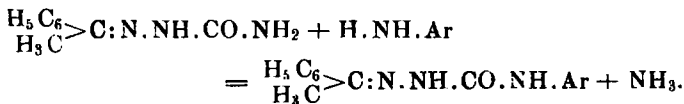


Semicarbazone. II.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Göttingen.]

(Eingegangen am 2. August 1904.)

Vor einiger Zeit hat der Eine von uns kurz über ein neues Verfahren berichtet¹⁾, durch das sich aus dem Hydrazid der Carbaminsäure, dem sogenannten Semicarbazid, die Hydrazide substituierter Carbonsäuren darstellen lassen, die bisher nur mit Hilfe des kostbaren Hydrazinhydrates zugänglich waren. Er zeigte nämlich, dass Acetophenoncarbonsäurehydrazon bei kurzem Erhitzen mit primären aromatischen Aminen folgender Gleichung gemäss reagiert:



Es entstehen also unter Ammoniakabspaltung die Acetophenoncondensationsproducte von Arylcarbaminsäurehydraziden, aus denen dann durch Spaltung mit verdünnter Salzsäure leicht die betreffenden Carbaminsäurehydrazide gewonnen werden können.

Für die präparative Verwerthung der Reaction war es vor allem wichtig, zu ermitteln, ob sie sich bei allen Ketonsemicarbazonen in gleicher Weise durchführen liess, oder ob ihr Verlauf durch den Bau des Ketonmoleküls, das zur Herstellung des Semicarbazons gedient hatte, beeinflusst würde. Wir haben deshalb eine Anzahl theils bekannter, theils neu dargestellter Ketonsemicarbazone auf ihr Verhalten gegen siedendes Anilin geprüft.

Es hat sich dabei ergeben, dass bei den meisten der untersuchten Verbindungen, bei den Semicarbazonen

des Acetons, Acetophenons, Benzophenons,

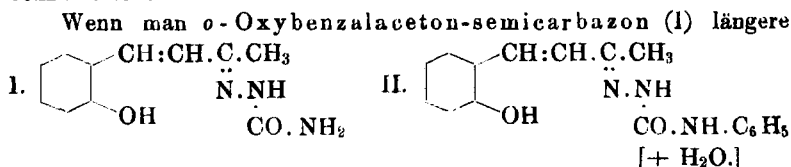
des β -Methylhexanons, *l*-Menthons, *d*-Camphers, Pulegons und *d*-Carvons,

die Umsetzung normal in der gewünschten Weise verläuft. Wir erhielten Producte, die sich identisch erwiesen mit denen, die aus den betreffenden Ketonen durch directe Vereinigung mit Phenylcarbaminsäurehydrazid entstehen. Auf etwas verwickeltere Verhältnisse trafen wir dagegen bei den Semicarbazonen einiger α, β -ungesättigter Ketone, in denen Carbonyl und Doppelbindung in offener Kette sich befinden, nämlich bei den Semicarbazonen des

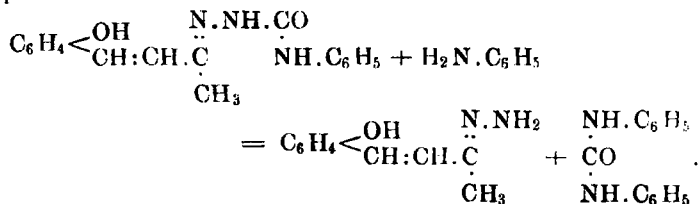
Benzalacetons, *o*-Oxybenzalacetons und Methyl-*o*-oxybenzalacetons.

¹⁾ Diese Berichte 34, 4297 [1901].

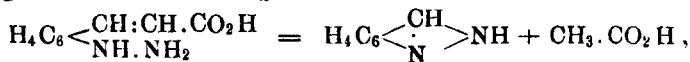
Alle drei sind gegen siedendes Anilin sehr viel weniger widerstandsfähig als die erstgenannten Verbindungen. Sie lassen sich zwar durch ganz kurzes Kochen damit ebenfalls ziemlich glatt in die Phenylsemicarbazone überführen, werden aber bei weniger vorsichtigem Arbeiten leicht weiter verändert. Und zwar beschränken sich bei ihnen die Veränderungen nicht auf den stickstoffhaltigen Theil des Moleküls, es wird dabei überraschender Weise auch der Ketonrest in Mitleidenschaft gezogen. Für das nähere Studium der fraglichen Vorgänge erwies sich besonders geeignet das Semicarbazon des *o*-Oxybenzalacetons.



Zeit mit Anilin erhitzt, nimmt die Menge des primär gebildeten Phenylsemicarbazons (II) sehr rasch ab. Dafür tritt als normales Product weitergehender Spaltung *s*-Diphenylharnstoff auf, ausserdem reichlich *o*-Oxybenzal-azin und ein hoch schmelzender, alkalionlöslicher Körper, Letzterer jedoch in sehr geringer, für eine nähere Untersuchung nicht hinreichender Menge¹⁾. *o*-Oxybenzalacetophenylsemicarbazon wird also durch siedendes Anilin zunächst im Sinne folgender Gleichung in Carbanilid und *o*-Oxybenzalaceton-hydrazon gespalten:



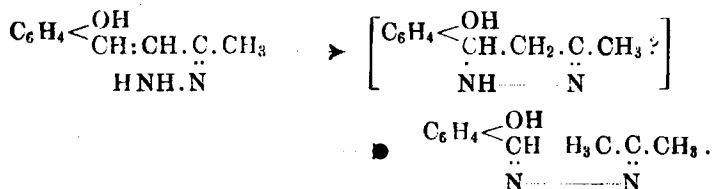
Das Hydrazon des *o*-Oxybenzalacetons wird dann unter den Versuchsbedingungen vermuthlich in ähnlicher Weise verändert wie die *o*-Hydrazinozimmtsäure beim Erhitzen für sich. Wie diese nach den Beobachtungen von E. Fischer und Tafel²⁾ unter Abspaltung von Essigsäure in Indazol übergeht:



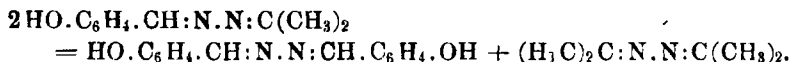
¹⁾ Aus Homooxybenzalaceton-phenylsemicarbazon wird dementsprechend, neben Diphenylharnstoff und einem hoch schmelzenden Product, Homooxybenzal-azin erhalten, aus Benzalaceton-phenylsemicarbazon Diphenylharnstoff, Benzalazin und etwas Harz.

²⁾ Ann. d. Chem. 227, 303 [1885].

erleidet auch das *o*-Oxybenzalacetonydrazon (unter vorübergehender Bildung eines Pyrazolinderivates?) eine Spaltung an der Stelle der Kohlenstoffdoppelbindung und lagert sich um in *o*-Oxybenzal-dimethylmethylen-azin:



Dieses Letztere ist aber, wie auch experimentell (durch Kochen von Salicylhydrazon¹⁾ mit Aceton) nachgewiesen werden konnte, ein sehr unbeständiger Körper; es zersetzt sich leicht in *o*-Oxybenzalazin und Dimethylmethylen-ketazin, das sich allerdings unter den von uns angewandten Arbeitsbedingungen dem experimentellen Nachweis entzieht:



Wir glauben, auf Grund unserer Versuche annehmen zu dürfen, dass auch die meisten anderen Ketonsemicarbazone sich durch kurzes Aufkochen mit Anilin in die zugehörigen Phenylsemicarbazone überführen lassen werden. Da die Reaction auch mit geringen Substanzmengen bequem auszuführen ist, wird man sich ihrer unter Umständen mit Vortheil bedienen, um schlecht krystallisirende Semicarbazidcondensationsproducte in die schwerer löslichen und leichter zu reinigenden Phenylsemicarbazone zu verwandeln. Dass sie ausserdem zur Gewinnung aromatisch substituierter Carbaminsäurehydrazide benutzt werden kann, haben wir bereits oben erwähnt. Wir werden darüber demnächst noch ausführlicher berichten.

Experimentelles.

Die Darstellung von Aceton-phenylcarbaminsäurehydrazon $\text{H}_5\text{C}_6 . \text{NH} . \text{CO} . \text{NH} . \text{N} : \text{C}(\text{CH}_3)_2$, und Acetophenon-phenylcarbaminsäurehydrazon, $\text{H}_3\text{C}_6 . \text{NH} . \text{CO} . \text{NH} . \text{N} : \text{C}(\text{CH}_3)_2 . \text{C}_6\text{H}_5$, aus Acetonsemicarbazon resp. Acetophenonsemicarbazon und Anilin ist bereits früher beschrieben worden.

¹⁾ Cajar, diese Berichte 31, 2803 [1898].

I. Benzophenon-semicarbazon und Benzophenon-phenylsemicarbazon.

Benzophenon-semicarbazon, $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{N} : \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$.

Um diese bisher noch unbekannte Verbindung zu gewinnen, lösten wir 5 g Benzophenon in 200 ccm Eisessig, fügten 150 ccm Wasser und 50 ccm Thiele'scher Semicarbazidlösung hinzu und liessen die Mischung mehrere Tage bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Dann wurde das Condensationsproduct durch Wasserzusatz ausgefällt, abfiltrirt, getrocknet, durch wiederholtes Auskochen mit Aether von unverändertem Keton befreit und schliesslich durch Krystallisation aus verdünntem Alkohol gereinigt.

Bequemer ist es natürlich, zur Herstellung des Semicarbazons reines Semicarbazidchlorhydrat zu verwenden. Man löst 3 g davon in 10 ccm Wasser, giebt diese, nebst der nöthigen Menge concentrirter Natriumacetatlösung, zu einer Lösung von 5 g Benzophenon in 50 ccm Alkohol und erhitzt das Ganze 6—8 Stunden auf dem Wasserbade. Nach dem Erkalten wird mit Wasser verdünnt; das Semicarbazon scheidet sich dann sogleich als krystallinischer Niederschlag ab.

Benzophenon-semicarbazon krystallisirt aus Alkohol in derben, weissen Nadeln, die bei $164\text{--}165^\circ$ sich verflüssigen.

0.1316 g Sbst.: 21.1 ccm N (23° , 749 mm).

$\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{ON}_3$. Ber. N 17.60. Gef. N 17.80.

Wird Benzophenonsemicarbazon längere Zeit über seinen Schmelzpunkt erhitzt, so zersetzt es sich langsam unter Ammoniakentwicklung. Um die Producte dieser Zersetzung genauer kennen zu lernen, erhitzen wir 4 g der Verbindung anderthalb Stunden im Metallbade auf $240\text{--}250^\circ$. Dabei bildeten sich ein weisses Sublimat (Ammoniumcarbammat) und eine homogene, gelbbraune Schmelze. Letztere löste sich grösstentheils in siedendem Aether; der ätherunlösliche Rückstand wurde bis auf eine geringe Menge Hydrazodicarbonamid von heissem Alkohol aufgenommen.

Beim Verdunsten der ätherischen Lösung schieden sich schöne, gelbe Prismen aus, die durch ihren Schmelzpunkt ($160\text{--}162^\circ$) und ihren Stickstoffgehalt als Benzophenonazin¹⁾,



erkannt wurden.

0.1643 g Sbst.: 11.6 g ccm N (16° , 750 mm).

$\text{C}_{26}\text{H}_{20}\text{N}_2$. Ber. N 7.79. Gef. N 8.12.

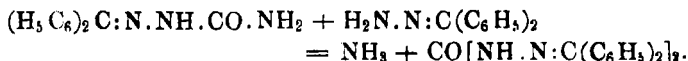
Der ätherunlösliche Theil der Schmelze (etwa 0.3 g) bildete kleine, farblose Nadelchen, die nach öfterem Umkrystallisiren bei $221\text{--}223^\circ$ schmolzen. Ihre Zusammensetzung entsprach etwa der Formel $\text{C}_{27}\text{H}_{22}\text{ON}_4$, die aller Wahrscheinlichkeit nach aufzulösen ist in



die Substanz dürfte als Benzophenon-carbohydrazon zu betrachten und entstanden sein durch Einwirkung von Benzophenonhydrazon,

¹⁾ Curtius u. Rauterberg, Journ. für prakt. Chem. [2] 44, 207 [1891].

das demnach vorübergehend als Zerfallsproduct des Benzophenonsemicarbazons in der Schmelze vorhanden sein muss, auf noch unverändertes Benzophenonsemicarbazon:



0.1052 g Subst.: 0.2980 g CO₂, 0.0447 g H₂O. — 0.0922 g Subst.: 0.2592 g CO₂, 0.0492 g H₂O. — 0.0893 g Subst.: 10.5 ccm N (21°, 746 mm).

C₂₇H₂₂ON₄. Ber. C 77.45, H 5.30, N 13.42.

Gef. » 77.27, 76.69, » 4.76, 6.00, » 13.13.

Benzophenon-phenylcarbaminsäurehydrazon,
H₅C₆.NH.CO.NH.N:C(C₆H₅)₂.

1 g Benzophenonsemicarbazon wurde mit 5 g Anilin etwa 5 Minuten gekocht, nach dem Erkalten mit dem gleichen Volumen Alkohol verdünnt und in überschüssige 10-procentige Essigsäure unter Umrühren eingetragen. Dabei fiel ein weisser krystallinischer Niederschlag aus, der aus heissem Alkohol in schönen, farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 163° krystallisirte. Ihr Stickstoffgehalt und der Vergleich mit einem auf anderem Wege erhaltenen Präparate bewies, dass in ihnen das erwartete Benzophenophenylsemicarbazon vorlag:

0.1528 g Subst.: 18.1 ccm N (14°, 750 mm).

C₂₀H₁₇ON₃. Ber. N 13.36. Gef. N 13.75.

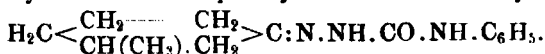
Zur Darstellung des Controllpräparates wurden 0.5 g Benzophenon in 10 ccm Alkohol mit 0.5 g salzsaurem Phenylcarbaminsäurehydrazid und mit 0.4 g krystallisiertem Natriumacetat, beides in wenig Wasser gelöst, vermischt und einen Tag lang auf dem Wasserbade erhitzt. Nach dieser Zeit setzten sich aus der erkaltenden Flüssigkeit atlasglänzende, farblose Nadeln des Condensationsproductes ab; ihr Schmelzpunkt war 163°, die Ausbeute daran wenig befriedigend.

0.1600 g Subst.: 18.1 ccm N (14°, 755 mm).

C₂₀H₁₇ON₃. Ber. N 13.36. Gef. N 13.52.

II. Einwirkung von siedendem Anilin auf die Semicarbazone cyclischer Ketone.

β-Methyl-*R*-hexanon-phenylcarbaminsäurehydrazon,



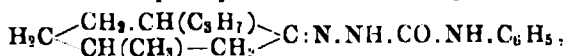
1 g β-Methylhexanonsemicarbazon, erhalten nach den Angaben von Wallach¹⁾, wurde mit 4 g Anilin aufgekocht und, wie oben beschrieben, weiter behandelt. Die phenylirte Verbindung krystallisirt aus Alkohol in feinen, farblosen Nadeln vom Schmp. 169—170°.

¹⁾ Ann. d. Chem. 289, 339 [1896].

0.1518 g Sbst.: 22.7 ccm N (15°, 750 mm).

$C_{14}H_{19}ON_3$. Ber. N 17.17. Gef. N 17.29.

l-Menthon-phenylcarbaminsäurehydrazon,



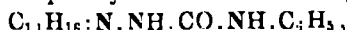
kann sowohl aus *l*-Menthonsemicarbazon¹⁾ durch Behandlung mit siedendem Anilin wie auch aus *l*-Menthon und Phenylcarbaminsäurehydrazid durch Condensation in wässrig-alkoholischer Lösung gewonnen werden. Es ist auch in heissem Alkohol schwer löslich und krystallisirt daraus in feinen, farblosen Nadeln vom Schmp. 180—181°.

0.1599 g Sbst.: 0.4177 g CO₂, 0.1236 g H₂O. — 0.1869 g Sbst.: 25.1 ccm N (23°, 750 mm).

$C_{17}H_{25}NO_3$. Ber. C 71.00, H 8.77, N 14.66.

Gef. » 71.24, » 8.65, » 14.93.

d-Campher-phenylcarbaminsäurehydrazon,



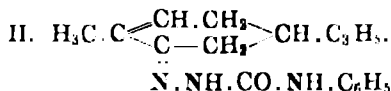
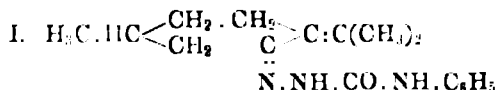
aus *d*-Camphersemicarbazon²⁾ durch Erhitzen mit Anilin gewonnen, scheidet sich beim Verdunsten seiner methylalkoholischen Lösung in wohl ausgebildeten, wasserhellen Krystallen ab, die sich bei 153—154° verflüssigen. Mit verdünnter Salzsäure erwärmt, werden sie leicht in Phenylsemicarbazidchlorhydrat und *d*-Campher zerlegt.

0.1270 g Sbst.: 0.3325 g CO₂, 0.0912 g H₂O.

$C_{14}H_{21}ON_3$. Ber. C 71.50, H 8.12.

Gef. » 71.40, » 8.03.

Endlich haben wir noch die Semicarbazone zweier α, β -ungesättigter, cyclischer Ketone, Pulegonsemicarbazon³⁾ und *d* Carvonsemicarbazon⁴⁾, mit kochendem Anilin reagiren lassen und dabei ohne Schwierigkeit Pulegon-phenylcarbaminsäurehydrazon [I.] und *d*-Carvon-phenylcarbaminsäurehydrazon [II.] erhalten.



¹⁾ Ueber seine Darstellung cf. Flatau und Labbé, Bull. soc. chim. [3] 19, 790 [1898].

²⁾ Dargestellt nach Tiemann's Vorschrift, diese Berichte 28, 2192 [1895].

³⁾ v. Baeyer und Henrich, diese Berichte 28, 653 [1895].

⁴⁾ v. Baeyer, diese Berichte 27, 1918 [1894].

Pulegon-phenylcarbaminsäurehydrazon

wird von heissem Methyl- oder Aethyl-Alkohol leicht aufgenommen, beim Erkalten der Flüssigkeit fällt es in sehr kleinen, weissen, zu blumenkohlartigen Gebilden vereinigten Nadelchen vom Schmp. 132 — 133° aus.

0.1160 g Sbst.: 0.3031 g CO₂, 0.0854 g H₂O. — 0.1096 g Sbst.: 14.4 ccm N [18°, 756 mm).

C₁₇H₂₃ON₃. Ber. C 71.50, H 8.12, N 14.76.

Gef. » 71.26, » 8.24, » 15.11.

d-Carvon-phenylcarbaminsäurehydrazon

bildet farblose Nadeln, die auch in siedendem Alkohol ziemlich schwer löslich sind, und schmilzt bei 176—177°.

0.1463 g Sbst.: 0.3857 g CO₂, 0.1003 g H₂O.

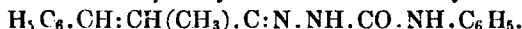
C₁₇H₂₁ON₃. Ber. C 72.02, H 7.47.

Gef. » 71.90, » 7.67.

III. Einwirkung von siedendem Anilin auf die Semicarbazone α,β -ungesättigter Ketone mit offener Kohlenstoffkette.

Benzalacetou-semicarbazon und Anilin:

Benzalacetou-phenylcarbaminsäurehydrazon,



Benzalacetousemicarbazon¹⁾ wird glatt erhalten, wenn man Benzalacetou in alkoholisch-wässriger Lösung mit Semicarbazid reagiren lässt. Es wird leicht von heissem Alkohol aufgenommen und scheidet sich daraus in schönen, gelblichweissen, bei 187° schmelzenden Blättchen ab.

0.1520 g Sbst.: 27.1 ccm N (16°, 758 mm).

C₁₁H₁₃ON₃. Ber. N 20.73. Gef. N 20.73.

4 g davon wurden in 25 g siedendes Anilin eingetragen, noch weitere 8 Minuten in schwachem Sieden erhalten und nach dem Erkalten in der üblichen Weise weiter verarbeitet.

Benzalacetou-phenylsemicarbazon, das einzige isolirbare Product der Reaction, krystallisirt aus Alkohol in winzigen Nadelchen, die, in frischem Zustande farblos, dem Lichte ausgesetzt sich rasch gelblich färben, ohne dabei jedoch ihren Schmp. (195°) zu verändern.

0.1409 g Sbst.: 0.3761 g CO₂, 0.0771 g H₂O.

C₁₇H₁₇ON₃. Ber. C 73.05, H 6.13.

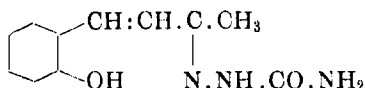
Gef. » 72.80, » 6.12.

¹⁾ Die Verbindung ist inzwischen auch von Rupe und Schlochoff dargestellt worden (diese Berichte 36, 4381 [1903]).

Als wir dieselbe Menge Benzalacetonsenicarbazon etwa eine halbe Stunde mit Anilin kochten, erhielten wir ein wesentlich anderes Ergebniss. Benzalacetophenylsenicarbazon war nicht mehr nachzuweisen; bei der Behandlung des vom Anilin befreiten Reactionsproductes mit wenig warmem Alkohol blieb fast reiner Diphenylharnstoff auf dem Filter zurück, während das alkoholische Filtrat beim Verdunsten ein gelbes Harz zurückliess, das nicht krystallisiren wollte. Es wurde deswegen in einem Kolben mit verdünnter Salzsäure übergossen und Wasserdampf durchgeleitet. Als bald destillirten farblose Oeltröpfchen über, die durch ihren Geruch und ihr Verhalten gegen Semicarbazidlösung leicht als Benzaldehyd charakterisirt werden konnten, im Destillationsgefäss blieben nur die dem Benzalazin beigemengten Verunreinigungen ungelöst zurück.

o-Oxybenzalacetonsenicarbazon und Anilin.

Zur Gewinnung des *o*-Oxybenzalacetonsenicarbazons,



wurden 10 g Keton, dargestellt nach den Angaben von Harries¹⁾, in 100 ccm Alkohol gelöst und, mit den berechneten Mengen von Semicarbazidchlorhydrat und krystallisirtem Natriumacetat in 10-procentiger, wässriger Lösung vermischt, bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Das Semicarbazon scheidet sich allmählich in gelblichen, derben Nadeln ab, die, aus heissem Alkohol umkrystallisirt, bei 206—207° unter Zersetzung schmelzen.

0.1174 g Sbst.: 0.2590 g CO₂, 0.0642 g H₂O. — 0.1216 g Sbst.: 0.2679 g CO₂, 0.0674 g H₂O. — 0.1375 g Sbst.: 23 ccm N (16°, 746 mm).

C₁₁H₁₃O₂N₃. Ber. C 60.22, H 5.98, N 19.22.

Gef. » 60.17, 60.10, » 6.12, 6.20, » 19.14.

10 g *o*-Oxybenzalacetonsenicarbazon wurden in 60 g siedendes Anilin eingetragen und etwa acht Minuten damit erhitzt. Nach dem Erkalten der Schmelze wurde das unverbrauchte Anilin mit verdünnter Essigsäure entfernt und das Zurückbleibende einige Zeit mit warmer, verdünnter Natronlauge digerirt; es löste sich darin bis auf einen ganz geringen Rückstand. Er wurde abfiltrirt und aus dem Filtrat durch Einleiten von Kohlensäure das Phenylsenicarbazon ausgefällt. Aus Alkohol krystallisirt es in fast farblosen, feinen Nadeln, die sich, dem Licht ausgesetzt, schnell dunkelgelb färben, ohne dadurch jedoch in ihren übrigen Eigenschaften eine Veränderung zu erleiden; Schmp. 183—184°, unter Zersetzung. Ihre Zusammensetzung entspricht der Formel C₁₇H₁₇O₂N₃ + H₂O:

¹⁾ Diese Berichte 24, 3180 [1891].

0.1173 g Sbst.: 0.2792 g CO₂, 0.0641 g H₂O. — 0.1373 g Sbst.: 0.3287 g CO₂, 0.0788 g H₂O. — 0.1163 g Sbst.: 0.2765 g CO₂, 0.0650 g H₂O. — 0.1311 g Sbst.: 15.8 ccm N (17°, 735 mm). — 0.2358 g Sbst.: 28.4 ccm N (17°, 754 mm).

C₁₇H₁₉O₃N₃. Ber. C 65.12, H 6.12, N 13.44.
Gef. » 64.92, 65.30, 64.89, » 6.12, 6.42, 6.25, » 13.52, 13.86.

Durch Natronlauge und Benzoylchlorid wird das Hydrazon in eine Benzoylverbindung übergeführt, die schwer in Alkohol, leichter in Chloroform löslich ist. Sie krystallisirt daraus in kugelig vereinigten, farblosen Nadelchen, die, wie die nicht benzoylirte Verbindung, im Licht schnell dunkelgelb werden und bei 204—205° schmelzen. Das Präparat war krystallwasserfrei:

0.1124 g Sbst.: 0.2964 g CO₂. — 0.1411 g Sbst.: 12.8 ccm N (11°, 752 mm).

C₂₄H₂₁O₃N₃ + H₂O. Ber. C 69.02, H 5.56, N 10.09.

C₂₄H₂₁O₃N₃. » » 72.13, » 5.30, » 10.55.

Gef. » 71.92, » — » 10.70.

Während unter den angegebenen Bedingungen aus *o*-Oxybenzal-acetonsemicarbazon fast nur alkalilösliches Phenylsemicarbazon entsteht, erhält man bei etwas längerer Einwirkung des siedenden Anilins daneben eine erhebliche Menge alkalianlöslicher Substanz. Diese lässt sich durch Behandlung mit viel heissem Alkohol in zwei Körper zerlegen. Der leichter lösliche krystallisirte in laugen, farblosen Nadeln und wurde durch seinen Schmp. (235—236°), sowie den Vergleich mit einem Controllpräparat als *symm.* Diphenylharnstoff erkannt. Der schwerer lösliche, der nur in äusserst geringer Menge sich vorfindet, bildet derbe, schwach gelbliche Kryställchen, schmilzt bei 249—250° unter langsamer Zersetzung und wurde mit folgenden, vorläufig nicht zu deutenden Resultaten analysirt.

0.1257 g Sbst.: 0.3176 g CO₂, 0.0529 g H₂O. — 0.0397 g Sbst.: 12.8 ccm N (12°, 745 mm). — 0.1026 g Sbst.: 13 ccm N (11°, 757 mm).

C₁₆H₁₃N₂O₃. Ber. C 68.76, H 4.69, N 15.08.

Gef. » 68.92, » 4.71, » 14.93, 15.04.

Der natronalkalische Auszug des Reactionsproductes wurde mit Kohlensäure gesättigt und das Ausfallende ebenfalls mit Alkohol ausgekocht. Dabei ging ein Gemenge von Oxybenzalacetone-phenylsemicarbazon und *o*-Oxybenzal-azin in Lösung, während der gröaste Theil des Letzteren unangegriffen zurückblieb. Es wurde durch Umkrystallisiren aus Chloroform unter Alkoholzusatz gereinigt und so in gelben Nadeln erhalten, die durch ihren Schmp. (213—214°) und Ueberführung in die Diacetylverbindung (gelbe Täfelchen aus Chloroform, Schmp. 190—191°) identificirt wurden.

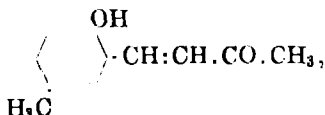
Analyse des Diacetyl-*o*-oxybenzalazins:

0.1517 g Sbst.: 11.7 ccm N (17°, 751 mm).

 $C_{18}H_{16}O_4N_2$. Ber. N 8.66, Gef. N 8.85.

5-Methyl-2-oxybenzalaceton-semicarbazon und Anilin.

Zur Gewinnung des bisher noch unbekannten 5-Methyl-2-oxybenzalacetons,



wurden 20 g 5-Methyl-2-oxybenzaldehyd mit 20 g Aceton in 150 ccm zehnpromcentiger Natronlauge gelöst, auf 800 ccm aufgefüllt und eine Woche sich selbst überlassen. Dann wurde das Condensationsproduct mit Kohlensäure ausgefällt und durch Krystallisation aus verdünntem Alkohol gereinigt. Es bildet gelbe, bei 128–129° schmelzende Krystalle.

0.1358 g Sbst.: 0.3749 g CO_2 , 0.0817 g H_2O . $C_{11}H_{12}O_2$. Ber. C 74.96, H 6.87.

Gef. » 75.29, » 6.73.

12 g Keton wurden durch 8 g Semicarbazidchlorhydrat und 10 g Natriumacetat in wässrig-alkoholischer Lösung in das Semicarbazon übergeführt, das nach dem Umkrystallisiren aus viel siedendem Alkohol bei 203° schmolz.

0.1219 g Sbst.: 0.2753 g CO_2 , 0.0690 g H_2O . $C_{12}H_{15}O_2N_2$. Ber. C 61.74, H 6.48.

Gef. » 61.59, » 6.33.

Wenn man das Semicarbazon etwa 10 Minuten mit der sechsfachen Menge Anilin kocht und in der wiederholt beschriebenen Weise weiter behandelt, erhält man ein Product, das nur zum Theil von verdünnter Natronlauge gelöst wird. Der alkaliumlösliche Rückstand besteht aus Carbanilid, dem geringe Mengen einer in Alkohol äusserst schwer löslichen, hochschmelzenden Substanz beigemengt sind. Im Filtrat davon befinden sich 5-Methyl-2-oxybenzalaceton-phenylsemicarbazon und 5-Methyl-2-oxybenzal-azin, die durch Kohlensäure gefällt und durch Behandlung mit warmem Alkohol getrennt werden.

5-Methyl-2-oxybenzalaceton-phenylcarbaminsäurehydrazon krystallisirt aus Alkohol in weissen Blättern vom Schmp. 177°. Auch diese Verbindung färbt sich im Tageslicht schnell gelb und enthält wie das niedrigere Homologe in krystallisirtem Zustand ein Molekül Wasser mehr als die Theorie verlangt.

0.1420 g Sbst.: 0.3456 g CO₂, 0.0855 g H₂O.

C₁₅H₁₃O₂N₃ + H₂O. Ber. C 66.00, H 6.47.

Gef. » 66.37, » 6.73.

5-Methyl-2-oxybenzal-azin wird von Alkohol auch in der Siedehitze nur schwierig aufgenommen, lässt sich dagegen gut aus einer Mischung von Chloroform und Alkohol umkrystallisiren. Es scheidet sich daraus in gelben, glänzenden Nadelchen vom Schmp. 122° ab.

0.1915 g Sbst.: 18.6 ccm N (26°, 759 mm).

C₁₆H₁₆O₂N₂. Ber. N 10.47. Gef. N 10.76.

Die Diacetylverbindung des Azins schmilzt nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 163°.

0.1830 g Sbst.: 0.4562 g CO₂, 0.0973 g H₂O.

C₂₀H₂₀O₄N₂. Ber. C 68.14, H 5.72.

Gef. » 67.99, » 5.95.

486. Julius Tafel und Gustav Friedrichs: Elektrolytische Reduction von Carbonsäuren und Carbonsäure- estern in schwefelsaurer Lösung.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 1. August 1904.)

Wenn man Oxalsäure im Kathodenraum einer elektrolytischen Zelle bei Gegenwart von Schwefelsäure elektrolysiert, so nimmt sie 2 Atome Wasserstoff auf und geht glatt in Glyoxylsäure über. Aber bei anderen Dicarbonsäuren, so bei Malonsäure, Bernsteinsäure, Weinsäure, bleibt die Reduction ebenso aus, wie bei den einfachen Monocarbonsäuren. Brenztraubensäure wird zwar sehr rasch reducirt, aber die Reduction liefert nur Milchsäure, die Carboxylgruppe wird nicht angegriffen.

Dagegen kann eine ganze Reihe von Carbonsäureestern in verdünnt alkoholisch-schwefelsaurer Lösung elektrolytisch reducirt werden. Und zwar scheint die Natur der mit der Carboxäthylgruppe verbundenen Reste einen hervorragenden Einfluss auf die Reducirbarkeit auszuüben.

Während Essigester, Cyanessigester und Phenylessigester nicht reducirt werden und Ameisensäureester, Bernsteinsäureester und Weinsäureester unter den gewählten Bedingungen nur sehr langsam angegriffen werden, haben wir beim Oxalester, Malonsäureester, Acetessigester, Oxalessigester, ferner beim Benzoësäureester und Phtalsäure-