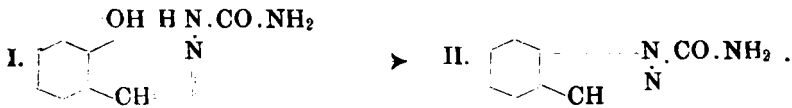


634. Walther Borsche: Eine neue Reaction der Semicarbazone.

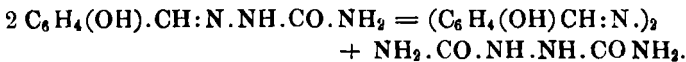
[Aus dem chemischen Institut der Universität Göttingen.]

(Eingegangen am 10. December 1901.)

Vor einigen Monaten habe ich zusammen mit Herrn C. E. Bolser in diesen Berichten¹⁾ die Resultate publicirt, die wir bei der Untersuchung einiger Oxyazoaldehyde erhielten. Bei dieser Gelegenheit wurden auch die bisher unbekanntenen Semicarbazone der drei Oxybenzaldehyde beschrieben. Während *m*- und *p*-Oxybenzalsemicarbazon uns nur zur Charakterisirung der betreffenden Aldehyde dienten, habe ich die *o*-Verbindung etwas eingehender studirt. Ich hoffte nämlich, vom Salicylsemicarbazon [I] durch Wasserabspaltung zum Isoindazolcarbonsäureamid [II] gelangen zu können.



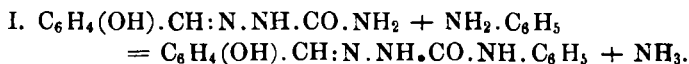
In der That ging das Semicarbazon, über seinen Schmelzpunkt erhitzt, unter stürmischer Gasentwicklung in eine neue Substanz über. Diese erwies sich aber als das bereits wiederholt beschriebene *o*-Oxybenzalazin, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{.CH:N.N:CH.C}_6\text{H}_4(\text{OH})$. Es war also dieselbe Reaction eingetreten, die Kipping beim Benzalsemicarbazon beobachtet hat²⁾; das Semicarbazon war in das Azin und Hydrazodicarbonamid resp. dessen Zersetzungsproducte zerfallen:



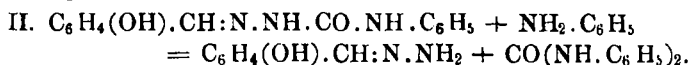
Dieser Zerfall konnte durch die angewandte hohe Temperatur (250—300°) herbeigeführt sein. Ich versuchte daher, diese zu vermeiden, indem ich das Semicarbazon nicht für sich, sondern in einer geeigneten Flüssigkeit gelöst resp. suspendirt auf verschiedene Temperaturen unterhalb seines Schmelzpunktes (230°) erhitzte. Aber trotz vielfacher Variation der experimentellen Bedingungen blieb der Reactionsverlauf im Wesentlichen unverändert. Als einziges krystallisirendes Product konnte meist nur Oxybenzalazin isolirt werden; der Harnstoffrest dagegen wurde gewöhnlich zerstört oder wenigstens in nicht charakterisirende Substanzen verwandelt. Nur einmal fand er sich fast vollständig wieder: als das Semicarbazon längere Zeit mit Anilin gekocht wurde, bildete sich neben dem Azin ziemlich viel *s*-Diphenylharnstoff.

¹⁾ Diese Berichte 34, 2094 [1901]. ²⁾ Chem. Centralblatt 1900 I, 762.

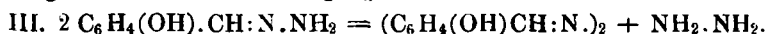
Bei genauerem Studium dieser Reaction fand ich, dass sie in mehreren Phasen sich abspielt. Wenn man sie nämlich rechtzeitig unterbricht, gelingt es, neben Azin und Carbanilid, einen dritten Körper aus dem Gemisch herauszuarbeiten, der als *o*-Oxybenzalphenylsemicarbazon [*o*-Oxybenzalphenylcarbaminsäurehydrazon] $C_6H_4(OH).CH:N.NH.CO.NH.C_6H_5$, erkannt wurde. Augenscheinlich wird zuerst die Amidogruppe des Semicarbazons durch den Anilinrest ersetzt:



Dann wird das Phenylsemicarbazon in Hydrazon und Diphenylharnstoff gespalten:



Salicylhydrazon ist ein ziemlich unbeständiger Körper; wie Cajar¹⁾ gezeigt hat, geht es, über seinen Schmelzpunkt (96°) erhitzt, leicht in Oxybenzalazin über. Das wird also auch unter den von mir gewählten Versuchsbedingungen der Fall sein:



Die Darstellung des *o*-Oxybenzalphenylcarbaminsäurehydrazons gelingt, wie ich bereits bemerkte, nur bei Beobachtung gewisser Vorichtsmaassregeln, und auch dann werden nur geringe Mengen davon gewonnen. Allein die Möglichkeit, auf einem so einfachen Wege vom Semicarbazid zu aromatisch substituirtten Carbaminsäurehydraziden zu gelangen, veranlasste mich zu weiteren Versuchen in dieser Richtung. Ich hatte gelegentlich beobachtet, dass Ketonsemicarbazone beim Schmelzen viel langsamer in die Azine übergehen als die Condensationsproducte des Amidoharnstoffs mit Aldehyden. Ich vermuthete deswegen, dass es bei ihnen leichter gelingen würde, die Einwirkung des Amins in der gewünschten Weise zu reguliren. Diese Vermuthung wurde durch das Experiment bestätigt.

Als ich Acetonsemicarbazon mit der dreifachen Gewichtsmenge Anilin aufkochte, trat unter Ammoniakabspaltung eine lebhaft Reaction ein. Beim Eintragen der Schmelze in verdünnte Essigsäure wurde ein weisser, flockiger Niederschlag erhalten, der prächtig krystallisirte. Seiner Zusammensetzung und seinen Eigenschaften nach lag in dem Präparat das bereits von Curtius und Hofmann²⁾ beschriebene Acetonphenylcarbaminsäurehydrazon, $(CH_3)_2C:N.NH.CO.NH.C_6H_5$, vor. Es zeigte sich, dass sich anscheinend alle Ketonsemicarbazone beim Kochen mit Anilin wie

¹⁾ Diese Berichte 31, 2803 [1898].

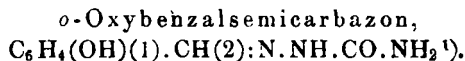
²⁾ Journ. f. prakt. Chem. [2], 53, 530 [1896].

die Acetonverbindung verhalten und in Phenylcarbaminsäurehydrazone übergehen. Wie Anilin wirken auch andere, primäre, aromatische Basen, dagegen reagieren secundäre (Methylanilin), wenn überhaupt, jedenfalls viel weniger glatt, tertiäre selbstverständlich garnicht in der angegebenen Weise.

Vollständig gedenke ich das von mir gesammelte experimentelle Material erst nach Abschluss meiner Arbeit, die noch einige Zeit in Anspruch nehmen wird, zu veröffentlichen. Heute möchte ich mich darauf beschränken, die vorstehenden theoretischen Ausführungen durch einige experimentelle Angaben zu erläutern.

Experimenteller Theil.

I. *o*-Oxybenzalsemicarbazon und Anilin.



Zur Darstellung dieser Verbindung werden 10 g Salicylaldehyd in 120 ccm Wasser suspendirt und mit 120 ccm nach Thiele dargestellter wässriger Semicarbazidlösung durchgeschüttelt. Nach zwölf Stunden wird das abgeschiedene Semicarbazon abgesaugt und durch Waschen mit Alkohol und Aether getrocknet.

Zur Analyse wurde das Präparat wiederholt aus Alkohol umkrystallisirt. Es ist darin auch in der Wärme recht schwer löslich. Die erhaltenen farblosen Nadelchen schmelzen bei 229° unter lebhafter Zersetzung.

Leichter als in Alkohol löst sich das Semicarbazon in siedendem Eisessig, beim Kochen damit wird es aber schnell unter Bildung von Oxybenzalazin zersetzt. Von Alkalilauge wird es glatt mit intensiv gelber Farbe aufgenommen.

0.1126 g Sbst.: 23.5 ccm N (19°, 754 mm).

$C_8H_9O_2N_3$. Ber. N 23.51. Gef. N 23.80.



Eine abgewogene Menge *o*-Oxybenzalsemicarbazon wurde in ein mit einem Steigrohr versehenes Kölbchen gebracht und im Metallbade auf etwa 270° erhitzt, bis keine Gasentwicklung mehr bemerkbar war. Die Schmelze färbte sich gelb, der kühlere Theil des Kolbens füllte sich mit einem Sublimat glänzender Krystallnadeln, und es entwich viel Ammoniak. Nach dem Erkalten wurde der Kolbeninhalt in siedendem Chloroform gelöst und die Lösung nach Zusatz von Alkohol freiwilliger Verdunstung überlassen. Das Reactionsproduct

¹) Diese Berichte 34, 2098 [1901].

schied sich dabei in gelben, glänzenden Nadeln vom Schmp. 213—214° ab. Ihre Eigenschaften stimmten mit denen überein, die sich in der Literatur für *o*-Oxybenzalazin angegeben finden¹⁾. Ueberdies erwies sich die Verbindung identisch mit einem aus Salicylaldehyd und Hydrazin dargestellten Controllpräparat.

o-Oxybenzalazin ist auch in siedendem Alkohol recht schwer löslich. Es krystallisirt daraus in langen, feinen Nadeln, bei Gegenwart von Verunreinigungen aber in glänzenden, dünnen Blättchen von polygonaler Begrenzung. Von siedendem Chloroform wird es ziemlich leicht aufgenommen. Beim Erhitzen schmilzt es und sublimirt dann in schönen, langen Nadeln. Mit Essigsäureanhydrid liefert es ein Acetylderivat, das aus Chloroform in grossen, bei 191° schmelzenden Blättern krystallisirt.

o-Oxybenzalsemicarbazon und Anilin.

a) 4 g Semicarbazon wurden mit 20 g Anilin zum Sieden erhitzt, bis durch den Geruch kein Ammoniak mehr wahrzunehmen war. Die Mischung erstarrte beim Erkalten unter Krystallabscheidung. Zur Entfernung überschüssigen Anilins wurde sie mit dem gleichen Volumen Alkohol vermischt und in zehnpromcentige Essigsäure eingetragen. Dabei fiel ein weisser Niederschlag aus, der abfiltrirt und mit verdünnter Natronlauge behandelt wurde. Er löste sich darin zum Theil mit intensiv gelber Farbe; das Unlösliche wurde abfiltrirt und das Filtrat mit Kohlensäure gesättigt.

Die alkaliumlösliche Substanz krystallisirte aus heissem Alkohol in farblosen, stark glänzenden Nadeln vom Schmp. 235—236°; sie wurde durch Vergleich mit einem vorhandenen Präparat als *s*-Diphenylharnstoff erkannt. Das alkalilösliche Product erwies sich nach dem Umkrystallisiren als *o*-Oxybenzalazin.

b) 3 g Semicarbazon wurden mit 15 g Anilin gekocht, bis ebene völlige Lösung eingetreten war, und dann wie unter a) weiter behandelt. Der alkalilösliche Theil des Reactionsproductes wurde wiederholt mit wenig Alkohol ausgekocht. Diese Auszüge wurden vereinigt, eingedampft und der Rückstand durch weitere Krystallisation aus Alkohol gereinigt. Es wurden schliesslich derbe, farblose Krystallnadelchen erhalten, die bei 198—200° schmolzen. In ihnen lag das gesuchte, bereits von Curtius und Hofmann²⁾ beschriebene *o*-Oxybenzalphenylcarbaminsäurehydrazon vor:

0.1425 g Sbst.: 20.5 ccm N (17°, 764 mm).

$C_{14}H_{13}O_2N_3$. Ber. N 16.50. Gef. N 16.78.

¹⁾ Journ. für prakt. Chem. [2] 39, 48 [1889]; diese Berichte 31, 2807 [1898]; Ann. d. Chem. 302, 303 [1898].

²⁾ Journ. für prakt. Chem. [2] 53, 529 [1896].

Ausserdem war ziemlich viel Carbanilid und Oxybenzalazin entstanden.

II. Acetophenonsemicarbazon und Anilin.

Acetophenonsemicarbazon, $(C_6H_5)(CH_3)C:N.NH.CO.NH_2$.

Diese bisher noch nicht beschriebene Verbindung wird leicht aus Acetophenon und Thiele'scher Semicarbazidlösung erhalten. Sie krystallisirt aus heissem Alkohol in prächtigen, farblosen Blättchen von rhombischer Begrenzung, die bei 198—199° unter Zersetzung schmelzen.

0.1232 g Sbst.: 26.6 ccm N (23°, 750 mm).

$C_9H_{11}ON_3$. Ber. N 23.77. Gef. N 24.01.

Methylphenylketazin, $(C_6H_5)(CH_3)C:N.N:C(C_6H_5).(CH_3)$,
aus Acetophenonsemicarbazon.

1.5 g Semicarbazon wurden eine Stunde auf 240° erhitzt. Die Schmelze löste sich grösstentheils in heissem Alkohol, bei dessen Verdunsten das Azin in gelben, bei 121° schmelzenden Krystallblättern sich abschied¹⁾. Der alkoholunlösliche Rückstand krystallisirte aus Wasser in farblosen, bei 214—245° sich unter Aufschäumen zersetzenden Kryställchen; es war also Hydrazodicarbonamid $NH_2.CO.NH.NH.CO.NH_2$.

Acetophenonphenylcarbaminsäurehydrazon,
 $(C_6H_5)(CH_3)C:N.NH.CO.NH.C_6H_5$.

3 g Acetophenonsemicarbazon wurden mit 12 g Anilin aufgeköcht, wobei eine von lebhafter Ammoniakentwicklung begleitete Reaction eintrat. Nach dem Abkühlen wurde das überschüssige Anilin durch verdünnte Essigsäure entfernt und der Rückstand durch Krystallisation aus Alkohol gereinigt. Das Phenylcarbaminsäurehydrazon scheidet sich daraus in farblosen, atlasglänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 187—188° ab.

0.1490 g Sbst.: 21.5 ccm N (18°, 763 mm).

$C_{15}H_{15}ON_3$. Ber. N 16.63. Gef. N 16.73.

Acetophenonsemicarbazon und *o*-Toluidin.

Acetophenon-*o*-tolylcarbaminsäurehydrazon,
 $(C_6H_5)(CH_3)C:N.NH.CO.NH(2).C_6H_4.(1)CH_3$.

Zu einem Spaltungsversuch wählte ich statt des Anilins *o*-Toluidin, weil Di-*o*-tolylharnstoff in Alkohol viel schwerer löslich ist als Carbanilid, und ich deswegen das Azin leichter rein zu erhalten hoffte. Das intermediär entstehende *o*-Tolylcarbaminsäurehydrazon erwies sich aber als so beständig, dass es unter den gewählten Bedingungen nur in ganz geringem Grade weiter zerlegt wurde.

¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. [2] 44, 167, 540 [1891].

1 g Semicarbazon wurde mit 5 g Base eine Stunde zum Sieden erhitzt. Beim Erkalten erstarrte die Mischung. Sie wurde mit Alkohol durchgerührt, scharf abgesaugt und der Rückstand auf dem Filter mit Aether gewaschen. Er wog etwa 1 g und bestand aus farblosen Krystallen, ihrem Schmelzpunkt nach ziemlich reines Acetophenon-*o*-tolylcarbaminsäurehydrazon. Im Filtrat davon fand sich neben etwas Carbaminsäurehydrazon eine geringe Menge Methylphenylketazin.

Acetophenon-*o*-tolylcarbaminsäurehydrazon ist auch in siedendem Alkohol nur schwierig löslich. Es krystallisirt daraus in langen, farblosen, feinen Nadeln vom Schmelzpunkt 211—212°.

0.1456 g Sbst.: 20.6 ccm N (15.5°, 746 mm)

$C_{16}H_{17}ON_3$. Ber. N 15.76. Gef. N 16.23.

III. Acetonsemicarbazon und β -Naphthylamin.

Aceton- β -naphthylcarbaminsäurehydrazon

$(CH_3)_2C:N.NH.CO.NH.C_{10}H_7$.

Diese Verbindung entsteht, wenn man Acetonsemicarbazon in geschmolzenes β -Naphthylamin einträgt und die Mischung bis auf etwa 200° erhitzt. Nach dem Erkalten entfernt man das unverbrauchte Amin durch wiederholtes Behandeln mit wenig warmem Alkohol. Der Rückstand wird mit viel Alkohol ausgekocht; Di- β naphthylharnstoff bleibt ungelöst, aus dem alkoholischen Filtrat davon krystallisirt beim Verdunsten das Naphthylsemicarbazon.

Bequemer ist folgendes Verfahren. In eine kochende Lösung von einem Mol.-Gew. β -Naphthylamin in der fünffachen Gewichtsmenge Dimethylanilin wird ein Mol.-Gew. Acetonsemicarbazon eingetragen und das Ganze noch einige Minuten im Sieden erhalten. Man lässt abkühlen, versetzt die Schmelze mit dem gleichen Volumen Alkohol und trägt sie dann in die nöthige Menge verdünnter Salzsäure ein. Nach einigem Stehen wird das Säureunlösliche abgesaugt und durch Umkrystallisiren gereinigt.

Aceton- β -naphthylcarbaminsäurehydrazon ist in kaltem Alkohol wenig löslich, leichter in heissem. Es scheidet sich daraus in glänzenden, schwach röthlichen Nadeln vom Schmelzpunkt 192—193° ab.

0.1246 g Sbst.: 18.5 ccm N (14°, 756 mm)

$C_{14}H_{15}ON_3$. Ber. N 17.46. Gef. N 17.37.

Durch rauchende Salzsäure wird es leicht in Aceton und β -Naphthylcarbaminsäurehydrazid-chlorhydrat gespalten.