

gegenüber letzteren lediglich die Concentrationsverhältnisse der zu elektrolysirenden Lösungen verändert wurden. Dass sich hierbei der Einfluss der Concentration des freien Natrons auf die Oxydation des Ammoniaks zeigen musste, ist ohne weiteres klar. Ein solches Resultat ergab sich aber mit grosser Wahrscheinlichkeit bereits aus den von Hrn. A. Biltz und mir veröffentlichten Versuchen und ist nunmehr inzwischen auch durch die oben skizzirten Versuche von Hrn. Schönwald sichergestellt worden.

Als neu und ungewöhnlich muss ich es jedenfalls bezeichnen, dass die HHrn. Müller und Spitzer uns mit der Veröffentlichung von Versuchen zuvorzukommen suchen, mit deren Ausarbeitung sie uns zur Zeit beschäftigt wissen mussten; sie haben sich damit über alle in der chemischen Publicistik üblichen Gebräuche hinweggesetzt.

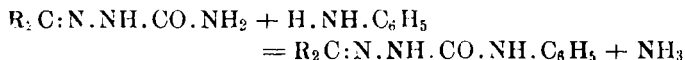
Demgegenüber ist es der Zweck dieser Zeilen, mir und meinen Mitarbeitern für die nächste Zeit das Recht auf ungestörte Bearbeitung einer von uns gefundenen neuen Thatsache zu wahren.

137. W. Borsche: Eine neue Reaction der Semicarbazone. III: Ueber die Darstellung der Hydrazide aromatisch substituierter Carbaminsäuren aus Semicarbazid.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Göttingen.]

(Eingegangen am 10. Februar 1905.)

In den beiden früheren Mittheilungen über den in der Ueberschrift genannten Gegenstand¹⁾ wurde gezeigt, dass Aldehyd- und Keton-Semicarbazone beim Erhitzen mit Anilin Ammoniak abspalten und folgender Gleichung gemäss:

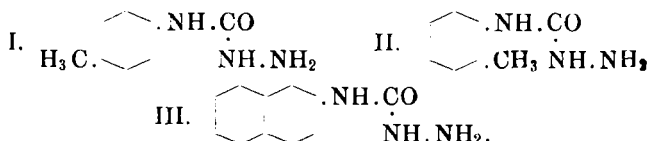


in Phenylcarbaminsäurehydrazone übergehen. Da diese sich leicht wieder in die beiden Componenten zerlegen lassen, ist in der Einwirkung von Anilin und anderen hochsiedenden primären Basen auf Semicarbazone ein neues Verfahren zur Darstellung der Hydrazide substituierter Carbaminsäuren gegeben, die bisher nur mit Hilfe des theuren Hydrazinhydrates erhalten werden konnten²⁾. Die Brauchbar-

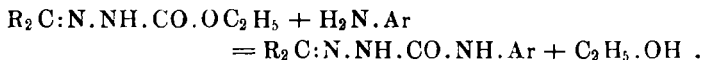
¹⁾ Diese Berichte 34, 4297 [1901]; 37, 3177 [1904].

²⁾ cf. darüber Curtius und Burkhardt, Journ. für prakt. Chem. [2] 58, 205 [1898]; Curtius und Lenhard, Journ. für prakt. Chem. [2] 70, 244 [1904].

keit der Methode zur präparativen Gewinnung von Phenylcarbaminsäurehydrazid, $H_5C_6.NH.CO.NH.NH_2$, habe ich selbst erprobt. Herr Merkwitz hat sich ihrer dann auf meine Veranlassung bedient, um einige andere, bis dahin unbekannte Arylsemicarbazide, nämlich *p*-Toluylocarbaminsäurehydrazid [I] und β -Naphthylcarbaminsäurehydrazid [III] zu bereiten, während Herr Spannagel auf dieselbe Weise zum *o*-Toluylocarbaminsäurehydrazid [II] gelangte:



Wie die Carbaminsäurehydrazone unter Ammoniakentwicklung, reagiren die Condensationsproducte des Amidourethans mit Ketonen unter Alkoholabspaltung, wenn man sie mit primären Basen erhitzt:



Sie können daher, wie wir experimentell nachwiesen, ebenfalls als Ausgangsmaterialien für die Darstellung der Hydrazide aromatisch substituierter Carbaminsäuren verwandt werden.

Experimentelles.

I. Darstellung von Phenylcarbaminsäure-hydrazid-Chlorhydrat.

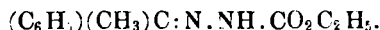
a) aus Acetonsemicarbazon: 50 ccm Anilin werden zum Sieden erhitzt und dann auf einmal 10 g Acetonsemicarbazon (Rohproduct, wie es beim Durchschütteln Thiele'scher Semicarbazidlösung mit Aceton erhalten wird) eingetragen, die sich sofort unter lebhafter Ammoniakentwicklung lösen. Man erhält noch fünf Minuten in gelindem Sieden, lässt dann abkühlen, verdünnt mit 50 ccm Alkohol und trägt unter gutem Umrühren in 500 ccm 10-procentige Essigsäure ein. Das Reactionsproduct, ein Gemisch von Aceton-phenylcarbaminsäurehydrazon und *s*-Diphenylharnstoff, scheidet sich in krystallinischer Form als voluminöser weisser Niederschlag ab. Er wird abgesaugt, mit 100 ccm verdünnter Salzsäure (15 ccm concentrirte Säure + 85 ccm Wasser) übergossen und einige Minuten gekocht. Dann filtrirt man von dem ungelösten Antheil (Carbanilid) ab, engt auf dem Wasserbade bis zu beginnender Krystallisation ein und kühlt mit Eiswasser. Alsbald erstarrt die Flüssigkeit zu einem Krystallbrei von reinem Phenylcarbaminsäure-hydrazid-Chlorhydrat, das in Schmelzpunkt und sonstigen Eigenschaften völlig mit den vorliegenden Literaturangaben übereinstimmt. Aus den Mutterlaugen dieser ersten Krystallisation können durch

wiederholtes Einengen und Ausfrierenlassen noch weitere Mengen davon gewonnen werden. Die Gesamtausbeute beträgt etwa 12 g, d. i. 75 pCt. der theoretisch möglichen, bezogen auf reines Acetonsemicarbazon.

b) aus Acetophenon-semicarbazon: 10 g rohes Acetophenonsemicarbazon wurden etwa 10 Minuten mit der fünffachen Menge Anilin gekocht, dann erkalten gelassen und wie unter a) von überschüssigem Anilin befreit. Das übrigbleibende Gemisch von Acetophenon-phenylcarbaminsäurehydrazon und Carbanilid wurde in einen geräumigen Rundkolben gebracht, 25 ccm concentrirter Salzsäure + 75 ccm Wasser zugefügt und solange Wasserdampf durchgeleitet, bis sich im Destillat mit Semicarbazidlösung kein Acetophenon mehr nachweisen liess. Nun wurde filtrirt, erkalten gelassen, mit Natronlauge neutralisirt, mit Essigsäure wieder sauer gemacht und mit Aceton gefällt. Aus dem abgeschiedenen Acetonphenylcarbaminsäurehydrazon wurde durch kurzes Kochen mit 8 ccm concentrirter Salzsäure + 40 ccm Wasser das salzsaure Salz der Base gewonnen.

Die Ausbeute an Phenylcarbaminsäurehydrazidchlorhydrat, die man so erhält, beträgt 5.5—6 g (55—60 pCt. der Theorie), also nicht unerheblich weniger wie nach der Methode a). Vermuthlich wird, da Acetophenonphenylcarbaminsäurehydrazon sehr viel schwieriger gespalten wird als das Acetoncondensationsproduct, bei der erforderlichen längeren Einwirkung der Mineralsäure das gebildete Säurehydrazid zum Theil weiter in Anilin, Hydrazin und Kohlensäure zerlegt. Das Verhältniss verschiebt sich etwas zu Gunsten von b), wenn man bei einem Vergleich beider Verfahren von der angewandten Menge Semicarbazidlösung ausgeht, da diese wegen der Wasserlöslichkeit des Acetonsemicarbazons durch Acetophenon vollständiger ausgenutzt wird. Für die präparative Darstellung von Phenylcarbaminsäurehydrazid kann aber trotzdem nur die schneller zum Ziel führende erste Methode in Frage kommen.

c) aus Acetophenon-carbonsäureester-hydrazon: Das bisher noch unbekannte Condensationsproduct aus Hydrazincarbonsäureester und Acetophenon,



wird leicht erhalten, wenn man die nach der Vorschrift von Thiele¹⁾ dargestellte Lösung von Amidourethan in verdünnter Essigsäure mit Acetophenon versetzt. Es krystallisirt aus Alkohol in farblosen, bei 119—120° schmelzenden Nadeln.

0.1698 g Subst.: 20.25 ccm N (15°, 747 mm).

$C_{11}H_{14}O_2N_2$. Ber. N 13.62. Gef. N 13.73.

Durch kurzes Aufkochen mit Anilin geht es glatt in Acetophenon-phenylcarbaminsäurehydrazon (farblose, bei 187—188° schmelzende Nadeln) über, das dann wie unter b) auf Phenylcarbaminsäurehydrazid verarbeitet werden kann.

¹⁾ Ann. d. Chem. 288, 293 [1895].

II. *p*-Tolyl-carbaminsäure-hydrazid.

20 g Acetophenonsemicarbazon wurden etwa 8 Minuten mit 100 g *p*-Tolidin zum Sieden erhitzt. Die Schmelze wurde nach dem Erkalten zerrieben, durch Eintragen in verdünnte Essigsäure von unverbrauchtem *p*-Tolidin befreit und das ungelöst Gebliebene mit verdünnter Salzsäure und Wasserdampf behandelt, bis alles Hydrazon zerlegt war. Beim Abkühlen schieden sich aus der Reaktionsflüssigkeit, die durch Filtration von nebenbei gebildetem *s*-Di-*p*-tolylharnstoff befreit war, reichlich farblose Krystalle ab, die sich als Chlorhydrat des *p*-Tolylcarbaminsäurehydrazids erwiesen. Sie wurden abfiltrirt und der Rest der Base durch Natronlauge als weisser, voluminöser Niederschlag ausgefällt.

p-Tolylcarbaminsäurehydrazid ist auch in der Wärme nur wenig in Wasser löslich. Aus Alkohol krystallisirt es in farblosen, bei 259–260° schmelzenden Blättchen¹⁾.

0.1228 g Sbst.: 0.2620 g CO₂, 0.0733 g H₂O. — 0.1302 g Sbst.: 29.15 ccm N (22°, 753 mm).

C₈H₁₁ON₃. Ber. C 58.11, H 6.71, N 25.49.

Gef. » 58.19, » 6.68, » 25.12.

p-Tolylcarbaminsäurehydrazid-chlorhydrat, C₈H₁₁ON₃. HCl. krystallisirt aus heisser verdünnter Salzsäure in weissen, seidenglänzenden Nadeln, die bei 242° sich verflüssigen.

0.1324 g Sbst.: 24.35 ccm N (22°, 755 mm).

C₈H₁₂NO₃Cl. Ber. N 20.89. Gef. N 20.69.

p-Tolylcarbaminsäurehydrazid reagirt, wie alle primären Säurehydrazide, leicht mit Aldehyden und Ketonen unter Wasserabspaltung. Wir haben zur weiteren Charakteristik der Base einige solche Condensationsproducte dargestellt, indem wir die Componenten in verdünnt-alkoholischer Lösung auf einander einwirken liessen:

Aceton-*p*-tolylcarbaminsäurehydrazon, (H₃C)₂C:N.NH.CO.NH.C₇H₇, farblose, zu Büscheln vereinigte Nadeln (aus Alkohol), Schmp. 174–175°.

0.1227 g Sbst.: 0.2885 g CO₂, 0.0791 g H₂O.

C₁₁H₁₅ON₃. Ber. C 64.32, H 7.36.

Gef. » 64.13, » 7.21.

Acetophenon-*p*-tolylcarbaminsäurehydrazon, (C₆H₅)(CH₃)C:N.NH.CO.NH.C₇H₇, weisse, verfilzte Nadeln, auch in heissem Alkohol ziemlich schwer löslich. Schmp. 192°.

0.1486 g Sbst.: 20.6 ccm N (24°, 756 mm).

C₁₆H₁₇ON₃. Ber. N 15.76. Gef. N 15.46.

o-Oxybenzal-*p*-tolylcarbaminsäurehydrazon, HO.C₆H₄.CH:N.NH.CO.NH.C₇H₇, feine, weisse Nadeln (aus Alkohol). Schmp. 238–239°.

¹⁾ Alle in dieser Abhandlung beschriebenen Verbindungen zersetzen sich beim Schmelzen.

0.1211 g Sbst.: 16.9 ccm N (25°, 758 mm).

$C_{15}H_{15}O_2N_3$. Ber. N 15.64. Gef. N 15.52.

p-Oxybenzolazoforn-*p*-toluidid, $HO.C_6H_4.N:N.CO.NH$.
 C_7H_7 : 1.8 g Hydrazidchlorhydrat wurden in der zehnfachen Menge Wasser gelöst und zu einer kalten Lösung von 1 g Chinon in 30 ccm Alkohol gefügt. Die Mischung färbte sich dunkelroth und schied bald einen orangegelben Niederschlag ab; aus heissem Alkohol kam er in kleinen, rothen Krystallen heraus; Schmp. 173—174°.

0.1644 g Sbst.: 0.3977 g CO_2 , 0.0725 g H_2O .

$C_{14}H_{13}O_2N_3$. Ber. C 65.83, H 5.13.

Gef. » 65.98, » 4.93.

III. *o*-Tolyl-carbaminsäure-hydrazid.

o-Tolylcarbaminsäurehydrazid-chlorhydrat, $C_8H_{11}ON_3.HCl$, wird aus Aceton- oder Acetophenon-Semicarbazon und *o*-Toluidin in derselben Weise dargestellt, wie wir es weiter oben für die phenylirte Verbindung eingehend beschrieben haben. Es krystallisirt aus heisser, verdünnter Salzsäure bei raschem Abkühlen in silberglänzenden Nadeln und Blättchen, bei langsamem Erkalten dagegen in farblosen, derben, würfelförmigen Krystallen und schmilzt bei 184—186°.

0.1156 g Sbst. (Blättchen): 21.3 ccm N (17°, 745 mm). — 0.1270 g Sbst. (Würfel): 24.3 ccm N (21°, 745 mm).

$C_8H_{12}ON_3Cl$. Ber. N 20.89. Gef. N 20.95, 21.03.

Aus dem Chlorhydrat wird durch Natronlauge, Natriumcarbonat- oder Natriumacetat-Lösung leicht die freie Base erhalten. Sie kann durch Krystallisation aus heissem Wasser oder verdünntem Alkohol gereinigt werden. Schmp. 142—143°.

0.1284 g Sbst.: 29.2 ccm N (22°, 746 mm). — 0.1056 g Sbst.: 23.8 ccm N (21°, 758 mm).

$C_8H_{11}ON_3$. Ber. N 25.49. Gef. N 25.27, 25.58.

Von Condensationsproducten der Base mit carbonylhaltigen Verbindungen wurden dargestellt:

Aceton-*o*-tolylcarbaminsäurehydrazon; aus verdünntem Alkohol weisses Krystallpulver. Schmp. 156°.

0.1018 g Sbst.: 18.8 ccm N (19°, 733 mm).

$C_{11}H_{15}ON_3$. Ber. N 20.52. Gef. N 20.46.

Acetophenon-*o*-tolylcarbaminsäurehydrazon; feine, farblose Nadeln (aus viel heissem Alkohol) Schmp. 211—212°¹⁾.

o-Oxybenzal-*o*-tolylcarbaminsäurehydrazon, weisse Nadeln (aus Alkohol), Schmp. 204.5°.

¹⁾ cf. auch diese Berichte 34, 4302 [1901].

0.1670 g Sbst.: 23.5 g N (18°, 728 mm).

$C_{14}H_{13}O_2N_3$. Ber. N 15.64. Gef. N 15.77.

p-Oxybenzolazoform-*o*-toluidid, dunkelrothe Krystalle (aus Alkohol), Schmp. 164–165°.

0.1164 g Sbst.: 17 ccm N (18°, 758 mm).

$C_{15}H_{15}O_2N_3$. Ber. N 16.50. Gef. N 16.82.

IV. *β*-Naphthyl-carbaminsäure-hydrazid.

β-Naphthylcarbaminsäurehydrazid-chlorhydrat,

$C_{11}H_{11}ON_3 \cdot HCl$.

Die Darstellung dieser Verbindung aus Acetonsemicarbazon wurde bereits früher¹⁾ kurz beschrieben.

Um sie mit Hilfe des Acetophenonsemicarbazons zu gewinnen, erhitzen wir 10 g davon mit 50 g *β*-Naphthylamin etwa 5 Minuten lang auf 180°, zogen die zerkleinerte Schmelze zur Entfernung nicht umgesetzten Amins mehrmals mit warmem Alkohol aus und behandelten den schwerlöslichen Rückstand im Dampfstrom mit verdünnter Salzsäure, bis im Destillat kein Acetophenon mehr nachzuweisen war. Dann wurde vom Dinaphthylharnstoff abfiltrirt. Aus dem Filtrat krystallisirte beim Abkühlen die Hauptmenge des entstandenen Chlorhydrates aus; der Rest der Base wurde als Acetoncondensationsproduct isolirt.

Das Chlorhydrat wird aus heissem Wasser in weissen Nadeln erhalten; sie beginnen bei 230° sich zu zersetzen und sind bei etwa 260° völlig geschmolzen.

0.1174 g Sbst.: 18.6 ccm N (21°, 750 mm).

$C_{11}H_{12}ON_3Cl$. Ber. Br 17.72. Gef. Br 17.79.

β-Naphthylcarbaminsäurehydrazid, $C_{11}H_{11}ON_3$, ist ziemlich unbeständig, färbt sich beim Liegen am Licht und an der Luft bald dunkel und wird auch beim Umkrystallisiren leicht verändert. Zur Analyse wurde daher die rohe Verbindung, wie sie aus reinem Chlorhydrat durch Natriumacetatlösung abgeschieden wird, verwandt. Sie bildete ein weisses krystallinisches Pulver und schmolz bei 258–259°.

0.1028 g Sbst.: 0.2464 g CO₂, 0.0522 g H₂O. — 0.1202 g Sbst.: 22.7 ccm N (21°, 752 mm).

$C_{11}H_{11}ON_3$. Ber. C 65.61, H 5.51, N 20.93.

Gef. » 65.37, » 5.68, » 21.26.

Acetophenon-*β*-naphthylcarbaminsäurehydrazon, $(C_6H_5)(CH_3)C:N.NH.CO.NH.C_{10}H_7$, weisse Nadelchen (aus Alkohol), Schmp. 201–202°.

0.1522 g Sbst.: 18.9 ccm N (24°, 750 mm).

$C_{19}H_{17}ON_3$. Ber. N 13.89. Gef. N 13.73.

¹⁾ Ebenda.

o-Oxybenzal-*p*-naphthylcarbaminsäurehydrazon,
 $\text{HO.C}_6\text{H}_4.\text{CH:N.NH.CO.NH.C}_{10}\text{H}_7$, farblose Nadeln (aus Alkohol),
 Schmp. 251—252°.

0.1511 g Stbst.: 18.5 cem N 21°, 750 mm).

$\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}_3$. Ber. N 13.80. Gef. N 13.75.

p-Oxybenzolazoform-*p*-naphthylamid,
 $\text{HO.C}_6\text{H}_4.\text{N:N.CO.NH.C}_{10}\text{H}_7$, rothe, in Alkohol leicht lösliche Kry-
 ställchen. Schmp. 189—190°.

0.1457 g Stbst.: 0.3780 g CO_2 , 0.0616 g H_2O .

$\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}_3$. Ber. C 70.05, H 4.50.

Gef. » 69.82, » 4.73.

138. E. Erlenmeyer jun.: Ueberführung der Allozimmtsäure in Erlenmeyer's Isozimmtsäure.

(Eingegangen am 9. Februar 1905.)

Vor kurzem habe ich gezeigt¹⁾, dass man nach der Vorschrift meines Vaters²⁾ sehr leicht durch Reduction der sogenannten β -Bromzimmtsäure mit Zinkstaub und Alkohol zu der durch ihre Krystallform und sonstigen Eigenschaften so sehr charakteristischen Isozimmtsäure gelangen kann, und dadurch aufs neue festgestellt, dass die Isozimmtsäure, entgegen der Ansicht anderer Forscher, als selbstständiges chemisches Individuum aufzufassen ist und nicht als ein zufällig einheitlich krystallisirtes Gemisch von Allozimmtsäure mit irgend einer anderen Säure.

Fast noch wichtiger für diese Frage erscheint die Beobachtung meines Vaters³⁾, wonach mit Hülfe von Bromzink in alkoholischer Lösung die Allozimmtsäure in Isozimmtsäure überführbar ist.

Eine Wiederholung dieses Versuches war um so nothwendiger, da sowohl Liebermann⁴⁾ als Michael⁵⁾ vergeblich die auf diesem Wege zu erzielende Umwandlung von Allozimmtsäure in Isozimmtsäure versucht hatten. Michael geht sogar so weit, die Richtigkeit der Beobachtung meines Vaters in Frage zu stellen.

Unter diesen Umständen erschien es mir wichtig, zu diesem Umwandlungsversuch natürliche Allozimmtsäure zu verwenden, um von vornherein dem Einwurf zu begegnen, die aus der β -Bromzimmtsäure erhaltene Allozimmtsäure hätte von ihrer Darstellung her noch Isozimmtsäure enthalten.

¹⁾ Diese Berichte 37, 3361 [1904]. ²⁾ Ann. d. Chem. 287, 1 [1895].

³⁾ loc. cit., S. 16. ⁴⁾ Diese Berichte 31, 2096 [1898].

⁵⁾ Diese Berichte 34, 3655 Anm. [1901].