

**337. S. A. Busse und H. L. Gurewitsch:**  
**Über die Einwirkung von Semicarbazid auf Pulegon.**

[Aus d. Staatl. Chem.-pharmazeut. Forschungsinstitut in Moskau; Abteil. f. äther. Öle,  
 Leiter B. N. Rutowski.]

(Eingegangen am 15. Juli 1930.)

Bei der Einwirkung von Semicarbazid auf ungesättigte Ketone bilden sich unter gewissen Bedingungen außer den gewöhnlichen Semicarbazonen noch Semicarbazid-semicarbazone, das heißt Additionsprodukte von einem Molekül Semicarbazid an das Semicarbazon an der Doppelbindung.

Derartige Produkte wurden erhalten von Tiemann<sup>1)</sup> aus Isomethylheptenon, von Wallach<sup>2)</sup> aus Campherphoron, von Blaise<sup>3)</sup> aus Äthylpropenyl-keton, von Semmler<sup>4)</sup> aus Umbellulon, von Rupe und Hinterlach<sup>5)</sup> aus den ungesättigten Ketonen der Fettreihe: Äthyliden-aceton, Isoamyliden-aceton, Heptyliden-aceton, von Mazurewitsch<sup>6)</sup> aus Methyl-(3)-cyclohexen-(2.3)-on-(I), Methyl-(3)-isobutyl-(5)-cyclohexen-(2.3)-on-(I), 3-Methyl-5-phenyl-keto-R-hexen und 3-Methyl-5-furyl- $\Delta_2$ -keto-R-hexen. Jedoch die Versuche, Semicarbazid-semicarbazone von Verbindungen mit konjugierter Doppelbindung vom Typus des Pulegons zu erhalten, haben bis jetzt negative Resultate ergeben. So erhielten Rupe und Lotz<sup>7)</sup> sowie Rupe und Schlochoff<sup>7)</sup> statt des erwarteten Semicarbazid-semicarbazons von Pulegon nur das gewöhnliche Semicarbazon, Mazurewitsch<sup>6)</sup> nur Hydrazodicarbonamid. Auf Grund dieser Ergebnisse kamen die genannten Forscher zu der Schlußfolgerung, daß die Doppelbindung in Verbindungen von derartigem Typus inaktiv sei. Andererseits erhielten Rupe, Lotz und Schlochoff beim Studium der Einwirkung von Semicarbazid auf Mesityloxyd das erwartete Semicarbazid-semicarbazon, das beim Kochen mit Wasser Hydrazodicarbonamid gab, und ein Produkt, das sich als identisch erwies mit der Base von Scholtz<sup>8)</sup>, die bei der Destillation des Semicarbazons von Mesityloxyd erhalten wurde und einen Pyrazolin-Kern enthält. Die Scholtzsche Base wurde von Harries und Kaiser<sup>9)</sup>, Rupe und Schlochoff<sup>7)</sup>, Rupe und Kessler<sup>10)</sup> untersucht und schließlich von Locquin und Heilmann<sup>11)</sup> durch die Synthese aus Mesityloxyd und Hydrazin-hydrat und Einführung der Gruppe CO.NH<sub>2</sub> mit Hilfe von Cyansäure erhalten.

Unwillkürlich entsteht die Frage, ob im Falle des Pulegons die Bildung des Pyrazolin-Ringes nicht analog der Bildung der Scholtzschen Base aus Mesityloxyd verläuft. Und wirklich gelang es uns bei der Einwirkung von Semicarbazid auf Pulegon nach der von Beckmann und Pleißner<sup>12)</sup> für das Hydroxylamin des Pulegons angegebenen Methode, außer dem Hydrazodicarbonamid ein kristallinisches Produkt zu erhalten mit dem Schmp. 156—157<sup>0</sup>, das sich in seiner Zusammensetzung nicht von dem gewöhnlichen Semicarbazon C<sub>11</sub>H<sub>19</sub>ON<sub>3</sub> unterschied, aber aus dem zum Unterschiede vom Semicarbazon des Pulegons (Schmp. 169<sup>0</sup>) das Pulegon durch Einwirkung von verd. Säuren nicht regeneriert werden konnte.

<sup>1)</sup> B. 33, 562 [1900].

<sup>2)</sup> A. 331, 318 [1903].

<sup>3)</sup> Bull. Soc. chim. France [3] 33, 43.

<sup>4)</sup> B. 41, 3991 [1908].

<sup>5)</sup> B. 40, 4764 [1907].

<sup>6)</sup> Journ. Russ. phys.-chem. Ges. 45, 1925 [1913], 56, 19 [1924].

<sup>7)</sup> B. 36, 2802, 4377 [1903].

<sup>8)</sup> B. 29, 610 [1896].

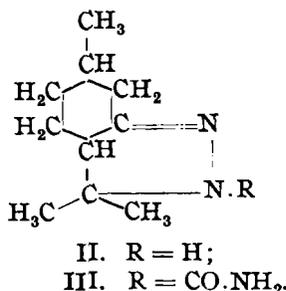
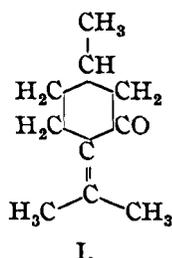
<sup>9)</sup> B. 32, 1338 [1899].

<sup>10)</sup> B. 42, 4503 [1909].

<sup>11)</sup> Bull. Soc. chim. France [4] 45, 541, 553 [1929].

<sup>12)</sup> A. 262, 6.

Zum Beweis der Struktur der erhaltenen Verbindung von der Zusammensetzung  $C_{11}H_{19}ON_3$  haben wir nach der Methode von Locquin und Heilmann<sup>11)</sup> aus Pulegon (I) und Hydrazin-hydrat das [Pulegon-pyrazolin] (II) synthetisiert, in das mit Hilfe von Cyansäure die Gruppe  $CO.NH_2$  eingeführt wurde.



Das erhaltene Produkt war identisch mit dem Einwirkungsprodukt von Semicarbazid auf Pulegon, folglich ist das Produkt von der Zusammensetzung  $C_{11}H_{19}ON_3$  Carbaminyll-[pulegon-pyrazolin] (III).

### Beschreibung der Versuche.

#### 1. Einwirkung von Semicarbazid auf Pulegon.

20 g Pulegon (durch Zersetzung der Bisulfit-Verbindung aus dem Öl von *Ziziphora clinopodioides*, L. erhalten) werden in einer Mischung von 10 Tln. Äthylalkohol von 90% und 30 Tln. Äther gelöst. Es werden 20 g salzsaures Semicarbazid und die theoretische Menge von essigsäurem Natrium zugesetzt. Die Mischung wird 2 Stdn. auf dem Wasserbade am Rückflußkühler erhitzt. Es fällt ein gelber Niederschlag aus. Nach Beendigung der Reaktion wird die heiße Mischung filtriert, der Niederschlag mit einer heißen Mischung von Alkohol und Äther (10 g Alkohol von 90% und 30 g Äther) gewaschen. Das Filtrat gibt nach Verdampfen des Lösungsmittels ein langsam krystallisierendes Öl. Die erhaltenen Krystalle werden abgepreßt, mit Wasser gewaschen und mehrmals aus Petroläther (Fraktion 60–70°) krystallisiert. Es werden schneeweiße, zarte Nadeln vom Schmp. 156–157° erhalten, die leicht löslich in kaltem Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform sind.

0.1941, 0.1956 g Subst.: 0.4487, 0.4529 g CO<sub>2</sub>, 0.1604, 0.1576 g H<sub>2</sub>O. — 0.005663 g Subst.: 1.035 ccm N (23°, 752 mm) (Mikro-Dumas). — 0.006860 g Subst.: 1.217 ccm N (19°, 750 mm) (Mikro-Dumas). — 0.002139 g Subst. in 0.023901 g Campher (Schmp. der Mischung 178.3° und 160.7°, also): Depression 17.6° (nach Rast).

$C_{11}H_{19}ON_3$ . Ber. C 63.04, H 9.15, N 20.09, Mol.-Gew. 209.  
Gef. „ 63.15, 63.15, „ 9.25, 9.11, „ 20.03, 20.27, „ „ 208.

Die auf dem Filter gebliebenen hellgelben Krystalle werden eingemalt mit heißem Alkohol und Äther gewaschen und bilden, aus Wasser umkrystallisiert, kleine, glänzende Nadeln vom Schmp. 242–243°. Sie sind unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln und in kaltem Wasser und etwas löslich in heißem Wasser.

0.003689 g Subst.: 1.480 ccm N (17°, 752 mm). —  $C_2H_6O_2N_4$ . Ber. N 47.25. Gef. N 46.76.

Die Eigenschaften und die Analyse beweisen also, daß hier noch nicht vollständig reines Hydrazodicarbonamid vorliegt. Somit wurde als Resultat der Reaktion erhalten Hydrazodicarbonamid und ein Stoff vom Schmp. 156—157° von der Zusammensetzung  $C_{11}H_{19}ON_3$ .

### 2. [Pulegon-pyrazolin] aus Pulegon.

Zu einer Mischung aus 32 g Hydrazin-hydrat und 12.5 g reinem acetonfreiem Methylalkohol wird tropfenweise eine Mischung aus 25 g Pulegon und 12.5 g Methylalkohol zugegeben. Nach Beendigung der Zugabe wird die Mischung 20 Min. auf dem Wasserbade erhitzt, schnell abgekühlt, mit 40-proz. Pottasche-Lösung verdünnt und mehrmals mit Äther extrahiert. Die ätherischen Auszüge werden vereinigt und über Pottasche getrocknet. Der Äther wird auf dem Dampfbad abdestilliert und der Rest im Vakuum abgetrieben. Es wurden 25 g Flüssigkeit vom Siedepunkt 113.7—114° bei 11—12 mm Druck erhalten. Die Ausbeute beträgt 97% der Theorie.

0.007970 g Subst.: 1.285 ccm N (26°, 755.5 mm) (Mikro-Dumas).  
 $C_{10}H_{18}N_2$ . Ber. N 17.1. Gef. N 16.87.

### 3. Carbaminyl-[pyrazolin-pulegon] aus [Pyrazolin-pulegon].

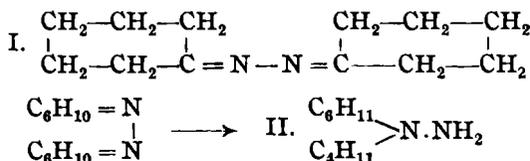
20 g des oben erhaltenen [Pyrazolin-pulegons] wurden in 30 g Eisessig gelöst und unter guter Kühlung allmählich 20 g fein gepulvertes Kaliumcyanat zugegeben. Die Mischung wurde 2 Tage stehen gelassen, hiernach wurde konzentrierte 40-proz. Pottasche-Lösung bis zur Neutralisation zugegeben und darauf mehrmals mit Äther extrahiert. Die ätherischen Auszüge wurden vereinigt, mit Wasser gewaschen und der Äther auf dem Wasserbade abdestilliert. Als Rückstand bleibt ein krystallinisches Produkt.

Durch Krystallisation aus Petroläther oder heißem Wasser wird es in Form feiner, weißer Nadeln von Schmp. 155—156° erhalten. Das erhaltene Produkt erwies sich als identisch mit dem früher erhaltenem Stoffe von der Zusammensetzung  $C_{11}H_{19}ON_3$ . Eine Mischprobe beider Produkte schmolz bei 156.8°.

### 338. R. Stollé und Fr. Hanusch:

#### Über Anhydro-[(hydrazino-1'-cyclohexyl-1')-1-cyclohexanon-2].

N. Kishner und S. Bjelow<sup>1)</sup> geben dem bei der Reduktion von Cyclohexanon-azin (I) mit Natrium in alkohol. Lösung erhaltenen Körper die Formel eines asymm. Dicyclohexyl-hydrazins<sup>2)</sup> (II)



<sup>1)</sup> Journ. Russ. phys.-chem. Ges. 43, 577 (C. 1911, II 362).

<sup>2)</sup> H. Wieland („Die Hydrazine“, S. 95) macht schon darauf aufmerksam, daß der Verlauf dieser Reduktion nicht zu deuten ist.