

schätzenswerten Hilfsmittel bei chemischen oder physikalischen Arbeiten mit Hochvakuum geworden sind: zuverlässig dauernd dichter Schluß; kein Festbacken und Undichtwerden auch bei sehr langem Stehen; völliger Ausschluß von Luft, Feuchtigkeit, Fett. Dem besonderen Vorteile, daß sie sich auch bei starkem einseitigem Überdrucke augenblicklich öffnen lassen, steht, im Vergleich mit den Schwimmerventilen, als Nachteil der Umstand gegenüber, daß sie in einer bestimmten Zeit nur eine enger begrenzte Gasmenge hindurchlassen. In jedem Falle ist also zu prüfen, welche Ventilart den Vorzug verdient⁶⁾. Jener Vorteil fällt aber so sehr ins Gewicht, daß die neuen Ventile eine erhebliche Erleichterung für das Arbeiten mit dem Vakuum bedeuten.

378. **K. v. Auwers und B. Ottens: Über einige Derivate des Phenylpropionaldehyds und des α -Brom-zimtaldehyds.**

(Eingegangen am 13. August 1925.)

Untersuchungen über Bildung und Isomerieverhältnisse von Pyrazolen gaben Anlaß, einige Versuche mit den Semicarbazonen, Phenylhydrazonen und Oximen der in der Überschrift genannten Aldehyde anzustellen. Es handelte sich im wesentlichen darum, zu prüfen, ob und unter welchen Bedingungen sich diese Substanzen in heterocyclische Verbindungen überführen ließen; auch wurde dabei die Frage nach der Konfiguration von Aldoximen gestreift.

Aus Phenylpropionaldehyd und essigsaurem Semicarbazid erhielt Drießen¹⁾ einen Körper vom Schmp. 130°, den er als ein Semicarbazon ansah, jedoch anscheinend nicht weiter untersuchte. Ein ähnliches, bei 137–138° schmelzendes Produkt gewannen Moureu und Delange²⁾ aus dem Aldehyd und freiem Semicarbazid, faßten den Körper aber als das 5-Phenyl-pyrazol-1-carbonamid (I) auf, weil er beim Erhitzen mit Salzsäure weder Semicarbazid noch Hydrazin lieferte.

Nach unseren Beobachtungen entstehen bei der Einwirkung von essigsaurem Semicarbazid auf den Aldehyd in der Kälte regelmäßig zwei Verbindungen nebeneinander, die sich durch ihre ungleiche Löslichkeit in Benzol trennen lassen. Die schwerer lösliche Substanz schmilzt bei 193–194°, die leichter lösliche bei 132–134°. Die Rohprodukte pflegen etwa 25% vom ersten und 60% vom zweiten Produkt zu enthalten; der Rest besteht aus einer Schmiere. Die Körper sind isomer; der höher schmelzende wird durch Säuren in den anderen umgewandelt. Da Säuren nicht selten Ringschluß bewirken, vermutete man zunächst, daß der labile Körper das Semicarbazon des Aldehyds sei, der stabile aber das oben erwähnte Pyrazol-carbonamid. Es stellte sich jedoch bald heraus, daß beide Substanzen Semicarbazone sind; denn sie ließen sich beide zum Phenylpropionaldehyd verseifen, der am Geruch und durch Überführung in sein *p*-Nitrophenylhydrazon (Schmp. 133–135°) erkannt wurde. Außerdem lieferten beide Substanzen bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in reichlicher Menge Benzoe-

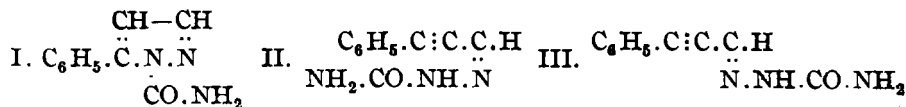
⁶⁾ Bei manchen Versuchen benutzen wir mit Vorteil beide Ventile nebeneinandergeschaltet. Das Glasfilter-Ventil dient zunächst zum Druckausgleich auf beiden Seiten. Sobald dieser hergestellt ist, wird das Schwimmerventil geöffnet.

¹⁾ Inaug.-Dissertat., Kiel 1898, S. 25.

²⁾ Bl. [3] 81, 1338 [1904].

säure — ein Prozeß, der bei der niedriger schmelzenden Verbindung viel rascher als bei der anderen verläuft.

In den beiden Körpern liegen somit die raumisomeren Semicarbazone II und III vor. Wie diese beide Formeln auf die Isomeren zu verteilen sind, kann zur Zeit noch nicht mit Sicherheit entschieden werden; denn die Er-



wartung, daß die eine der beiden Substanzen sich in das Pyrazol-Derivat I verwandeln lassen würde, traf nicht zu, vielmehr blieben alle dahin zielenden Versuche erfolglos. Man könnte hieraus vielleicht schließen, daß dem labilen Isomeren (I93⁰) die Formel II zukommt, und seine Umlagerung in die stabile Form (I33⁰) leichter erfolgt als der Ringschluß. Auch wäre zu verstehen, daß eine Verbindung von der Konfiguration II von Permanganat schwerer angegriffen wird als das *trans*-Isomere III. Indessen besitzen diese Argumente keine durchschlagende Beweiskraft.

Da es vor kurzem³⁾ gelungen war, die Synthese des 5-Methyl-pyrazol-1-carbonamids nach dem Schema:



durchzuführen, suchte man auf analogem Wege auch zu dem entsprechenden Phenylderivat (I) zu gelangen. Das hierzu erforderliche Diäthylacetal des β -Äthoxy-zimtaldehyds vermuteten wir in einer Verbindung, die Claisen und Lieske⁴⁾ durch Anlagerung von Alkohol an das Phenyl-propionaldehyd-acetal erhalten hatten. Allerdings hatte Claisen die Frage, ob in dieser Substanz ein α - oder ein β -Äthoxyderivat vorliege, offen gelassen; da aber bei der gleichen Reaktion aus dem Phenyl-propionssäure-ester, wie sicher festgestellt worden ist, die β -Verbindung entsteht, schien der Analogieschluß erlaubt.

Die Umsetzung des Acetals mit Semicarbazid führte zu einem bei 151⁰ bis 152⁰ schmelzenden Semicarbazon eines Äthoxy-zimtaldehyds, das bereits Claisen und Lieske aus dem freien Aldehyd gewonnen hatten. Wider Erwarten gelang es aber nicht, das Molekül dieser Verbindung zum Ring zu schließen; denn der Körper blieb entweder unverändert oder er spaltete zwar Alkohol ab, behielt aber den Charakter eines Semicarbazons. Behandelte man dieses Verseifungsprodukt, das bei 168–169⁰ schmolz, mit Semicarbazid, so entstand ein Disemicarbazon (Schmp. 238⁰), das sich ebenfalls nicht in das gewünschte Pyrazol-carbonamid überführen ließ.

Diese anfangs befremdenden Mißerfolge wurden verständlich, als man erkannte, daß das als Ausgangsmaterial dienende Äthoxy-zimtaldehyd-acetal nicht die angenommene Konstitution besitzt, sondern das α -Äthoxy-zimtaldehyd-diäthylacetal, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5) \cdot \text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ (IV), ist. Dies geht schon aus den spektrochemischen Konstanten des Körpers hervor.

³⁾ Awwers und Daniel, J. pr. [2] 110, 244 [1925].

⁴⁾ Inang.-Dissertat., Kiel 1908, S. 20, 55.

Es ist seinerzeit gezeigt worden, daß Styrole vom Typus $C_6H_5.CH:CH.OR$ und $C_6H_5.C(OR):CH_2$ im Mittel die spezifischen Exaltationen $E_{\Sigma_{\text{Refr.}}} = +1.8$ und $E_{\Sigma_{\text{Disp.}}} = +70\%$ bzw. $E_{\Sigma_{\text{Refr.}}} = +0.75$ und $E_{\Sigma_{\text{Disp.}}} = +37\%$ aufweisen⁵⁾. Für die fragliche Verbindung wurde gefunden:

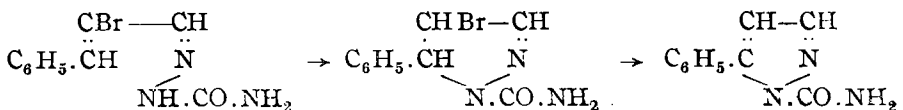
$$E_{\Sigma_{\alpha}} = +1.44, E_{\Sigma_D} = +1.52, E_{\Sigma_{\beta-\Sigma_{\alpha}}} = +49\%, E_{\Sigma_{\gamma-\Sigma_{\alpha}}} = +54\%,$$

woraus sich ihre Zugehörigkeit zur ersten Gruppe klar ergibt. Daß die Exaltationen im vorliegenden Fall etwas geringer sind, ist auf die Anhäufung von Äthoxygruppen zurückzuführen, die regelmäßig eine leicht deprimierende Wirkung ausübt⁶⁾.

Um auch auf chemischem Wege die Struktur des Acetals zu beweisen; stellte man nach der Vorschrift von Dakin und Dudley⁷⁾ das Benzylglyoxal dar und verwandelte dieses in sein Disemicarbazon. Das erhaltene Produkt erwies sich identisch mit dem oben erwähnten Disemicarbazon vom Schmp. 238°. Ebenso waren Präparate eines *p,p'*-Dinitrosazons identisch, von denen das eine nach den Angaben der genannten Autoren aus dem Benzylglyoxal, das andere aus dem Äthoxyzimtaldehyd-acetal dargestellt worden war.

Die Anlagerung von Alkohol an dieses Acetal erfolgt somit in anderem Sinne als an den Phenylpropionsäure-ester, jedoch ist diese Tatsache keineswegs auffallend, sondern entspricht einer allgemeinen Regel, die mit gütiger Erlaubnis ihres Entdeckers, des Hrn. Claisen, hier mitgeteilt sei. Nach Claisen gilt die bekannte Regel, daß bei Anlagerung von HX ($X = \text{Halogen, OH, OR usw.}$) an $>C:C<$ oder $-C:C-$ sich X an das wasserstoffärmste Kohlenstoffatom begibt, nur so lange keines der beiden Kohlenstoffatome mit einem negativen Radikal, wie $CHO, CO.R, CN, C(OR):O, C_6H_5,$ verbunden ist. Andernfalls bestimmt dieses Radikal den Verlauf der Anlagerung, indem es X von sich abdrängt. Haften an beiden Kohlenstoffatomen negative Radikale, so übt dasjenige den bestimmenden Einfluß aus, das stärker negativ ist. Im Fall des Phenylpropionsäure-esters ist dies die Carboxäthylgruppe; daher entsteht $C_6H_5.C(OC_2H_5):CH.CO_2C_2H_5$. Bei dem besprochenen Acetal gibt dagegen das Phenyl den Ausschlag, da die Gruppe $C(OC_2H_5)_2$ kaum negativen Charakter besitzt; demgemäß bildet sich hier das α -Äthoxyderivat.

Nachdem es nicht geglückt war, von einem der Semicarbazone des Phenylpropionaldehyds zum Phenylpyrazol-carbonamid zu gelangen, versuchte man, ob sich die gewünschte Verbindung auf dem Wege:



aufbauen läßt. Zu diesem Zweck stellte man das Semicarbazon des α -Bromzimtaldehyds (Schmp. 206–207°) dar und erhitzte es mehrere Stunden mit Eisessig; jedoch blieb der Körper dabei unverändert. Ließ man auf das Semicarbazon heißes alkoholisches Alkali einwirken, so ging es in das Semicarbazon des Phenylpropionaldehyds (193°) über; das stabile Isomere trat bei dieser Umsetzung nicht auf.

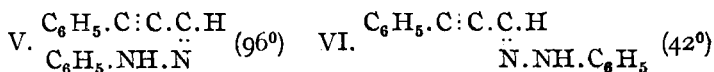
⁵⁾ Auwers, B. 44, 3516 [1911].

⁶⁾ vergl. Auwers, B. 56, 1676 ff. [1923].

⁷⁾ Journ. of biol. Chem. 18, 42 [1914].

Ganz ähnlich liegen die Verhältnisse bei den Phenyl-hydrazonen der beiden Aldehyde.

Das Phenyl-hydrazon des Phenyl-propionaldehyds ist bereits von Drießen⁸⁾ und Lieske⁹⁾ in zwei Formen gewonnen worden, von denen die höher — bei 96° — schmelzende die labile ist; denn sie geht bei längerem Erhitzen auf 100° in das bei 41—42° schmelzende Isomere über. Eine Umwandlung in 1,5-Diphenyl-pyrazol konnte Lieske nicht erzielen und erteilte daher aus der gleichen Überlegung, wie sie oben für die entsprechenden Semicarbazone angestellt wurde, den beiden Verbindungen die Raumformeln V und VI. Auch wir haben uns vergeblich bemüht, Diphenyl-pyrazol aus diesen Hydrazonen zu gewinnen, und können auch im übrigen die Angaben der beiden Autoren bestätigen.



Ebensowenig ließ sich das von Zincke und v. Hagen¹⁰⁾ beschriebene Phenyl-hydrazon des α -Brom-zimtaldehyds in ein Pyrazolin und weiter in das genannte Pyrazol verwandeln, sondern blieb entweder unverändert oder verschmierte. Bei der Behandlung mit alkoholischer Lauge lieferte es das labile Phenyl-hydrazon des Phenyl-propionaldehyds, verhielt sich also auch in dieser Beziehung wie das entsprechende Semicarbazone.

Da das Zimtaldehyd-phenylhydraxon bekanntlich durch siedenden Eisessig leicht in ein Pyrazolin verwandelt wird, ist das abweichende Verhalten der gebromten Verbindung bemerkenswert. Auch die Phenyl-hydraxone des α -Äthoxy- und des α -Methyl-zimtaldehyds schließen sich in dieser Hinsicht dem Bromderivat an. Es scheinen demnach beliebige Substituenten in α -Stellung die Umwandlung dieser Aldehyd-phenylhydraxone zu verhindern oder wenigstens zu erschweren. Dagegen geht das Phenyl-hydraxon des α -Methyl-benzal-acetons beim Kochen mit Eisessig ohne Schwierigkeit, wie die Stammsubstanz, in ein Pyrazolin über. Ob es sich hier um einen grundsätzlichen Unterschied zwischen den Derivaten der Aldehyde und der Ketone handelt, soll noch untersucht werden.

Im Gegensatz zu den Semicarbazonen und Phenyl-hydraxonen des Phenyl-propionaldehyds erfolgt bei dessen Methyl-hydraxon der Ringschluß zum Pyrazol mit größter Leichtigkeit. Selbst beim Arbeiten in der Kälte gelingt es nicht, das primäre Produkt der Reaktion zu fassen, sondern man erhält sogleich das bekannte 1-Methyl-5-phenyl-pyrazol¹¹⁾. Ob der Unterschied im Verhalten der verschiedenen Verbindungen darauf beruht, daß das Semicarbazone und Phenyl-hydraxon des Phenyl-propionaldehyds in der — auf die Phenylgruppe bezogen — *trans*-Stellung, das Methyl-hydraxon aber in der *cis*-Form beständig ist, läßt sich vorläufig nicht entscheiden; denn es könnte auch ein gewisser Widerstand gegen die Annäherung eines zweiten Phenyls oder einer Carbonamid-Gruppe an das Phenyl bestehen, während ein Ringschluß, der Methyl und Phenyl nebeneinander führt, sich vermutlich hemmungslos vollziehen wird.

Die Einwirkung von Methyl-hydrazin auf α -Brom-zimtaldehyd haben bereits Auwers und Schmidt¹²⁾ untersucht und festgestellt, daß

⁸⁾ a. a. O., S. 23.

⁹⁾ a. a. O., S. 10, 24.

¹⁰⁾ B. 17, 1815 [1884].

¹¹⁾ Auwers und Schmidt, B. 58, 539 [1925].

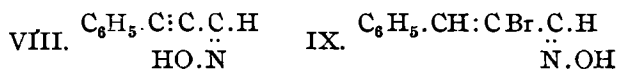
¹²⁾ a. a. O., S. 540.

als Endprodukt in guter Ausbeute 1-Methyl-5-phenyl-pyrazol erhalten wird, zunächst aber ein leicht veränderlicher fester Körper entsteht. Um dessen Natur aufzuklären, wiederholten wir die früheren Versuche bei tiefer Temperatur (-15°) und gewannen so die Substanz, die zwischen 45° und 50° schmilzt, in reichlicher Menge. In einer Kältemischung kann sie stundenlang aufbewahrt werden, bei Zimmertemperatur zersetzt sie sich dagegen nach etwa 10 Min. unter Verpuffung. Da die Verbindung nicht umkristallisiert, sondern nur durch Waschen mit Petroläther gereinigt werden konnte, stimmten die analytischen Werte nicht scharf, bewiesen aber mit genügender Sicherheit, daß die Substanz durch Zusammenlagerung äquimolekularer Mengen der Komponenten entsteht. Mineralsäuren zerlegen den Körper schon in der Kälte in α -Brom-zimtaldehyd und Methyl-hydrazin. Daraus geht hervor, daß die Substanz noch keinen Fünfring enthält, sondern der Formel $C_6H_5 \cdot CH : CBr \cdot CH(OH) \cdot NH \cdot NH \cdot CH_3$ (VII) entspricht.

Bei der Zersetzung des Körpers wird ein Molekül Wasser abgespalten, wie analytisch festgestellt wurde. Ob der Austritt von Wasser vor oder nach dem Ringschluß erfolgt, läßt sich nicht entscheiden. Aus den anfangs öligen, allmählich halbfest werdenden Zersetzungsprodukten konnte durch Verreiben mit Aceton in geringer Menge eine Substanz isoliert werden, die anscheinend bromwasserstoffsäures 4-Brom-1-methyl-5-phenyl-pyrazolin war, jedoch mußte auf eine nähere Untersuchung verzichtet werden. Läßt man das Ausgangsmaterial unter Äther stehen, so zersetzt es sich nicht stürmisch, sondern allmählich. Hierbei entsteht in der Hauptsache das 1-Methyl-5-phenyl-pyrazol; daneben ließen sich α -Brom-zimtaldehyd und bromwasserstoffsäures Methyl-hydrazin nachweisen. Vermutlich spaltet das zunächst entstandene gebromte Pyrazolin Bromwasserstoff ab, und dieser zerlegt noch nicht umgewandeltes Anlagerungsprodukt in der angegebenen Weise.

Wesentlich für die Zwecke von Struktur-Bestimmungen in der Pyrazol-Reihe ist der durch diese Beobachtungen geführte Nachweis, daß die Umsetzung zwischen Methyl-hydrazin und Brom-zimtaldehyd mit einer Anknüpfung der Aminogruppe an die Aldehydgruppe beginnt.

Das Oxim des Phenyl-propionaldehyds gleicht seinem Methyl-hydrazon in der Leichtigkeit des Ringschlusses; denn schon Claisen¹³⁾ hat festgestellt, daß eine Spur Alkali genügt, um diese Umlagerung zu bewirken. Essigsäureanhydrid verwandelt nach Claisen das Oxim in das Nitril der Phenyl-propionsäure. Da in der kurzen Bemerkung über die Arbeitsweise nichts gesagt wird, haben wir den Versuch unter möglichst milden Bedingungen wiederholt, erhielten jedoch gleichfalls keine Acetylverbindung, sondern jenes Nitril. Da nach sonstigen Erfahrungen nicht anzunehmen ist, daß das bekannte Phenyl-propionaldoxim vom Schmp. 108° in Berührung mit Alkali zunächst eine Umlagerung in eine stereoisomere Modifikation erfährt und erst bei dieser der Ringschluß erfolgt, darf man dem Oxim die Raumformel VIII erteilen.



Ganz anders verhält sich das Oxim des α -Brom-zimtaldehyds. Denn erstens läßt es sich nach den bisherigen Versuchen nicht in eine isomere

¹³⁾ B. 36, 3671 [1903].

heterocyclische Verbindung verwandeln und zweitens liefert es bei vorsichtiger Behandlung mit Essigsäure-anhydrid ein Acetylderivat, aus dem das ursprüngliche Oxim zurückgewonnen werden kann. Erst bei höherer Temperatur entsteht das α -Brom-zimtsäurenitril. Dieses unterschiedliche Verhalten läßt auf eine andersartige Konfiguration schließen, die in Formel IX ihren Ausdruck findet. Aus einer Lösung in kalter Natronlauge erhält man beim Ansäuern das Oxim unverändert zurück; erwärmt man aber gelinde, so tritt der Geruch nach Phenyl-acetylen auf, und beim Ansäuern scheidet sich das Oxim des Phenyl-propionaldehyds aus. Es macht dabei keinen Unterschied, ob man die alkalische Flüssigkeit in überschüssige Salzsäure gießt oder umgekehrt die Säure tropfenweise zur Lösung des Oxims fügt. Man muß aus diesen Versuchen den Schluß ziehen, daß das primär zu erwartende „*syn*-Oxim“ sich sofort in die beständigere *anti*-Form umlagert, die durch Alkali weiter in das α -Phenyl-isoxazol verwandelt wird. Dieselbe Reihenfolge von Vorgängen kann sich auch bei der oben erwähnten Überführung des Semicarbazons und des Phenyl-hydrazons vom α -Brom-zimtaldehyd in die labilen Formen der entsprechenden Derivate des Phenyl-propionaldehyds abspielen; man kann daher aus den gegenseitigen Beziehungen dieser Substanzen keine Rückschlüsse auf ihre Konfiguration ziehen.

Dagegen dürfen die oben für die Oxime des Phenyl-propionaldehyds und des α -Brom-zimtaldehyds aufgestellten Raumformeln eine gewisse Wahrscheinlichkeit für sich beanspruchen. Darnach würde, im Widerspruch zu der bisher herrschenden Anschauung, das *anti*-Oxim leichter Wasser abspalten als die *syn*-Verbindung. Der gleiche Schluß ergibt sich aus Untersuchungen, die Brady und Bishop¹⁴⁾ über die Abspaltung von Salzsäure aus den raumisomeren 2-Chlor-5-nitro-benzaldoximen aufgestellt haben. Diese Fälle sprechen dafür, daß die von Meisenheimer begründete neue Auffassung vom Ablauf der Beckmannschen Umlagerung bei Ketoximen sich auch auf die intramolekularen Reaktionen der Aldoxime übertragen läßt, und demgemäß die bisherigen Raumformeln vieler Aldoxime zu vertauschen sein würden. Auch spektrochemische Gründe konnten dafür beigebracht werden¹⁵⁾. Andererseits darf nicht übersehen werden, daß die hier benutzte Grundlage für die Konfigurationsbestimmung, die relative Leichtigkeit des Ringschlusses, zumal nach der von Meisenheimer vertretenen Ansicht, nicht unbedingt sicher ist, und Beobachtungen vorliegen, die im Sinne der alten Anschauungen über den Verlauf der Wasser-Abspaltung aus Aldoximen gedeutet werden können¹⁶⁾. Die Aufstellung einer allgemeinen Regel erscheint daher auf diesem Gebiet vorläufig noch nicht möglich.

Beschreibung der Versuche.

Semicarbazone des Phenyl-propionaldehyds.

Der Phenyl-propionaldehyd wurde nach der Vorschrift von Moureu und Delange¹⁷⁾ aus Phenyl-acetylen-Natrium und Ameisensäure-ester dargestellt. Die physikalischen Konstanten des Körpers fanden wir in guter Übereinstimmung mit den Angaben Moureus¹⁸⁾.

¹⁴⁾ Soc. 127, 1359 [1925].

¹⁵⁾ Auwers und Ottens, B. 57, 446 [1924].

¹⁶⁾ vergl. Auwers und Jordan, B. 58, 31 [1925].

¹⁷⁾ Bl. [3] 31, 1329 [1904]. ¹⁸⁾ A. ch. [8] 7, 549 [1906].

Sdp.₁₀ = 105—108°; Moureu: Sdp.₁₃ = 111.5—112°. — $d_4^{15.8}$ = 1.0639. — d_4^{20} = 1.060; Moureu: 1.061¹⁹⁾. — n_D = 1.59746, n_{He} = 1.60717, n_B = 1.63287, n_T = 1.65835 bei 15.8°. — n_a^{20} = 1.5956; Moureu: 1.5941¹⁹⁾.

	M _r	M _D	M _B —M _r	M _T —M _r
Ber. für C ₉ H ₈ O'' : $\frac{1}{10}$ (130.05)	37.85	38.17	0.97	1.53
Gef.	41.68	42.22	1.97	3.36
EM	+3.83	+4.05	+1.00	+1.83
EΣ	+2.95	+3.12	+103%	+120%

Zur Überführung in die Semicarbazone gab man in der Regel die alkoholische Lösung des Aldehyds (1 Mol.) und die wäßrige von 1¹/₁₀ Mol. essigsaurem Semicarbazid in einer Kältemischung zusammen und filtrierte nach einiger Zeit die ausgeschiedenen Krystalle ab. Die Rohprodukte schmolzen meist bei ungefähr 125° zusammen, doch wurden die Schmelzen erst zwischen 170° und 180° völlig klar. Arbeitete man in neutraler oder schwach alkalischer Lösung, so erhielt man Produkte von ungefähr gleicher Beschaffenheit und Zusammensetzung.

Beim Auskochen mit einer unzureichenden Menge Benzol blieb das höher schmelzende Semicarbazon im wesentlichen zurück und wurde durch Umkrystallisieren aus Benzol völlig gereinigt. Weiße Nadeln vom Schmp. 193—194°. Leicht löslich in Eisessig, mäßig in Benzol, Methyl- und Äthylalkohol, unlöslich in Petroläther.

0.1460 g Sbst.: 0.3419 g CO₂, 0.0635 g H₂O. — 0.0921 g Sbst.: 18.5 ccm N (18°, 748 mm).

C₁₀H₈ON₃. Ber. C 64.1, H 4.8, N 22.5. Gef. C 63.9, H 4.9, N 22.7.

Die benzolische Mutterlauge hinterließ beim Eindampfen das niedriger schmelzende Semicarbazon, das mehrfach aus Benzol oder Alkohol umkrystallisiert wurde. Weißes, feinkrystallinisches Pulver; leicht löslich in Eisessig, mäßig in Alkohol und Benzol, schwer in Ligroin.

0.1234 g Sbst.: 0.2909 g CO₂, 0.0508 g H₂O.

C₁₀H₈ON₃. Ber. C 64.1, H 4.8. Gef. C 64.3, H 4.6.

Die Umwandlung des labilen Semicarbazons in das stabile erfolgt glatt, wenn man es in heißem Eisessig löst, die Mischung einige Stunden in der Kälte stehen läßt und dann mit Wasser versetzt. Die ausfallende Substanz hat sofort den richtigen Schmp. 132—134°. Versetzt man eine alkoholische Lösung des hochschmelzenden Körpers mit 2 Tropfen 2-n. Mineralsäure und läßt bei Zimmertemperatur stehen, so geht die Umlagerung auch vor sich, ist aber nach mehreren Stunden noch nicht beendet.

Zur Spaltung kochte man die Semicarbazone mit 2-n. Schwefelsäure und leitete gleichzeitig Wasserdampf durch die Flüssigkeit. Ein Teil des entstandenen Aldehyds verharzte, die Hauptmenge ging aber mit den Dämpfen über und wurde als *p*-Nitrophenyl-hydrazon identifiziert. Dieser Körper fällt sofort aus, wenn man wäßrig-alkoholische Lösungen von Phenyl-propionaldehyd und salzsaurem *p*-Nitrophenyl-hydrazin miteinander vermischt. Gelbes Pulver vom Schmp. 133—135°. Unlöslich in Wasser und Ligroin, leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Benzol.

0.0803 g Sbst.: 11.1 ccm N (17°, 765 mm). — C₁₅H₁₁O₂N₃. Ber. N 15.9. Gef. N 16.1.

¹⁹⁾ aus den Daten Moureus berechnet.

Oxydation: Um die zweckmäßigsten Bedingungen für den oxydativen Abbau der beiden Semicarbazone zu ermitteln, stellte man einige Vorversuche mit den Semicarbazonen des Benzaldehyds und des Zimtaldehyds an.

Benzaldehyd-semicarbazon erwies sich bei 0° gegen Permanganat beständig. Als man es aber in Eisessig aufschlammte und Kaliumnitrit zugab, bis alles in Lösung gegangen war, schied sich beim Eingießen in Eiswasser zurückgebildeter Benzaldehyd aus, der teils als Semicarbazon, teils als Azin identifiziert wurde. Die Reaktion entspricht der bekannten Rückverwandlung von Oximen in Aldehyde und Ketone durch naszierende salpetrige Säure, für die Claisen mehrere Vorschriften gegeben hat.

Zimtaldehyd-semicarbazon läßt sich dagegen mit Permanganat glatt zu Benzoesäure oxydieren. Als man beispielsweise in eine Aufschlämmung von 10 g Semicarbazon in verd. Aceton die 4 Atomen Sauerstoff entsprechende Menge einer 5-proz. Permanganat-Lösung unter Eiskühlung und Turbinieren zulaufen ließ, erhielt man, ohne Aufarbeitung der Mutterlauge, 5 g Benzoesäure, d. h. 80% der theoretischen Ausbeute.

In der eben angegebenen Weise behandelte man darauf die beiden Phenyl-propionaldehyd-semicarbazone. Aus 1.1 g der hochschmelzenden Form erhielt man 0.5 g Benzoesäure, aus 3 g des Isomeren 1.2 g Säure. Dabei dauerte die erste Oxydation über 1 Stde., während die zweite schon nach 20 Min. vollendet war.

Ringschluß-Versuche: Da Alkali in manchen Fällen Ringschlüsse bewirkt, gab man zur alkoholischen Lösung der beiden Semicarbazone 2 Tropfen Natronlauge. Bei Zimmertemperatur geschah nichts; erwärmte man die Lösungen auf dem Wasserbad, so wurden die Körper unter Bildung von Phenyl-acetylen gespalten. Ebenso verliefen die Versuche bei Anwendung von stärkerem Alkali. Zusatz von etwas Mineralsäure zu Lösungen der Semicarbazone war gleichfalls wirkungslos oder lagerte das labile Isomere mehr oder weniger vollständig in die stabile Form um. Dies geschah auch, als man das hochschmelzende Isomere in konz. Salzsäure löste und nach einiger Zeit mit Wasser verdünnte. In dem ätherischen Auszug ließ sich kein Pyrazol-Derivat nachweisen; auf Zusatz von Petroläther fiel ein Gemisch der beiden Semicarbazone aus. Längeres Kochen mit Xylol oder Erhitzen über dem Schmelzpunkt ließ die Körper entweder unverändert oder verwandelte sie in schmierige Produkte.

α -Äthoxy-zimtaldehyd.

Zur Darstellung des Diäthylacetals dieses Aldehyds erhitzte man nach der Vorschrift von Claisen und Lieske²⁰⁾ Phenyl-propionaldehyddiäthylacetal mit ein wenig mehr als der äquimolekularen Menge Natriumäthylat in absol. Alkohol 5–6 Stdn. im Rohr auf etwa 140°. Das Acetal siedete unter 14 mm Druck bei 158–160°; Lieske fand Sdp., 152–153°.

$d_4^{18.1} = 0.9937$. — $d_4^{20} = 0.992$; Claisen und Lieske: 0.997²¹⁾. — $n_D = 1.51167$, $n_{H_0} = 1.51665$, $n_D = 1.52936$, $n_D = 1.54093$ bei 18.1°. — $n_D^{20} = 1.5158$.

	M_a	M_D	$M_j - M_a$	$M_j - M_a$
Ber. für $C_{15}H_{22}O_3 \cdot \frac{1}{4}$ (250.18)	71.89	72.33	1.46	2.34
Gef.	75.50	76.12	2.18	3.60
EM	+3.61	+3.79	+0.72	+1.26
EΣ	+1.44	+1.52	+49%	+54%

²⁰⁾ a. a. O., S. 55.

²¹⁾ berechnet aus $d_{15}^{15} = 1.0022$.

Um das Acetal in das Semicarbazon des Aldehyds zu verwandeln, vermischt man alkoholische und wäßrige Lösungen von Acetal (1 Mol.) und salzsaurem Semicarbazid (1 $\frac{1}{4}$ Mol.), kocht die klare Flüssigkeit kurz auf und fügt dann die nötige Menge Natriumacetat hinzu. Färbt sich die anfangs gelbliche Lösung beim Aufkochen rötlich, so muß das Acetat sofort zugesetzt werden. Man verdünnt die heiße Lösung mit Wasser bis zur beginnenden Trübung, läßt auskrystallisieren und wäscht den Niederschlag mit Benzol und Äther. Schmp. 151–152°, wie angegeben.

Derivate des Benzyl-glyoxals.

α -Monosemicarbazon: 5 g des oben erwähnten Semicarbazons löste man in 100 ccm Alkohol, gab 10 Tropfen konz. Salzsäure zu, erhitzte das Gemisch $\frac{1}{4}$ Stde. auf dem Wasserbad, fällte das Verseifungsprodukt mit Wasser aus und krystallisierte es aus Alkohol um. Ausbeute: 3 g = 70% d. Th. Schimmernde Blättchen vom Schmp. 168–169°. Leicht löslich in Aceton, mäßig in Methyl- und Äthylalkohol, schwer in Chloroform und Benzol. In Natronlauge löst sich der Körper mit gelber Farbe und wird durch Salzsäure unverändert wieder ausgefällt. Eisenchlorid gibt keine Färbung.

0.1094 g Sbst.: 19.6 ccm N (15°, 743 mm). — $C_{10}H_{11}O_2N_3$. Ber. N 20.5. Gef. N 20.4.

Disemicarbazon: Wird in der üblichen Weise aus dem Monosemicarbazon gewonnen. Weißes, krystallinisches Pulver aus Alkohol. Schmp. 238°, bei langsamem Erhitzen. Unlöslich in Äther und Benzol, schwer in Wasser und Aceton, mäßig in Methyl- und Äthylalkohol, leicht in Eisessig.

0.0929 g Sbst.: 25.8 ccm N (12°, 737 mm). — $C_{11}H_{14}O_2N_6$. Ber. N 32.1. Gef. N 31.8.

Der gleiche Körper entstand, als man Benzyl-glyoxal mit der 3-fach molekularen Menge essigsäurem Semicarbazid in wäßrig-alkoholischer Lösung 1 Stde. auf 50° erwärmte. Nach dem Erkalten krystallisierte die Verbindung beim Reiben mit einem Glasstab langsam aus und schmolz bei 240°; der Misch-Schmelzpunkt mit dem anderen Präparat zeigte keine Erniedrigung. Den Schmelzpunkt des nicht umkrystallisierten Benzyl-glyoxals fanden wir bei 118–120° unter vorhergehendem Erweichen; die reine Substanz schmilzt nach Dakin und Dudley bei 120–122°, erweicht aber auch vorher.

Ferner verwandelte man das Benzyl-glyoxal nach den Angaben von Dakin und Dudley (a. a. O.) in sein *p,p'*-Dinitro-osazon, das der Beschreibung gemäß aus Nitrobenzol + Toluol in scharlachroten Nadeln vom Schmp. 275–276° krystallisierte. Genau die gleichen Eigenschaften zeigte ein Präparat, das durch 1-stdg. Kochen einer alkoholischen Lösung von α -Äthoxy-zimtaldehyd-diäthylacetal mit salzsaurem *p*-Nitrophenyl-hydrazin gewonnen worden war.

Phenyl-hydrazone des Phenyl-propionaldehyds.

Auf die Reindarstellung der beiden von Drießen und Lieske beschriebenen Isomeren verzichteten wir, destillierten vielmehr das beim Zusammenbringen äquimolekularer Mengen von Aldehyd und Phenyl-hydrazin in heftiger Reaktion entstandene Rohprodukt sogleich im Vakuum (11 mm), um es, wenn möglich, in das 1,5-Diphenyl-pyrazol zu verwandeln. Der allergrößte Teil der Substanz zersetzte sich jedoch hierbei; nur etwa 10% gingen innerhalb weiter Grenzen über; das gesuchte Pyrazol ließ sich in dem Destillat nicht nachweisen.

Ähnlich verlief ein Versuch, bei dem das Phenyl-hydrazon zuvor 3 Stdn. mit Eisessig gekocht worden war.

1-Methyl-5-phenyl-pyrazol.

Eine wäßrig-alkoholische Lösung von Phenyl-propionaldehyd (1 Mol.) und essigsäurem Methyl-hydrazin ($1\frac{1}{10}$ Mol.) ließ man $\frac{1}{2}$ Tag in der Kälte stehen, gab dann in Wasser, nahm das Öl in Äther auf, wusch mit Wasser, trocknete, verjagte den Äther und destillierte den Rückstand im Vakuum. Das Produkt ging unter 12 mm Druck zwischen 115° und 135° über, gab aber trotz dieses unscharfen Siedepunktes mit der berechneten Menge Pikrinsäure in ätherischer Lösung nur ein Pikrat vom Schmp. $143-144^{\circ}$, d. h. das Salz des 1-Methyl-5-phenyl-pyrazols. Die aus dem Pikrat zurückgewonnene Base siedete unter 22 mm Druck bei $142-143^{\circ}$, was mit der Literaturangabe Sdp.₁₀ 127° genügend übereinstimmt.

Bei einem zweiten Versuch versetzte man das Reaktionsprodukt schon vor der Destillation mit Pikrinsäure; die reichliche Bildung des eben erwähnten Pikrates zeigte an, daß das 1-Methyl-5-phenyl-pyrazol nicht erst bei der Destillation, sondern schon in der Kälte entsteht.

Oxim des Phenyl-propionaldehyds.

Die physikalischen und chemischen Eigenschaften der Verbindung fanden wir im Einklang mit Claisens Beobachtungen.

Um zu prüfen, ob das Oxim eine Acetylverbindung zu bilden vermag und aus dieser zurückgewonnen werden kann, löste man es in absol. Äther, gab vorsichtig die äquivalente Menge Essigsäure-anhydrid hinzu, ließ einen Tag verschlossen bei Zimmertemperatur stehen, verdampfte den Äther unter vermindertem Druck und ließ schließlich den Rückstand im Vakuum über Kalk völlig eindunsten. Eine mit Eis gekühlte Probe erstarrte auf Zusatz von etwas Phenyl-propionsäurenitril. Die Hauptmenge wurde destilliert, ging unter 12 mm Druck bei $103-108^{\circ}$ über und erstarrte zu Krystallen, die bei $38-40^{\circ}$ schmolzen. Es lag also reines Phenyl-propionsäurenitril vor.

Derivate des α -Brom-zimtaldehyds.

Semicarbazon: 8 g Aldehyd, 4,6 g Semicarbazid-Chlorhydrat und 5,7 g Natriumacetat wurden in wäßrig-alkoholischer Lösung wenige Minuten auf 50° erwärmt, worauf das Semicarbazon ausfiel. Ausbeute: 6 g. Gelbliche Flitter vom Schmp. $206-207^{\circ}$; leicht löslich in Eisessig, ziemlich in Alkohol, mäßig in heißem Benzol.

o.1301 g Sbst.: 17,9 ccm N (19° , 750 mm). — $C_{10}H_{10}ON_3Br$. Ber. N 15,7. Gef. N 15,5.

Nach 3-stdg. Kochen mit Eisessig fiel beim Verdünnen mit Wasser das Semicarbazon unverändert wieder aus.

Phenyl-hydrazon: Da die Komponenten sich auch in alkoholischer Lösung unter heftiger Wärmeentwicklung vereinigen, muß man für gute Kühlung sorgen. Schmp. $129-130^{\circ}$, wie angegeben.

Man kochte die Verbindung 2 Stdn. mit Eisessig und ließ die Lösung dann im Vakuum über Kalk eindunsten. Es hinterblieb eine zähe Masse, die sich nicht zur Krystallisation bringen ließ und keine Pyrazolin-Reaktion gab. Das Produkt wurde darauf mehrere Stunden mit einer Natriumäthylat-Lösung auf dem Wasserbad erwärmt. Nach der üblichen Aufarbeitung destillierte man die Substanz im Vakuum. Hierbei zersetzte sie sich zum größten Teil; Diphenyl-pyrazol konnte nicht nachgewiesen werden.

Ganz ähnlich verliefen entsprechende Versuche mit dem Phenyl-hydraron des α -Äthoxy-zimtaldehyds. Das α -Methyl-zimtaldehyd-phenyl-hydraron, das, wie v. Miller und Kinkelin²²⁾ angeben, bei 137° schmolz, war nach 1-stdg. Kochen mit Eisessig nahezu unverändert; auch nach 5 Stdn. war noch ein Teil vorhanden, ein anderer Teil war verschmiert. 5.5 g Phenyl-hydraron des α -Brom-zimtaldehyds überschüttete man mit Alkohol und gab langsam in dem Maße, wie die alkalische Reaktion verschwand, eine Auflösung von 0.4 g Natrium in absol. Alkohol hinzu. Nach einigem Stehen wurde die klare Lösung in Wasser gegossen, worauf sich das labile Phenyl-hydraron des Phenyl-propionaldehyds so gut wie rein in nahezu quantitativer Ausbeute abschied.

Methyl-hydraron-Hydrat: Ätherische Lösungen von 2.1 g Brom-zimtaldehyd und 0.5 g freiem Methyl-hydrazin vermischte man bei -15°, saugte das bald ausfallende weiße, krystallinische Pulver rasch ab, wusch mit Petroläther nach und saugte den entstandenen Äther bei -15° unter vermindertem Druck ab.

0.1244 g Sbst.: 11.3 ccm N (16°, 750 mm). — 0.1091 g Sbst.: 0.0820 g AgBr.

$C_{10}H_{13}ON_2Br$. Ber. N 10.9, Br 31.1. Gef. N 10.4, Br 32.0.

Eine gewogene Menge der Substanz ließ man auf einem Uhrglas sich an der Luft zersetzen und trocknete die entstandene Schmiere im Vakuum-Exsiccator bis zur Gewichtskonstanz.

0.2330 g Sbst.: 0.0164 g H_2O . — $C_{10}H_{13}ON_2Br$. Ber. H_2O 7.0. Gef. H_2O 7.0.

Die verschiedenen Präparate schmolzen zwischen 45° und 50° unter lebhafter Zersetzung. Über die einzelnen Substanzen, die unter den Zersetzungsprodukten nachgewiesen wurden, ist schon im allgemeinen Teil berichtet worden. Analysiert wurde der als bromwasserstoffsäures 4-Brom-1-methyl-5-phenyl-pyrazol angesehene Körper, der bei 129–130° schmolz.

0.1228 g Sbst.: 0.1413 g AgBr. — $C_{10}H_{11}N_2Br$, HBr. Ber. Br 50.0. Gef. Br 49.0.

Das bromwasserstoffsäure Methyl-hydrazin wurde durch Umkrystallisieren aus absol. Alkohol gereinigt und bildete lange, flache Nadeln vom Schmp. 87–90°. Daß das Salz sich vom Methyl-hydrazin ableitete, wurde durch Überführung in das bei 162° schmelzende Pikrat bewiesen, das mit einem Vergleichspräparat keine Schmelzpunkts-Erniedrigung gab.

Oxim: Wurde durch $\frac{1}{4}$ -stdg. Erwärmen des Aldehyds mit salzsaurem Hydroxylamin in alkoholisch-wäßriger Lösung auf dem Wasserbad gewonnen und aus Alkohol umkrystallisiert. Schmp. 144°; Naar²³⁾ gibt 135–136° an. Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine absol.-ätherische Lösung des Oxims fiel ein gelbes Pulver aus, das an der Luft und im Vakuum-Exsiccator rasch Salzsäure abgab und farblos wurde. Auf Zusatz von Soda erhielt man das ursprüngliche Oxim zurück.

Zur Umwandlung in seine Acetylverbindung löste man das Oxim unter gelindem Erwärmen in Essigsäure-anhydrid, kühlte darauf mit Eis und gab erst feste Soda, dann Wasser hinzu. Beim Reiben wurde das Acetat fest und konnte aus Petroläther umkrystallisiert werden. Seidenglänzende, büschelförmig verwachsene Nadeln vom Schmp. 81–82°; leicht löslich in Alkohol, Äther und Aceton, schwer in Petroläther.

0.1589 g Sbst.: 7.2 ccm N (17°, 748 mm). — $C_{11}H_{10}O_2NBr$. Ber. N 5.2. Gef. N 5.1.

²²⁾ B. 19, 526 [1886].

²³⁾ B. 24, 247 [1891].

Als man das Acetylderivat mit wenig Alkohol und Natronlauge verrieb und $\frac{1}{4}$ Stde. bei Zimmertemperatur stehen ließ, verwandelten sich die Nadelchen allmählich in Schuppen, und der Schmp. $140-141^{\circ}$ zeigte an, daß das ursprüngliche Oxim zurückgebildet worden war.

α -Brom-zimtsäurenitril.

Man kochte das Oxim des Brom-zimtaldehyds $\frac{1}{4}$ Stde. mit überschüssigem Essigsäure-anhydrid, arbeitete in üblicher Weise auf und rektifizierte das entstandene Produkt zweimal. Gelbes Öl.

0,3336 g Subst.: 19,6 ccm N (19° , 750 mm). — C_9H_8NBr . Ber. N 6,7. Gef. N 6,6.

I. Sdp.₃₀ = 155° . — $d_4^{19,3}$ = 1,4656. — d_4^{20} = 1,465. — n_D = 1,62152, n_{He} = 1,63169, n_3 = 1,65893 bei $19,3^{\circ}$. — n_{He}^{20} = 1,6314.

II. Sdp.₁₈ = $144-145^{\circ}$. — $d_4^{19,0}$ = 1,4640. — d_4^{20} = 1,464. — n_D = 1,62099, n_{He} = 1,63134, n_3 = 1,65850 bei $19,9^{\circ}$. — n_{He}^{20} = 1,6313.

	M_z	M_D	$M_{\beta}-M_{\alpha}$
Ber. für C_9H_8NBr (207,98) .	46,75	47,11	1,17
Gef. } I	49,95	50,60	2,37
Gef. } II	49,97	50,63	2,38
EM (Mittel)	+3,21	+3,51	+1,21
E Σ „	+1,54	+1,69	+103%

Durch Kochen mit Schwefelsäure wurde das Nitril in die α -Brom-zimtsäure vom Schmp. 130° übergeführt.

Zimtsäurenitril.

Ein aus Zimtaldoxim gewonnenes Präparat wurde einmal unter gewöhnlichem (I) und einmal unter vermindertem Druck (II) destilliert und jedesmal danach optisch untersucht.

I. Sdp. = $254-255^{\circ}$. — $d_4^{21,3}$ = 1,0301. — d_4^{20} = 1,031. — n_D = 1,58316, n_{He} = 1,59260, n_3 = 1,61701 bei $21,3^{\circ}$. — n_{He}^{20} = 1,5932.

II. Sdp.₁₈ = 135° . — $d_4^{20,2}$ = 1,0304. — d_4^{20} = 1,031. — n_D = 1,58536, n_{He} = 1,59467, n_3 = 1,61932 bei $20,2^{\circ}$. — n_{He}^{20} = 1,5948.

	M_z	M_D	$M_{\beta}-M_{\alpha}$
Ber. für C_9H_7N (129,07) .	39,16	39,46	0,99
Gef. } I	41,89	42,44	1,95
Gef. } II	42,00	42,54	1,96
EM (Mittel)	+2,79	+3,03	+0,97
E Σ „	+2,16	+2,35	+98%

Daß der Eintritt von Brom in die Konjugation des Zimtsäurenitril-Moleküls nur die Exaltation des Brechungsvermögens herabsetzt, nicht aber die der Dispersion, steht im Einklang mit Beobachtungen an halogenierten Zimtsäure-estern²⁴⁾.

Marburg, Chemisches Institut.

²⁴⁾ Auwers und Schmellenkamp, B. 54, 628ff. [1921].