

wird es leicht aufgenommen und aus der alkalischen Lösung durch Säuren wieder abgeschieden.

0.0795 g Sbst.: 0.097 g CO₂, 0.0208 g H₂O. — 0.0926 g Sbst.: 11.8 ccm N (14°, 731 mm). — 0.0886 g Sbst.: 0.0572 g AgBr.

C₈H₈O₄N₃Br. Ber. C 33.10, H 2.75, N 14.48, Br 27.58.
Gef. » 33.27, » 2.89, » 14.58, » 27.42.

N-1-Ureido-[2-pyridon-3-brom-5-carbonsäure].

Zur Verseifung des Esters erwärmt man ihn mit einer 15-prozentigen, absolut-methylalkoholischen Ätznatronlösung 10 Minuten auf dem Wasserbade und übersättigt die Flüssigkeit nun mit verdünnter Schwefelsäure. Dann fällt die Carbonsäure als farbloser Niederschlag aus. Hat man sie noch zweimal aus siedendem Wasser umkrystallisiert, so ist sie analysenrein.

Die Ureido-pyridon-brom-carbonsäure schmilzt bei 252°, ist in kaltem Äther unlöslich, sehr schwer löslich in Eiswasser und Alkohol, leicht dagegen in siedendem Wasser, aus dem sie sich beim Erkalten in kleinen, schneeweißen Nadelchen abscheidet. Ausbeute 40% des angewandten Esters.

0.0968 g Sbst.: 0.1073 g CO₂, 0.0213 g H₂O. — 0.1401 g Sbst.: 19.2 ccm N (21°, 732 mm).

C₇H₆O₄N₃Br. Ber. C 30.43, H 2.16, N 15.21.
Gef. » 30.23, » 2.44, » 15.32.

530. A. Michaelis und Erich Hadanck: Über die Konstitution der Säurederivate des Methylhydrazins.

[Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Rostock.]

(Eingegangen am 27. Juli 1908.)

Bei Versuchen zur Darstellung des dem 1-Methyl-3-phenyl-5-pyrazolon¹⁾ isomeren 1-Methyl-5-phenyl-3-pyrazolons ließen wir auf ein Gemisch von Benzoylessigester und einem Säurederivat des Methylhydrazins Phosphortrichlorid einwirken. Wir erhielten aber so immer nur das 1-Methyl-3-phenyl-5-pyrazolon, das auch durch Kondensation von Methylhydrazin mit Benzoylessigester entsteht. Da nach der Reaktion von Michaelis und Mayer in zahlreichen Fällen immer nur 3-Pyrazolone erhalten wurden, so ließ sich diese Tatsache nur dadurch erklären, daß entweder das Methyl wie ein Wasserstoffatom von einem Atom Stickstoff zu dem zweiten benachbarten ge-

¹⁾ Michaelis und Dorn, Ann. d. Chem. **352**, 363.

wandert war, oder daß die angewandten Säurederivate des Methylhydrazins nicht die symmetrische Konstitution hatten. Letzteres war bei weitem wahrscheinlicher. Zwar treten Säurereste in das Phenylhydrazin immer zuerst in die Amidogruppe, aber Phenyl ist ein elektronegatives, Methyl ein stark elektropositives Radikal, so daß bei dem Methylhydrazin die Verhältnisse ganz anders liegen.

Säurederivate des Methylhydrazins sind von G. von Brüning¹⁾ dargestellt worden. Er erhielt als gut krystallisierende Körper das Methylsemicarbazid und Methylsulfosemicarbazid, sowie das Dibenzoylmethylhydrazin und das Oxalldimethylhydrazin. Wir haben außerdem noch das Monobenzoylmethylhydrazin dargestellt. Dieses, sowie die beiden oben genannten Semicarbazide erwiesen sich als unsymmetrisch konstituiert, da sie sich leicht mit Aldehyden zu Hydrazonen kondensierten, während das Oxalldimethylhydrazin symmetrisch konstituiert zu sein scheint.

Benzyliden-methylsemicarbazid, $\text{CH}_3 \cdot \text{N}(\text{CO} \cdot \text{NH}_2) \cdot \text{N} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$.

Das nach den Angaben von G. v. Brüning dargestellte Methylsemicarbazid wurde in verdünnter Essigsäure gelöst und die berechnete Menge Benzaldehyd allmählich und unter Umschütteln hinzugefügt. Die Flüssigkeit trübte sich sofort milchig, ganz wie bei Anwendung eines primären oder unsymmetrischen sekundären Hydrazins, und es schied sich ein weißer, krystallinischer Niederschlag aus, der nach dem Abfiltrieren und Trocknen auf einer Tonplatte aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert wurde.

0.1512 g Subst.: 32 ccm N (23°, 759 mm).

$\text{C}_9\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}$. Ber. N 23.73. Gef. N 23.81.

Das Hydrazon bildet weiße Nadeln, schmilzt bei 162° und löst sich leicht in Alkohol, Benzol, Eisessig, schwerer in Äther, nicht in Wasser oder Ligroin. Es ist demnach ganz verschieden von dem bei 113° schmelzenden Methylsemicarbazid, das sich leicht in Wasser löst und 47.19 % Stickstoff enthält. Ebenso ist es ganz verschieden von dem von C. Harries und T. Haga²⁾ dargestellten Benzylidenmethylhydrazin, das bei 179° schmilzt.

p-Methoxybenzyliden-methylsemicarbazid,

$\text{CH}_3 \cdot \text{N}(\text{CO} \cdot \text{NH}_2) \cdot \text{N} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OCH}_3$.

Diese Verbindung erhält man ganz analog der vorhergehenden unter Anwendung von Anisaldehyd. Das nach einiger Zeit vollständig

¹⁾ Ann. d. Chem. 253, 10.

²⁾ Diese Berichte 31, 62 [1898].

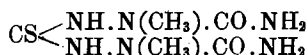
abgeschiedene Hydrazon wird aus gleichen Teilen Wasser und Alkohol umkrystallisiert.

0.1682 g Sbst.: 28.8 ccm N (20°, 764 mm).

$C_{10}H_{13}N_3O_2$. Ber. N. 20.29. Gef. N 20.32.

Das Hydrazon bildet seideglänzende Nadeln, schmilzt bei 191° und ist in Alkohol weniger leicht löslich, als die vorhergehende Verbindung.

Danach hat das Methylsemicarbazid unzweifelhaft die Konstitution $CH_3.N(CO.NH_2).NH_2$. Dementsprechend vereinigt sich dasselbe auch leicht mit Schwefelkohlenstoff zu einem Salz, aus dem sich unter Abspaltung von Schwefelwasserstoff ein Sulfoharnstoff



bildet. Zur Darstellung desselben erhitzt man äquivalente Mengen von Schwefelkohlenstoff und Methylsemicarbazid in alkoholischer Lösung 4 Stunden auf 120°, verdunstet alsdann den Alkohol und krystallisiert den Rückstand aus einem Gemisch von Alkohol und Chloroform um.

0.1613 g Sbst.: 0.1628 g $BaSO_4$.

$C_3H_{12}N_6O_2S$. Ber. S 14.54. Gef. S 14.48.

Der *Bis*-carbaminylmethylamino-thioharnstoff bildet kleine, weiße Nadeln, schmilzt bei 253.5° und ist leicht in Wasser und in Alkohol, nicht in Äther löslich. Bringt man Methylhydrazin selbst mit Schwefelkohlenstoff zusammen, so bildet sich unter starker Erwärmung sofort das feste Salz $CS \begin{cases} NH.NH.CH_3 \\ S.NH_3.NH.CH_3 \end{cases}$, das sehr leicht unter Abgabe von Schwefelwasserstoff in den *Bis*-methylamino-thioharnstoff, $CS(NH.NH.CH_3)_2$, übergeht. Letztere Verbindung läßt sich auch analog der oben beschriebenen direkt erhalten.

0.1566 g Sbst.: 0.2706 g $BaSO_4$.

$C_3H_{10}N_4S$. Ber. S 23.88. Gef. S 23.77.

Der Harnstoff bildet weiße Nadeln und schmilzt bei 241°.

Benzyliden-methyl-phenyl-thiosemicarbazid,
 $CH_3.N(CS.NH.C_6H_5).N:CH.C_6H_5$.

Auch dieses Hydrazon wird wie die vorhergehenden unter Anwendung des von G. v. Brüning erhaltenen Phenylthiosemicarbazids dargestellt, indem man letzteres in warmem Wasser löst, die Lösung mit Essigsäure versetzt und die entsprechende Menge Benzaldehyd hinzuffügt. Das abgeschiedene und auf Ton getrocknete Hydrazon wird am besten aus warmem Ligroin umkrystallisiert.

0.1276 g Sbst : 17.4 ccm N (10°, 741 mm). — 0.1164 g Sbst.: 0.1027 g BaSO₄.

C₁₅H₁₅N₃S. Ber. N 15.61, S 11.89.

Gef. » 16.04, » 12.11.

Das Hydrazon krystallisiert in stark glänzenden, langen Nadeln, schmilzt bei 131.5° und ist in Alkohol und Äther leicht, in Ligroin schwerer, in Wasser nicht löslich.

Benzyliden-benzoyl-methylhydrazin,
 CH₃.N(CO.C₆H₅).N:CH.C₆H₅.

Das Monobenzoyl-methylhydrazin ist von G. v. Brüning nicht dargestellt worden. Man erhält es annähernd rein durch Eintragen der entsprechenden Menge von Benzoesäureanhydrid in eine abgekühlte, etwa 60-prozentige, wäßrige Lösung von Methylhydrazin. Die erhaltene ölige Flüssigkeit wird mit Wasser verdünnt, wobei sich die entstandene Benzoesäure abscheidet und das Filtrat zur Trockne verdunstet. Es hinterbleibt dann das Monobenzoylmethylhydrazin als Öl, das nicht völlig analysenrein erhalten werden kann, da es nicht krystallisiert und auch im luftverdünnten Raum nicht unzersetzt flüchtig ist, indem es hierbei in Methylhydrazin und Dibenzoylmethylhydrazin übergeht. Das Öl zeigt alle Eigenschaften eines Monobenzoylhydrazides, indem es Fehlings Lösung erst beim Erwärmen reduziert und durch Mineralsäuren in Benzoesäure und Methylhydrazin gespalten wird. Mit Benzaldehyd liefert es leicht das reine Hydrazon, wenn man die essigsäure Lösung mit der entsprechenden Menge des Aldehyds versetzt und den ausgeschiedenen und getrockneten Niederschlag aus Ligroin umkrystallisiert.

0.1617 g Sbst.: 0.4469 g CO₂, 0.0867 g H₂O. — 0.1561 g Sbst.: 18.85 ccm N (13°, 756 mm).

C₁₅H₁₄N₂O. Ber. C 75.63, H 5.86, N 11.76.

Gef. » 75.41, » 5.96, » 11.93.

Das Hydrazon bildet kleine, weiße Nadeln und schmilzt bei 82°.

Das entsprechende Hydrazon des Anisaldehyds, CH₃.N(CO.C₆H₅).N:CH.C₆H₄.OCH₃, erhält man in analoger Weise ebenso leicht. Es bildet feine, weiße Nadelchen, die sich zu watteähnlichen Massen zusammenballen und schmilzt bei 115°.

0.1408 g Sbst.: 0.3692 g CO₂, 0.0790 g H₂O. — 0.1427 g Sbst.: 13.2 ccm N (22°, 766 mm).

C₁₆H₁₆N₂O₂. Ber. C 71.37, H 6.31, N 10.44.

Gef. » 71.53, » 6.28, » 10.56.

Davach kommt der Benzoylverbindung sicher die Formel CH₃.N(CO.C₆H₅).NH₂ zu.

Versetzt man die alkoholische oder ätherische Lösung des Benzoylmethylhydrazins mit gelbem Quecksilberoxyd, so findet energische Reduktion der letzteren statt. Verdunstet man nach beendeter Reaktion das Filtrat, so hinterbleibt eine ölige Flüssigkeit, welche die Eigenschaften eines Tetrazons zeigt. Sie explodiert beim Erhitzen, reduziert nicht mehr Fehlings Lösung, wohl aber ammonikalische Silberlösung in der Wärme und löst sich nicht mehr in Wasser. In reinem Zustand ließ sich das Tetrazon nicht erhalten, da das beigemischte Quecksilberdialkyl, das sich auch bei der Oxydation sekundärer aliphatischer Hydrazine mit Quecksilberoxyd nach E. Fischer bildet, nicht entfernt werden konnte.

Ein Dibenzoyl-methylhydrazin, $\text{CH}_3.\text{N}(\text{CO}.\text{C}_6\text{H}_5).\text{NH}.\text{CO}.\text{C}_6\text{H}_5$, ist von G. v. Brüning durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf eine wäßrige, mit Soda versetzte Lösung des sauren schwefelsauren Methylhydrazins erhalten. Es bildet sich nach unseren Beobachtungen auch, indem man die konzentrierte wäßrige Lösung des Methylhydrazins mit einem Überschuß von Benzoesäureanhydrid versetzt, die gebildete Benzoesäure durch Ausschütteln mit Xylol entfernt und den Rückstand verdampft. Das erhaltene Dibenzoylmethylhydrazin wird aus Alkohol oder Benzol umkrystallisiert.

0.1820 g Sbst.: 17.5 ccm N (19°, 764 mm).

$\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2$. Ber. N 11.02. Gef. N 11.14.

Es bildet meist Blättchen und schmilzt bei 145°.

Ein Diacetyl-methylhydrazin, $\text{CH}_3.\text{N}(\text{CO}.\text{CH}_3).\text{NH}.\text{CO}.\text{CH}_3$, erhält man durch Vermischen des konzentrierten wäßrigen Methylhydrazins mit überschüssigem Essigsäureanhydrid und Destillation des Reaktionsproduktes. Die Diacetylverbindung geht dann bei 280° als farbloses Öl über, das auch nach längerer Zeit nicht erstarrt.

0.1763 g Sbst.: 0.2973 g CO_2 , 0.1240 g H_2O . — 0.1430 g Sbst.: 26.3 ccm N (18°, 775 mm).

$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2$. Ber. C 46.15, H 7.70, N 21.53.

Gef. » 46.00, » 7.88, » 21.72.

Das Diacetyl-methylhydrazin reduziert Fehlings Lösung nicht mehr und löst sich leicht in Wasser und in Alkohol, nicht in Äther.

Anders wie die Methylsemicarbazide und das Benzoylmethylhydrazin verhielt sich das von G. v. Brüning unter Anwendung von Oxaläther erhaltene Oxalyl-dimethylhydrazin. Dieses lieferte in essigsaurer Lösung weder mit Benzaldehyd noch mit Anisaldehyd ein Hydrazon. Auch die von G. v. Brüning dargestellte Nitrosoverbindung macht hier die Annahme einer symmetrisch konstituierten Verbindung wahrscheinlich.

