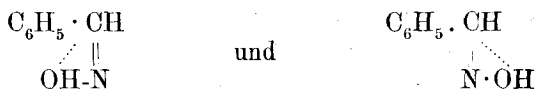
[26]) Soc. **63**, 1069 (1893).
[27]) Ann. **318**, 117 (1901).
[28]) J. pr. Ch. [2] **45**, 389 (1892); **54**, 391 (1896).
[29]) Ann **270**, 322 (1892).

Neuerdings haben Forster und Dunn[30]) eine auf etwas anderer Grundlage begründete Interpretation gegeben. Sie haben darauf hingewiesen, daß unter den Typen

$$\begin{matrix} R_1 \\ R_2 \end{matrix}\!\!>\!C{:}N{\cdot}OH, \qquad \begin{matrix} R_1 \\ R_2 \end{matrix}\!\!>\!C{:}N{\cdot}NHR_3, \qquad \begin{matrix} R_1 \\ R_2 \end{matrix}\!\!>\!C{:}N{\cdot}NH{\cdot}CO{\cdot}NHR_3,$$

$$\begin{matrix} R_1 \\ R_2 \end{matrix}\!\!>\!C{:}N{\cdot}R_3 \quad \text{und} \quad R_1{\cdot}N{:}N{\cdot}R_2$$

nur bei den ersten drei Gruppen Isomerie mit Sicherheit nachgewiesen ist, und daß diese Fälle diejenigen Typen sind, bei denen das Atom, das direkt mit dem doppelt gebundenen Stickstoffatom verbunden ist, unter Umständen in höhern Wertigkeitsstufen auftreten kann. Durch Ausgleich eines Teils dieser „Supplementarwertigkeit“ mit der Partialvalenz des doppelt gebundenen C-atoms käme eine Art lockerer Bindung zu stande, wodurch die einzelnen Formen stabilisiert würden, z. B.:



Benz-anti-aldoxim und Benz-syn-aldoxim

Auf die Campherchinonhydrazone angewandt, ergeben sich folgende Bilder:

Im Falle der Diazoverbindungen und Schiff'schen Basen ist diese Supplementarwertigkeit nicht vorhanden; daher die bisherige Erfolglosigkeit, relativ stabile Isomere aufzufinden.

Robertson schlug für die beiden Campherchinonhydrazone folgende Formeln vor:

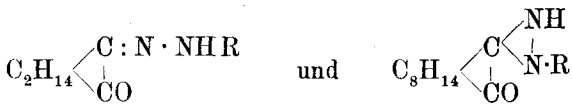
[30]) Soc. 95, 425 (1909).

d. h. er stellte die neue Theorie auf, daß in einem an zwei verschiedene Atome gebundenen N-atom die Richtung der dritten Valenz mit den zwei andern Valenzrichtungen nicht in einer Ebene liege. Da nun das Campherchinonmolekül asymmetrisch ist, würden die beiden Formen von einander verschieden sein, und die Isomerie würde sich der der ringförmigen Kohlenstoffketten an die Seite stellen. Mit andern Worten: Die Verfechter dieser Auffassung benutzen als Argument dasselbe, das sie veranlaßt hat, die Erklärung nach der Hantzsch-Werner'schen Theorie zurückzuweisen, nämlich die Voraussetzung, daß die Richtungen der drei Valenzen des Stickstoffatoms nicht unter allen Umständen in einer Ebene liegen.

Diese eigentümliche Inkonsequenz beraubt sie des stärksten Einwands, den sie gegen die in Frage stehende Theorie vorbringen konnten. Außerdem verlangt ihre Formulierung nicht nur zwei, sondern vier isomere Hydrazone, wie aus der Betrachtung des Modells hervorgeht. Bedeutet der Strich die Ebene des ringes und berücksichtigt man, daß der Rest des Camphermoleküls asymmetrisch ist, so sind folgende Möglichkeiten vorhanden:

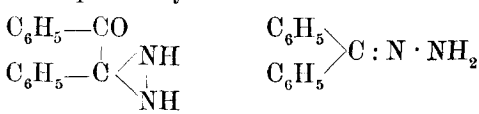
Im Falle der substituierten Hydrazone, Semicarbazone etc. wären durch den Ersatz des einen Wasserstoffatoms durch einen Rest R sogar acht Isomere möglich. Da nun bei allen untersuchten Derivaten immer zwei, aber nie mehr als zwei Isomere aufgefunden wurden, so liegen absolut keine Gründe zur Annahme dieser Hypothese vor. Erst wenn mehr als die von der Hantzsch-Werner'schen Theorie geforderten Isomeren aufgefunden werden sollten, könnte eventuell diese Hypothese in Erwägung gezogen werden.

8. Strukturisomerie: normale und Isoform



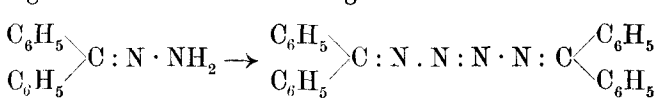
Diese Art der Isomerie ist diejenige, die für die Hydrazone zuerst in Erwägung gezogen wurde. Sie schließt sich der von Beckmann für die Oxime vorgeschlagenen Formulierung an. Ihre Unmöglichkeit hat schon Hantzsch[31]) durch die Existenz von isomeren Diphenylhydrazonen erwiesen. Leider konnte ich aus Rücksicht auf die im Gange befindlichen Untersuchungen im Laboratorium von Herrn Professor Armstrong die Arbeit nicht auf die Diphenylhydrazone von Campherchinon ausdehnen.

Was die Beziehungen der einfachen Hydrazone zu dieser Art der Isomerie anbetrifft, so ist es nötig, einige Arbeiten von Curtius einer Diskussion zu unterziehen. Curtius beschäftigte sich eingehend mit der Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Ketone[32]) und er unterschied zwei Reihen von Derivaten. So z. B. teilte er dem Benzilmonohydrazon die erste, dem Benzophenonhydrazon die zweite Formel zu:



Folgendes sind die von den Autoren angegebenen Unterscheidungsmerkmale:

Die Hydrazimethylenverbindungen verhalten sich wie schwache Säuren; die Hydrazone sind Basen, welche mit Säuren Salze bilden. Jene bilden bei der Oxydation Azoverbindungen, diese gehen in Tetrazoverbindungen über

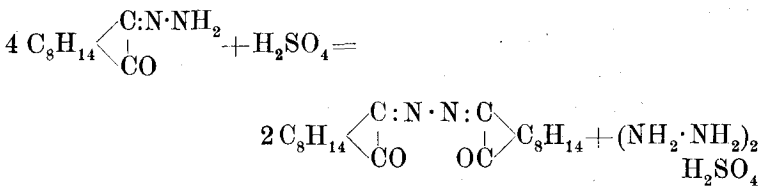


[31]) *Hantzsch und Overton*, B. B. 26, 9 (1893).

[32]) *Curtius und Thun*, J. pr. Ch. [2] 44, 162 (1891); *Curtius und Rauterberg*, ebenda p. 193; *Curtius und Lang*, ebenda, p. 549; *Curtius und Kastner*, J. pr. Ch. [2] 83, 215 (1911); *Curtius und Blumer*, J. pr. Ch. [2] 52, 117, (1895).

jene zerfallen beim Schmelzen bereits in Stickstoff und Kohlenwasserstoffe, diese destillieren unzersetzt; jene kondensieren sich mit Aldehyden nur durch direktes Erhitzen, diese schon durch Schütteln in wässeriger Suspension, eine Reaktion, welche bei allen Hydrazinen, die die Gruppe ($N{\cdot}NH_2$) enthalten, niemals ausbleibt.

Es würde mir nun sehr schwierig sein, die beiden Campherchinonhydrazone auf die beiden Reihen zu verteilen; denn sie verhalten sich chemisch absolut gleich und geben zudem Reaktionen von beiden Gruppen. So sind sie neutral, geben keine Silbersalze, andererseits werden sie durch Säuren ziemlich leicht zersetzt unter Bildung von Azocamphanon



bei der Oxydation bilden sie Diazocampher; sie zersetzen sich beim Schmelzen nicht; aber bei höherer Temperatur zerfallen sie langsam in Campher und Stickstoff; sie kondensieren sich mit Aldehyden schon in kalter wässeriger Suspension. Dieses letztere Verhalten scheint unzweifelhaft für die Anwesenheit der Gruppe $:N{\cdot}NH_2$ zu sprechen, während die Bildung von Diazocampher nach Curtius auf die Hydraziformel hinweist, da die Hydrazone in Tetrazoverbindungen übergehen sollen. Bei näherer Prüfung der Belege für die Tetrazonbildung fand ich aber, daß sie nicht überzeugend sind; denn eine entscheidende Molekulargewichtsbestimmung konnte nicht ausgeführt werden, und bei Vergleichung mit den in dieser Arbeit gemachten Experimenten scheint es mir sehr wahrscheinlich, daß die Tetrazone aus Benzophenonhydrazon,[33]) Benzalhydrazon[33]) und Acetophenonhydrazon[33]) leicht zersetzliche Diazomethanderivate von derselben Art sind, wie diejenigen aus Benzil-

[33]) *Curtius und Rauterberg,* loc. cit.

hydrazon und Campherchinonhydrazon. Diese Ansicht wird dadurch unterstützt, daß sich z. B. das Azo-p-tolil[34])

$$\begin{array}{l} CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C \begin{matrix} \diagup N \\ \vdots \\ \diagdown N \end{matrix} \\ \quad\quad\quad\quad\quad\quad | \\ CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \end{array}$$

schon beim Stehen an der Luft unter Abgabe von Stickstoff zersetzt, eine Reaktion, die nach Curtius für die Tetrazone charakteristisch ist; auf der andern Seite wird das aus Benzophenonhydrazon erhaltene „Tetrazon“,[34]) dem die Autoren folgende Formel erteilen

$$(C_6H_5)_2 > N \cdot N : N \cdot N < (C_6H_5)_2$$

durch HBr sehr lebhaft zerlegt, eine für Diazoverbindungen typische Erscheinung.

Ist es so sehr wahrscheinlich, daß die Oxydationsprodukte Azoverbindungen sind, so sind auch Zeichen dafür vorhanden, daß durch Einwirkung von Hydrazinhydrat auf alle untersuchten Ketone nur *eine* Reihe von Derivaten entsteht. Curtius teilt nur den Hydrazonen von Orthodiketonen und Brenztraubensäure Hydrazimethylenstruktur bei. Bei diesen Körpern bemerkte er aber zwei Reaktionen, die er auf Umlagerung der Gruppe $> C \begin{matrix} \diagup NH \\ | \\ \diagdown NH \end{matrix}$ in die isomere $> C : N \cdot NH_2$ zurückführen mußte. Die eine betrifft die Reaktion von Bishydrazibenzil mit Benzoylchlorid, die zum Benzylbisbenzoylhydrazon führte:[35])

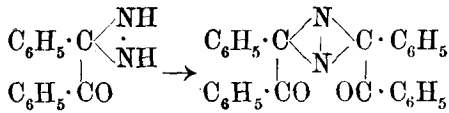
$$\begin{array}{l} C_6H_5 \cdot C \begin{matrix} \diagup NH \\ \vdots \\ \diagdown NH \end{matrix} \\ \quad\quad\quad | \\ C_6H_5 \cdot C \begin{matrix} \diagup NH \\ \vdots \\ \diagdown NH \end{matrix} \end{array} + 2\,Cl \cdot CO \cdot C_6H_5 = \begin{array}{l} C_6H_5 \cdot C : N \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5 \\ \quad\quad\quad | \\ C_6H_5 \cdot C : N \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5 \end{array}$$

die andere die Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure auf Hydrazibenzil, die zum Ketazin führte,

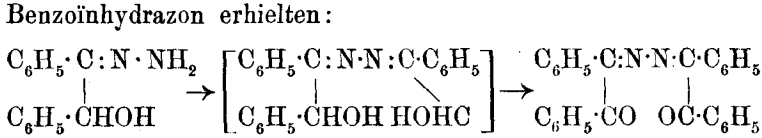
---

[34]) *Curtius und Kastner,* loc. cit.

[35]) *Curtius und Kastner,* loc. cit.

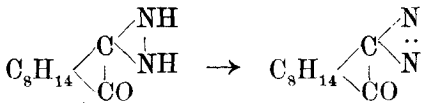


das sich als identisch mit dem erwies, das Curtius und Blumer[36]) durch Einwirkung von ätherischer Salzsäure auf Benzoïnhydrazon erhielten:



Curtius nimmt an, daß die Säure umlagernd wirkte, es ist aber wahrscheinlicher, daß die Ausgangsmaterialien alle dieselbe Gruppe besessen haben.

Wenn diese Ansicht richtig ist, so scheint es auf den ersten Blick, als ob die Hydrazimethylenformel richtig wäre; denn diese erklärt die Bildung von Diazocampher auf die einfachste Art:



Aber wie aus dem vorangehenden Abschnitt hervorgeht, scheint cis-trans-Isomerie bei unsubstituierten Hydrazonen ausgeschlossen; *ein* Hydrazon muß deshalb eine andere Struktur haben; als solche bleibt nur die mit der doppelten Bindung übrig; dann ist kein Grund vorhanden, dem Isomeren nicht die gleiche Struktur zuzuerteilen.

Es handelt sich nun darum, den Uebergang eines Hydrazons in ein Diazomethanderivat zu erklären. Curtius diskutierte diese Frage nicht; offenbar schloß er aus diesem leichten Uebergang ohne weiteres, daß der zu Grunde liegende Körper selbstverständlich die Hydrazimethylenstruktur haben müsse, und zog deshalb, da er keinen Isomeren begegnete, keine andere Formel in Erwägung.

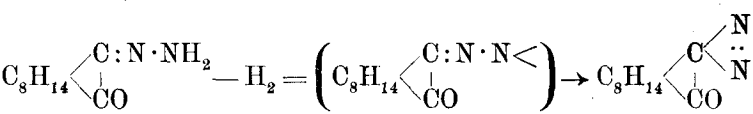
Die Erklärungsweise, die am meisten Wahrscheinlichkeit für sich hat, lehnt sich an diejenige der Reaktionen an, bei

[36]) loc. cit.

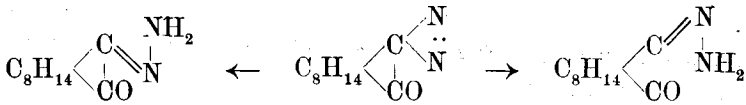
denen intermediär einwertiger Stickstoff auftritt. Die bekannteste ist die Hofmann-Curtius'sche Umlagerung:

$$R \cdot CO \cdot NHBr - HBr = (R \cdot CO \cdot N<) \rightarrow R \cdot N : C : O$$
$$R \cdot CO \cdot N_3 - N_2 = (R \cdot CO \cdot N<) \rightarrow R \cdot N : C : O$$

Während in diesen Fällen durch einen Platzwechsel des Stickstoffatoms die Valenzen abgesättigt werden, kann dies bei den Hydrazonen nicht geschehen, da es für das einwertige N-atom unmöglich ist, Kohlenstoff aus seiner Stellung im Molekül zu verdrängen. Die einzige Möglichkeit zum Ausgleich der Valenzen ist die Bildung des Diazomethylenringes:



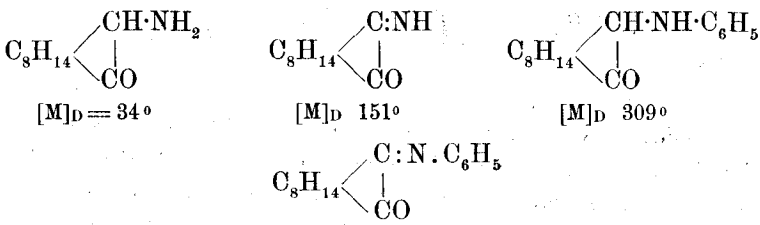
Diese Erklärung wird durch folgende Umstände unterstützt. Wie ich bereits angedeutet habe, können nicht beide Hydrazone die Hydraziform haben; wäre nun das eine ringförmig und das andere nicht, so müßten unbedingt Unterschiede im Verhalten gegen Oxydationsmittel vorhanden sein. Sie verhalten sich aber genau gleich: Wenn sie in kaltem Pyridin gelöst werden und eine wässerige Lösung von Mercuriacetamid zugefügt wird, so erfolgt die Abscheidung von metallischem Quecksilber in beiden Fällen augenblicklich. So darf die Oxydation eines Hydrazons zu einem Diazomethanderivat nicht mehr als Beweis für die Anwesenheit der Gruppe $>C\begin{smallmatrix}NH\\|\\NH\end{smallmatrix}$ angesehen werden. Ueberdies entstehen bei der Reduktion des Diazocamphers in alkoholischem Ammonsulfid beide Hydrazone gleichzeitig, ein weiteres Zeichen dafür, daß sie in naher Beziehung zu einander stehen müssen. Diese Reaktion findet ihre natürliche Erklärung in der Hantzsch-Werner-Hypothese; denn ihr zufolge müssen bei der Sprengung des Diazomethanringes syn- und anti-Form gleichzeitig entstehen.



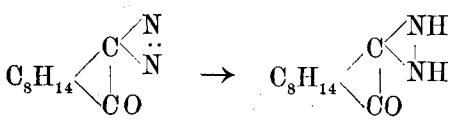
Die Ringsprengung erfolgt nie zwischen den beiden Stickstoffatomen, sondern immer zwischen C und N,[37]) eine allgemeine Reaktion der Diazomethanderivate.

Das optische Verhalten spricht entschieden gegen die Hydraziformel; denn, obschon der Einfluß der Konstitution auf die Rotation noch nicht endgültig hat festgestellt werden können, so sind doch einzelne Gesetzmäßigkeiten erkannt worden. Unter diesen ist eine der klarsten der Unterschied, der hervorgebracht wird, wenn die doppelte Bindung reduziert wird.

Zwei Beispiele aus der Camphergruppe mögen dies erläutern:



In beiden Fällen wird durch das Eintreten der Doppelbindung die Rotation beträchtlich erhöht. Zahlreiche ähnliche Fälle könnnten hinzugefügt werden,[38]) während kein Fall bekannt ist, in dem unter ähnlichen Verhältnissen die Rotation nicht verändert oder gar reduziert würde. Ginge deshalb die Reduktion von Diazocampher in folgender Weise vor sich:



so müßte man ein starkes Fallen der Rotation erwarten.

---

[37]) Siehe z. B. *Azzarello,* Atti R. Acad. [5] **14**, II, 285.

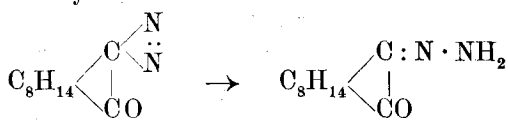
[38]) *Tschugaeff* (loc. cit.); *Haller und Müller,* C. r. **129**, 1006 (1899); *Rupe,* Ann. **32**, 157 (1903); *Haller,* C. r. **136**, 1222 (1903); *Pope und Read,* Soc. **95**, 177 (1909); *Forster und Thornley* (loc. cit.).

Das Gegenteil trifft aber zu, beide Hydrazone drehen das polarisierte Licht stärker als Diazocampher:

Diazocampher $[\alpha]_D$ in Chloroform	134,8°	$[M]_D$
α-Hydrazon	287,4°	
β-Hydrazon	231,3°	

Ueberdies müßte zwischen den beiden Hydrazonen, wenn dem einen die normale, dem andern die „Iso"formel zukäme, ein starker Unterschied erkennbar sein. Dies ist nicht der Fall.

Die Verstärkung der optischen Drehung bei der Reduktion erklärt sich ungezwungen nur, wenn man für die Reduktionsprodukte die Hydrazonstruktur annimmt:

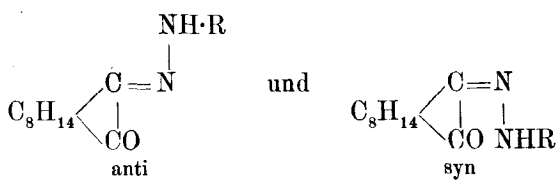


denn in diesem Falle rückt die Doppelbindung näher und wird konjugiert mit derjenigen der CO-gruppe, was eine Verstärkung der Rotation hervorbringen muß.[39])

Zusammenfassung. Keines der Campherchinonhydrazone kann nach der Isoformel zusammengesetzt sein, denn:

a) die Oxydation zu Diazocampher geht bei beiden mit gleicher Geschwindigkeit vor sich;
b) die Reduktion von Diazocampher liefert beide Hydrazone gleichzeitig;
c) beide Hydrazone kondensieren sich mit Benzaldehyd in wässeriger Suspension sehr schnell;
d) die optische Drehung der beiden Hydrazone ist fast gleich und *höher* als die von Diazocampher.

Damit ist die Diskussion der möglichen strukturisomeren Formen erschöpft, und es bleibt nur die stereochemische Erklärungsweise übrig, derzufolge die beiden Reihen von Isomeren folgendermaßen formuliert werden:



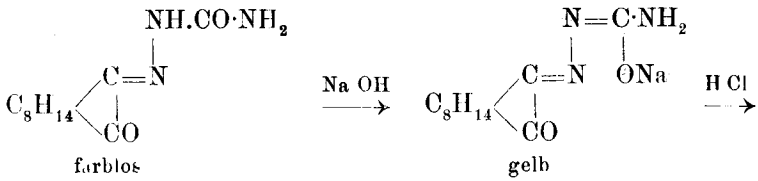
[39]) *Tschugaeff*, B. B. 31, 1775 (1898).

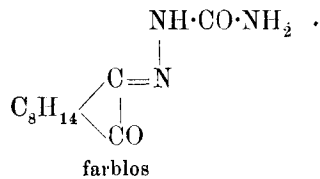
Configurationsbestimmung.

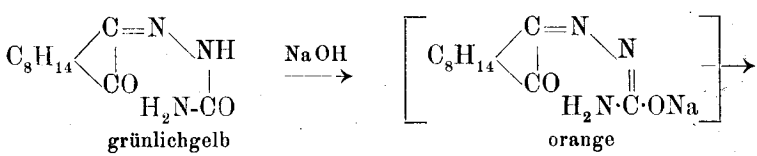
Sind zwei Verbindungen als stereoisomer erkannt worden, so stellt sich die Aufgabe, zu entscheiden, welcher Form die syn- und welcher die anti-Configuration zukommt. Zur Bestimmung der Configuration bedient man sich, in den Fällen, wo es möglich ist, des Prinzips, daß intramolekulare Reaktionen, im besondern solche, die zu einem Ringschluß führen, um so leichter erfolgen, je benachbarter die den Ringschluß vermittelnden Gruppen im Moleküle sind. Die aus solchen Reaktionsverhältnissen abgeleiteten Schlüsse werden oft durch andere Beziehungen ergänzt; sie bleiben aber stets die Grundlage der ganzen Configurationsbestimmung, wie bei den cis-trans- und geometrischen Aethylenisomeren; dort bilden sie ja in der Tat die Basis der zur Erklärung dieser Isomerieverhältnisse entwickelten räumlichen Vorstellungen.

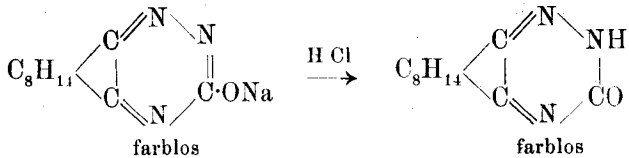
Nun gibt es unter den Campherchinonhydrazonen nur *eine* Reaktion, in der sich die Glieder der beiden Reihen unterscheiden, und sie ist gerade von der Art, daß sie gestattet, die Configuration zweifellos festzustellen.

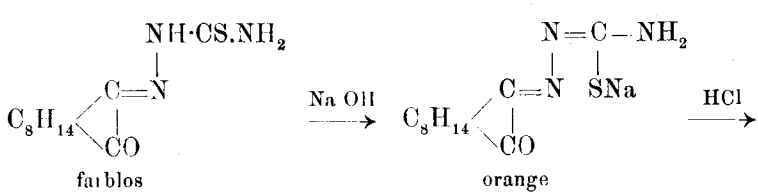
α-Semicarbazon und α-Thiosemicarbazon lösen sich nämlich mit gelber Farbe in Alkali und werden durch Säuren oder Kohlendioxyd unverändert wieder ausgefällt. Die β-Verbindungen lösen sich zwar auch mit orangegelber Farbe in Alkali, aber die Farbe wird schnell schwächer und beim Ansäuern fällt nicht unverändertes Semicarbazon, resp. Thiosemicarbazon aus, sondern Camphan-oxytriazin, resp. Camphan-thiotriazin. Unter Verlust von 1 Mol. Wasser hat sich ein Ring gebildet. Dieser Unterschied im Verhalten bei genau denselben Bedingungen läßt sich nur dadurch erklären, daß bei den β-Verbindungen die NH_2-gruppe des Semicarbazidrestes der (2) CO-gruppe im Campherrest benachbart ist, während sie bei den α-Verbindungen zur intramolekularen Reaktion zu weit weg ist. Die folgenden Formeln erläutern dies:

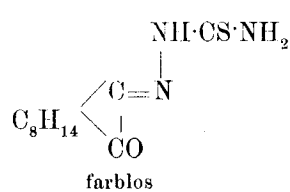

NH.CO·NH2
C=N
C8H14
CO
farblos
Na OH
N=C·NH2
C=N
ONa
C8H14
CO
gelb
H Cl

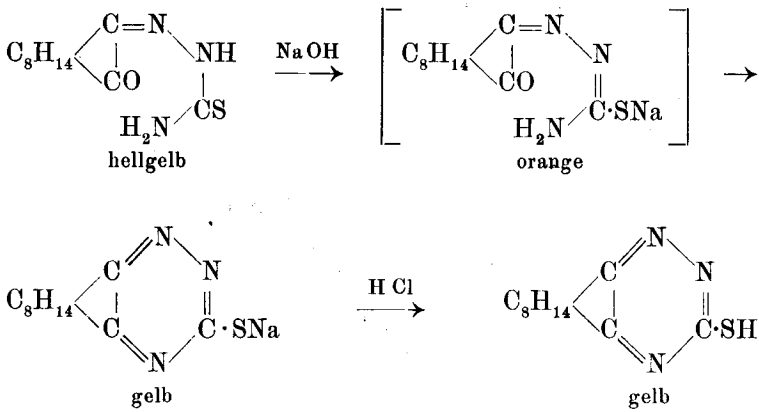

NH·CO·NH2
C=N
C8H14
CO
farblos


C=N
NH
C8H14
CO
H2N-CO
grünlichgelb
NaOH
C=N
N
C8H14
CO
H2N·C·ONa
orange

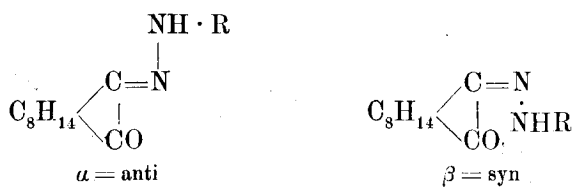

N
N
C
C8H14
C
N
C·ONa
farblos
H Cl
N
NH
C
C8H14
C
N
CO
farblos


NH·CS.NH2
C=N
C8H14
CO
farblos
Na OH
N=C—NH2
C=N
SNa
C8H14
CO
orange
HCl


NH·CS·NH2
C=N
C8H14
CO
farblos



Die übrigen Hydrazone geben keine ähnlichen Reaktionen; aber da die einzelnen Glieder der beiden Reihen in ihren physikalischen Eigenschaften so vollständig übereinstimmen und zum Teil durch unzweideutige Reaktionen direkt mit den Semicarbazonen verbunden sind, so läßt sich auch ihre Configuration mit aller Sicherheit feststellen. Mit Bezug auf die CO-gruppe im Rest des Camphermoleküls, die für die Bezeichnung maßgebend ist, da sie am Ringschluß beteiligt ist, stellen sich die α-Verbindungen als *anti*-, die β-Isomeren als *syn*-Configurationen dar.



Physikalische Eigenschaften der stereoisomeren Hydrazone und Carbazone.

Schmelzpunkt. Wie die Isomeren im allgemeinen, differieren die beiden Formen in ihren Schmelzpunkten zum Teil ganz erheblich, wie aus der folgenden Zusammenstellung hervorgeht:

	anti	syn	Differenz
Hydrazone	207°	102°	104°
Acetylhydrazone	239	150	89
Phenylsemicarbazone . .	211	161	50
Semicarbazone	236	147	89
Phenylhydrazone	190	36	154
Thiosemicarbazone . . .	175	—	—

Die syn-Formen schmelzen niedriger als die anti-Formen; weitere Gesetzmäßigkeiten scheinen keine vorhanden zu sein; die niedrigste Differenz beträgt 50° bei den beiden Phenylsemicarbazonen, die höchste 154° bei den Phenylhydrazonen. Wenn man diese Differenz mit denen vergleicht, die bei andern Stereoisomeren dieser Klasse aufgefunden worden sind, so findet man, daß sie relativ sehr bedeutend sind; denn der höchste bisher verzeichnete Unterschied, die beiden Dimethoxydiphenyl-dihydrazon-dicyanessigester[40]) betreffend, ist 273—175 = 98°. Besonders der Unterschied der beiden Phenylhydrazone wurde als Argument gegen die Stereoisomerie angeführt;[41]) aus den Molekulargewichtsbestimmungen Bettis (loc. cit.) und Lapworths (loc. cit.) geht aber hervor, daß den höher schmelzenden Verbindungen das einfache Molekulargewicht zukommt.

Aehnliche hohe Unterschiede finden sich aber bei den geometrisch-isomeren Aethylenverbindungen in vielen Fällen; so z. B. beträgt die Differenz zwischen den Schmelzpunkten

[40]) *Lax*, J. pr. Ch. [2] 63, 25 (1901).

[41]) Proceedings of the Chem. Soc. 27, 50 (1911).

der Fumar- und Maleïnsäure 286 — 130° = 156°; übertrifft also die der beiden Phenylhydrazone um zwei Grad. Wenn dies bei den beiden typischen geometrischen Isomeren vorkommt, so kann man auch im Falle der Campherchinonphenylhydrazone nichts außergewöhnliches daran erblicken.

Löslichkeit. Die Löslichkeit der Isomeren zeigt sich vom Schmelzpunkt abhängig, und zwar in der Weise, daß die höher schmelzenden Formen die weniger löslichen sind. Je stärker die Schmelzpunkte differieren, umso größer sind die Unterschiede in der Löslichkeit; doch ist keine Proportionalität vorhanden. Die folgenden Beobachtungen wurden gemacht:

	Conf.	Löslichkeit
Hydrazone	syn	Benzol 1:3; löslich in heißem Ligroin
	anti	Benzol 1:500; fast unlöslich in heißem Ligroin
Acetylhydrazone . .	syn	siedender CH_3OH 1:1; löslich in heißem Ligroin
	anti	siedender CH_3OH 1:25; unlöslich in heißem Ligroin
Phenylsemicarbazone .	syn anti	keine erheblichen Unterschiede
Semicarbazone . . .	syn	siedender CH_3OH:3:1 löslich in Ligroin
	anti	siedender CH_3OH:1:10; unlöslich in heißem Ligroin
Phenylhydrazone . .	syn	mischbar mit Benzol; mischbar mit Ligroin
	anti	kaltes Benzol 1:200; heißes Ligroin 1:500

Krystallgestalt. Die Verbindungen wurden nicht krystallographisch untersucht; aber aus ihrem Aussehen unter der Lupe kann wenigstens der Schluß gezogen werden, daß die Isomerenpaare nicht isomorph sind; wahrscheinlich sind auch die Glieder der zwei Reihen unter sich nicht isomorph. Ausnahmslos zeigen die Verbindungen der anti-Reihe große Neigung zum krystallisieren und können unter geeigneten Bedingungen in großen Krystallen mit gut ausgebildeten Flächen erhalten werden. Die syn-Verbindungen sind schwieriger zu krystallisieren; es gelingt in den meisten Fällen erst, wenn das Isomere ganz entfernt ist; sonst ist die Neigung, sich ölig (Acetylhydrazon, Phenylhydrazon) oder in Mischkrystallen (Semicarbazon: kleine, anscheinend kugelförmige Krystalle, die unter dem Mikroskop sich zu einem Aggregat von kleinen, zentrisch um einen Punkt angeordneten Nädelchen auflösen; Thiosemicarbazon: bis 2 mm lange, undeutlich ausgebildete Säulchen) abzuscheiden, groß.

Hier möge beigefügt werden, daß α-Phenylsemicarbazon mit $^1/_2$ Mol. CH_3OH, α-Thiosemicarbazon mit 1 Mol. C_2H_5OH krystallisiert. Aehnliche Fälle betreffen γ-Benzilmonoxim, β- und γ-Benzildioxim und β-Benzoïnoxim,[42]) während die entsprechenden syn-Formen immer ohne Krystallflüssigkeit krystallisieren.

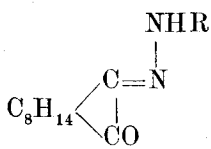
Farbe. Während in der großen Mehrzahl der aufgefundenen Isomeriefälle die beiden Isomeren die gleiche Farbe haben, resp. farblos sind, zeigen sich hier Unterschiede und zwar immer in der Weise, daß die niedriger schmelzende syn-Form stärker gefärbt ist, was aus umstehender Tabelle ersichtlich ist.

Dieser Unterschied in der Farbe hat Armstrong und Robertson (loc. cit.) dazu geführt, dem farblosen Benzylphenylhydrazon des Campherchinons die schon erwähnte Ringform zuzuerteilen, während sie für das gelbe Diphenylhydrazon die normale Struktur mit der doppelten Bindung beibehielten. Ich habe die Unhaltbarkeit dieser Auffassung schon gezeigt; zudem ist diese Erscheinung absolut nicht im Widerspruch mit der Hantzsch-Werner'schen Theorie, sondern eine natürliche

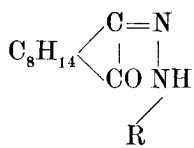
[42]) Siehe *Werner*, Lehrbuch der Stereochemie, p. 275.

	Config.	F. P.	Farbe
Hydrazone . . .	syn	102 °	grünlichgelb
	anti	206	farblos
Acetylhydrazone . .	syn	150	grünlichgelb
	anti	239	farblos
Phenylsemicarbazone	syn	161	schwach grünlichgelb
	anti	211	farblos
Semicarbazone . .	syn	147	grünlichgelb
	anti	236	farblos
Phenylhydrazone .	syn	36	goldgelb
	anti	190	grünlichgelb
Thiosemicarbazone .	Mischung	130-138°	hellgelb
	anti	175	farblos

Folge derselben. Der Zusammenhang zwischen Farbe und Konstitution ist zwar noch nicht befriedigend aufgeklärt, aber die Tatsache scheint sicher zu sein, daß die Farbe durch Anhäufung ungesättigter Atome verstärkt wird. Aus den Configurationsbildern der beiden Reihen



weniger gefärbt
anti



stärker gefärbt
syn

ersieht man, daß bei den Syn-Verbindungen eine solche Häufung stattfindet, während dies bei den anti-Verbindungen nicht der Fall ist. Die relativ stärkere Färbung der Phenylhydrazone ist durch die chromophore Natur der Phenylgruppe bedingt.[43])

Dieser Unterschied in der Farbe von Stereoisomeren steht keineswegs vereinzelt da; analoge Beispiele sind die Phenyl-

[43]) *Forster und Thornley*, loc. cit.; *Tschugaeff*, loc. cit.

hydrazone von Dithiokohlensäureestern von Busch[44]); auch in der Klasse der Aethylenisomeren sind viele Beispiele bekannt,[45]) wo auch immer die niedriger schmelzende Form stärker gefärbt ist.

Rotation. Da das Material von optisch aktiven Verbindungen, die in das Gebiet der Hantzsch-Werner'schen Theorie fallen, ziemlich spärlich ist, so kann aus einer Vergleichung der Rotation der Isomeren nur der eine Schluß gezogen werden, daß der Einfluß auf die Drehung der Ebene des polarisierten Lichtes bei den beiden Formen von der gleichen Größenordnung ist, daß also die Unterschiede zwischen den beiden Werten relativ gering sein werden.

Dies trifft auch für die Hydrazone und Carbazone von Campherchinon zu und zwar ist die Differenz zwischen den beiden Isomeren gering und in allen Fällen ungefähr die gleiche, wie aus folgender Zusammenstellung hervorgeht:

	Lösungsmittel	$[\alpha]_D$		Differenz	$[M]_D$	
		anti	syn		anti	syn
Hydrazon	$CHCl_3$	287,4	231,3	56,1	517	416
Acetylhydrazon . .	$CHCl_3$	252,0	223,8	28,2	560	497
Phenylsemicarbazon .	$CHCl_3$	229,3	191,9	37,4	683	572
Semicarbazon . . .	CH_3OH	277,6	200,9	76,7	619	448
Phenylhydrazon . .	C_2H_5OH	431,0	375,0	56,0	1104	960
Thiosemicarbazon . .	$CHCl_3$	314,4	—	—	751	—

Auffallend ist die stärkere Drehung der Phenylhydrazone; sie findet ihre Erklärung in dem allgemein gültigen Satze, daß eine Phenylgruppe in der Nähe einer Doppelbindung die Drehung erhöht.[46]) Diese Wirkung ist aber nicht eine Eigenschaft der Phenylgruppe an und für sich, sondern ist bedingt

[44]) B. B. 34, 1122 (1901).

[45]) Siehe A. *Werner*, Lehrbuch der Stereochemie, Jena 1904, S. 214.

[46]) *Forster und Thornley*, Soc. 95, 947 (1909); *Tschugaeff*, B. B. 31, 1775 (1898).

durch die unsymmetrische Anordnung der Gruppe $>CN{\cdot}N{:}\begin{cases} H^{47)} \\ Ph \end{cases}$

denn sobald eine zweite Phenylgruppe eingeführt wird, geht die Rotation auf einen den unsubstituierten Hydrazonen entsprechenden Betrag hinunter: Die Drehung des gelben Diphenylhydrazons beträgt nach Armstrong und Robertson (loc. cit.) $[M]_D$ 420°.

Absorptionsspektrum. Herr Professor Lapworth, der die vorliegenden Verbindungen spektroskopisch untersucht, teilte Herrn Professor Forster mit, daß die Kurven nach den vorläufigen Ergebnissen einen sehr ähnlichen Verlauf haben und die für sterische Isomerie verlangten Bedingungen erfüllen. Die definitiven Resultate werden im Laufe dieses Sommers im Journal of the Chemical Society veröffentlicht werden.

Verhalten gegen Alkali. Es ist eine auffallende Erscheinung, daß die Semicarbazone, Acetylhydrazone, Phenylsemicarbazone und Thiosemicarbazone in Alkali mit gelber Farbe löslich sind, während sich die Hydrazone und Phenylhydrazone indifferent verhalten. Diels[48]) machte zuerst auf diese Erscheinung beim Semicarbazon und Acetylhydrazon des Diacetyls aufmerksam. Diels und vom Dorp[49]) fanden das gleiche Verhalten auch bei andern Diketonen und erklärten es durch die Bildung einer Oxyvinylgruppe, z. B.

$$\begin{array}{l} CH_2 : C \cdot C \cdot CH_3 \\ \quad\;\; | \quad\;\; \| \\ \quad\;\; OH \;\; N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2 \end{array}$$

Seither scheint diese Frage nicht mehr diskutiert worden zu sein. Das Verhalten der oben genannten Campherchinonderivate hat mich zu ihrer eingehenden Prüfung bewogen; und ich bin dabei zu etwas andern Schlüssen gekommen, als Diels und vom Dorp.

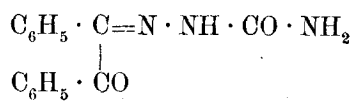
---

[47]) *Forster und Thornley,* loc. cit., pag. 948.

[48]) B. B. 35, 347 (1902).

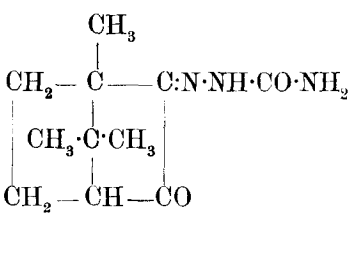
[49]) B. B. 36, 3183 (1903).

Die Autoren begründeten ihre Ansicht damit, daß, während Camphersemicarbazon sich gegen Alkali indifferent verhält, Campherchinonsemicarbazon wieder das charakteristische Verhalten der erwähnten Monosemicarbazone zeigt, Benzilmonosemicarbazon hingegen:

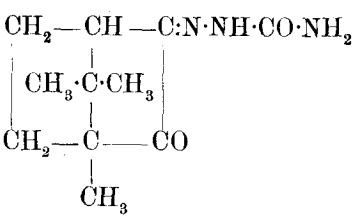


von verdünnten Alkalien nicht als solches aufgenommen und auch nicht gelb gefärbt wird. Die Nichtlöslichkeit des Benzilderivates würde in einfacher Weise dadurch erklärt werden, daß die Bildung der Oxyvinylgruppe ausgeschlossen ist.

Nun teilten aber Diels und vom Dorp dem Campherchinonsemicarbazon (anti) die Formel I zu, während es tatsächlich nach Formel II zusammengesetzt ist,



I.



II.

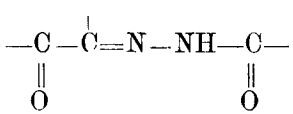
derzufolge auch hier die Bildung der Oxyvinylgruppe ausgeschlossen ist, da die CO-gruppe einem *tertiären* C-atom benachbart ist. Also sollte es sich in Alkali nicht mit gelber Farbe lösen; das Gegenteil ist aber der Fall: Sobald α-Campherchinonsemicarbazon mit verdünnter Lauge übergossen wird, so tritt sofort die gelbe Farbe auf und in kurzer Zeit ist klare Lösung eingetreten. Das β-Semicarbazon zeigt insofern ein abweichendes Verhalten, als es, mit kalter verdünnter Lauge übergossen, anscheinend unangegriffen bleibt; aber nach einigen Stunden ist es farblos in Lösung gegangen; die Lösung enthält aber nicht das Salz des Semicarbazons, sondern des

Camphan-Oxytriazins; mit der Lösung in Alkali ist also gleichzeitig Wasserabspaltung erfolgt. Schüttet man aber eine größere Menge β-Semicarbazon *auf einmal* in *heiße* verdünnte Lauge, so löst es sich sofort mit tief gelber Farbe, die aber in wenigen Sekunden verschwindet, ein Zeichen, daß das Oxytriazin gebildet wird (siehe Seite 71).

Da nun das Benzilmonosemicarbazon, wie aus seinem Uebergang in Diphenyloxytriazin hervorgeht, der syn-Reihe angehört, so vermutete ich, daß es sich der entsprechenden Campherchinonverbindung analog verhalten werde. Dies ist nun tatsächlich der Fall: Wird ein Spatel voll der feingepulverten Verbindung in heiße Lauge geschüttet, so tritt um die sich lösenden Teilchen herum eine tief gelbe Farbe auf, die sich nicht durch die Flüssigkeit ausbreitet und in sehr kurzer Zeit wieder verschwindet.

Durch diese Tatsachen wird die Auffassung von Diels und vom Dorp widerlegt: Alle darauf hin untersuchten Monosemicarbazone von α-Diketonen lösen sich in Lauge mit gelber Farbe.

Es muß deshalb nach einer andern Erklärungsweise gesucht werden. Dies ist nicht so einfach, sollte aber nach folgender Ueberlegung möglich sein. Da die Disemicarbazone von α-Diketonen[50]) und die Semicarbazone von 1,2-Oxyketonen[51]) einerseits, die Hydrazone und Phenylhydrazone von α-Diketonen andererseits gegen Alkali indifferent sind, so ist die Bedingung zur Formation gelber, wasserlöslicher Alkalisalze durch die Gruppierung



gegeben.

Da diese Eigenschaft bei den anti-Verbindungen erhalten bleibt, so ist eine Erklärung durch irgend eine Art Ringbildung ausgeschlossen. Andererseits muß eine OH-Gruppe da sein. Dieser Forderung kann in diesem System nur die —NH·CO-

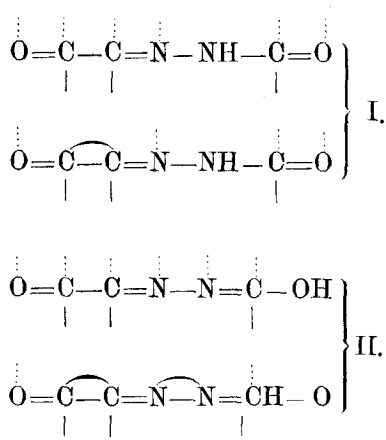
[50]) *Biltz und Arndt,* B. B. 35, 344 (1902).

[51]) *Manasse,* B. B. 30, 669 (1897).

gruppe durch Uebergang in —N : C— gerecht werden. Offen-
OH
bar ist in den Semicarbazonen der einfachen Ketone und Oxyketone, diese Gruppe zu schwach sauer, um mit Alkali Salze zu bilden. Durch den Einfluß der negativen CO-gruppe im Campherrest wird aber der saure Charakter verstärkt und die Bildung der —N : C · OH-gruppe ermöglicht.

Unter Zugrundelegung von Thieles Lehre von den Partialvalenzen gelangt man zu folgendem Resultat:

Vergleicht man die Systeme I und II:



so sieht man, daß das zweite durch die Ermöglichung der Formation von zwei inaktiven doppelten Bindungen gesättigter ist. System I wird daher die Tendenz haben, in II überzugehen.

Auch das Auftreten einer gelben Farbe ist direkt aus der Formulierung ersichtlich. Es ist bemerkenswert, daß aus dem goldgelben Campherchinon farblose, resp. schwach gelb gefärbte Hydrazone und Carbazone entstehen, was eine Bestätigung dafür ist, daß die C=O-gruppe stärker chromophor ist als die C=NR-gruppe. Aber offenbar wird dadurch das Absorptionsband nicht sehr weit ins Ultraviolette des Spektrums

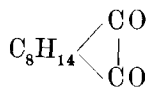
verlegt, so daß es durch das Auftreten einer dritten, conjugierten Doppelbindung wieder in den sichtbaren Teil gerückt wird.

Dasselbe gilt für die Acetylhydrazone, Phenylsemicarbazone und Thiosemicarbazone; im letztern Fall hat man einfach O durch S zu ersetzen.

Da bei den Disemicarbazonen die CO-gruppe im Ketonrest fehlt, so stellen sie sich den Monosemicarbazonen von einfachen Ketonen an die Seite; sie lösen sich deshalb nicht in Lauge.

Experimenteller Teil.

Campherchinon.



Campherchinon stellte ich nach der sehr schönen Methode von Lapworth[1]) aus Isonitrosocampher dar, der mir von Professor Forster gütigst zur Verfügung gestellt worden war. Mit geringen Modifikationen konnte die Ausbeute auf 90% der Theorie gesteigert werden.

100 g Isonitrosocampher wurden mit 100 g 40% wässerigem Formaldehyd zu einem Teig angerührt und auf dem Wasserbad erwärmt. In kurzer Zeit war klare Lösung eingetreten. Nach einer Stunde wurden 200 ccm konz. Salzsäure zugefügt und unter öfterem Umrühren abkühlen gelassen, nicht wie Lapworth vorschreibt, noch eine Stunde auf dem Wasserbad erhitzt. Ebenso kann das Zufügen von einem Tropfen konz. Schwefelsäure unterlassen werden. Das Campherchinon schied sich in öligen Tropfen ab, die allmählig zu krystallinischen Klümpchen erstarrten. Nach 12-stündigem Stehen im bedeckten Becherglas wurden sie abfiltriert, in einer Reibschale zerdrückt, und gründlich mit kaltem Wasser ausgewaschen. Ausbeute 84 g = 91,5% der Theorie.

Das auf diese Weise dargestellte Campherchinon kann zur vollständigen Reinigung aus Alkohol umkrystallisiert werden, ist aber für die folgenden Kondensationen rein genug, und wurde als solches angewandt.

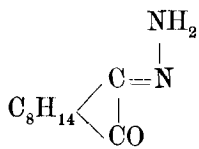
---

[1]) Soc. 91, 1134 (1907).

Die beiden Campherchinonhydrazone.

Während bei der Einwirkung von 1 Mol. Hydrazin auf 2 Mol. Campherchinon ausschließlich Azocamphanon[2]) gebildet wird, entstehen bei der Einwirkung molekularer Mengen der beiden Komponenten die beiden Hydrazone in quantitativer Ausbeute ohne Bildung einer Spur Azocamphanon.

α-Campherchinonhydrazon.



25 g Campherchinon wurden in 40 ccm heißem absolutem Alkohol gelöst und mit 20 g Hydrazinhydrat von Raschig versetzt. Die orange Farbe verschwand allmählig und machte einem schwachen schmutzigen Braun Platz. Durch Schütteln und Kühlen unter dem Wasserhahn schied sich das *α*-Hydrazon fast farblos aus, während bei langsamem Abkühlen große rhombische Krystalle erhalten wurden, deren bräunliche Farbe aber schwer durch Umkrystallisieren zu entfernen war.

Die Krystalle wurden abgesaugt, mit wenig Alkohol gewaschen und getrocknet, während das Filtrat und die Waschflüssigkeit zur Entfernung der *β*-Verbindung der Dampfdestillation unterworfen wurden. Im Kolben blieben Krystalle der *α*-Verbindung zurück. Die Ausbeute betrug 18,3 g = 68 % der Theorie.

Zur vollständigen Reinigung wurde das *α*-Hydrazon zuerst aus heißem Alkohol, dann aus heißem Benzol umkrystallisiert. Farblose glänzende Krystalle, anscheinend dem rhombischen System angehörig.

0,2538 g gaben 0,6189 g CO_2 und 0,2037 g H_2O

0,1418 g gaben 18,9 cc N_2 bei 15° und 752 mm Druck

[2]) *Forster und Zimmerli*, Soc. 97, 2165 (1910).

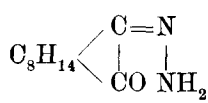
Berechnet für $C_{10}H_{16}ON_2$ C=66,67% H=8,89% N=15,55%
Gefunden =66,51% =8,98% =15,43%

0,3110 g in 25 ccm Chloroform gelöst, gaben α_D 7° 9′ im 2 dm-Rohr, woraus $[\alpha]_D$ 287,4°.

Schwer löslich in allen kalten Lösungsmitteln; löslich in siedendem Benzol 1:200, in heißem Alkohol 1:15, unlöslich in Ligroïn. Unlöslich in Alkalien und verdünnten Säuren; conc. H_2SO_4 zersetzt schon in der Kälte unter Bildung von Azocamphanon; nicht flüchtig mit Wasserdampf. Brom in Chloroform wird sofort entfärbt; ammoniakalische Silberlösung wird beim Erwärmen reduziert. Fügt man festes $NaNO_2$ zu einer Suspension von α-Hydrazon in kaltem Eisessig, so färbt es sich vorübergehend violett, während die Flüssigkeit gelb wird und Gas entwickelt; beim Verdünnen mit Wasser scheidet sich Azocamphanon aus.

Oxydation mit Mercuriacetamid führt in Diazocampher, Reduktion in Aminocampher über; die NH_2-gruppe kondensiert sich mit Aldehyden etc. Erwärmen lagert teilweise in die isomere β-Verbindung um, Erhitzen über den Schmelzpunkt zersetzt in Campher und Stickstoff.

β-Campherchinonhydrazon.



Das bei der Darstellung der α-Verbindung nach dem Absaugen der Krystalle resultierende Filtrat wurde mitsamt der Waschflüssigkeit der Dampfdestillation unterworfen.

Das zuerst übergehende, allen Alkohol enthaltende Destillat wurde gesondert aufgefangen. Nach dem Verdunstenlassen des Alkohols bei gewöhnlicher Temperatur blieben schöne, mehrere Centimeter lange Nadeln des β-Hydrazons übrig.

Sobald die Dämpfe im Kühler sich zu einer trüben Flüssigkeit zu verdichten begannen, wurde die Vorlage gewechselt und solange destilliert, als feste Substanz überging, was $1^1/_2$

bis 2 Stunden in Anspruch nahm. Das β-Hydrazon kondensierte sich in der Vorlage und teilweise im Kühler zu kleinen Nadeln, die nach dem Erkalten abgesaugt wurden. Das Filtrat war schwach gelblich gefärbt und enthielt eine geringe Menge β-Hydrazon, das ihm durch Ausschütteln mit Aether entzogen wurde. Ausbeute 6 g = 22% der Theorie.

Durch zweimaliges Umkrystallisieren aus 12 Teilen Ligroïn wurde das β-Hydrazon in schwach grünlichgelben, kurzen, glänzenden Nadeln analysenrein erhalten. F. P. 102°.

0,2852 g gaben 0,6934 g CO_2 und 0,2273 g H_2O

0,2038 g gaben 0,4975 g CO_2 und 0,1632 g H_2O

0,1864 g gaben 26,6 ccm N_2 bei 754 mm und 25°

Berechnet für $C_{10}H_{16}ON_2$:	C=66,67%;	H=8,89%;	N=15,55%
Gefunden	=66,31%;	=8,92%;	=15,79%
	66,59%;	8,96%;	—

0,3134 g, in 25 ccm Chloroform gelöst, gaben α_D 5° 48′ im 2 dm-Rohr, woraus $[\alpha]_D$ 231,3°.

Ziemlich löslich in heißem Wasser, weniger in kaltem; sehr leicht löslich in Alkohol, Benzol, Aether, Chloroform; löslich in heißem Ligroïn, krystallisiert beim Erkalten aus. Unlöslich in Alkali; Mineralsäuren führen es in Azocamphanon über; wird von Mercuriacetamid zu Diazocampher oxydiert und ist in allen übrigen Reaktionen der α-Verbindung vollständig analog; der einzige Unterschied besteht in der Farbe, der Flüchtigkeit mit Wasserdämpfen und der größern Löslichkeit.

Einwirkung von Schwefelsäure auf die Hydrazone. Die Hydrazone verhalten sich gegen Schwefelsäure vollständig gleich. Sie lösen sich in 30%-iger Schwefelsäure sehr leicht zu einer klaren Flüssigkeit auf; diese trübt sich aber bald und in einigen Minuten hat sich ein Brei von Azocamphanon gebildet; wird der abfiltrierte Niederschlag mit siedendem Alkohol ausgezogen, so bleiben Krystalle von Hydrazinsulfat ungelöst.

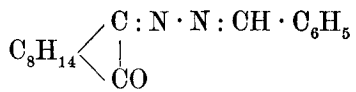
Erhitzen von α-Hydrazon über seinen Schmelzpunkt. 2 g α-Hydrazon wurden fein pulverisiert, während 2 Stunden

bei 110° getrocknet und in einem reinen trockenen Reagensglas in einem Schwefelsäurebad erwärmt. Etwas oberhalb 200° trat Schmelzen ein, zugleich mit der Entwicklung von Gasblasen. Die Temperatur wurde nun zwischen 205° und 210° gehalten. Ein weißes Sublimat begann sich langsam am kühlern Teil des Reagensglases abzuscheiden, während das Volumen der dunkler werdenden Flüssigkeit allmählig abnahm. Nach einer Stunde wurde das Glas zerbrochen und das Sublimat herausgekratzt. Der Geruch deutete auf Campher hin. Zur vollständigen Identifikation wurde das Oxim bereitet. Es schmolz bei 128° und gab, mit Schwefelsäure erhitzt, den charakteristischen Geruch von Campholenonitril.

Umwandlung von α- in β-Hydrazon. 1 g α-Hydrazon wurde mit etwa der fünffachen Menge Paraffin gemischt und sorgfältig gegen 180° erhitzt und etwa 5 Minuten bei dieser Temperatur gehalten. Nach dem Abkühlen wurde die Masse der Dampfdestillation unterworfen. Im Kühlrohr schieden sich 0,3 g eines grünlichgelben Anflugs ab, der sich durch den Schmelzpunkt als β-Hydrazon erwies.

Umwandlung von β- in α-Hydrazon. 0,5 g β-Campherchinonhydrazon wurden in einem Reagensglas langsam in einem Schwefelsäurebad erhitzt. Bei 102—105° schmolz die Substanz zu einer klaren, leicht beweglichen Flüssigkeit, die bei 155° plötzlich erstarrte. Nach dem Erkalten wurde unverändertes β-Hydrazon durch zweimaliges Aufkochen mit je 4 ccm Ligroïn entfernt. Die zurückbleibenden Krystalle schmolzen nach dem Umkrystallisieren aus heißem Alkohol bei 205° und erniedrigten den Schmelzpunkt der α-Verbindung nicht, erwiesen sich also mit derselben identisch. Aus den Ligroïnauszügen krystallisierte beim Erkalten das unveränderte bei 102° schmelzende β-Hydrazon aus.

Benzalderivat von Campherchinonhydrazon.



Kondensation von α-Campherchinonhydrazon mit Benzaldehyd. 0,9 g α-Hydrazon wurden fein zerrieben, in etwa 50 ccm Wasser suspendiert und mit 0,6 g Benzaldehyd versetzt. Die herunterfallenden Tropfen von Benzaldehyd färbten sich sofort gelb. Nachdem die Mischung eine Stunde kräftig geschüttelt worden war, war das zuerst ausgeschiedene Oel zu einem gelben krystallinischen Pulver erstarrt. Es wurde abgesaugt und nach dem Trocknen auf Ton aus heißem Ligroïn (60—80°) umkrystallisiert. Große gelbe Prismen schieden sich aus mit dem scharfen Schmelzpunkt 109,5°.

0,1253 g gaben 12,0 ccm N_2 bei 758 mm und 20°

Berechnet für $C_{17}H_{20}ON_2$ N = 10,44 %

Gefunden = 10,90 %

0,3035 g in 20 ccm Chloroform gelöst, gaben α_D 4° 50′ im 2 dm-Rohr, woraus $[\alpha]_D$ 159,2°.

Das Azin ist leicht löslich in Chloroform, Benzol, Aceton, Alkohol und Aethylacetat; ziemlich schwer löslich in heißem Ligroïn, aus dem es umkrystallisiert werden kann.

Ebenso leicht geht die Kondensation in warmer, alkoholischer Lösung vor sich.

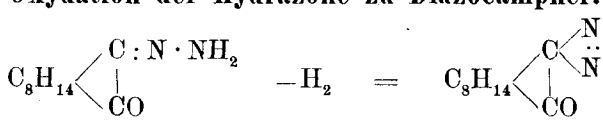
Kondensation von β-Campherchinonhydrazon mit Benzaldehyd. Die Kondensation geht ebenfalls schon in kalter, wässeriger Suspension von statten: 0,9 g β-Hydrazon wurden, nachdem es fein pulverisiert worden war, in etwa 50 ccm Wasser suspendiert, mit 0,6 g Benzaldehyd versetzt und kräftig geschüttelt. Die Benzaldehydtropfen färbten sich sofort tief orangerot. Der Geruch des Aldehyds verschwand bald und ein orangerotes Oel sammelte sich am Boden an, das auch nach tagelangem Stehen nicht erstarrte. Es wurde mit Aether ausgezogen, getrocknet und der Aether im Vakuumexsiccator verdunstet. Nachdem es dort 5 Tage lang verweilt hatte, verwandelte es sich beim Reiben mit einem Glasstab sofort in

einen Krystallbrei. Nach dem Umkrystallisieren aus Ligroïn schmolzen die Krystalle bei 109,5° und bestanden aus derselben Verbindung, die aus dem α-Hydrazon erhalten wurde. Durch das lange Stehen hatte sich jedenfalls die flüssige β-Verbindung in ihr festes Isomeres umgelagert.

Reduktion von α-Hydrazon zu α-Aminocampher. 5 g α-Hydrazon wurden in ungefähr 100 ccm Eisessig gelöst und unter beständigem Schütteln und Kühlen Zinkstaub in kleinen Portionen zugefügt. Nach dem Abfiltrieren vom Zinkstaub wurde das Filtrat mit NaOH neutralisiert. Es schied sich ein weißer Niederschlag ab; er wurde abfiltriert und aus heißem Alkohol umkrystallisiert. Durch den Schmelzpunkt 239° und seine Löslichkeit in Alkali mit gelber Farbe erwies er sich als α-Acetylhydrazon; es war also teilweise Acetylierung eingetreten.

Das Filtrat wurde mit NaOH stark alkalisch gemacht und mit Aether extrahiert. Beim Verdunsten blieb eine schwach gelbe, feste Masse zurück, die durch Darstellung des bei 144—145° schmelzenden Oxims als α-Aminocampher charakterisiert wurde.

Oxydation der Hydrazone zu Diazocampher.



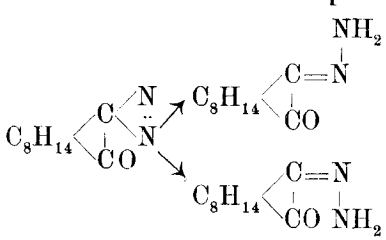
Oxydation von α-Campherchinonhydrazon. 15 g α-Hydrazon wurden in 180 ccm warmem Pyridin gelöst, auf 50 bis 60° abgekühlt und mit einer Lösung von 30 g Mercuriacetamid in 90 ccm Wasser versetzt. Sofort schied sich metallisches Quecksilber aus. Die Flüssigkeit wurde nun gekühlt, mit 100 ccm Wasser verdünnt und viermal mit Aether extrahiert. Wegen der Empfindlichkeit des Diazocamphers durfte das Pyridin nicht mit Essigsäure neutralisiert werden; es geht deshalb viel Pyridin in den Aether über. Der Aether wurde abdestilliert und das zurückbleibende Pyridin mit Wasser verdünnt; es ist darauf zu achten, daß die Temperatur nicht über 60° hinausgeht. Der in gelben Krystallen sich ausscheidende

Diazocampher wurde abgesaugt und das Filtrat wieder mit Aether extrahiert und nochmals in derselben Weise behandelt. Ausbeute total 12,3 g = 83 %. Durch einmaliges Umkrystallisieren aus niedrig siedendem Petroläther (S. P. 40—45°) wurde der Diazocampher völlig rein erhalten.

Das Mercuriacetamid, das als Oxydationsmittel verwendet wurde, scheint sich trotz seiner außerordentlich großen Vorzüge noch nicht allgemein eingebürgert zu haben. Es kann bequem nach der Methode von Forster[3]) dargestellt werden und wird mit Vorteil an Stelle von Quecksilberoxyd verwendet, da es in kaltem Wasser ziemlich leicht löslich ist, und deshalb allgemeinere Anwendung finden kann. Seine Wirkungen sind die gleichen wie die von Quecksilberoxyd.

Oxydation von β-Campherchinonhydrazon. Nachdem ich mich zuerst versichert hatte, daß Pyridin nicht umlagernd wirkt, wurden 1 g β-Hydrazon in 3 ccm kaltem Pyridin gelöst und mit einer Lösung von 2 g Mercuriacetamid in 3 ccm kaltem Wasser versetzt. Sofort fiel metallisches Quecksilber aus. Der Diazocampher wurde nun in der gleichen Weise wie beim α-Hydrazon isoliert und wog 0,8 g. Durch Umkrystallisieren aus Petroläther (40—45°) wurde er in langen, gestreiften gelben Prismen vom Schmelzpunkt 73—74° erhalten.

Reduktion von Diazocampher.



So wie Diazocampher aus beiden Hydrazonen durch Oxydation entsteht, geht er bei gelinder Reduktion in ein Gemisch der beiden über.

2 g Diazocampher wurden in ungefähr 10 ccm absolutem Alkohol gelöst und ein Strom von H_2S-gas durchgeleitet und

[3]) Soc. 73, 783 (1898).

während einer Nacht unter dem Druck des Kipp'schen Apparates gelassen. Am folgenden Morgen war die Farbe nicht verschwunden und auch kein Niederschlag gebildet. Die Lösung wurde deshalb mit Ammoniak versetzt und wieder H_2S durchgeleitet. Allmählig fiel ein krystallinisches Pulver aus, das nach 5 Stunden abfiltriert wurde und 1,8 g wog. Umkrystallisieren aus Alkohol lieferte die für das α-Hydrazon charakteristischen Krystalle F. P. 206°.

Das Filtrat wurde im Dampfstrom destilliert. Sobald der Alkohol entfernt war, wurde die Vorlage gewechselt und weitere 200 ccm destilliert; diese wurden mit Aether ausgezogen. Beim Verdunsten hinterließ er einen geringen Rückstand von schwach gelblichen Nadeln, die bei 98° schmelzend, wahrscheinlich aus β-Hydrazon bestanden, aber zur Identifikation nicht ausreichten.

Deshalb wurde der Versuch bei 0° mit denselben Mengen wiederholt; es wurden 0,2 g der mit Wasserdampf flüchtigen Verbindung erhalten, die nach Umkrystallisieren aus heißem Ligroïn durch den Schmelzpunkt 102° scharf als β-Hydrazon charakterisiert wurde.

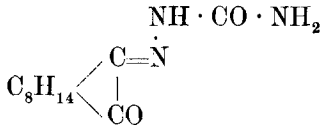
Die beiden Campherchinonsemicarbazone.

Ein Semicarbazon von Campherchinon war von Lapworth[4]) und Diels und vom Dorp[5]) dargestellt und beschrieben worden. Beide Methoden der Darstellung haben das Gemeinsame, daß die Einwirkung des Semicarbazidsalzes in der Wärme geschah; der einzige prinzipielle Unterschied besteht darin, daß Lapworth das Acetat anwandte, während Diels und vom Dorp mit dem Chlorhydrat arbeiteten. Lapworth erhielt aus Methylalkohol Prismen, die sich bei 210° gelb färbten und bei 228—229° unter Zersetzung schmolzen. Diels und vom Dorp erhielten aus der verdünnt alkoholischen Mischung der Komponenten beim Abkühlen weiße Blättchen, die bei 229° schmolzen.

[4]) *Lapworth and Chapman,* Soc. **79**, 381 (1901).

[5]) B. B. **36**, 3190 (1903).

α-Campherchinonsemicarbazon.



Ich versuchte beide Methoden und erhielt immer identische Resultate: Nach dem wiederholten Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol Prismen, die bei 230° unter Gelbfärbung sinterten und bei 236° unter Zersetzung zu einer gelben Flüssigkeit schmolzen und aus α-Semicarbazon bestanden. Offenbar hatten die genannten Forscher das Semicarbazon nicht ganz rein, sondern mit einer geringen Beimengung der β-Verbindung in Händen, die bei dieser Arbeitsweise die α-Verbindung begleitet und nur äußerst schwer von ihr getrennt werden kann.

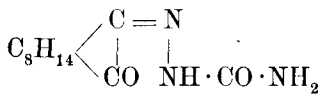
Die Krystallform hängt von der Art des Lösungsmittels ab. Aus absolutem Alkohol erhielt ich die von Lapworth beschriebenen Prismen, aus Alkohol und Wasser die Blättchen von Diels und vom Dorp. Je nach der Menge des angewandten Wassers können alle Uebergänge erhalten werden. Während aus heißem Alkohol die Krystallisation je nach der angewandten Menge Lösungsmittel in 1—2 Stunden fertig ist, dauert sie aus gleichen Teilen Alkohol und Wasser ebenso viele Tage.

Mit Rücksicht auf die Darstellung von größern Mengen des β-Semicarbazons und der bessern Trennung der beiden wurde die α-Verbindung nach der folgenden, allerdings mehr Zeit erfordernden Methode dargestellt.

33,2 g Campherchinon wurden in 150 ccm absolutem Alkohol gelöst und mit einer Lösung von Semicarbazidacetat — 22,2 g des Chlorhydrates wurden mit 27,2 g krystallisiertem Natriumacetat in 100 ccm Wasser gelöst — versetzt und geschüttelt, bis nach etwa einer Minute klare Lösung eingetreten war. Diese wurde in einem Absaugkolben während 6—8 Stunden an die Wasserstrahlpumpe angeschlossen, und der Alkohol zum größten Teil auf diese Weise entfernt. Die α-Verbindung

krystallisierte allmählig in kleinen Blättchen aus. Sobald sich Oeltropfen abzuscheiden begannen, wurde die Masse filtriert. Das getrocknete α-Semicarbazon, das sich ausgeschieden hatte, wog 16 g; es wurde einmal aus heißem Methylalkohol umkrystallisiert.

β-Campherchinonsemicarbazon.



Das Filtrat wurde mit Wasser versetzt; es trübte sich milchig und langsam schied sich am Boden ein gelbes Oel ab. Verdünnte NaOH wurde nun hinzugefügt, bis die auftretende gelbe Farbe gerade nicht mehr verschwand. Durch Reiben mit einem Glasstab wurde das Oel langsam fest und erstarrte in etwa 20 Minuten zu einem krystallinischen Niederschlag, der abgesaugt wurde und 20 g wog. Er bestand aus einem Gemisch der beiden Semicarbazone.

Um die α-Verbindung zu entfernen, wurde er mit 10 ccm 2 %-iger NaOH zu einem Brei angerührt, schnell auf der Pumpe abgesaugt und mit wenig Wasser ausgewaschen. Diese Behandlung wurde 4 mal wiederholt, bis das Filtrat nur noch schwach gelb gefärbt war. Die α-Verbindung geht so als gelbes Na-salz in Lösung, während die β-Verbindung bei der kurzen Einwirkung der Lauge nicht gelöst wird. Durch Neutralisieren des Filtrats mit Essigsäure konnte noch mehr von der α-Verbindung gewonnen werden.

Das Umkrystallisieren des β-Semicarbazons, das noch sehr unrein ist, gestaltete sich ziemlich schwierig, da es sehr große Neigung zeigt, aus den verschiedensten Lösungsmitteln mit der α-Verbindung in schlecht ausgebildeten, kugelförmigen Mischkrystallen zu krystallisieren. Einzig heißes Wasser, in dem das β-Semicarbazon etwas leichter löslich ist, als die α-Verbindung, zeigt die Eigentümlichkeit, beim Erkalten beide Körper getrennt abzusondern. Als geeignetsten Weg zur Reinigung fand ich den folgenden.

Der als gelbes Pulver bleibende Rückstand wurde zweimal mit je 300 ccm Wasser aufgekocht und von dem zurückbleibenden braunen Oel, das den größten Teil der α-Verbindung enthält, abgegossen. Nach dem Erkalten wurden die Krystalle abgesaugt und getrocknet. Ausbeute 6 g. Sie wurden in 25 ccm warmem Benzol gelöst und 25 ccm Ligroïn (S. P. 60—80°) zugefügt. Die Krystallisation begann sofort und war in 10 Minuten beendigt. Wurde länger gewartet, so schieden sich allmählig wenige kugelförmige Mischkrystalle aus. Durch nochmaliges Umkrystallisieren aus 20 ccm Benzol und 10 ccm Petroläther schied sich das β-Semicarbazon in schön ausgebildeten kurzen Säulchen ab. Es ist im Gegensatz zum farblosen α-Semicarbazon grünlich-gelb gefärbt. F. P. 147°.

0,2328 g gaben 0,5037 g CO_2 und 0,1539 g H_2O

0,3225 g gaben 54,8 ccm N_2 bei 754 mm und 25°

Berechnet für $C_{11}H_{17}O_2N_3$ C=59,19%; H=7,62%; N=18,83%
Gefunden =59,03%; =7,68%; =18,79%

0,3152 g, in 20 ccm Methylalkohol gelöst, gaben α_D 6° 20′ im 2 dm-Rohr, woraus $[\alpha]_D = 200,9°$.

Das β-Campherchinonsemicarbazon ist leicht löslich in Alkohol, Aceton, Essigester, Chloroform, Aether und Benzol, wenig in heißem Wasser und siedendem Petroläther. Kalte Alkalien färben es gelb ohne zu lösen; nach tagelangem Stehen tritt jedoch unter Abspaltung von 1 Mol. H_2O farblose Lösung ein. Heiße 10% NaOH löst sofort mit tiefgelber Farbe, die aber schnell verschwindet, da Oxytriazin gebildet wird. Verdünnte Säuren haben keine Einwirkung; konz. H_2SO_4 wandelt in die α-Verbindung um, unter gleichzeitiger Bildung von Azocamphanon.

Einwirkung von konz. H_2SO_4 auf α-Campherchinonsemicarbazon.

10 g α-Campherchinonsemicarbazon wurden in 100 ccm konz. H_2SO_4 gelöst und 2 Stunden bei 30—35° stehen gelassen. Die Lösung färbte sich allmählig tiefgelb und entwickelte lang-

sam Gasblasen. Sie wurde darauf unter kräftigem Rühren, aber ohne Kühlung, in 1000 ccm Wasser gegossen. Beim Abkühlen schied sich allmählig ein flockiger, gelber Niederschlag aus. Nach 20 Stunden wurde er abfiltriert und mit wenig Wasser ausgewaschen. Das Filtrat schied beim langsamen Eindunsten schöne Krystalle aus, die mit Ba Cl_2, Fehlingscher Lösung und Schmelzpunkt als Hydrazinsulfat charakterisiert wurden.

Der Niederschlag wurde mit 20 ccm 20 % Na OH zu einem Brei gemacht, auf 40 ccm verdünnt, filtriert, 2 mal mit Wasser gewaschen und dann abgesaugt. Das gelbe Filtrat gab mit Säuren einen weißen Niederschlag, der, aus absolutem Alkohol umkrystallisiert, sich als unverändertes α-Semicarbazon, F. P. 236° erwies.

Der in Alkali unlösliche Teil des Niederschlages, 2 g eines gelben Pulvers, wurde in 70 ccm heißem Alkohol gelöst, filtriert und mit 20 ccm heißem Wasser verdünnt. Beim Abkühlen schieden sich glänzende Blättchen aus. Zur vollständigen Reinigung wurden sie einmal aus 80 ccm heißem Benzol, dann zweimal aus 15 ccm siedendem absolutem Alkohol umkrystallisiert. Sie färbten sich gelb bei 192—194° und schmolzen bei 217°. Eine Mischung mit gleichen Teilen Azocamphanon ergab keine Depression; sie erwiesen sich also damit identisch.

Das saure Filtrat, aus dem sich Hydrazinsulfat abgeschieden hatte, wurde mit Aether extrahiert. Nach dem Verdunsten hinterließ er ein gelbes, nicht erstarrendes Oel. Eine Probe davon wurde mit wenig Wasser in einem Reagensglas zum Sieden erhitzt, mit einem Uhrglas bedeckt und langsam abkühlen gelassen. Nahe bei der Oeffnung bildeten sich lange, dünne, spießige Nadeln, eine äußerst charakteristische Reaktion auf Campherchinon, das in dieser Weise im Wasserdampf sublimiert. Also war auch teilweise Hydrolyse eingetreten.

In der Kälte ist das α-Semicarbazon gegen konz. H_2SO_4 vollkommen beständig. Sie wirkt nur als Lösungsmittel. 5 g des α-Semicarbazons wurden in 10 ccm konz. H_2SO_4 unter Eiskühlung gelöst; dabei entwichen keine Gasblasen. Nachdem

klare Lösung eingetreten war, wurde sie auf Eis gegossen. Der weiße Niederschlag wurde abgesaugt und mit 20 % NaOH behandelt. Er löste sich bis auf einen verschwindend geringen Rückstand. Nach dem Fällen mit verd. H_2SO_4 und Umkrystallisieren aus Methylalkohol erhielt ich das unveränderte Semicarbazon zurück.

Einwirkung von konz. H_2SO_4 auf β-Campherchinonsemicarbazon.

1 g des β-Semicarbazons wurde in 10 ccm konz. H_2SO_4 gelöst, ½ Stunde stehen gelassen und in 100 ccm Wasser gegossen. Am folgenden Tage wurde der Niederschlag abfiltriert und das Filtrat mit Aether extrahiert. Nach dem Verdunsten des Aethers gab ein Teil des zurückbleibenden gelben Syrups die Reaktion auf Campherchinon; Camphan-oxytriazin konnte nicht gefunden werden.

Der Rückstand wurde mit 2 ccm 20 % NaOH behandelt, mit 10 ccm Wasser verdünnt und schnell filtriert. Das Filtrat wurde mit verdünnter H_2SO_4 gerade angesäuert und der entstandene Niederschlag abgesaugt und aus 2 ccm siedendem Alkohol umkrystallisiert. Ausbeute 0,4 g. Nadeln, die bei 236° schmolzen. Eine Mischung mit α-Semicarbazon schmolz bei derselben Temperatur; die konz. H_2SO_4 hatte also das β- in α-Semicarbazon umgewandelt.

Der in Alkali unlösliche Rückstand, 0,2 g, zeigte nach dem Umkrystallisieren die für Azocamphanon charakteristische Krystallform und schmolz bei 217°.

Die beiden Isomeren verhalten sich gegen konz. H_2SO_4 also völlig gleich, mit der Ausnahme, daß die β-Verbindung teilweise in das Isomere übergeht.

Einwirkung von heisser Natronlauge auf α-Campherchinonsemicarbazon.

2 g des α-Semicarbazons wurden in 20 ccm 10 % NaOH gelöst, mit einem Kühlrohr versehen und auf das Wasserbad

gestellt. Nach kurzem Erhitzen schieden sich wenige Krystalle aus, die allmählig wieder in Lösung gingen; sie schmolzen bei 217°, was vermuten ließ, daß sie aus Azocamphanon bestehen; dies wurde bestätigt durch den Schmelzpunkt 215—216° einer Mischung der beiden Körper.

Aus der Lösung schieden sich keine Krystalle mehr ab; hingegen begann sich im Kühlrohr ein Sublimat aus farblosen Krystallen zu bilden. Nach 48 Stunden schien sich ihre Anzahl nicht mehr zu vermehren. Sie wurden deshalb herausgekratzt und untersucht. Da der Geruch Campher vermuten ließ, wurden sie, ungefähr 1 g, in Alkohol gelöst, 1 g Hydroxylaminchlorhydrat und 1 g festes NaOH zugefügt und 3 Stunden auf dem Wasserbad erwärmt. Das Oxim wurde dann mit Wasser und verdünnter H_2SO_4 gefällt, abfiltriert und aus heißem Ligroin umkrystallisiert. Die Krystalle zeigten die für Campheroxim charakteristische Form; auch der Schmelzpunkt stimmte gut: 118° (Campheroxim rein 120°). Mit verdünnter H_2SO_4 erhitzt, entwickelte sich der an Himbeeren erinnernde Geruch des Campholenonitrils.

Um zu sehen, ob sich Camphanoxytriazin gebildet habe, wurde die Lösung mit Aether extrahiert und der Aether verdampft. Es blieb nur ein äußerst geringer öliger Rückstand, der beim Erkalten nicht hart wurde und beim Stehenlassen nicht krystallisierte, also nicht aus Oxytriazin bestand. α-Campherchinonsemicarbazon spaltet also mit wässeriger Lauge kein H_2O ab, sondern zersetzt sich in CO_2, $NH_2 . NH_2$ und Campher.

Einwirkung von heisser Natronlauge auf β-Campherchinonsemicarbazon.

1 g des β-Semicarbazons wurde auf einmal in 10 ccm siedende 10 % NaOH gegossen. Es löste sich augenblicklich darin mit einer intensiv orangeroten Farbe, die aber in der Zeit von 10 Sek. in ein blasses Hellgelb überging. Das Kölbchen wurde dann, mit einem Kühlrohr versehen, auf das Wasserbad gestellt. Es schieden sich keine Krystalle von Azocamphanon

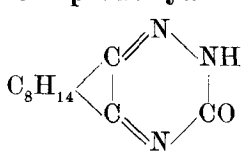
aus; aber am nächsten Morgen hatte sich im Kühlrohr ein geringes Sublimat von Campher abgeschieden.

Die Lösung wurde filtriert und mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, bis sich der gebildete weiße Niederschlag wieder gelöst hatte. Die saure Lösung wurde 6 mal mit Aether extrahiert. Nach dem Verdampfen hinterließ er eine harte, hellgelbe, harzartige Masse, die sich jedoch beim Reiben mit einem Glasstab in ein Krystallpulver von Oxytriazin verwandelte. Ausbeute 0,78 g = 85 % der Theorie.

Durch einmaliges Umkrystallisieren aus Benzol-Petroläther erhielt ich es in den charakteristischen Krystallen vom Schmelzpunkt 211°.

Da mit der verdünnten H_2SO_4 klare Lösung eingetreten war, so war kein Semicarbazon unverändert geblieben. Die Bildung von Campher ist der Umwandlung eines geringen Teiles in die α-Verbindung zuzuschreiben, da Camphan-oxytriazin von wässeriger Lauge nicht angegriffen wird.

as-Camphanoxytriazin.



Während sich das α-Campherchinonsemicarbazon sehr schnell mit gelber Farbe in Alkalien löst, verhält sich die β-Verbindung ganz anders. Unter Wasseraustritt bildet sich das farblose Alkalisalz des Oxytriazins.

3,8 g β-Campherchinonsemicarbazon vom F. P. 147° wurden mit 38 ccm 10 % NaOH übergossen. Im ersten Moment färbten sich die Krystalle gelb, aber die Flüssigkeit blieb farblos. Da die vollständige Lösung ungefähr 5 Stunden in Anspruch nahm, wurde über Nacht stehen gelassen. Am andern Morgen wurden etwa vorhandene basische Verunreinigungen mit Aether extrahiert; die farblose, klare, wässerige Flüssigkeit wurde mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, bis sich der auftretende weiße Niederschlag wieder gelöst hatte und 8 mal aus-

geäthert. Nach dem Verdunsten hinterblieb ein zähflüssiger Syrup, der erstarrte, sobald er mit einem Krystall geimpft wurde. Ausbeute 3,2 g.

Die Krystalle wurden in 16 ccm warmem Benzol gelöst, filtriert und mit dem gleichen Volumen Petroläther versetzt. Nach dem Impfen mit einem Krystall schied sich das Oxytriazin in hübschen, farblosen, flächenreichen Pyramiden aus. F. P. 166—167°.

0,2028 g gaben 0,4774 g CO_2 und 0,1331 g H_2O.
0,2183 g gaben 0,5137 g CO_2 und 0,1406 g H_2O.
0,1950 g gaben 35,6 ccm N_2 bei 759 mm und 21°.

Berechnet für $C_{11}H_{15}ON_3$: C = 64,39 %; H = 7,31 %; N = 20,49 %.
Gefunden = 64,16 %; = 7,34 %; = 20,50 %.
64,18 %; = 7,21 %;

Fehling'sche Lösung wird nicht reduziert; ammoniakalische Silberlösung löst langsam; beim Kochen fällt ein voluminöser weißer Niederschlag aus, der in mehr Ammoniak leicht löslich ist. Aus saurer Lösung fällt Silbernitrat nichts. Eine Lösung in Na_2CO_3 gibt mit $FeSO_4$ vorübergehend einen violetten Niederschlag; Cu-salze geben einen apfelgrünen Niederschlag, ebenso Ni-salze.

Die Verbindung ist ziemlich leicht löslich in heißem Wasser; beim Abkühlen krystallisiert sie unvollständig wieder aus. Leicht löslich in Aceton, Chloroform, Aether und Benzol; unlöslich in Petroläther.

Die optische Drehung ist sehr niedrig. 0,2855 g, in 25 ccm Chloroform gelöst, gaben α_D 0° 31′ im 2 dm-Rohr, woraus $[\alpha]_D$ = 22,6°.

Das Acetylderivat bildete sich leicht beim Erhitzen des Oxytriazins mit Essigsäureanhydrid; nach dem Umkrystallisieren aus einer Mischung von Benzol und Ligroïn schmolz es bei 168—169°.

0,1765 g gaben 0,4096 g CO_2 und 0,1127 g H_2O.
Berechnet für $C_{13}H_{17}O_2N_3$: C = 63,16 % H = 6,88 %.
Gefunden C = 63,30 % H = 7,14 %.

0,2444 g, in 20 ccm Chloroform gelöst, gaben α_D 1° 2′ im 2 dm-Rohr, woraus $[\alpha]_D$ = 42,2°.

Es löst sich leicht in kaltem Benzol, Chloroform, Aceton, Methylalkohol; weniger in Aethylalkohol und Aethylacetat. Es zersetzt sich allmählig beim Aufbewahren.

Das Benzoylderivat wurde durch Einwirkung von 1 Mol. Benzoylchlorid auf 1 Mol. Oxytriazin in Pyridin hergestellt. Nachdem die Mischung über Nacht in einer Kältemischung gestanden hatte, wurde das Kondensationsprodukt mit Wasser gefällt. Nach dem Umkrystallisieren aus Benzol und Ligroïn schmolz es bei 193—194°.

0,2021 g gaben 0,5150 g CO_2 und 0,1108 g H_2O.

Berechnet für $C_{18}H_{19}O_2N_3$ C = 69,90 % H = 6,15 %.
Gefunden = 69,51 % = 6,13 %.

0,2808 g, in 20 ccm Chloroform gelöst, gaben α_D 0° 13′, im 2 dm-Rohr, woraus $[\alpha]_D = 7{,}7°$.

Es ist leicht löslich in kaltem Aceton und Chloroform; weniger leicht in Methyl- und Aethylalkohol, Benzol und Aethylacetat; sehr schwer löslich in siedendem Ligroïn.

Die beiden Campherchinon-phenylsemicarbazone.

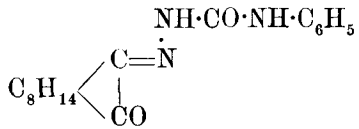
Borsche und Merkwitz[6]) fanden, daß Semicarbazone von Ketonen, mit Anilin erwärmt, Ammoniak verlieren und die entsprechende Phenylverbindung geben:

$$\begin{matrix} R_1 \\ R_2 \end{matrix}\!\!>C{=}N{\cdot}NH{\cdot}CO{\cdot}NH_2 + C_6H_5NH_2 = \begin{matrix} R_1 \\ R_2 \end{matrix}\!\!>C{=}N{\cdot}NH{\cdot}CO{\cdot}NH{\cdot}C_6H_5 + NH_3$$

Nach dieser eigentümlichen Methode ist es mir gelungen, die Phenylsemicarbazone in quantitativer Ausbeute darzustellen. Es bildeten sich immer beide Isomere nebeneinander, gleichgültig, ob ich vom α- oder vom β-Semicarbazon ausging. Die relative Menge schwankte mit der Dauer des Erhitzens. Kurzes Erhitzen, nicht ganz bis zum Siedepunkt des Anilins lieferte ungefähr die Proportion $\alpha : \beta = 2 : 1$; bei 10 Minuten langem Sieden erhielt ich $\alpha : \beta = 1 : 3$. Da die β-Verbindung sehr schwer zu reinigen ist, stellte ich die beiden Isomeren gewöhnlich in diesem Verhältnis dar.

[6]) B. B. 34, 3401 (1901).

α-Campherchinon-phenylsemicarbazon.



4 g α-Campherchinon-semicarbazon wurden in 20 ccm Anilin gelöst und während 10 Minuten zum Sieden erhitzt. Schon bevor der Siedepunkt erreicht war, entwich massenhaft NH_3. Nach dem Erkalten wurde mit dem gleichen Volumen Alkohol verdünnt und in 200 ccm eisgekühlte 10 % Essigsäure gegossen. Ein fast farbloses Oel schied sich in Tröpfchen aus, die beim Reiben mit einem Glasstab in wenigen Minuten zu einem krystallinischen Pulver erstarrten. Der Niederschlag wurde abgesaugt, in 80 ccm heißem Methylalkohol gelöst und filtriert. Beim Abkühlen schied sich das α-Phenylsemicarbazon in farblosen Blättchen aus. Ausbeute 1 g. Durch Umkrystallisieren aus heißem Methylalkohol erhielt ich es in dicken rhomboedrischen Tafeln vom F. P. 211°. Der Schmelzpunkt variiert um einige Grade, je nach der Schnelligkeit des Erhitzens. Es krystallisiert mit $^1/_2$ Mol. CH_3OH.

0,2380 g gaben 0,5822 g CO_2 und — g H_2O

0,2494 g gaben 0,6096 g CO_2 und 0,1656 g H_2O

0,1660 g gaben 20,3 ccm N_2 bei 762 mm und 24°

Berechnet für $C_{17}H_{21}O_2N_3 + {}^1/_2\ CH_3OH$

	C=66,64 %;	H=7,30 %;	N=13,33 %
Gefunden	=66,71 %	—	—
	=66,67 %;	=7,43 %;	=13,75 %

Durch eintägiges Erwärmen im Dampftrockenschrank geht der Alkohol fort; die sonst durchsichtigen Krystalle erscheinen milchig getrübt und zerfallen leicht in ein Pulver von feinen Nädelchen. Der Schmelzpunkt ist nicht verändert.

0,2462 g gaben 0,6158 g CO_2 und 0,1546 g H_2O

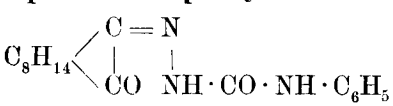
Berechnet für $C_{17}H_{21}O_2N_3$	C = 68,23 %;	H = 7,03 %
Gefunden	= 68,23 %;	= 7,03 %

0,2207 g, in 25 ccm Chloroform gelöst, gaben α_D 4° 3′ im 2 dm-Rohr, woraus $[\alpha]_D = 229{,}3°$.

Molekulargewichtsbestimmung im Beckmann'schen Apparat, durch Erniedrigung des Schmelzpunktes von Benzol: Einfaches Molekulargewicht 299; gefunden 327.

Leicht löslich in heißem Methyl- und Aethylalkohol, krystallisiert beim Erkalten; löslich in Aceton, Essigester, Chloroform, Aether und Benzol; unlöslich in Petroläther. Löslich in heißem Alkali mit gelber Farbe.

β-Campherchinon-phenylsemicarbazon.



Die Mutterlauge der α-Verbindung schied beim Stehenlassen lange, dünne, seidenglänzende Nadeln aus, durchsetzt mit einigen Körnern der α-Verbindung. Ausbeute 3,2 g. Beim raschen Erwärmen lösten sich die Nadeln viel schneller als die kompakten Tafeln, die zum größten Teil ungelöst blieben. Durch Abgießen der Lösung und Wiederkrystallisieren lassen, schieden sich zuerst die Nadeln rein aus; aber nach einigen Stunden waren mit der Lupe einzelne Körner des Isomeren zu erkennen. Die Krystalle wurden abgesaugt und getrocknet, dann in 18 ccm kaltem Benzol gelöst und von einigen zurückbleibenden Körnern abfiltriert. Nach Zufügen eines gleichen Volumens Petroläther begann die Krystallisation der Nadeln sofort. Nach kurzer Zeit wurden sie filtriert; mit der Lupe waren keine Körner mehr zu erkennen. Lange, sehr dünne, biegsame, schwach grünlichgelb gefärbte Nadeln. F. P. 161°.

0,2128 g gaben 0,5413 g CO_2 und — g H_2O

0,2142 g gaben 0,5346 g CO_2 und 0,1372 g H_2O

0,1062 g gaben 13,9 ccm N_2 bei 754 mm und 24°

Berechnet für $C_{17}H_{21}O_2N_3$:	C = 68,23% ;	H = 7,03% ;	N = 14,09%
Gefunden	= 68,41% ;	—	—
	= 68,10% ;	= 7,17% ;	= 14,55%

0,2128 g in 25 ccm Chloroform gelöst, gaben $\alpha_D = 3^0 16'$ im 2 dm-Rohr, woraus $[\alpha]_D = 191,9^0$.

Die Substanz zeigt große Neigung zur Bildung übersättigter Lösungen. Wird eine methylalkoholische Lösung dem freiwilligen Verdunsten ausgesetzt, so bleibt sie klar, solange sie ruhig steht; beim Umschütteln erstarrt der ganze Kolbeninhalt zu einem Brei aus verfilzten Nadeln.

Die Löslichkeit ist in allen versuchten Lösungsmitteln nur wenig größer als die der α-Verbindung; der einzige Unterschied besteht darin, daß wegen der verschiedenen Struktur der Krystalle die β-Verbindung sich schneller wieder löst, so daß durch wiederholtes Krystallisieren und Wiederauflösen die Trennung vollständig gemacht werden kann.

Umwandlung von α-Campherchinonphenylsemicarbazon in die isomere β-Verbindung.

0,7 g der α-Verbindung wurden in 5 ccm Anilin gelöst und 10 Minuten lang zum gelinden Sieden erhitzt. Nachdem die Lösung sich abgekühlt hatte, wurde sie mit 5 ccm Alkohol verdünnt, und in 50 ccm 10 % Essigsäure gegossen. Der Niederschlag wurde abgesaugt, in 10 ccm heißem Methylalkohol gelöst und filtriert. Sofort begann die Krystallisation der für die α-Verbindung charakteristischen farblosen Tafeln, aber nach einer Stunde fingen vom Flüssigkeitsspiegel aus die langen, gelblichen, seidenglänzenden Nadeln der β-Verbindung an sich auszuscheiden. Das Verhältnis war schätzungsweise $\alpha : \beta = 2 : 1$.

Umwandlung von β-Campherchinon-phenylsemicarbazon in die isomere α-Verbindung.

0,5 g des reinen, aus β-Campherchinonhydrazon mit Phenylisocyanat dargestellten bei 161° schmelzenden β-Phenylsemicarbazons wurden in 4 g Anilin gelöst, gerade bis zum beginnenden Sieden erwärmt und dann abkühlen gelassen, mit dem gleichen Volumen Alkohol verdünnt und in 40 ccm 10 % Essigsäure gegossen, der Niederschlag abgesaugt, in 8 ccm

heißem Methylalkohol gelöst und filtriert. Aus dem Filtrat begannen sich alsbald die Nadeln der β-Verbindung abzuscheiden; aber mit der Lupe konnte man viele Blättchen der α-Verbindung erkennen.

Nach einer Stunde wurden die Krystalle abgesaugt, in 3 g Anilin gelöst und während 10 Minuten zum Sieden erhitzt, mit Alkohol verdünnt, in Essigsäure gegossen, der Niederschlag filtriert und aus Methylalkohol umkrystallisiert. Nur die α-Verbindung krystallisierte aus; nach einigen Stunden war jedoch auch die β-Verbindung auskrystallisiert, und das Verhältnis $\alpha : \beta$ betrug wieder ungefähr 2 : 1.

Diese Umwandlung kann auch leicht durch kurzes Erhitzen von β-Phenylsemicarbazon über seinen Schmelzpunkt ausgeführt werden. Beim Erkalten erstarrt die Schmelze zu einer kolophoniumähnlichen Masse, die sich aber in ein krystallinisches Pulver umwandelt, wenn einige Tropfen Methylalkohol zugefügt werden. Durch Umkrystallisieren können die beiden Formen erkannt und getrennt werden.

Darstellung aus den Hydrazonen.

Die beiden Campherchinonphenylsemicarbazone können auch aus den Hydrazonen durch Kondensation mit Phenylisocyanat dargestellt werden:

$$C_8H_{14}\left\langle\begin{matrix} C:N.NH_2 \\ | \\ CO \end{matrix}\right. + C_6H_5NCO = C_8H_{14}\left\langle\begin{matrix} C:N.NH.CO.NH.C_6H_5 \\ | \\ CO \end{matrix}\right.$$

Bei dieser Methode entstehen die beiden Isomeren getrennt. Da aber das α-Hydrazon in allen Lösungsmitteln schwer löslich ist, so ist diese Methode dafür nicht geeignet. Umso wertvoller ist sie dagegen für die Darstellung des β-Phenylsemicarbazons, das so sofort frei von der α-Verbindung erhalten wird. 2,7 g β-Campherchinonhydrazon wurden in 30 ccm über Natrium getrocknetem Benzol gelöst, mit 2,1 g Phenylisocyanat versetzt und 16 Stunden stehen gelassen. Dann wurden 50 ccm Ligroïn (S. P. 60—80°) zugefügt, worauf sofort die Krystallisation des

Kondensationsproduktes in den charakteristischen seidigen Nadeln begann. Ausbeute quantitativ.

Durch einmaliges Umkrystallisieren aus Benzol-Ligroïn konnte es vollständig rein erhalten werden.

Darstellung von Phenylsemicarbazid.

Monophenylharnstoff wurde nach der Methode von Weith[7]) aus salzsaurem Anilin und KCNO dargestellt. Die ausgeschiedenen Krystalle wurden aus heißem Wasser umkrystallisiert.

14 g Monophenylharnstoff wurden nach dem nur unwesentlich abgeänderten Verfahren von Curtius und Lenhard[8]) in 42 ccm absolutem Alkohol gelöst, mit 10 gr einer Hydrazinhydratlösung (Raschig) versetzt und während 36 Stunden auf dem Sandbad zum kräftigen Sieden erhitzt. Die bräunliche Flüssigkeit wurde hierauf noch heiß in eine Krystallisierschale gegossen und im Vakuumexsiccator über H_2SO_4 stehen gelassen, bis alles Hydrazin entfernt und die Masse krystallinisch erstarrt war. Durch 3 maliges Dekantieren mit Aether wurde etwa nicht veränderter Monophenylharnstoff entzogen. Das Phenylsemicarbazid blieb in fast farblosen, schimmernden Schüppchen zurück. Es wurde in diesem Zustand zu der folgenden Kondensation benutzt. Ausbeute 12 g = 78 %.

Kondensation von Campherchinon mit Phenylsemicarbazid.

5 g Campherchinon wurden in 15 ccm heißem Methylalkohol gelöst und in eine Lösung von 4,5 g Phenylsemicarbazid in 15 ccm Methylalkohol gegossen. Nach kurzem Erhitzen auf dem Wasserbad entstand eine klare Lösung, die noch heiß durch Filtrieren von einigen Verunreinigungen befreit wurde. Dann wurde die Lösung auf dem Wasserbade auf das halbe Volumen eingedampft und langsam abkühlen gelassen. Die ausgeschiedenen Krystalle wurden abgesaugt, mit wenig Methylalkohol gewaschen und aus heißem Methylalkohol umkrystallisiert.

---

[7]) B. B. 9, 820 (1876).

[8]) J. pr. Ch. [2] 70, 230.

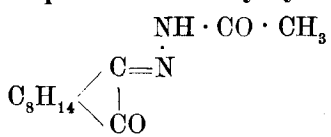
Plattenförmige Krystalle in der für das α-Phenylsemicarbazon charakteristischen Form schieden sich aus. Der Schmelzpunkt des nach der früher angegebenen Methode dargestellten Körpers wurde nicht erniedrigt.

Beim Stehenlassen schied die Mutterlauge ein Gemisch von α- und β-Phenylsemicarbazon aus; letzteres leicht erkennbar an den langen, dünnen, seidigen Nadeln.

Die beiden Campherchinon-acetylhydrazone.

Diese beiden Verbindungen können nach zwei Methoden dargestellt werden; entweder durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf die entsprechenden Hydrazone in der Kälte oder durch kurzes Aufkochen der Semicarbazone in Essigsäureanhydridlösung.[9]) Im erstern Falle erhält man die beiden Verbindungen getrennt, im letztern die Mischung, in beiden Fällen in quantitativer Ausbeute. Da β-Campherchinonhydrazon immer nur in untergeordneter Menge erhalten wird, so ist, besonders zur Darstellung von β-Acetylhydrazon, die zweite Methode vorzuziehen, da man vom bequem zugänglichen α-Semicarbazon ausgehen kann, und die Trennung der beiden Komponenten einfach ist.

α-Campherchinonacetylhydrazon.



20 g α-Campherchinonsemicarbazon wurden in 120 ccm Essigsäureanhydrid gelöst und unter Rückfluß 3 Stunden lang im Sandbad zum Sieden erhitzt. Nachdem die Lösung abgekühlt war, wurde sie in 200 ccm Wasser gegossen und unter Kühlung allmählig mit 20 % NaOH neutralisiert. Unterläßt man die Kühlung, so wird durch die heiße Säure ein erheblicher Teil in Azocamphanon umgewandelt.

Der körnige Niederschlag wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen, und in einem Mörser fein zerrieben. Gegenüber

[9]) *Diels*, B. B. **35**, 347 (1902).

Alkali verhalten sich die Acetylhydrazone genau wie die Semicarbazone, so daß dadurch die Trennung, die durch fraktionierte Krystallisation unmöglich war, leicht ausgeführt werden konnte.

Der Niederschlag wurde mit 20 ccm 5 % NaOH übergossen, umgerührt und schnell auf der Pumpe filtriert. Das α-Acetylhydrazon löste sich zum großen Teil mit gelber Farbe; durch 4 malige Wiederholung dieses Prozesses war praktisch alles α-Acetylhydrazon in Lösung gegangen. Das Filtrat wurde mit konz. HCl neutralisiert, und der weiße Niederschlag abfiltriert und getrocknet. Ausbeute 6,0 g = 30%. Eine geringe Menge mehr kann durch Eindampfen der Mutterlauge gewonnen werden.

Durch Umkrystallisieren aus Alkohol wurde es in farblosen glänzenden Nadeln erhalten. F. P. 239°.

0,1047 g gaben 11,8 ccm N_2 bei 760 mm und 17°.

Berechnet für $C_{12}H_{18}O_2N_2$ N = 12,61%

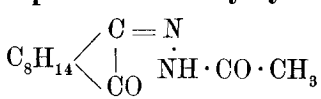
Gefunden = 13,07% [10])

0,2226 g in 20 ccm Chloroform gelöst, gaben α_D 5° 54' im 2 dm-Rohr, woraus $[\alpha]_D = 265,5°$.

Das α-Campherchinon-acetylhydrazon löst sich in siedendem Alkohol etwa 1:10; in den übrigen Lösungsmitteln gleich wie das α-Semicarbazon. Es löst sich leicht in Alkali mit gelber Farbe; Zufügen einer $FeSO_4$-lösung bewirkt einen intensiv blaugrünen Niederschlag.

0,2083 g in 5 ccm 10% NaOH gelöst und mit Wasser auf 25 ccm verdünnt, gaben α_D 4° 12' im 2 dm-Rohr, woraus $[\alpha]_D = 252,0°$.

β-Campherchinonacetylhydrazon.



Der bei der Behandlung mit NaOH bleibende Rückstand wurde mit Wasser gewaschen und getrocknet. Ausbeute 9,2 g = 46%.

[10]) Diese N-Bestimmung wurde von Herrn *S. H. Newman* ausgeführt.

Zur Reinigung wurde es in 27 ccm heißem Benzol gelöst und filtriert. Nachdem die Krystallisation durch Reiben mit einem Glasstab eingeleitet worden war, schied sich das β-Acetylhydrazon in glänzenden, grünlichgelben durchsichtigen Blättchen ab, die zu dicken Tafeln anwuchsen. Durch nochmaliges Umkrystallisieren aus heißem Methylalkohol wurde es völlig rein erhalten. F. P. 150°.

0,1297 g gaben 14,5 ccm N_2 bei 760 mm und 18°

Berechnet für $C_{12}C_{18}O_2N_2$ N = 12,61%

Gefunden = 12,91%

0,3890 g in 25 ccm Chloroform gelöst, gaben $\alpha_D = 6^0 58'$ im 2 dm-Rohr, woraus $[\alpha]_D = 223,8^0$.

Das β-Acetylhydrazon löst sich in allen Lösungsmitteln etwa im gleichen Verhältnis wie das β-Semicarbazon. Die Tendenz, mit der α-Verbindung Mischkrystalle zu bilden, ist gering; deshalb gelingt die Trennung und Krystallisation viel leichter als bei den Semicarbazonen. Es löst sich in Alkali langsamer als das α-Acetylhydrazon, wird aber durch Säuren unverändert wieder gefällt. Die alkalische Lösung gibt mit $FeSO_4$ einen ähnlichen blaugrünen Niederschlag.

Gegenseitige Umwandlung der Acetylhydrazone in einander: Gleichgewicht.

Durch Erhitzen von β-Acetylhydrazon in einem Schwefelsäurebad über seinen Schmelzpunkt tritt teilweise Umwandlung in sein Isomeres ein; die umgekehrte Reaktion kann nicht ausgeführt werden, da das α-Acetylhydrazon sich beim Schmelzpunkt zersetzt.

Die Umwandlung geht aber schon bei niedrigern Temperaturen vor sich, und nicht nur im geschmolzenen Zustand, sondern auch in Lösung. Als geeignetes Lösungsmittel erwies sich Essigsäureanhydrid, bei dessen Siedetemperatur der Uebergang bequem verfolgt werden konnte. Da alle Versuche unter gleichen Bedingungen ausgeführt wurden, gestatten sie, ein

einigermaßen treues Bild von dem Verlauf der Umwandlung zu geben, trotzdem die Methode nicht exakt ist.

Eine ungefähr 10 % Lösung des Acetylhydrazons in Essigsäureanhydrid wurde am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt und nach gewissen Zeiträumen Proben von 10 ccm entnommen. Sie wurden mit je 20 ccm Wasser gemischt und mit 20 % NaOH sorgfältig neutralisiert, der gebildete Niederschlag abfiltriert und bei 100° getrocknet. Nachdem er gewogen war, wurde er 5 mal mit im ganzen 15 ccm 5 % NaOH behandelt und das zurückbleibende β-Acetylhydrazon gewogen.

Vom α-Acetylhydrazon ausgehend, erhielt ich folgende Zahlen:

t in Minuten	Gesamtniederschlag	Zurückbleibendes β-Acetylhydrazon
15	0,87 g	0,39 g
30	0,90 g	0,46 g
60	0,85 g	—
120	0,92 g	0,52 g
180	0,88 g	0,51 g
240	0,90 g	0,51 g
Vom β-Acetylhydrazon ausgehend:		
5	0,80 g	0,57 g
10	0,80 g	0,52 g
15	0,88 g	0,53 g
30	0,86 g	0,51 g
60	0,85 g	0,51 g
180	0,85 g	0,52 g
240	0,82 g	0,50 g

Aus der Vergleichung dieser beiden Zahlenwerte geht hervor, daß beim Siedepunkt des Essigsäureanhydrids nach einer gewissen Zeit, ungefähr einer Stunde, ein Zustand erreicht wird, in dem die beiden Isomeren in demselben Gleichgewicht sind, gleichgültig von welcher Form man ausgeht.

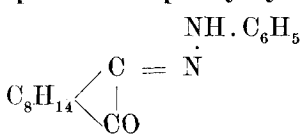
Die beiden Campherchinonphenylhydrazone.

Bis jetzt war nur ein Campherchinonphenylhydrazon sicher nachgewiesen, trotz der wiederholten Versuche seitens verschiedener Forscher, ein Isomeres darzustellen. Gestützt auf die Erfahrungen bei den Hydrazonen und Semicarbazonen nahm ich die Untersuchungen auf einer neuen Basis wieder auf, und es ist mir gelungen, das lange gesuchte Isomere darzustellen.

Um das β-Phenylhydrazon krystallisierbar zu erhalten, ist es nötig, von reinen Ausgangsmaterialien auszugehen und bei niedriger Temperatur zu arbeiten.

1 Mol. Phenylhydrazin, das durch 3 maliges Umkrystallisieren aus dem doppelten Volumen Aether in einer Kältemischung gereinigt worden war, wurde in wenig Aether gelöst und zu einer konzentrierten ätherischen Lösung von 1 Mol. Campherchinon gefügt. Nachdem die erste Reaktion durch Abkühlen gemäßigt worden war, wurde die Mischung 20 Stunden stehen gelassen.

α-Campherchinonphenylhydrazon.



Die α-Verbindung schied sich zum großen Teil in derben gelblichen Prismen aus. Zur Entfernung der β-Verbindung wurde die Mutterlauge der Dampfdestillation unterworfen. Sobald der Aether wegdestilliert war, wurde die Vorlage gewechselt und während 12 Stunden ein Dampfstrom durchgeleitet, der die β-Verbindung mitführte und den Rest der α-Verbindung als dunkel gefärbte körnige Masse zurückließ. Ausbeute 85 %. Sofern man nur die α-Verbindung darstellen will, kann die mühsame Dampfdestillation durch Ausziehen mit kaltem Ligroïn ersetzt werden, das das β-Phenylhydrazon zusammen mit Nebenprodukten löst, die dessen Krystallisierbarkeit außerordentlich erschweren.

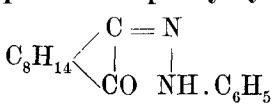
Durch Umkrystallisieren aus Benzol kann es leicht gereinigt werden. Es krystallisiert in allen möglichen Formen, die je nach den Bedingungen außerordentlich verschieden sein können. Die Farbe ist schwach grünlichgelb. Da von einer Seite behauptet worden war[11]), der reine Körper sei farblos, so schien es wünschenswert, die Sache zu prüfen. Umkrystallisieren aus den verschiedensten Lösungsmitteln lieferte immer dieselbe Farbe und auch die Rotation blieb konstant, woraus hervorgeht, daß der reine Körper wirklich eine Eigenfarbe besitzt.

Es ist schwierig, den Schmelzpunkt festzustellen, der je nach der Geschwindigkeit, mit der erhitzt wird, verschieden ist. Da durch Hitze das α-Phenylhydrazon teilweise in sein Isomeres umgelagert wird, so muß ziemlich schnell erhitzt werden, um der dadurch bedingten Erniedrigung des Schmelzpunktes vorzubeugen. Die zuverläßigsten Werte wurden erhalten, wenn das Kapillarröhrchen in ein auf 185° erhitztes Bad eingetaucht wurde. Durch langsames Weitererhitzen wurde der Schmelzpunkt zu 190° gefunden.

Die Rotation in 1 % alkoholischer Lösung ergab $\alpha_D = 12^0\ 56'$ im 3 dm-Rohr, woraus $[\alpha]_D \doteq 431^0$, etwas niedriger als der von Lapworth[12]) gefundene Wert.

Das α-Campherchinonphenylhydrazon löst sich in konz. H_2SO_4 mit gelber Farbe; gibt schon in Spuren mit rauchender, nitrose Gase enthaltender Salpetersäure eine prächtige violette Färbung. Es wandelt sich beim Schmelzen zu 90 % in sein Isomeres um.

β-Campherchinonphenylhydrazon.



Das bei der Dampfdestillation erhaltene Destillat wurde stehen gelassen, bis sich das übergegangene gelbe Oel am Boden und an der Oberfläche angesammelt hatte. Der größte

[11]) *Armstrong und Robertson*, loc. cit.

[12]) Soc. 91, 1134 (1907).

Teil des Wassers wurde dann abgehebert und der Rückstand mit Aether extrahiert. Der Aether hinterließ beim Verdunsten das β-Phenylhydrazon als einen dickflüssigen gelben Syrup. Ausbeute 10 %.

0,5410 g gaben 1,2361 g CO_2 und 0,3187 g H_2O.

0,2375 g gaben 22,4 ccm N_2 bei 757 mm und 18°.

Berechnet für $C_{16}H_{20}ON_2$: C=75,01 %; H=7,81 %; N=10,94 %.
Gefunden =74,76 %; =7,91 %; =10,86 %.

0,2500 g in 25 ccm absolutem Alkohol gelöst, gaben α_D 11° 15′ im 3 dm-Rohr, woraus $[\alpha]_D$ = 375,0°.

Lange war es mir unmöglich, dasselbe krystallinisch zu erhalten. Mit Ausnahme von Wasser ist es in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln außerordentlich leicht löslich. Erst als eine Probe, die 5 Tage lang im Vakuumexsikkator gestanden hatte, krystallinisch erstarrt war, gelang es leicht, andere Proben, vorausgesetzt, daß sie rein waren, durch Impfen mit einem Krystall und Reiben mit einem Glasstab in $^1/_2$ bis 1 Stunde zum Krystallisieren zu bringen. Während Alkohol und Wasser die Verbindung unter gewöhnlichen Bedingungen ölig abscheiden, wurde ein Umkrystallisieren durch folgendes Verfahren möglich gemacht.

10 g festes β-Phenylhydrazon wurden in 100 ccm Alkohol gelöst, filtriert, 15 ccm Wasser hinzugefügt und in eine Kältemischung bei —15° gestellt. Sobald die Flüssigkeit begann, trübe zu werden, wurde ein Krystall an einem Glasstab hineingetaucht und mit letzterm an der Gefäßwand solange gerieben, bis weitere Krystalle begannen sich auszuscheiden.

Glänzende gelbe Blättchen, fast so intensiv gefärbt, wie Campherchinon, F. P. 36°. Wandelt sich durch Erwärmen oder langes Stehenlassen in Lösung allmählig in das Isomere um, und gibt mit rauchender Salpetersäure vorübergehend die gleiche intensiv violette Färbung wie die α-Verbindung; auch die andern Reaktionen sind die gleichen.

Der beste und schnellste Weg zur Darstellung von β-Campherchinonphenylhydrazon ist der folgende:

Das durch doppeltes Umkrystallisieren gereinigte α-Phenylhydrazon wird in einem Reagensglas in einem Schwefelsäurebad erhitzt, bis der ganze Inhalt geschmolzen ist (209—210° Badtemperatur) und etwa 5 Minuten bei dieser Temperatur erhalten. Nach dieser Zeit ist das Gleichgewicht erreicht, das bei dieser Temperatur bei etwa 10% α- und 90% β-Phenylhydrazon liegt. Beim Erkalten erstarrt diese Mischung nicht, sondern bildet eine zähe Masse. Die β-Verbindung wird mit wenig Ligroïn extrahiert und von dem sich nun krystallinisch ausscheidenden α-Phenylhydrazon abfiltriert. Das Ligroïn (S. P. 60—80°) wird auf dem Wasserbad abgedunstet. Längeres Erwärmen ist zu vermeiden, da sich sonst das Isomere zurückbildet und dunkle Zersetzungsprodukte auftreten, die die Krystallisierfähigkeit ganz verhindern können.

Die letzten Spuren Ligroïn werden in einem Vakuumexsikkator, der einige Paraffinschnitzel enthält, entfernt. Dann wird ein Krystall zu der zähflüssigen Masse gefügt, und mit einem Glasstab so lange umgerührt, bis sie ganz mit Krystallkeimen durchsetzt ist. In kurzer Zeit erstarrt sie nun zu einem krystallinischen Kuchen, der in einem Mörser zu Pulver zerrieben werden kann.

Gegenseitige Umwandlung der Phenylhydrazone in einander: Gleichgewicht.

In analoger Weise wie die Acetylhydrazone wandeln sich auch die Phenylhydrazone beim Erhitzen in einander um. Das Gleichgewicht ist sehr von der Temperatur abhängig. So besteht es z. B. bei 200° aus etwa 90% β- und 10% α-Phenylhydrazon, bei 63° aber aus 59,4% β- und 40,6% α-Form. Bei 200° ist das Gleichgewicht schon nach wenigen Minuten erreicht, während bei 63° 15 Stunden dazu nötig sind.

In einem Vorversuch wurde geprüft, ob die gegenseitige Umwandlung zu demselben Gleichgewicht führt, unabhängig vom Ausgangsmaterial.

1,3 g α-Phenylhydrazon wurden in 130 ccm absolutem Alkohol gelöst und während 5 Stunden unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Dann wurde der Alkohol auf dem Wasserbad abgedampft und der Rückstand mit Ligroïn behandelt. Ungelöst blieben 0,5 g, während das Ligroïn beim Verdampfen 0,7 g eines gelben Syrups zurückließ. Die beiden Fraktionen wurden nach dem Umkrystallisieren durch Mischschmelzpunkte als α-, resp. β-Phenylhydrazon charakterisiert.

Das gleiche Experiment wurde dann mit 1,3 g β-Phenylhydrazon ausgeführt. Das Produkt bestand auch aus 0,5 α- und 0,7 g β-Phenylhydrazon.

Da nun die Werte der Rotation der beiden Isomeren ziemlich weit auseinanderliegen, so konnte an Hand der Mutarotation die allmählige Umwandlung und die Bildung des Gleichgewichtes verfolgt werden.

Je 1,000 g des betreffenden Isomeren wurde in 100 ccm absolutem Alkohol gelöst, auf fünf mit einer Marke versehene, ungefähr 19 ccm haltende, auf einer Seite zugeschmolzene Glasröhren verteilt und in ein Wasserbad gestellt, das mit Rührern versehen und konstant auf 63° gehalten wurde. Die Gründe zu dieser Anordnung waren die folgenden: Die Röhrenform wurde gewählt, um ein schnelles und gleichmäßiges Erwärmen und Abkühlen zu ermöglichen. Die Röhren waren ungefähr 40 cm lang, hatten ca. 9 mm innern Durchmesser und waren etwa 10 cm von der Oeffnung entfernt mit einer Marke versehen, bis zu der sie mit der Lösung gefüllt wurden. So war der Röhreninhalt gerade ausreichend, um das 18 ccm fassende Polarimeterrohr zu füllen.

Die Röhren wurden eine gewisse Anzahl Minuten im Wasserbad gehalten, dann schnell unter dem Wasserhahn abgekühlt und kurze Zeit in ein Wasser von Zimmertemperatur enthaltendes Gefäß gestellt. Bei den Versuchen von längerer Dauer war jeweilen der Flüssigkeitsspiegel etwas unter die Marke gesunken infolge Verdunstens von Alkohol, der vor den Messungen ersetzt wurde. Die Ablesungen erfolgten im Laurent'schen Polarimeter bei Na-licht im 3 dm-Rohr.

Zur Berechnung der Konstanten wurde die Formel für die unvollständigen Reaktionen 1. Ordnung im homogenen System benutzt.[13])

$$\frac{dx}{dt} = k(A-x) - k'x \qquad (1)$$

wo x die Menge des gebildeten, nicht des umgewandelten, Isomeren bedeutet. A ist die Menge des ursprünglich angewandten Körpers; k und k′ sind die Konstanten für die Umwandlung der einzelnen Isomeren; ihre Summe ist die für die Reaktion charakteristische Konstante K.

Integriert ergibt die Gleichung:

$$K = k + k' = \frac{1}{t} \ln \frac{A}{A - \left(1 + \frac{k'}{k}\right) x} \qquad (2)$$

In dieser Form enthält sie auf der rechten Seite nur Größen, die leicht bestimmbar sind. Aus Formel (1) folgt für das Gleichgewicht:

$$\frac{dx}{dt} = k(A-x) - k'x = 0; \quad \text{woraus}$$

$$\frac{k'}{k} = \frac{A-x}{x} = \frac{A-\xi}{\xi} \qquad (3)$$

ξ bedeutet x im Gleichgewicht und läßt sich leicht aus dem opt. Drehungswinkel berechnen:

$$\xi = \frac{\alpha_1 - \alpha\xi}{\alpha_1 - \alpha_0} A \qquad (4)$$

wobei α_1 die Rotation der α-Form, α_0 diejenige der β-Form bedeutet; $\alpha\xi$ ist die Rotation im Gleichgewicht und α_t diejenige nach der Zeit t.

[13]) Siehe *Ostwald,* Lehrbuch der allgemeinen Chemie, 2. Auflage, Bd. II, II pag. 251, 332; ferner *Mellor,* Chemical Statics and Dynamics, London 1904, pag. 82 ff.; *Henry,* Z. phys. Ch. **10**, 98 (1892); *Küster,* Z. phys. Ch. **18**, 161 (1895); *Kistiakowsky,* Z. phys. Ch. **27**, 250 (1898); *Jungius,* Koninklijke, Akad. van Wetenschappen 1903, 99; 1904, 779; *Tubandt,* Ann. **339**, 41 (1905).

Zuerst wurde $\frac{A - \xi}{\xi}$ bestimmt, indem einmal von der α-, das andere Mal von der β-Form ausgehend, der Drehungswinkel nach 12 Stunden bestimmt wurde. Folgende Werte wurden erhalten:

α_1	vor dem Versuch	12° 56′	
	nach 12 Stunden	11° 57′	
α_0	vor dem Versuch	11° 15′	
	nach 12 Stunden	11° 55′,	woraus folgt
α_ξ		11° 56′	

Daraus berechnet sich die Mischung im Gleichgewicht zu

β-Phenylhydrazon	0,5940 g	= 59,4 %
α-Phenylhydrazon	0,4060 g	= 40,6 %

Zur Rechnung eignet sich besser eine Formel, die durch Vereinigung der Formeln (2) und (3) und Umformung entsteht:

$$K = k + k' = \frac{1}{t} \ln \frac{\xi}{\xi - x_t} \qquad (5)$$

Da die umgewandelten Substanzmengen den Aenderungen des Drehungswinkels proportional sind, so können diese eingeführt werden:

$$\xi = p\,(\alpha_1 - \alpha_\xi) \qquad \xi - x_t = p\,(\alpha_t - \alpha_\xi)$$

$$K = \frac{1}{t} \ln \frac{\alpha_1 - \alpha_\xi}{\alpha_t - \alpha_\xi} \qquad (6)$$

für die Umwandlung des α-Phenylhydrazons;

$$K = \frac{1}{t} \ln \frac{\alpha_\xi - \alpha_0}{\alpha_\xi - \alpha_t} \qquad (7)$$

für die Umwandlung des β-Phenylhydrazons.

Diese beiden Formeln wurden zur Rechnung benutzt, mit der Aenderung, daß an Stelle der natürlichen der Bequemlichkeit halber dekadische Logarithmen angewandt wurden.

In den zwei folgenden Tabellen sind die Resultate zusammengestellt; t ist die Zeit in Minuten; α_D das Mittel aus 8—10 Ablesungen, auf Minuten abgerundet.

Mutarotation von α-Phenylhydrazon.

t	α_t	$\alpha_t - \alpha_\xi$	$[\alpha]_D$	x_t	$A - x_t$	$\log \frac{\xi}{\xi - x_t}$	K
0	12°56′	60′	431,1°	—	1,0000	—	—
30	12°46′	50′	425,5°	0,0990	0,9010	0,0792	0,0026
60	12°37,5′	41,5′	420,8°	0,1832	0,8168	0,1601	0,0027
90	12°29′	33′	416,1°	0,2674	0,7326	0,2597	0,0029
120	12°23′	27′	412,8°	0,3268	0,6732	0,3468	0,0029
180	12°15′	19′	408,3°	0,4060	0,5940	0,4995	0,0028
360	12°3′	7′	401,7°	0,5248	0,4752	0,9331	0,0026
480	11°59,5′	3,5′	399,7°	0,5590	0,4410	1,2280	0,0026
720	11°57′	1′	398,3°	0,5851	0,4149	1,7782	0,0025
∞	11°56′	—	397,7°	0,5940	0,4060	—	—
						Mittel	0,00270

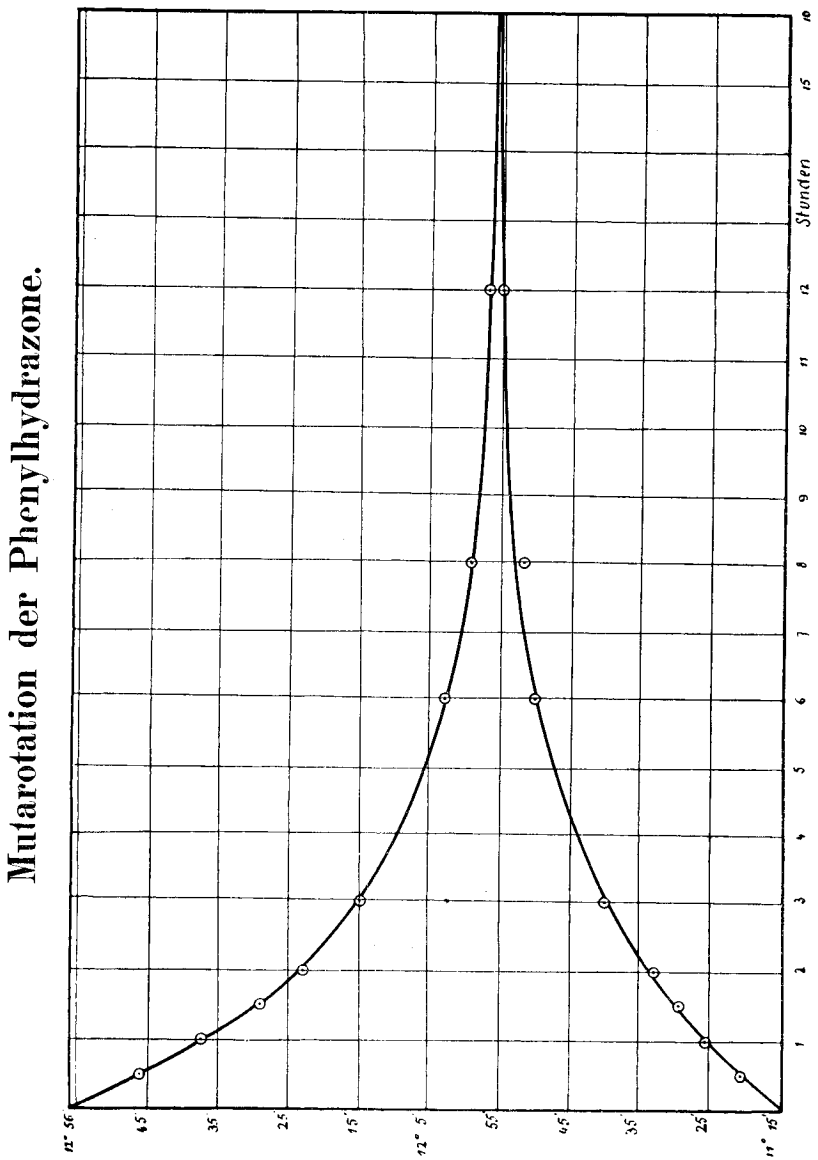
Mutarotation von β-Phenylhydrazon.

t	α_t	$\alpha_t - \alpha_\xi$	$[\alpha]_D$	x_t	$A - x_t$	$\log \frac{\xi}{\xi - x_t}$	K
0	11°15′	41′	375,0°	—	1,0000	—	—
30	11°20,5′	35,5′	378,0°	0,0544	0,9455	0,0626	0,0021
60	11°25,5′	30,5′	380,8°	0,1040	0,8960	0,1285	0,0021
90	11°29,5′	26,5′	383,0°	0,1435	0,8565	0,1896	0,0021
120	11°33′	23′	385,0°	0,1782	0,8218	0,2511	0,0021
180	11°40′	16′	388,8°	0,2475	0,7525	0,4086	0,0023
360	11°50′	6′	394,4°	0,3465	0,6535	0,8347	0,0023
480	11°51,5′	4,5′	395,3°	0,3614	0,6386	0,9596	0,0020
720	11°55′	1′	397,2°	0,3961	0,6039	1,6128	0,0022
∞	11°56′	—	397,7°	0,4060	0,5940	—	—
						Mittel	0,00215

Wie man sieht, stimmen die Konstanten unter sich ganz gut, hingegen sind die Mittelwerte der beiden Reihen ziemlich stark von einander verschieden, obschon sie der Theorie nach gleich sein sollten. Die Ursache dieser Differenz liegt, wie in vielen ähnlichen Fällen, in Störungen, die beim Eintritt der Reaktion auftreten. Beim α-Phenylhydrazon tritt der normale Verlauf nach 2 Stunden, beim β-Phenylhydrazon nach $1^1/_2$ Stunden ein, wie aus der folgenden Tabelle hervorgeht.

α-Phenylhydrazon		β-Phenylhydrazon	
t	$K_1 + K_2$	t	$K_1 + K_2$
90	—	90	—
120	—	120	—
180	0,00254	180	0,00243
360	244	360	239
480	246	480	—
720	239	720	226
Mittel	0,00246	Mittel	0,00236

Die Konstanten in beiden Reihen stimmen nun, mit Ausnahme des einen Wertes für 480 Minuten, der etwas zu niedrig ist, sehr gut überein, und die Mittelwerte sind innerhalb der Versuchsfehler gleich. Die graphische Darstellung ist in den folgenden Kurven enthalten.



α_D 1 % in C_2H_5OH 3 dm Rohr.

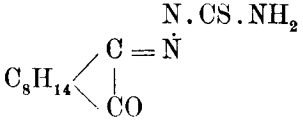
Die beiden Campherchinonthiosemicarbazone.

Thiosemicarbazid wurde nach der Methode von Freund und Schander[14]) aus Hydrazinsulfat und Rhodankalium dargestellt. Entgegen den Angaben der Autoren, die nur 70 % Ausbeute erhielten, gelang es mir leicht, 85 % zu erreichen. Das Rohprodukt wurde zweimal aus heißem Wasser umkrystallisiert.

8,3 g Campherchinon ($^1/_{20}$ Mol.) wurden in 25 ccm heißem Eisessig gelöst und mit einer Lösung von 4,5 g Thiosemicarbazid ($^1/_{20}$ Mol.) in 20 ccm siedendem Wasser versetzt. Augenblicklich verschwand die gelbe Farbe des Campherchinons und nach $^1/_4$ stündigem Kochen am Rückflußkühler war die Reaktion beendigt. Beim Abkühlen schied sich das Kondensationsprodukt zum Teil ölig aus. Durch Hinzufügen von 25 ccm Wasser wurde die Fällung vollständig gemacht. Das Oel wurde allmählig dickflüssiger und konnte durch Reiben mit einem Glasstab in einer weitern Viertelstunde in ein hellgelbes krystallinisches Pulver verwandelt werden. Dieses wurde abgesaugt und wog nach dem Trocknen 11,4 g = 95 % der Theorie.

Das Rohprodukt schmilzt unscharf zwischen 120 und 140° und besteht aus einer Mischung der beiden stereoisomeren Thiosemicarbazone. Umkrystallisieren aus Wasser oder Schwefelkohlenstoff liefert kleine hellgelbe Prismen mit undeutlichen Flächen, die zwischen 122 und 137° schmelzen und offenbar Mischkrystalle der beiden Formen darstellen; denn durch Wiederholung ändert sich weder Gestalt noch Schmelzpunkt. Andere Lösungsmittel wie Benzol, Essigester, Chloroform, Eisessig verhalten sich ähnlich.

α-Campherchinon-thiosemicarbazon.



Die Mischkrystalle lösen sich sehr leicht in Alkohol mit hellgelber Farbe. Wird mit einem Glasstab gekratzt, so beginnen sich sofort hübsche Krystalle zu bilden, die nach dem Trocknen

[14]) B. B. 29. 2501 (1896).

farblos sind und über 170° schmelzen. Beim Einengen auf dem Wasserbad oder im Vakuumexsiccator krystallisiert mehr von der Verbindung aus, und es gelingt durch successives Eindampfen und Auskrystallisierenlassen alles in diese Form überzuführen. Die Hoffnung, aus der Mutterlauge das β-Thiosemicarbazon zu isolieren, wurde nicht erfüllt; der Alkohol wandelt es vollständig in die α-Form um. Wasser fällt aus der Mutterlauge eine milchige Trübung, die nach dem Absetzen und Festwerden aus Mischkrystallen besteht.

Durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Alkohol kann das α-Thiosemicarbazon leicht rein erhalten werden in farblosen, glänzenden, dem regulären System angehörenden Krystallen. Es enthält 1 Mol. Krystallalkohol, den es schnell beim Erwärmen, langsam beim Liegen an der Luft oder im Vakuumexsiccator verliert.

0,4968 g wurden $^1/_2$ Stunde auf 120° erhitzt; nach dem Erkalten war das Gewicht 0,4174 g.

Gewichtsverlust 0,4968 — 0,4174 = 0,0794 g = 15,98 %.

$C_{11}H_{17}ON_3S + 1\ C_2H_5OH$ erfordert 16,14 %.

Die von Alkohol befreite Substanz ist schwach grünlichgelb gefärbt. F. P. 174°.

0,1290 g gaben bei 19° und 757 mm 19,8 ccm N_2.

0,2679 g gaben nach Carius 0,2593 g $BaSO_4$.

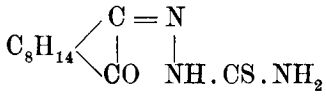
Berechnet für $C_{11}H_{17}ON_3S$ N = 17,57 % S = 13,39 %.

Gefunden = 17,36 % = 13,29 %.

Das α-Campherchinonthiosemicarbazon ist leicht löslich in warmem Alkohol, Benzol, Chloroform; unlöslich in Ligroïn und Wasser. Es löst sich schnell in Alkalien mit orangegelber Farbe und wird durch Einleiten von CO_2 oder Neutralisieren mit verdünnten Säuren unverändert wieder gefällt; löslich in heißem Na_2CO_3 mit gelber Farbe; krystallisiert beim Abkühlen wieder farblos aus. Erhitzen auf den Schmelzpunkt wandelt teilweise in die isomere β-Verbindung um, die langsam H_2O verliert, was sich durch Entwicklung von Blasen kundgibt und

in Camphanthiotriazin übergeht. Durch andauerndes Erwärmen einer alkalischen Lösung auf dem Wasserbad wird, wie aus dem Semicarbazon, Campher gebildet.

β-Campherchinon-thiosemicarbazon.



Da alle Versuche, dasselbe durch fraktionierte Krystallisation von der α-Verbindung zu trennen, fehlschlugen, lag es nahe, die Trennung mit Hilfe von Alkali zu versuchen, nach der Methode, die bei den Semicarbazonen zum Erfolg geführt hatte. Leider versagte diese Methode in diesem Falle, da sich das β-Thiosemicarbazon sehr schnell in das Camphanthiotriazin verwandelt, also gleichzeitig mit der α-Verbindung in Lösung geht.

Daß nicht Camphanthiotriazin, sondern wirklich β-Campherchinonthiosemicarbazon neben der α-Verbindung gebildet wird, wurde folgendermaßen bewiesen:

5 g des Rohproduktes wurden in 50 ccm heißer 3 % Na_2CO_3 Lösung gelöst. Beim Abkühlen fiel die Mischung der Thiosemicarbazone in Flocken aus, während eventuell vorhandenes Thiotriazin unter diesen Umständen gelöst bleiben würde (siehe unten). Der filtrierte und getrocknete Niederschlag wog 4,2 g. Das Filtrat gab beim Ansäuern einen harzigen Niederschlag, der 0,4 g wog und zwischen 80° und 120° schmolz, also offenbar aus Zersetzungsprodukten bestand.

Der Niederschlag, der die beiden Thiosemicarbazone enthalten mußte, wurde in 10 ccm 10 % NaOH gelöst, auf 50 ccm verdünnt und mit CO_2 gesättigt. Es fiel ein flockiger, schwach gelb gefärbter Niederschlag aus, der durch seinen Schmelzpunkt als α-Thiosemicarbazon charakterisiert wurde. Er wog 2,2 g.

Das orange gefärbte Filtrat wurde mit verdünnter HCl neutralisiert und das ausgefällte Thiotriazin abfiltriert. Es wog nach dem Trocknen 1,9 g.

Um den Beweis vollständig zu machen, mußte bewiesen werden, daß α-Thiosemicarbazon in alkalischer Lösung nicht

in Thiotriazin übergeführt wird. Zu diesem Zwecke wurden 12 g aus alkalischer Lösung durch CO_2 gefälltes α-Thiosemicarbazon in 25 ccm 20 % NaOH gelöst und 5 Tage lang bei 30—40° stehen gelassen. Dann wurde das unveränderte α-Thiosemicarbazon nach dem Verdünnen auf 100 ccm durch CO_2 ausgefällt. Es wog 10,7 g, war also fast unverändert geblieben. Aus der Mutterlauge fällte verdünnte HCl einen harzigen, dunkel gefärbten Niederschlag, der etwa 1 g wog und unter 100° schmolz, also nicht aus Thiotriazin bestehen konnte.

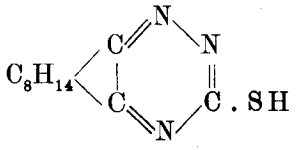
Zur Feststellung der prozentischen Zusammensetzung des bei der Kondensation von Campherchinon mit Thiosemicarbazid entstehenden Produktes wurden $^1/_{20}$ Mole der beiden Komponenten in der oben beschriebenen Weise zur Reaktion gebracht. Der abfiltrierte und gewaschene Niederschlag wurde in Aether gelöst, einmal mit Wasser und zweimal mit 50 ccm 3 % Na_2CO_3 lösung durchgeschüttelt, um eventuell vorhandenes Thiotriazin zu entfernen. Die Sodalösung war gelb gefärbt, gab aber beim Neutralisieren mit verdünnter HCl nur eine schwache Trübung unter Entfärbung. Der Aether wurde nun wieder mit Wasser gewaschen und dann mehrere Male mit 5 % KOH extrahiert, bis die Lauge nur noch schwach gelb gefärbt war. Daraus wurde durch Einleiten von CO_2 das α-Thiosemicarbazon gefällt. Es wog 6,0 g.

Durch Ansäuern des Filtrates fiel der größte Teil des Thiotriazins aus, vollständig gemacht durch Aussalzen mit NaCl. Da die ausgefällten 5 g Thiotriazin 5,4 g β-Thiosemicarbazon entsprechen, so war das Kondensationsprodukt folgendermaßen zusammengesetzt:

α-Thiosemicarbazon	6 g	=	50 %
β-Thiosemicarbazon	5,4 g	=	45 %
andere Produkte	0,6 g	=	5 %
	12,0 g	=	100 %

Die beiden Stereoisomeren sind also in annähernd gleichen Mengen gebildet worden.

as-Camphanthiotriazin.



Die Bildungsweise aus β-Campherchinonthiosemicarbazon durch Erhitzen oder Einwirkung von Lauge wurde oben angegeben. Der bequemste Weg zu seiner Darstellung besteht darin, daß das rohe Kondensationsprodukt aus Campherchinon und Thiosemicarbazid in Lauge gelöst und CO_2 durchgeleitet wird. Dadurch wird das α-Thiosemicarbazon gefällt, und das Thiotriazin wird aus der Mutterlauge durch Neutralisieren mit verdünnter HCl fast rein abgeschieden.

Umkrystallisieren aus Alkohol liefert es in gelben, glänzenden, oft farnähnlich verwachsenen Prismen. F. P. 207°.

0,1098 g gaben 18,1 ccm N_2 bei 774 mm und 18°.

0,1673 g gaben 0,1763 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{11}H_{15}N_3S$:	N = 19,00 %	S = 14,47 %.
Gefunden	= 19,69 %	= 14,46 %.

Leicht löslich in heißem Methyl- und Aethylalkohol, Benzol, Chloroform, Pyridin und Aether; schwer löslich in heißem Ligroïn und Wasser. Löslich in Alkali, Alkalicarbonat und Ammoniak, unlöslich in verdünnten Säuren.

Es ist ausgezeichnet durch seine große Tendenz, Schwermetallsalze zu bilden. $HgCl_2$ fällt einen voluminösen weißen Niederschlag, der beim Erwärmen sich löst und in feinen farblosen Nädelchen beim Abkühlen auskrystallisiert. Silbernitrat gibt einen schwach gelblichen, Kupferacetat einen grünen Niederschlag. Andauerndes Kochen mit einer ammoniakalischen Silberlösung wandelt in das Oxytriazin um; Essigsäureanhydrid gibt das Acetylderivat des Oxytriazins, Benzoylierungsversuche blieben fruchtlos.

Einwirkung von Essigsäureanhydrid: 0,5 g Thiotriazin wurden in 5 ccm Essigsäureanhydrid gelöst und am Rückflußkühler während einer Stunde gekocht. Dann wurde die Lösung auf dem Wasserbad eingedunstet, bis feine Nadeln auszukrystallisieren begannen. Beim Abkühlen erstarrte alles zu einem krystallinischen Kuchen. Durch Umkrystallisieren, zuerst aus Essigsäureanhydrid, dann aus Benzol und Ligroïn, wurde es in schneeweißen Nädelchen erhalten, die bei 168° schmolzen, keinen S enthielten, in Alkali löslich waren und den Schmelzpunkt des Acetylderivates von Oxytriazin nicht erniedrigten, sich also damit identisch erwiesen.

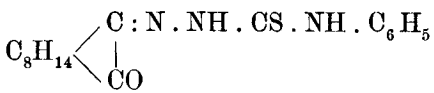
Umwandlung von Camphanthiotriazin in Camphanoxytriazin.

Versuche, den Schwefel durch Einwirkung von HgO und Wasser zu entziehen, blieben erfolglos; nach längerem Erhitzen verschwand die gelbe Farbe allerdings, aber beim Abkühlen krystallisierte das Quecksilbersalz von Thiotriazin aus. Folgendes Verfahren führte hingegen zum Ziel:

1 g Camphanthiotriazin wurde in 200 ccm siedendem Wasser gelöst und mit einer ammoniakalischen Silberlösung versetzt, die bereitet war durch sorgfältiges Zufügen von NH_3 zu 15 ccm einer 10 % $AgNO_3$lösung, bis gerade klare Lösung eingetreten war. Sofort fiel das schwach gelb gefärbte Silbersalz aus, das sich in der Hitze allmählig dunkel färbte und sich schließlich in einen schwarzen, körnigen Niederschlag von Ag_2S verwandelte. Nach 4 stündigem Kochen am Rückflußkühler wurde die Flüssigkeit heiß filtriert. Das vollkommen farblose Filtrat wurde mit NaCl gesättigt und 3 mal mit Aether extrahiert.

Nach dem Verdunsten des Aethers hinterblieb ein farbloser Syrup, der im Laufe von einer Stunde auf dem Wasserbad zu einem harten krystallinischen Kuchen erstarrte. Er löste sich in Alkali, enthielt keinen Schwefel und gab sich durch seinen Schmelzpunkt 165°, der vom Oxytriazin nicht erniedrigt wurde, als identisch mit dieser Verbindung zu erkennen.

Campherchinon-phenylthiosemicarbazon.



So wie durch Kondensation der Campherchinonhydrazone mit Phenylisocyanat die entsprechenden Phenylsemicarbazone gebildet werden, sollten durch Kondensation mit Phenylsenföl zwei Phenylthiosemicarbazone entstehen. Die Reaktion verläuft in der Tat in dem gewünschten Sinne, führt aber zu derselben Verbindung, gleichgültig ob man vom α- oder β-Hydrazon ausgeht.

1, 8 g α-Hydrazon wurden in 40 ccm heißem Alkohol gelöst, mit 1,4 g Phenylsenföl versetzt und während 3 Stunden unter Rückfluß gekocht. Beim Abkühlen krystallisierte das Kondensationsprodukt in gelben Blättchen aus. Ausbeute 1,6 g. Dasselbe Produkt wurde erhalten, als das β-Hydrazon mit Phenylsenföl während 24 Stunden in kaltem Benzol stehen gelassen wurde.

Durch Umkrystallisieren aus 10 Teilen heißem Benzol wurde das Phenylthiosemicarbazon in kleinen, glänzenden, hellgelben Blättchen rein erhalten. F. P. 184°.

0,0988 g gaben 11,5 ccm N_2 bei 764 mm und 18°.

0,2916 g gaben nach Carius 0,2134 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{17}H_{21}ON_3S$: N = 13,39 %; S = 10,16 %.
Gefunden = 13,52 %; = 10,05 %.

Ziemlich leicht löslich in heißem Alkohol, Benzol, Chloroform, Essigester; unlöslich in Ligroïn. Es löst sich in heißer NaOH mit tiefgelber Farbe und fällt durch Säuren unverändert wieder aus. Schmelzpunkt und Löslichkeit weisen darauf hin, daß es der α-Reihe angehört.

Ein Versuch, die Verbindung durch Erhitzen von Campherchinonthiosemicarbazon mit Anilin darzustellen, führte nicht zum Ziel.

Lebenslauf.

Ich, Gustav Adolf Zimmerli, wurde am 1. Februar 1886 als der Sohn des Adolf Zimmerli und der Emma, geb. Häusler, in Aarburg geboren. Ich besuchte bis zum 15. Lebensjahr die Schulen meiner Heimatstadt und bezog nach einem einjährigen Aufenthalt in der französischen Schweiz die technische Abteilung der Aargauischen Kantonsschule, wo ich im Herbst 1906 die Maturitätsprüfung bestand. Ich setzte meine Studien an der chemisch-technischen Abteilung der Eidg. polytechnischen Schule fort, die ich im Frühjahr 1910 nach bestandener Diplomprüfung verließ.