

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-

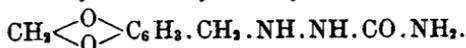
carbazone der Benzoyl-propionsäure und ihres Esters; das mag vielleicht darauf zurückzuführen sein, daß auf der anderen Seite der Gruppe C:N eine längere aliphatische Kette sich befindet. Als nicht reduzierbar erwies sich auch das Chinon-disemicarbazon.

Die Basizität der von uns dargestellten Semicarbazide ist eine sehr verschiedene. Während z. B. die Reduktionsprodukte des Benzophenon-, Acetophenon- und des Desoxybenzoin-semicarbazons sich leicht in der Kälte in verdünnten Säuren lösen, so muß man beim *o*-Oxybenzyl-semicarbazid (aus Salicylaldehyd) und [Methylenedioxy-benzyl]-semicarbazid (aus Piperonal) mit Säuren kochen, damit sie sich lösen.

Ebenfalls in der vorhergehenden Abhandlung ist schon gezeigt worden, daß in diesen Semicarbaziden ein Wasserstoffatom einer der Imidogruppen sich leicht acylieren, unter Umständen auch nitrosieren läßt. Zweifellos kommen für diese Substitution nicht die verhältnismäßig träge reagierenden Imidogruppen-Reste des Harnstoff-Teiles in Betracht, sondern es handelt sich hier um die zunächst der Gruppe $\begin{matrix} R \\ R_1 \end{matrix} > CH$ stehende und darum basischere Imidogruppe.) Semicarbazone geben keine Acyl- oder Nitroso-Derivate. Die Acyl-Verbindungen lassen sich nicht nitrosieren und umgekehrt die Nitroso-Derivate nicht acylieren, beide Gruppen treten also an die Stelle desselben Wasserstoffatoms.

Die Reduktionen wurden wie die in der voranstehenden Abhandlung beschriebenen ausgeführt, in Erlenmeyer-Kolben aus alkalibeständigem Glase, die mit Rührvorrichtung und Kühler versehen waren und in einem Wasserbade standen. Erwärmt wurde je nach dem zu behandelnden Körper von 50° bis zum Sieden des als Lösungsmittel angewendeten, mehr oder weniger verdünnten Alkohols; das Natriumamalgam wurde 5-prozentig benutzt und portionenweise zugegeben.

[3.4-Methylenedioxy-benzyl]-semicarbazid,



10 g Piperonal-semicarbazon (Schmp. 233°, aus Alkohol) wurden bei 70° in 3½ Stunden unter beständigem Rühren mit 120 g Amalgam reduziert. Aus der vom [Quecksilber abgegangenen Flüssigkeit kristallisiert das Semicarbazid beim Stehen aus. Nach dem Umkristallisieren aus Alkohol bildet es durchsichtige Prismen, die bei 184° schmelzen.

C₉H₁₁O₃N₃. Ber. N 20.13. Gef. N 20.11¹⁾.

¹⁾ Bzgl. ausführlicher Analysenzahlen vergl. E. Oestreicher, Inaugural-Dissertation (Zürich, Gebr. Leemann & Co.).

Leicht löslich in Methyl- und Äthylalkohol, sowie in Pyridin, schwer in Aceton, Wasser, Äther und Benzol. Die Lösung in Schwefelsäure ist violett.

Acetyl-Verbindung, $\text{CH}_2\text{O}_2:\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}_2\cdot\text{N}(\text{CO}\cdot\text{CH}_3)\cdot\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}_2$.
Erwärmt man 3 g der Base mit 10 g Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbade, so erstarrt die Lösung bald zu einem blättrig-krystallinen Brei. Aus heißem Wasser krystallisiert, erhält man feine, durchsichtige Nadeln vom Schmp. 203—204°. Unlöslich in Äther, Benzol und Ligroin.

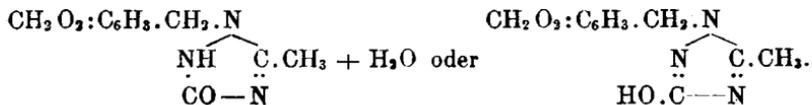
$\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{O}_4\text{N}_3$. Ber. C 52.56, H 5.21, N 16.73.
Gef. » 52.58, » 5.24, » 16.70.

Formyl-Verbindung, $\text{CH}_2\text{O}_2:\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}_2\cdot\text{N}(\text{CHO})\cdot\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}_2$.
20 g der Base werden in 5 g kochende Ameisensäure eingetragen. Die nach dem Erkalten abgeschiedenen Krystalle werden mit Äther gewaschen und aus Alkohol umkrystallisiert. Lange, durchsichtige (rhombische?) Tafeln, die bei 204—205° schmelzen. Leicht löslich in Äthyl- und Methylalkohol, Pyridin und in Wasser.

$\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}_3$. Gef. N 19.18. Gef. N 19.05.

Die acylierten Semicarbazide lassen sich leicht in Derivate des 3-Oxytriazols überführen beim Behandeln mit Alkalien¹⁾.

1-Methyl-3-oxy-5-[3.4-methylenedioxy-benzyl]-triazol,
 $\text{CH}_2\text{O}_2:\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}_2\cdot\text{N}(\text{CO}\cdot\text{CH}_3)\cdot\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}_2 \rightarrow$



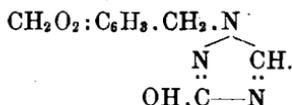
Kocht man die Acetyl-Verbindung mit 30-proz. Natronlauge bis zur Lösung, so fällt nach dem Erkalten, besonders rasch beim Schütteln, das in Natronlauge schwer lösliche Natriumsalz des Oxytriazols in blättrigen Krystallen aus. Man saugt über ein gehärtetes Filter ab, löst in wenig Wasser und fällt mit Salzsäure das Oxytriazol aus. Aus Wasser umkrystallisiert, erhält man es in quadratischen, undurchsichtigen Kryställchen mit abgestumpften Ecken; sie schmelzen bei 190°. Leicht löslich in Wasser und Methylalkohol, schwerer in Äthylalkohol, sehr schwer in Äther, Benzol, Ligroin und Chloroform. Konzentrierte Schwefelsäure löst rotviolett.

$\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}_3$. Ber. C 56.62, H 4.76, N 18.02.
Gef. » 56.53, » 4.64, » 17.92.

Der Körper ist leicht in Alkalien löslich und gibt mit Metallen wohl charakterisierte Salze.

¹⁾ Vergl. Widman und Cleve, B. 31, 378 [1898].

3-Oxy-5-[3.4-methylendioxy-benzyl]-triazol,



Genau in derselben Weise entsteht aus der obengenannten Formyl-Verbindung über ein schwer lösliches Natriumsalz das entsprechende Oxytriazol. Es bildet, aus Alkohol unter Zusatz einiger Tropfen Ameisensäure umkrystallisiert, dicke, durchsichtige Täfelchen vom Schmp. 246—247°.

$\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_2\text{N}_3$. Ber. N 19.18. Gef. N 19.35.

Phenäthyl-semicarbazid, $\text{C}_6\text{H}_5.\text{CH}(\text{CH}_3).\text{NH.NH.CO.NH}_2$.

15 g Acetophenon-semicarbazon (vom Schmp. 198—200°)¹⁾ wurden in 150 ccm Alkohol und 100 cm Wasser mit 250 g Amalgam bei 70° in 4—5 Stunden reduziert.

Das Semicarbazid krystallisiert aus heißem Wasser in vierkantigen, durchsichtigen Prismen vom Schmp. 142—143°. Schwer löslich in Benzol, Toluol und Äther, leicht löslich in verdünnten Mineralsäuren.

$\text{C}_9\text{H}_{13}\text{ON}_3$. Ber. N 23.46. Gef. N 23.56.

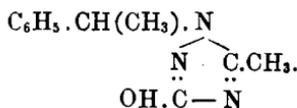
Acetyl-Derivat. Mit Essigsäureanhydrid dargestellt. Kleine Blättchen (aus verdünntem Alkohol) vom Schmp. 228—230°. Ziemlich schwer in Wasser, schwer in Äther, Benzol und Ligroin löslich.

$\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}_3$. Ber. N 19.00 Gef. N 19.00.

Formyl-Derivat. Die Base wird kurze Zeit auf dem Wasserbade mit Ameisensäure erwärmt. Feine, verfilzte Nadelchen aus verdünntem Alkohol vom Schmp. 187°. Leicht löslich in heißem Wasser, in Alkohol und Pyridin.

$\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}_3$. Ber. C 57.97, H 6.28, N 20.28.

Gef. » 58.19, » 6.49, » 20.21.

1-Methyl-3-oxy-5-phen-
äthyl-triazol,

Da das Natriumsalz dieses Oxytriazols in Natronlauge leicht löslich ist, so wurde das Acetyl-Derivat mit konzentrierter Bariumhydrat-Lösung gekocht bis zur klaren Lösung; nach dem Erkalten fällt man mit überschüssiger, verdünnter Schwefelsäure und neutralisierte mit etwas aufgeschlämmtem Bariumcarbonat. Es wurde abgesaugt und das Filtrat auf dem Wasserbade bis zur beginnenden

¹⁾ Borsche, B. 34, 4301 [1901].

Krystallisation eingedampft. Nach dem Umkrystallisieren aus Benzol gewinnt man den Körper in kleinen, gut ausgebildeten Prismen vom Schmp. 146—147°.

$C_{11}H_{13}ON_3$. Ber. N 20.69. Gef. N 20.50.

3-Oxy-5-phenäthyl-triazol.

Aus dem Formyl-Derivat mit Barytwasser. Aus Wasser umkrystallisiert, bildet der Körper durchsichtige, feine, mit einander verwachsene Prismen vom Schmp. 140°.

$C_{10}H_{11}ON_3$. Ber. N 22.22. Gef. N 22.04.

Diphenylmethyl-semicarbazid, $(C_6H_5)_2CH.NH.NH.CO.NH_2$.

10 g Benzophenon-semicarbazon¹⁾ in 200 ccm Alkohol von 80 %, 150 g Amalgam in 10—12 Stunden bei 50—60°. Man krystallisiert aus verdünntem Alkohol um; lange, glänzende, durchsichtige Nadeln vom Schmp. 164—165°. Neben diesem Semicarbazid bildet sich noch in Spuren ein in Äther leicht löslicher Körper, der bei ca. 84° schmilzt. Das Diphenylmethyl-semicarbazid ist leicht löslich in heißem Wasser, in den aliphatischen Alkoholen, Pyridin, Benzol und Toluol, unlöslich in Äther. In Säuren löst es sich leicht; konzentrierte Schwefelsäure färbt intensiv gelb.

$C_{14}H_{15}ON_3$. Ber. N 17.24. Gef. N 17.60.

Acetyl-Derivat. Entsteht bei kurzem Erwärmen mit Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbade. Aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, bildet es kleine, durchsichtige Prismen vom Schmp. 237°. Schwer in Wasser und in Äther löslich.

$C_{16}H_{17}O_2N_3$. Ber. N 14.84. Gef. N 14.75.

Formyl-Derivat. Die Base löst sich in Ameisensäure schon in der Kälte unter starker Reaktion; man erwärmt aber noch etwas auf dem Wasserbade. Erstarrt die Flüssigkeit nicht von selbst nach dem Erkalten zu einem Krystallbrei, so schüttelt man mit etwas Äther durch. Man krystallisiert aus verdünntem Methylalkohol um; kleine, weiße, in Äther, Benzol und Ligroin unlösliche Nadelchen vom Schmp. 182°.

$C_{15}H_{15}O_2N_3$. Ber. N 15.61. Gef. N 15.72.

Nitrosamin, $(C_6H_5)_2CH.N(NO).NH.CO.NH_2$.

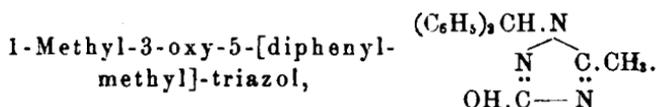
Zu einer Lösung von 3.2 g des Semicarbazids in Eisessig fügt man unter guter Kühlung 1.5 g festes Natriumnitrit. Es bildet sich eine gelbe, weiche Masse, die man 1—2 Tage in Eiswasser stehen läßt, bis sie hart geworden ist. Man krystallisiert aus Chloroform um; feine, schwach gelbliche Nadeln.

¹⁾ Über die Darstellung von Benzophenon-semicarbazon siehe die Dissertation des Hrn. Oestreichler.

vom Schmp. 122°; leicht löslich in Alkohol, Ather, Chloroform und Aceton, unlöslich in Wasser.

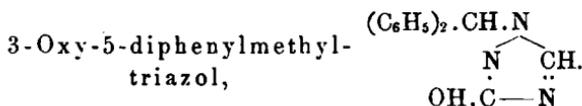
$C_{14}H_{14}O_2N_4$. Ber. N 20.74. Gef. N 20.71, 20.68.

Der Körper gibt die Liebermannsche Reaktion. In Alkalilauge löst er sich leicht mit schwach gelber Farbe auf; die Lösungen in konzentrierten Laugen erstarren beim Abkühlen unter Bildung der festen Salze. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure tritt vollkommene Zersetzung ein, wobei Stickstoffwasserstoffsäure entsteht.



Das oben erwähnte Acetyl-Derivat wird mit verdünnter Natronlauge bis zur Lösung gekocht; nach dem Erkalten fällt Salzsäure das Oxytriazol aus. Man krystallisiert aus Alkohol um; glitzernde Nadeln; unter dem Mikroskop sieht man Prismen mit zwei aufgesetzten Pyramiden.

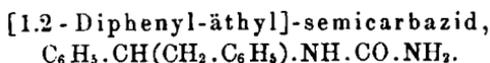
$C_{16}H_{15}ON_3$. Ber. C 72.40, H 5.70, N 15.85.
Gef. » 72.43, » 5.90, » 15.67.



Wird ganz analog aus Formyl-diphenylmethyl-semicarbazid erhalten. Feine, verfilzte Nadelchen (aus Alkohol) vom Schmp. 253°. Schwer in Wasser, gar nicht in Äther, Aceton, Chloroform, Benzol und Ligroin löslich. Konzentrierte Schwefelsäure färbt gelb.

$C_{15}H_{13}ON_3$. Ber. N 16.73. Gef. N 16.53.

Um die Natriumsalze der Oxytriazole darzustellen, löst man in Alkohol, macht mit Natronlauge alkalisch und fällt mit Äther. Diese Salze lassen sich häufig aus Alkohol-Äther-Gemisch umkrystallisieren.



10 g Desoxybenzoin-semicarbazon¹⁾ vom Schmp. 144—145° wurden in 80-prozentigem Alkohol mit 200 g Amalgam in 8—10 Stdn. bei 40—55° reduziert. Beim Stehen krystallisiert der größte Teil des Reduktionsproduktes in 2—3 Tagen aus; den Rest erhält man, indem man den Alkohol unter vermindertem Druck abdestilliert, den Rück-

¹⁾ Über die Darstellung von Desoxybenzoin-semicarbazon siehe die Dissertation von E. Oestreicher.

stand unter Kühlung ansäuert und mit Kochsalz versetzt. Die Ausbeute ist hier nicht gut, schon bei 50° wird während der Reduktion Ammoniak entwickelt.

Das Semicarbazid bildet, aus verdünntem Holzgeist umkrystallisiert, lange, feine, durchsichtige, sternförmig gruppierte Nadeln, welche bei 139° schmelzen. Es ist in den meisten organischen Lösungsmitteln leicht, in Wasser schwer löslich. In verdünnter Säure löst es sich leicht.

$C_{15}H_{17}ON_3$. Ber. N 16.47. Gef. N 16.38.

Acetyl-Derivat. Die Reaktion zwischen der Base und Essigsäureanhydrid ist heftig. Nach dem Erkalten fällt man mit Äther und krystallisiert aus Alkohol um: feine, wollige Nadeln vom Schmp. 196°. Der Körper ist unlöslich in Äther.

$C_{17}H_{19}O_2N_3$. Ber. N 14.14. Gef. N 14.02.

Formyl-Verbindung. Erwärmt man die Base einige Zeit auf dem Wasserbade in alkoholischer Lösung mit Ameisensäure ($d = 1,22$) und verdunstet bei gelinder Wärme Alkohol und Ameisensäure, so bleibt eine dicke, klebrige Flüssigkeit zurück, die beim Reiben zum Krystallbrei erstarrt. Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol erhält man kleine, durchsichtige Prismen vom Schmp. 194°. Schwer löslich in Wasser und Äther.

$C_{16}H_{17}O_2N_3$. Ber. N 14.84. Gef. N 14.66, 15.00.

o-Oxybenzyl-semicarbazid, $OH.C_6H_4.CH_2.NH.NH.CO.NH_2$.

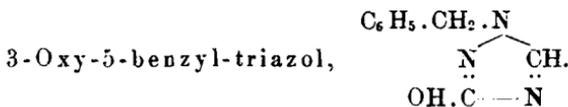
Salicylaldehyd-semicarbazon wurde schon von Borsche¹⁾ dargestellt durch zwölfstündiges Schütteln einer wäßrigen Semicarbazid-Lösung mit Salicylaldehyd. Wir arbeiteten so, daß wir in eine auf 90° erwärmte Lösung von Semicarbazidchlorhydrat auf einmal unter starkem Schütteln eine heiße alkoholische Lösung des Aldehyds gossen. Nach dem Waschen des abgezogenen Reaktionsproduktes mit Äther ist das Semicarbazon rein.

Die Reduktion von 10 g des Semicarbazons in 200 ccm 70-proz. Alkohols dauert bei 60° und bei Verbrauch von 150 g Amalgam 6—8 Stunden, die Lösung ist dann entfärbt.

Das Semicarbazid wird aus der alkalischen Flüssigkeit durch Neutralisieren mit Salzsäure unter guter Kühlung ausgefällt; man krystallisiert aus Wasser oder Alkohol um unter Zusatz von Tierkohle und erhält schöne, vierkantige Prismen vom Schmp. 128°. Der Körper löst sich erst beim Erwärmen in Säuren, leicht in kalten Alkalilaugen.

$C_8H_{11}O_2N_3$. Ber. N 23.20. Gef. N 23.10.

¹⁾ Borsche, B. 34, 4299 [1901].



Wird aus Formyl-benzyl-semicarbazid durch Erwärmen mit Bariumhydroxyd erhalten. Perlmutterglänzende Blättchen von Schmp. 147—148°. Schwer löslich in Chloroform, Äther, Benzol und Benzin, leicht löslich in Säuren und Alkalien.

$\text{C}_9\text{H}_9\text{ON}_3$. Ber. N 24.06. Gef. N 24.18¹⁾.

Basel, Universitätslaboratorium.

6. Giacomo Ciamician und P. Silber: Chemische Lichtwirkungen. XXII. Autooxydationen. I.

(Eingegangen am 18. Dezember 1911.)

Von uns sowohl, als auch von anderer Seite, ist schon zu verschiedenen Malen darauf hingewiesen worden, daß die Gegenwart von Sauerstoff einen bemerkenswerten Einfluß auf den Verlauf der Lichtwirkungen, dem die organischen Verbindungen unterliegen, haben kann. In den letzten Jahren haben wir nun eine Reihe darauf bezüglicher Versuche ausgeführt: ein Teil derselben bildet den Gegenstand unserer heutigen Mitteilung.

Aromatische Kohlenwasserstoffe.

Max Weger²⁾ beobachtete schon vor einiger Zeit, daß gewisse aromatische Kohlenwasserstoffe, dem Licht bei Gegenwart von Sauerstoff ausgesetzt, saure Reaktion annehmen; soviel wir aber wissen, sind über diesen Gegenstand keine eingehenden und systematischen Untersuchungen weiter ausgeführt worden.

Wir wandten zu unseren diesbezüglichen Versuchen immer große Glaskolben, die wir nach der Beschickung mit der Lampe zuschmolzen, oder Flaschen, beide aus farblosem Glas, an. Die letzteren waren mittels eines Stopfens, durch den ein eng ausgezogenes und am Ende zugeschmolzenes Glasrohr ging, geschlossen, und enthielten in beiden Fällen die zu untersuchende Substanz in Gegenwart von Wasser und

¹⁾ Versuche, die Semicarbazone des Valeraldehyds, Acetaldehyds, Acetons, Dibenzylketons, Menthons, Phenanthrenchinons und der β -Benzoyl-propionsäure zu reduzieren, findet man in der Dissertation von E. Oestreicher.

²⁾ B. 36, 309 [1903].