

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].

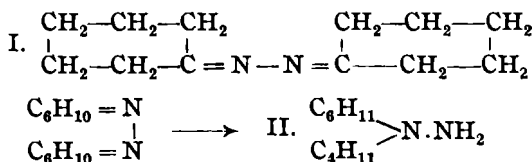
20 g des oben erhaltenen [Pyrazolin-pulegons] wurden in 30 g Eisessig gelöst und unter guter Kühlung allmählich 20 g fein gepulvertes Kaliumcyanat zugegeben. Die Mischung wurde 2 Tage stehen gelassen, hiernach wurde konzentrierte 40-proz. Pottasche-Lösung bis zur Neutralisation zugegeben und darauf mehrmals 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].

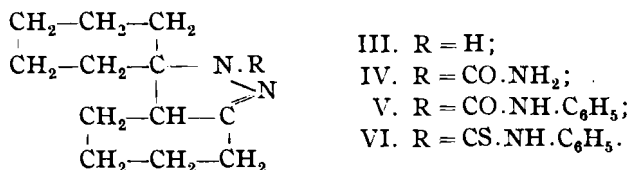
N. Kishner und S. Bjelow<sup>1)</sup> geben dem bei der Reduktion von Cyclohexanon-azin (I) mit Natrium in alkohol. Lösung erhaltenen Körper die Formel eines asymm. Dicyclohexyl-hydrazins<sup>2)</sup> (II)



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

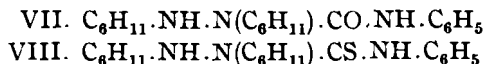
<sup>2)</sup> H. Wieland („Die Hydrazine“, S. 95) macht schon darauf aufmerksam, daß der Verlauf dieser Reduktion nicht zu deuten ist.

Versuche, die im Anschluß an das Verhalten von [Homo-piperidon-2]-azin<sup>3)</sup> gemacht wurden, ließen mit der Möglichkeit rechnen, daß Cyclohexanon-azin bei dem Kishnerschen Reduktionsverfahren vielleicht durch Hitze oder durch das gebildete Natriumäthylat zu einem Pyrazolin-Abkömmling (III) umgelagert worden wäre.



Eine solche Umlagerung (I → III), allerdings durch Malein-, Oxal- oder Bernsteinsäure, wurde festgestellt.

Durch Untersuchung der Semicarbazid- und Thiosemicarbazid-Abkömmlinge (VII, VIII) des nach L. Lochte und andererseits nach



N. Kishner dargestellten Dicyclohexyl-hydrazins wurde nachgewiesen, daß auch in dem Kishnerschen Reduktionsprodukt symm. Dicyclohexyl-hydrazin<sup>4)</sup> vorliegt, wodurch die Betrachtungen von N. Kishner<sup>5)</sup> wohl zwecklos geworden sind.

Die aus Anhydro-[(hydrazino-1'-cyclohexyl-1')-1-cyclohexanon-2] (III) mit Phenylisocyanat und Phenylsenfölgewonnenen Carbazide (V und VI) erwiesen sich hingegen als durchaus von den vorerwähnten verschieden.

### Beschreibung der Versuche.

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

Das als Ausgangsstoff dienende Cyclohexanon-azin wurde nach der Vorschrift von Perkin und Plaut<sup>6)</sup> dargestellt.

150 g Cyclohexanon-azin (Schmp. 35<sup>0</sup>) wurden mit der etwa äquimolekularen Menge wasserfreier Oxalsäure<sup>7)</sup> bei einer Temperatur von 70<sup>0</sup> durchgearbeitet, wobei an der Oberfläche Grünfärbung auftrat. Das harzige Gemisch wurde mit Wasser und 10-proz. Natronlauge behandelt und das sich abscheidende Öl mit Äther aufgenommen. Die getrocknete ätherische Lösung hinterließ beim Eindunsten einen öligen Rückstand, der bei der Vakuum-Destillation im Stickstoff-Strom in guter Ausbeute einen bei 165<sup>0</sup> (17 mm) siedenden und bei etwa 64<sup>0</sup> schmelzenden Körper lieferte. Dieser stellt, wie die Untersuchung seiner Abkömmlinge beweist, Anhydro-[(hydrazino-1'-cyclohexyl-1')-1-cyclohexanon-2] (III) dar.

0.1188 g Sbst.: 12.3 ccm N (18<sup>0</sup>, 752 mm). — C<sub>12</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub> (192). Ber. N 14.5. Gef. N 11.7.

<sup>3)</sup> vergl. R. Stollé, B. **63**, 1032 [1930].

<sup>4)</sup> Auch die Hydrochloride des nach beiden Reduktionsverfahren erhaltenen Dicyclohexyl-hydrazins stimmten vollständig in Schmelzpunkt (auch dem einer Mischprobe) und Eigenschaften überein.

<sup>5)</sup> loc. cit.

<sup>6)</sup> Journ. chem. Soc. London **125**, 1503 [1924] (C. **1924**, II 1347).

<sup>7)</sup> Entsprechend wirken Maleinsäure und Bernsteinsäure.

Der zu niedrig gefundene Stickstoff-Wert ist durch die Zersetzung des Körpers bei Berührung mit Luft bedingt.

Der so gewonnene Pyrazolin-Abkömmling ist nicht in Wasser, leicht in Äther und Alkohol löslich; er verflüssigt sich beim Stehen an der Luft unter Braunfärbung und Gasentwicklung, was mit dem Verhalten der Pyrazoline im allgemeinen<sup>8)</sup> im Einklang steht.

Die alkohol. Lösung gibt mit alkohol. Silbernitrat-Lösung und Ammoniak auch beim Erwärmen keinen Niederschlag, während bei Zusatz von etwas Alkali sofort Reduktion eintritt. Bei Zusatz von alkohol. Quecksilberchlorid-Lösung zur alkohol. Lösung des Pyrazolins entsteht eine käsige Abscheidung (wohl einer Doppelverbindung).

Beim Erhitzen von Anhydro-[(hydrazino-1'-cyclohexyl-1')-1-cyclohexanon-2] (III) mit überschüssigem Jodmethyl im geschlossenen Rohr wurde in schlechter Ausbeute das Jodmethylat erhalten. Aus Methanol derbe Krystalle vom Schmp. 186°.

9.590 mg Sbst.: 0.679 ccm N (15°, 754 mm). — 0.1064 g Sbst.: 0.0752 g AgJ.

$C_{13}H_{23}N_2J$  (334). Ber. N 8.38, J 38.03. Gef. N 8.32, J 38.20.

Nicht in Äther löslich; die wäßrige und die alkohol. Lösung liefert mit Silbernitrat-Lösung einen gelblichen Niederschlag von Jodsilber.

Einwirkung von Phenylisocyanat auf Anhydro-[(hydrazino-1'-cyclohexyl-1')-1-cyclohexanon-2] (III): Phenylharnstoff-Abkömmling (V).

Dieser wurde allerdings nur in schlechter Ausbeute durch Zusammenlagerung äquimolekularer Mengen der oben genannten Agenzien gewonnen. Aus Alkohol Krystallpulver vom Schmp. 124°. Der Schmp. einer Mischprobe mit Dicyclohexyl-1.2-phenyl-4-semicarbazid sinkt.

4.225 mg Sbst.: 11.390 mg CO<sub>2</sub>, 3.025 mg H<sub>2</sub>O. — 3.375 mg Sbst.: 0.402 ccm N (22°, 755 mm).

$C_{18}H_{28}ON_2$  (311). Ber. C 73.31, H 8.03, N 13.51. Gef. C 73.52, H 8.01, N 13.69.

Nicht in Wasser, Säuren und Alkalien, mäßig in Äther und Alkohol löslich. Die alkohol. Lösung gibt mit alkohol. Silbernitrat-Lösung auch nach Zusatz von etwas alkohol. Ammoniak keinen Niederschlag; beim Erhitzen dieses Gemisches tritt erst auf Zusatz von Natronlauge Reduktion ein.

Einwirkung von Phenylsenföl auf Anhydro-[(hydrazino-1'-cyclohexyl-1')-1-cyclohexanon-2] (III): Phenylthioharnstoff-Abkömmling (VI).

Äquimolekulare Mengen der oben genannten Agenzien ergaben, auf dem Wasserbad erhitzt, in etwa 50-proz. Ausbeute (aus Aceton umkrystallisiert) rhombische Krystalle vom Schmp. 168°.

Der Schmelzpunkt einer Mischprobe mit Dicyclohexyl-1.2-phenyl-4-thiosemicarbazid vom Schmp. 130° sinkt.

4.090 mg Sbst.: 10.415 mg CO<sub>2</sub>, 2.795 mg H<sub>2</sub>O. — 0.1530 g Sbst.: 17.6 ccm N (23°, 762 mm). — 0.1377 g Sbst.: 0.1016 g BaSO<sub>4</sub>.

$C_{19}H_{28}N_2S$  (327). Ber. C 69.70, H 7.65, N 12.84, S 9.82. Gef. C 69.45, H 7.65, N 12.93, S 10.13.

Nicht in Wasser, Säuren und Alkalien, wenig in Äther, mäßig in der Hitze in Alkohol löslich. Die alkohol. Lösung gibt mit alkohol. Silbernitrat-Lösung nach und nach eine sich schnell gelb färbende Trübung, während

<sup>8)</sup> vergl. C. 1929, II 2047, 1930, I 686, 687.

beim Erhitzen sofort eine schwarze Ausscheidung (wohl von Schwefelsilber) eintritt. Die alkohol. Lösung gibt mit alkohol. Quecksilberchlorid-Lösung einen weißen, sich auch beim Kochen nicht verändernden Niederschlag.

Einwirkung von Cyansäure auf Anhydro-[(hydrazino-1'-cyclohexyl-1')-1-cyclohexanon-2] (III): Harnstoff-Abkömmling (IV).

Der Pyrazolin-Abkömmling III wurde mit Kaliumcyanat in Eisessig behandelt<sup>9)</sup>. Der Äther-Auszug der mit Pottasche alkalisch gemachten Lösung hinterließ nach dem Trocknen den aus Methanol in Nadelchen kristallisierenden Harnstoff vom Schmp. 161<sup>0</sup>.

4.420 mg Sbst.: 10.850 mg CO<sub>2</sub>, 3.670 mg H<sub>2</sub>O — 4.190 mg Sbst.: 0.637 ccm N (20<sup>0</sup>, 762 mm).

C<sub>13</sub>H<sub>21</sub>ON<sub>3</sub> (235). Ber. C 66.38, H 8.94, N 17.87. Gef. C 66.95, H 9.29, N 17.76.

Krystallisiert auch aus heißem Wasser in feinen Nadelchen. Mäßig in Äther, leicht in heißem Alkohol löslich. Die wäßrige Lösung zeigt, mit ammoniakalischer Silbernitrat-Lösung versetzt, auch nach Zusatz von Natronlauge in der Hitze keine Reduktionserscheinung.

#### Dicyclohexyl-1.2-phenyl-4-semicarbazid (VII).

Äquimolekulare Mengen von nach H. L. Lochte<sup>10)</sup> durch katalytische Hydrierung von Cyclohexanon-azin dargestelltem symm. Dicyclohexylhydrazin<sup>11)</sup> und Phenylisocyanat wurden in ätherischer Lösung am Rückflußkühler einige Stunden erhitzt, nachdem schon beim Zusammengeben der Lösungen lebhaftes Aufsieden zu bemerken war. Der beim Eindunsten verbleibende Rückstand stellte, aus Alkohol umkristallisiert, ein Krystallpulver vom Schmp. 124<sup>0</sup> dar.

3.970 mg Sbst.: 10.510 mg CO<sub>2</sub>, 3.300 mg H<sub>2</sub>O. — 3.967 mg Sbst.: 0.466 ccm N (25<sup>0</sup>, 751 mm).

C<sub>19</sub>H<sub>29</sub>ON<sub>3</sub> (513). Ber. C 72.37, H 9.20, N 13.33. Gef. C 72.20, H 9.30, N 13.30.

Nicht in Wasser, Säuren und Alkalien, mäßig in Äther und Alkohol löslich. Die alkohol. Lösung gibt, mit alkohol. Silbernitrat-Lösung, auch auf Zusatz von Ammoniak keinen Niederschlag; beim Erwärmen des Gemisches tritt erst auf Zusatz von Natronlauge Reduktion ein.

Das gleiche Produkt vom Schmp. 124<sup>0</sup><sup>12)</sup> wurde aus dem nach Kishner<sup>13)</sup> (aus Cyclohexanon-azin mit Natrium in alkohol. Lösung) dargestellten Dicyclohexylhydrazin gewonnen, so daß letzteres, wie schon im theoretischen Teil erwähnt, offenbar symmetrisches Dicyclohexylhydrazin darstellt.

<sup>9)</sup> vergl. Locquin und Heilmann, Bull. Soc. chim. France [4] 45, 541.

<sup>10)</sup> Journ. Amer. chem. Soc. 46, 450 [1924].

<sup>11)</sup> Die Darstellung des entsprechenden Hydrochlorids verdanken wir der Güte von Hrn. Prof. Dr. A. Skita in Hannover, dem wir auch an dieser Stelle besten Dank sagen.

<sup>12)</sup> Auch der Schmelzpunkt einer Mischprobe sinkt nicht.

<sup>13)</sup> N. Kishner, Journ. Russ. phys.-chem. Ges. 43, 577 (C. 1911, II 362).

## Dicyclohexyl-1.2-phenyl-4-thiosemicarbazid (VIII)

wurde sowohl aus dem nach L. Lochte<sup>14)</sup> wie aus dem nach N. Kishner<sup>14)</sup> dargestellten Dicyclohexyl-hydrazin beim Zusammenbringen mit Phenylsenfölgewonnen. Aus Alkohol Nadelchen vom Schmp. 129°.

4.950 mg Sbst.: 11.09 mg CO<sub>2</sub>, 3.43 mg H<sub>2</sub>O. — 0.0955 g Sbst.: 11.3 ccm N (25°, 751 mm). — 0.1450 g Sbst.: 0.1048 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>17</sub>H<sub>29</sub>N<sub>3</sub>S (331). Ber. C 68.88, H 8.76, N 12.80, S 9.66. Gef. C 68.83, H 8.73, N 12.98, S 9.91.

Nicht in Wasser, Säuren und Alkalien, mäßig in Äther und Alkohol löslich. Die alkohol. Lösung gibt mit alkohol. Silbernitrat-Lösung auf Zusatz von alkohol. Ammoniak einen Niederschlag, der sich beim Erhitzen, wohl unter Abscheidung von Schwefelsilber, schwärzt.

Die alkohol. Lösung gibt mit alkohol. Quecksilberchlorid-Lösung einen weißen Niederschlag.

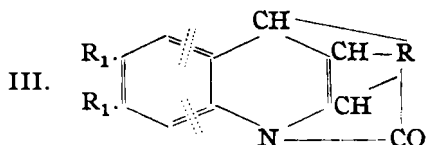
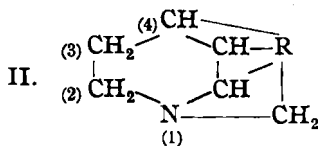
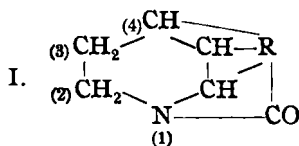
Heidelberg, Chemisches Institut d. Universität, August 1930.

### 339. Hermann Leuchs und Werner Wegener: Umwandlungen des 2.3-Dioxo-nucidins, des 2.3-Dioxo-nucinsäure-Hydrats und des Carboxy-apo-nucins. (Über Strychnos-Alkaloide, LVI. Mitteil.)

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Berlin.]

(Eingegangen am 8. August 1930.)

Es scheint uns angebracht, für die dem Strychnin und Bruicin gemeinsamen Abbau-Alkaloide und -Säuren besondere Namen einzuführen. Zugrunde gelegt werden zwei Körper, die zueinander im Verhältnis von Strychnin und Strychnidin stehen und daher als Nucin (I), von Strychnos nux vomica abgeleitet, und als Nucidin (II) bezeichnet werden sollen:



2 R<sub>1</sub> = 2 H oder 2 OCH<sub>3</sub>

In ihnen sind die vier nicht weiter verketteten aromatischen C-Atome der Alkaloide nach der Formel III entfernt. Der Stoff I von der Zusammensetzung C<sub>17</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub><sup>1)</sup> ist aus dem Alkaloid C<sub>17</sub>H<sub>20</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>Br<sub>2</sub><sup>2)</sup>, das als 2-Oxy-3.4-dibrom-nucin aufzufassen ist, und aus dessen erstem Reduktions-

<sup>14)</sup> loc. cit.

<sup>1)</sup> H. Leuchs u. A. Hoffmann, B. **63**, 447 [1930].

<sup>2)</sup> H. Leuchs u. Mitarbeiter, B. **55**, 2414 [1922].