

544. Otto Diels und Arthur vom Dorp:
 Ueber die Constitution der Mono-Semicarbazone und -Acetyl-
 hydrazone von 1,2-Diketonen.

[Aus dem I. Berliner Universitätslaboratorium.]

(Eingegangen am 4. August 1903.)

Wie aus einer früheren Arbeit des Einen von uns¹⁾ hervorgeht, löst sich das Monosemicarbazone des Diacetyls auffälliger Weise in Alkalien mit tiefgelber Farbe. Es war damals die Ansicht ausgesprochen worden, dass diese Eigenschaft wahrscheinlich auf die Anwesenheit einer Oxyvinylgruppe im Molekül zurückzuführen sei, derart, dass dem Diacetylmonosemicarbazone, resp. seinen Alkalisalzen folgende Formel



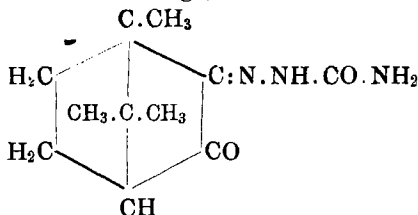
zukomme. Wir haben inzwischen die Untersuchung auf zwei weitere, analoge Monosemicarbazone, nämlich die des Acetylpropionyls, $\text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_2\text{H}_5$, und des Acetylbenzoyls, $\text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$, ausgedehnt und auch bei diesen Verbindungen ein gleiches Verhalten gegen Alkalien beobachtet.

Ferner war in der bereits erwähnten Abhandlung die Umwandlung des Diacetylmonosemicarbazons durch Essigsäureanhydrid beschrieben worden, wobei in recht glatter Reaction das Acetylhydrazon des Diacetyls:



entsteht. Es war damals constatirt worden, dass auch diese Substanz gelb gefärbte, in Wasser leicht lösliche Alkalisalze bildet. — Die jetzt neu dargestellten Acetylpropionyl- und Acetylbenzoyl-Monosemicarbazone zeigen dieselben Eigenschaften; auch sie werden durch Essigsäureanhydrid leicht und glatt in alkalilösliche Acetylhydrazone übergeführt.

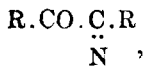
Zur weiteren Aufklärung diene uns ein Vergleich zwischen den Semicarbazonen des Camphers und des Campherchinons. Das Erstere zeigte, wie zu erwarten war, eine völlige Indifferenz gegenüber Alkali, während die letztere Verbindung:



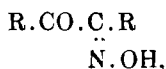
wieder das charakteristische Verhalten der eben erwähnten Mono-

¹⁾ Diese Berichte 35, 347 [1902].

Semicarbazone und -Acetylhydrazone zu erkennen gab. Man könnte nun annehmen, dass die Fähigkeit dieser Verbindungen, gelb gefärbte, wasserlösliche Alkalisalze zu bilden, bedingt ist durch die Gruppierung:



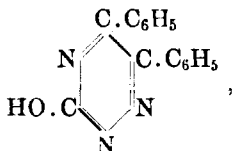
die ja auch in den sogenannten Isonitrosoketonen,



enthalten ist. Allein abgesehen davon, dass diese Annahme keine Erklärung ist, scheint uns eine Thatsache entschieden gegen sie zu sprechen. Wir haben nämlich gefunden, dass das Benzilmonosemicarbazon als solches,



von verdünnten Alkalien nicht aufgenommen und auch nicht gelb gefärbt wird. Nach längerem Schütteln geht die Verbindung allerdings in Lösung, aber farblos und nicht als Salz des Semicarbazons, sondern des Oxy-diphenyl-triazins:



es ist also mit der Lösung in Alkali gleichzeitig Wasserabspaltung erfolgt.

Unsere oben angedeutete Anschauung erklärt die Nichtlöslichkeit des Benzilmonosemicarbazons in Alkalien in einfacher Weise dadurch, dass in dieser Verbindung die Bildung der Oxyvinylgruppe ausgeschlossen ist. — Zur experimentellen Bestätigung unserer Annahme versuchten wir schliesslich, die Semicarbazone oder Acetylhydrazone durch Alkylierung in Sauerstoffäther überzuführen. Leider verlief das Experiment nicht entscheidend. Zwar gelang es uns, die Acetylhydrazone des Diacetyls und des Acetylpropionyls in ausserordentlich charakteristische Methyläther zu verwandeln; allein bei der Spaltung dieser Substanzen zeigte es sich, dass die Alkylgruppe an den Stickstoff getreten war: die Spaltungsproducte sind das zu Grunde liegende Diketon und Methylacetylhydrazin.

Dieses Resultat ist natürlich für die Discussion der vorliegenden Frage belanglos, denn zahlreich sind die Beispiele, wo die Alkylgruppe eine andere Stelle einnimmt als das betreffende Metallatom. — Möglicherweise wird es gelingen, durch Anwendung von Halogenacylen

brauchbarere Resultate zu gewinnen, über welche später berichtet werden soll.

Acetylpropionyl-monosemicarbazon.

1 g Acetylpropionyl (1 Mol.) wird in 15 g Wasser gelöst und unter Eiskühlung mit einer Lösung von 1.1 g salzsaurem Semicarbazid (1 Mol.) in 2.5 ccm Wasser versetzt. Es scheiden sich alsbald hübsche, weisse Krystalle aus, welche nach beendigter Abscheidung filtrirt, mit kaltem Wasser ausgewaschen und aus siedendem, absolutem Alkohol umkrystallisirt werden. Die Ausbeute beträgt 1.2 g.

Zur Analyse wurde das Product im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet.

0.1725 g Sbst.: 0.2891 g CO₂, 0.1029 g H₂O. — 0.1454 g Sbst.: 33.8 ccm N (22°, 765.5 mm).

C₆H₁₁O₂N₃. Ber. C 45.49, H 7.06, N 26.78.
Gef. » 45.72, » 7.20, » 26.53.

Der Körper schmilzt beim Erhitzen im Capillarrohr bei 209°. Er ist leicht löslich in heissem Eisessig und kochender, 50-procentiger Essigsäure. Beim Erkalten scheidet er sich aus beiden Flüssigkeiten in Blättchen aus. Von Aether und Petroläther wird das Monosemicarbazon in der Kälte und Wärme schwer, von Chloroform und Benzol in der Kälte wenig, in der Siedehitze leicht aufgenommen.

Beim Uebergiessen mit verdünnter Natron- oder Kali-Lauge geht die Substanz mit gelber Farbe in Lösung. Fügt man zu Letzterer 33-proc. Natronlauge, so scheidet sich das Natriumsalz in gelben Nadeln ab. Es ist in wenig Wasser sehr leicht löslich, wird aber durch mehr Wasser sofort hydrolytisch gespalten.

Sodalösung nimmt das Semicarbazon in der Kälte kaum, wohl aber in der Hitze mit gelber Farbe auf. Beim Abkühlen scheidet sich die Verbindung unverändert wieder aus, wobei die Flüssigkeit sich entfärbt.

Beim Erwärmen mit verdünnten Mineralsäuren zersetzt sich der Körper. Acetylpropionyl entweicht, und gleichzeitig färbt sich die saure Flüssigkeit tiefroth.

Acetylpropionyl-monoacetylhydrazon.

1.4 g reines Acetylpropionylmonosemicarbazon wird fein gepulvert und mit 4 ccm frisch destillirtem Essigsäureanhydrid 1½ Stunden gekocht. Unter Entwicklung von Kohlendioxyd entsteht nach etwa 5 Minuten eine klare, gelbe Lösung, die allmählich rothbraun wird. Man versetzt dann unter sorgfältiger Kühlung und Umschütteln tropfenweise mit 14 g 33-procentiger Kalilauge und fügt einige Tropfen 50-

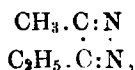
procentige Essigsäure bis zur schwach sauren Reaction hinzu. Hierbei scheidet sich ein gelblicher Körper ab, welcher nach $\frac{1}{2}$ -stündigem Stehen des Reactionsgemisches in Eis abfiltrirt und mit kaltem Wasser ausgewaschen wird. Die Mutterlauge wird mit heissem Essigester durchgeschüttelt und Letzterer verdampft, wobei noch eine geringe Menge des Reactionsproductes gewonnen wird. — Die Ausbeute beträgt 0.7 g. Zur Reinigung kann man das Product zwei Mal aus Aceton umlösen oder mit Aether aufnehmen, dann den Aether verdampfen und den Rückstand aus wenig Methylalkohol umkrystallisiren. Zur Analyse wurde das Product im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet.

0.1456 g Subst.: 0.2877 g CO₂, 0.1038 g H₂O. — 0.1236 g Subst.: 19.5 ccm N (19°, 757 mm).

C₇H₁₂O₂N₂. Ber. C 53.85, H 7.69, N 17.95.
Gef. » 53.89, » 7.90, » 18.07.

Beim Erhitzen im Capillarrohr schmilzt die Verbindung bei 130°. Sie löst sich in heissem Wasser ziemlich leicht und scheidet sich beim Erkalten wieder krystallinisch ab.

Auch von Aceton, Essigester, Aether, Benzol und 50-procentiger Essigsäure wird die Substanz in der Wärme leicht aufgenommen. In verdünnten Alkalien löst sie sich beim Umschütteln mit gelber Farbe, und durch Zusatz von concentrirter, 33-procentiger Natronlauge gelingt es auch hier, das Natriumsalz in gelben Nadeln abzuscheiden. Erwärmt man die alkalische Lösung etwa $\frac{1}{2}$ Stunde auf dem Wasserbade, so bildet sich Methyläthylaziäthan,



ein gelber, krystallinischer Körper, welcher beim Erhitzen im Capillarrohr bei 206° schmilzt.

Uebergiesst man das Acetylhydrazon mit verdünnter Salzsäure, so entsteht zunächst das Hydrochlorat. Beim Erwärmen tritt Spaltung ein; es entweicht das Diketon, und aus dem Rückstande krystallisirt beim Erkalten Hydrazinchlorhydrat.

Darstellung aus dem Diketon mit Acetylhydrazin.

Man löst 0.74 g Acetylhydrazin in 2 ccm Wasser, 1 g Acetylpropionyl in 15 ccm Wasser und vermischt beide Flüssigkeiten. Nach etwa 1—2 Minuten scheidet sich das Acetylhydrazon fast quantitativ aus. Zur Reinigung wird der Körper ein Mal aus Methylalkohol umgelöst und schmilzt dann richtig bei 130°.

Acetylbenzoyl-monosemicarbazon.

Das Acetylbenzoyl wurde nach der Kolb'schen Methode¹⁾ aus Phenylaceton dargestellt, wobei indessen einige Verbesserungen angebracht wurden. Das Isonitrosophenylaceton wird nämlich vortheilhaft aus der alkoholischen Lösung durch verdünnte Schwefelsäure ausgefällt und der so erhaltene Körper in der Kälte mit viel Aether extrahirt. Aus 40 g Phenylaceton wurden auf diese Weise 36 g Isonitrosophenylaceton gewonnen.

Auch empfiehlt es sich, die ätherischen Extracte des bei der Wasserdampfdestillation übergehenden Acetylbenzoyls mit Chlorcalcium zu trocknen, da das Diketon sich beim Erwärmen mit feuchtem Aether leicht zersetzt.

1 g Acetylbenzoyl in 3.5 ccm Methylalkohol, 0.75 g essigsäures Kalium in 2 ccm Methylalkohol, und 0.75 g salzsaures Semicarbazid in 1.9 ccm Wasser gelöst, werden miteinander bei Zimmertemperatur vermischt. Nach $\frac{1}{2}$ -stündigem Stehen wird das abgeschiedene Product filtrirt, mit Wasser ausgewaschen und aus 35 ccm 95-procentigem Alkohol umkrystallisirt. Die Ausbeute beträgt 0.95 g. Zur Analyse wurde das Product im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet.

0.1634 g Sbst.: 0.3519 g CO₂, 0.0836 g H₂O. — 0.1525 g Sbst.: 27.05 ccm N (16°, 759.5 mm).

C₁₀H₁₁O₂N₃. Ber. C 58.47, H 5.41, N 20.52.

Gef. » 58.73, » 5.68, » 20.66.

Beim Erhitzen im Capillarrohr schmilzt der Körper bei 213° unter Gelbfärbung. Er löst sich leicht in heissem Aceton, Essigester und Pyridin, schwer dagegen in warmem Chloroform, Benzol, Petroläther, Aether, Schwefelkohlenstoff und Methylalkohol. Von verdünnter Natronlauge wird die Verbindung in der Kälte, von Natriumcarbonatlösung nur in der Wärme mit gelber Farbe aufgenommen; beim Erkalten der Sodalösung scheidet sie sich unverändert aus. Durch verdünnte, heisse Säuren wird sie zersetzt.

Acetylbenzoyl-monoacetylhydrazon.

2 g Acetylbenzoylmonosemicarbazon werden fein gepulvert und mit 6 ccm frisch destillirtem Essigsäureanhydrid $1\frac{1}{2}$ Stunden am Rückflusskühler gekocht. Es entsteht zunächst eine klare Lösung, die allmählich rothbraun wird. Man kühlt hierauf sorgfältig ab, fügt soviel 33-procentige Kalilauge hinzu, bis die Flüssigkeit eben alkalisch reagirt, und säuert dann mit einigen Tropfen 50-procentiger Essigsäure wieder an. Die Abscheidung des gelben Körpers vervollständigt man durch $\frac{1}{2}$ -stündiges Abkühlen des Reactionsgemisches, und saugt dann

¹⁾ Ann. d. Chem. 291, 287.

die Substanz scharf ab. Hierauf wird sie in der Kälte mit 100 ccm abs. Aether aufgenommen, die ätherische Lösung verdampft und der Rückstand aus Methylalkohol umkrystallisirt. Es scheidet sich dann das Acetylhydrazon in schönen, weissen Nadeln ab. Schüttelt man die wässrige Mutterlauge von dem zuerst abgeschiedenen gelben Körper mit heissem Essigester durch und verdampft diesen, so erhält man noch eine geringe Menge des Acetylhydrazons. — Die Ausbeute beträgt 1.8 g. Zur Analyse wurde die Verbindung im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet.

0.2073 g Subst.: 0.4937 g CO₂, 0.1115 g H₂O. — 0.156 g Subst.: 180 ccm N (14°, 777 mm).

C₁₁ H₁₂ O₂ N₂. Ber. C 64.64, H 5.93, N 13.75.

Gef. » 64.95, » 5.97, » 13.75.

Der Schmelzpunkt der Substanz liegt bei 154°. Sie löst sich leicht in warmem Essigester, Eisessig, Benzol, Anilin, Nitrobenzol, Methylalkohol, Aethylalkohol und Xylol, dagegen ist sie unlöslich in Schwefelkohlenstoff.

Das Verhalten dieses Acetylhydrazons gegen verdünnte Alkalien und Säuren ist genau dasselbe, wie bei den analogen, bereits beschriebenen Verbindungen, und ebenso wie diese lässt sich die Substanz besonders leicht aus Acetylhydrazin und Acetylbenzoyl darstellen.

0.6 g Acetylbenzoyl werden mit einer Lösung von 1.3 g Acetylhydrazin in 1.5 ccm Methylalkohol vermischt und ½ Stunde unter Eiskühlung sich selbst überlassen. Hierauf wird der abgeschiedene Krystallbrei abfiltrirt und aus heissem Methylalkohol umgelöst — Schmp. 154°.

Methyläther des Diacetyl-monoacetylhydrazons.

Da der entstehende Aether von Wasser sehr leicht zersetzt wird, so muss man sorgfältig vermeiden, dass während der Darstellung des Kaliumsalzes Feuchtigkeit hinzutritt.

3.5 g reines Diacetylmonoacetylhydrazon werden in einer Einschmelzröhre in 48 ccm frisch destillirtem Xylol bei 100° gelöst. Hierauf fügt man 0.9 g Kalium hinzu und erwärmt unter Umschütteln ¾ Stunden auf 144°. Zunächst schmilzt das Kalium, wird dann lebhaft unter Wasserstoffentwicklung angegriffen und verwandelt sich in kurzer Zeit in ein tief gelbes, fein vertheiltes Kaliumsalz. Man kühlt nun das Einschmelzrohr, welches zweckmässig bereits vorher am offenen Ende verengt worden ist, durch Einstellen in Eis ab, fügt 6 ccm Jodmethyl hinzu und erhitzt nach dem Zuschmelzen 15 Stunden auf 100°.

Nach Oeffnung der Röhre wird vom Jodkalium abfiltrirt, dieses mit Xylol ausgewaschen und das Filtrat im Vacuum bei etwa 40°

unter 12 mm Druck zur Trockne verdampft. Der Rückstand wird dreimal mit je 20 ccm siedendem Petroläther extrahirt, und die vereinigte Lösung 6 Stunden auf 0° abgekühlt. Nach dieser Zeit haben sich schöne, weisse Prismen aus der Flüssigkeit ausgeschieden, welche zur Reinigung noch einmal aus Petroläther umkrystallisirt werden.

Aus 6.5 g Diacetylmonoacetylhydrazon erhält man 3.5 g Rohproduct.

Zur Analyse wurde der zweimal aus Petroläther umgelöste Methyläther im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet.

0.1231 g Sbst. : 0.244 g CO₂, 0.0871 g H₂O. — 0.1869 g Sbst. : 28.9 ccm N (17.5°, 766 mm).

C₇H₁₂O₂N₂. Ber. C 53.78, H 7.76, N 17.98.

Gef. » 54.05, » 7.86, » 18.04.

Der Aether schmilzt beim Erhitzen im Capillarrohr bei 43°. Er ist sehr leicht löslich in kaltem Alkohol, Aether, Essigester, Aceton, Benzol und Chloroform, und zersetzt sich mit Wasser, Salzsäure und Natronlauge.

Spaltung des Aethers.

1.5 g des eben beschriebenen, sorgfältig gereinigten Methyläthers werden mit Wasser $\frac{3}{4}$ Stunden über freier Flamme erwärmt. Es entweicht Diacetyl, welches als Monosemicarbazon vom Schmp. 229°¹⁾ nachgewiesen wurde. Aus dem Rückstande scheidet sich beim Eindunsten im Vacuum ein weisser, fester Körper ab, in einer Ausbeute von 0.5 g. Zur Reinigung wird er zunächst in wenig Alkohol gelöst, das gleiche Volumen Aether und dann das 1 $\frac{1}{2}$ -fache Volumen Petroläther zugefügt. Ueberlässt man nun diese Lösung etwa 5 Tage bei 0° sich selbst, so scheiden sich derbe, weisse, wohlausgebildete Krystalle aus. Zur Analyse wurde die reine Verbindung im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet.

0.1041 g Sbst. : 28.2 ccm N (18°, 774 mm).

C₃H₈ON₂. Ber. N 31.85. Gef. N 31.51.

Beim Erhitzen im Capillarrohr schmilzt der Körper bei 98°, nachdem er von 95° ab gesintert hat.

Methyläther des Acetylpropionyl-monoacetylhydrazons.

2.4 g Acetylpropionylacetylhydrazon werden in 15 ccm Xylol in einer Einschmelzröhre bei 100° gelöst, 0.5 g Kalium hinzugefügt und dann unter Umschütteln 1 Stunde auf 144° erhitzt. Nachdem die Umwandlung in das ebenfalls tief gelb gefärbte Kaliumsalz vollendet ist, kühlt man mit Eis und giebt bei 0° 5 ccm Jodmethyl hinzu. Nach dem Zuschmelzen wird die Röhre 18 Stunden auf 100° erhitzt. Nach Oeffnung derselben filtrirt man von dem Jodkalium ab und destillirt

¹⁾ loc. cit.

das Xylol des Filtrats bei 12 mm Druck und 40° ab. Der Rückstand wird ½ Stunde mit Eis gekühlt, dann mit je 10 ccm Petroläther drei Mal ausgekocht. Lässt man den Extract erkalten, so scheidet sich zunächst noch ein Theil unangegriffenes Ausgangsmaterial ab. Man filtrirt von diesem nach etwa einer Stunde ab, dampft die Mutterlauge auf dem Wasserbade bis auf etwa 5 ccm ein, und kühlt mit einer Kältemischung etwa 12 Stunden ab. Dabei scheiden sich schöne, weisse Prismen in einer Ausbeute von 0.7 g ab. Zur Analyse krystallisirt man die Verbindung noch ein zweites Mal aus Petroläther um und trocknet sie im Vacuum über Schwefelsäure.

0.1554 g Subst.: 22.2 ccm N (19.5°, 766 mm).

$C_8H_{14}O_2N_2$. Ber. N 16.50. Gef. N 16.55.

Beim Erhitzen im Capillarrohr schmilzt der Körper bei 47°. Er löst sich in der Kälte sehr leicht in Alkohol, Essigester, Chloroform, Nitrobenzol und Toluol, leicht in Wasser, Aether, Aceton und Benzol.

Von 10 ccm heissem Petroläther wird etwa 1 g aufgenommen und beim Erkalten in prächtigen Prismen wieder ausgeschieden.

Beim Erwärmen mit Wasser zersetzt sich der Aether.

Darstellung von Campherchinon-monosemicarbazon und dessen Verhalten gegen Alkali.

1 g Campherchinon wird in 4 ccm heissem Methylalkohol gelöst und mit einer Lösung von 0.67 g salzsaurem Semicarbazid in 1.6 g Wasser vermischt. Erwärmt man dann die Flüssigkeit noch 1 Minute, und lässt langsam abkühlen, so scheiden sich nach kurzer Zeit weisse Blättchen aus, die bei 229°¹⁾ schmelzen.

Der Körper wird von verdünnten Alkalien bereits in der Kälte sehr leicht mit gelber Farbe aufgenommen und durch 50-procentige Essigsäure aus dieser Lösung unverändert wieder ausgefällt.

Verhalten von Benzil-monosemicarbazon gegen Alkalien.

Benzilmonosemicarbazon²⁾ vom Schmp. 174° wird mit verdünnter Kalilauge kräftig durchgeschüttelt. Nach kurzer Zeit löst sich das Semicarbazon auf. Allein die Lösung ist kaum gefärbt, und übersättigt man sie unter Kühlung mit 50-procentiger Essigsäure, so scheidet sich nicht mehr das Semicarbazon, sondern das Diphenyloxy-triazin³⁾ vom Schmp. 223° ab, zum Beweise, dass bei der Lösung Wasserabspaltung eingetreten ist.

¹⁾ Lapworth und Chapman, Proceedings of the chemical Society 17, 28 [1902].

²⁾ Diese Berichte 35, 345 [1902]. ³⁾ Ann. d. Chem. 283, 27 [1894].