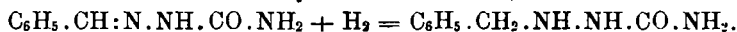


4. S. Kessler und H. Rupe: Die Reduktion der Semicarbazone.

(Eingegangen am 29. November 1911.)

Bei Gelegenheit unserer Untersuchungen über die Semicarbazid-Semicarbazone machten wir öfters die Beobachtung, daß die gegen verdünnte Säuren recht empfindlichen Semicarbazone durch Alkalien verhältnismäßig schwierig und langsam zerlegt werden. Darauf gründet sich ein von uns gefundenes Reduktionsverfahren, indem sich die Semicarbazone mit Natriumamalgam in verdünnter alkoholischer Lösung bei etwas erhöhter Temperatur glatt zu Semicarbaziden reduzieren lassen. Allerdings nicht in jedem Falle (siehe die folgende Abhandlung), sondern die Reduzierbarkeit hängt sehr von der Konstitution der Semicarbazone ab: Zimtaldehyd- und Benzalaceton-Semicarbazone ließen sich z. B. nicht in die gewünschten Semicarbazide verwandeln.

Benzyl-semicarbazid,



10 g Benzaldehyd-semicarbazone werden, in einer weithalsigen Pulverflasche in 200 ccm Alkohol von 85 % suspendiert, allmählich mit 5-proz. Amalgam versetzt. Der Hals der Flasche ist mit einem doppelt durchbohrten Korke verschlossen; durch die eine Bohrung geht ein Rührer, durch die andere ein weites Rohr, durch welches man die Amalgamstücke eintragen kann und in das ein Kühler oder ein Steigrohr gesteckt wird. Die Flasche steht in einem auf 80° geheizten Wasserbade. Unter gutem Rühren geht das Semicarbazone bald in Lösung; wenn nach etwa 4 Stunden eine Probe auf Zusatz von Wasser und verdünnter Säure keine Fällung mehr gibt, ist die Reduktion beendet.

Man gießt vom Quecksilber ab und destilliert den Alkohol unter vermindertem Drucke nahezu ab; beim Abkühlen, besonders auf Zusatz von etwas Wasser, erstarrt der Rückstand zu einem Brei des krystallinischen Benzyl-semicarbazides. Oder man verjagt den Alkohol in schwach schwefelsaurer Lösung und fällt im Filtrat durch Alkali die Base. Ausbeute: 65—70 % der Theorie.

Benzyl-semicarbazid krystallisiert aus Äthyl- oder Amylalkohol in glänzenden Blättchen vom Schmp. 155°. Ausgenommen in Wasser, Benzol und Toluol, ist es in den meisten Solvenzien leicht löslich. Es zeigt ausgesprochen basischen Charakter und löst sich leicht in verdünnten kalten Säuren; ammoniakalische Silbernitrat- und Gold-

chloridlösung werden schon bei gewöhnlicher Temperatur, Fehling-
sche Lösung erst beim Kochen reduziert.

$C_8H_{11}ON_3$. Ber. C 58.18, H 6.66, N 25.45¹⁾.
Gef. > 57.97, > 6.71, > 25.62.

Chlorhydrat. Die Lösung der Base in Amylalkohol wird mit 20-proz. Salzsäure versetzt und öfters durchgeschüttelt; nach einigem Stehen scheidet sich das Salz ab, man löst es in Alkohol und fällt mit Äther. Schöne, seidenglänzende Nadeln, Schmp. 178—180°.

$C_8H_{12}ON_3Cl$. Ber. Cl 17.59. Gef. 17.16.

Sulfat. Man fügt zu der Lösung der Base in Äthylalkohol Schwefelsäure von 25%. Es scheiden sich feine Nadelchen ab, welche, aus Alkohol umkrystallisiert, bei 158° schmelzen.

Das Pikrat bildet feine gelbe Nadeln vom Schmp. 161—162°. Das Oxalat schmilzt bei 178—179° (unter Zersetzung). Die Salze sind in wäßriger Lösung nahezu vollständig dissoziiert.

Acetyl-Derivat. 3 g Benzyl-semicarbazid werden unter schwachem Erwärmen in 10 ccm Essigsäureanhydrid gelöst. Die Lösung erstarrt bald zu einem Magma schöner weißer Blättchen; das Produkt wird nach dem Waschen mit Äther aus Wasser umkrystallisiert. Schmp. 207°. Schwer oder gar nicht löslich in Benzol, Toluol, Ligroin und Chloroform, ziemlich schwer in Wasser.

$C_{10}H_{13}O_2N_3$. Ber. C 57.97, H 6.28, N 20.28.
Gef. > 58.19, > 6.49, > 20.21.

Eine Diacetyl-Verbindung ließ sich nicht darstellen.

Benzoyl-Derivat. Da die Benzoylierung nach Schotten-Baumann nicht ausführbar war, so wurde sie mit gutem Erfolge mit Benzoesäureanhydrid vorgenommen. Man trägt die Base in überschüssiges, geschmolzenes Benzoesäureanhydrid ein und erwärmt einige Zeit auf dem Wasserbade. Zuerst findet Lösung statt, bald aber beginnt die Abscheidung des neuen Körpers. Man läßt abkühlen, saugt ab, wäscht mit heißem Ligroin Benzoesäureanhydrid und freie Säure heraus und krystallisiert aus heißem Nitrobenzol um. Weiße Nadeln vom Schmp. 230°.

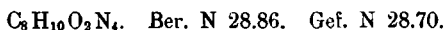
$C_{15}H_{15}O_2N_3$. Ber. N 15.61. Gef. N 15.50.

[Nitroso-benzyl-semicarbazid,
 $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(NO) \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$.

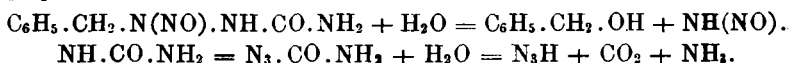
Zu einer Lösung von 3.7 g Benzylsemicarbazid in 75 ccm Salzsäure von 12% fügte man unter guter Kühlung langsam 2 g in wenig Wasser gelöstes Natriumnitrit. Aus der gelben Lösung scheidet sich bald die Nitroso-Verbindung krystallinisch ab. Nach einer halben Stunde wird abgesogen, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Zum

¹⁾ Ausführliche Analysenzahlen finden sich in der Dissertation des Hrn. S. Kessler, Basel 1909 (Froese & Co.).

Umkrystallisieren löst man in Benzol, setzt etwas Alkohol dazu und schüttelt mit etwas Wasser; der Nitroso-Körper fällt in langen Nadeln aus und schmilzt bei 133° unter Zersetzung.



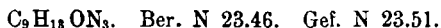
Der Nitroso-Körper gibt die Liebermannsche Reaktion. Er zeigt eine auffallende Beständigkeit gegen Alkalien und löst sich in ihnen leicht auf; die Lösung in konzentrierter Natronlauge erstarrt beim Abkühlen, wahrscheinlich bildet sich ein Salz. Aus den alkalischen Lösungen, selbst wenn sie gekocht worden waren, fällt Mineralsäure den unveränderten Nitroso-Körper wieder aus. Kocht man dagegen mit verdünnter Schwefelsäure, so erfolgt zuerst Lösung, dann tritt der erstickende Geruch der Stickstoffwasserstoffsäure auf. Sie wurde überdestilliert und durch ihr Silbersalz identifiziert. Vermutlich entsteht zunächst Carbaminsäure-Azid, das dann weiter gespalten wird:



Das Nitrosamin löst sich zwar leicht in Essigsäureanhydrid oder Benzoesäureanhydrid auf, kommt aber unverändert wieder heraus, ein Säureradikal läßt sich demnach nicht mehr einführen.

[*p*-Methyl-benzyl]-semicarbazid.

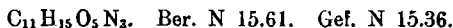
20 g *p*-Toluylaldehyd-semicarbazon wurden, wie oben beschrieben, in 400 ccm Alkohol mit 400—450 g Natriumamalgam von 5 % reduziert; man erwärmt dabei so weit, daß der Alkohol eben schwach siedet. Die Reduktion ist nach 5 Stunden beendet. Ausbeute: 13 g = 65 % der Theorie. Das Semicarbazid krystallisiert aus Toluol in feinen weißen Nadeln vom Schmp. 158°. Äthyl- sowie Amylalkohol lösen leicht, Benzol und Toluol schwerer.



Chlorhydrat. Versetzt man eine Lösung der Base in Alkohol mit der berechneten Menge konzentrierter Salzsäure, so fallen in reichlicher Menge weiße Nadeln des Chlorhydrates aus; nach dem Umkrystallisieren zeigen sie den Schmp. 138° (Zersetzung).

Das eben so dargestellte Sulfat bildet weiße Nadelchen vom Zersetzungspunkt 187°. Das Pikrat, gelbe Nadeln, schmilzt bei 178° (Zersetzung).

Oxalat. Dargestellt durch Mischen der alkoholischen Lösung der Base mit Oxalsäure. Zersetzungspunkt 175°. Der Analyse nach ist ein saures Salz entstanden.



Die Salze werden durch Wasser ziemlich stark gespalten.

Acetyl-Verbindung. Der Körper wurde wie das Acetylderivat des Benzylsemicarbazids dargestellt und sogleich analysenrein gewonnen. Glitzernde weiße Blättchen vom Schmp. 225° (ohne Zersetzung).

$C_{11}H_{15}O_2N_3$. Ber. N 19.00. Gef. N 18.91.

Eine Diacetyl-Verbindung war auch hier nicht zu erhalten.

Nitroso-[*p*-methyl-benzyl]-semicarbazid,
 $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot N(NO) \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$.

10 g der Base wurden, in der nötigen Menge Eisessig gelöst, unter guter Kühlung mit 15 ccm $\frac{1}{5}$ -Natriumnitrit-Lösung portionenweise versetzt; auf Zusatz von Wasser fällt das Nitrosamin aus. Aus Benzol umkrystallisiert, bildet es farblose Blättchen, die unter Zersetzung bei 126—127° schmelzen.

$C_9H_{12}O_2N_4$. Ber. C 51.92, H 5.77, N 26.92.

Gef. » 51.78, » 5.86, » 26.82.

Der Nitroso-Körper ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln ziemlich leicht löslich, eine Ausnahme macht Ligroin.

Reduktion des Zimtaldehyd-semicarbazons.

Das Zimtaldehyd-semicarbazon wurde mit etwas mehr als der berechneten Menge Amalgam innerhalb 2 Stunden bei 40—50° reduziert. Man neutralisierte mit Essigsäure, destillierte den Alkohol im Vakuum ab und fällte mit Wasser. Der Körper schmolz, aus Benzol umkrystallisiert, bei 127°; er erwies sich als identisch mit dem Semicarbazon des Hydrozimaldehyds (Schmp. 128°).

$C_{16}H_{13}ON_3$. Ber. N 21.98. Gef. N 22.15.

In diesem Falle wurde also nur die Doppelbindung zwischen den beiden Kohlenstoffatomen reduziert, dann aber geht die Reduktion nicht mehr weiter (vergl. die folgende Abhandlung).

Reduktion des [Benzal-aceton]-semicarbazons,
 [Benzyl-aceton]-semicarbazid.

25 g Benzalaceton-semicarbazon wurden in 500 ccm Alkohol suspendiert und im Laufe von 2 Stunden mit 200 g Amalgam bei 40—50° reduziert (bei höherer Temperatur macht sich Ammoniak-Entwicklung bemerkbar). Am Schlusse tritt klare Lösung ein. Die Ausbeute an Reduktionsprodukt beträgt 80 % der Theorie.

Die Verbindung, die in den meisten Lösungsmitteln leicht löslich ist, wird am besten aus Ligroin, von dem sie nicht leicht aufgenommen wird, umkrystallisiert. Sie schmilzt bei 146°.

$C_{11}H_{13}ON_3$. Ber. N 20.49. Gef. N 20.59.

Wie die Analyse zeigt, ist auch hier die Reduktion bei der Anlagerung von zwei Wasserstoffatomen an die Kohlenstoff-Doppelbindung stehen geblieben: es hat sich nur das Semicarbazon des Benzylacetons gebildet. Damit steht das chemische Verhalten des Körpers im Einklang: er zeigt keine ausgesprochen basischen Eigenschaften und läßt sich weder acetylieren, noch benzoylieren, noch nitrosieren.

Basel, Universitätslaboratorium.

5. H. Rupe und E. Oestreicher:

Die Reduktion der Semicarbazone und die Bildung einiger Oxy-triazole.

(Eingegangen am 29. November 1911.)

Nachdem eine Methode zur direkten Reduktion der Semicarbazone (siehe die voranstehende Abhandlung) gefunden worden war, schien es von Interesse zu sein, die Grenzen dieser Reaktion zu ermitteln. Es ergab sich nun, daß diese sehr eng gezogen sind, da die Reduzierbarkeit der Semicarbazone in hohem Grade von der Konstitution dieser Verbindungen abhängt. Denn es muß unmittelbar mit der Gruppe: C:N ein Phenylrest verbunden sein, darum scheiden von vornherein die Semicarbazone von aliphatischen Aldehyden und Ketonen aus: sie sind nach der von uns angewandten Methode nicht zu reduzieren. Dasselbe gilt auch für hydrocyclische Verbindungen; es gelang uns wenigstens nicht, Menthon-semicarbazon zu reduzieren. Daß der Phenyl-Rest direkt mit der Gruppe C:N verbunden sein muß, ergibt sich daraus, daß, während Benzophenon-semicarbazon leicht in Diphenylmethyl-semicarbazid übergeführt werden kann: $(C_6H_5)_2C:N.NH.CO.NH_2 + H_2 = (C_6H_5)_2CH.NH.NH.CO.NH_2$, Dibenzylketon-semicarbazon: $(C_6H_5.CH_2)_2C:N.NH.CO.NH_2$, nicht zu reduzieren war, nur weil hier zwischen die Phenyle und die Gruppe C:N je eine CH_2 -Gruppe getreten ist. Man hat hier einen neuen Beitrag zu der schon mehrfach beobachteten Tatsache, daß stark negative (ungesättigte) Gruppen die Anlagerung von Wasserstoffatomen an eine benachbarte Doppelbindung sehr befördern, gesättigte aber das Gegenteil bewirken. Wie vorstehend gezeigt, versuchte Keßler vergebens, Zimtaldehyd- und Benzalacetone-semicarbazon in die entsprechenden Semicarbazide zu verwandeln. Das beruht darauf, daß zuerst die Doppelbindung zwischen den beiden Kohlenstoffatomen reduziert wird, dann aber ist die Gruppe C:N vom Phenyl durch zwei CH_2 -Gruppen getrennt, so daß eine weitere Reduktion nicht mehr stattfinden kann. — Ferner mißlang die Reduktion der Semi-