

mengen liefern würden. Eine unserer Kriegsaufgaben bestand darin, neue Quellen für sehr tiefrierende, leichtsiedende Betriebsstoffe ausfindig zu machen, und diese haben wir im Steinkohlen-Benzin auch gefunden. Für die rein wissenschaftliche Durchforschung haben wir uns daneben immerhin soviel Zeit genommen, als ich während des Krieges aufzuwenden verantworten konnte. Daß die damals aufgestellten Richtlinien trotzdem richtig sind, dies zu zeigen, ist der Zweck vorstehender Zeilen.

Mülheim-Ruhr, im Mai 1923.

280. K. A. Taipale und S. A. Smirnoff: Zur katalytischen Reduktion der Semicarbazone.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Staatsuniversität zu Petrograd.]

(Eingegangen am 22. Mai 1923.)

Durch eine vor kurzem im Zentralblatt referierte Arbeit von J. R. Bailey und Mitarbeitern¹⁾ über die katalytische Reduktion des Aceton-, Menthon- und Campher-semicarbazons sehen wir uns veranlaßt, über ähnliche Versuche in der aliphatischen Reihe, die vor Jahren begonnen wurden, deren Abschluß aber infolge von Mangel an Ausgangsmaterial und anderen äußeren Gründen sich stark verzögert hat, kurz zu berichten.

Ausgehend von folgenden Gesichtspunkten, haben wir die katalytische Reduktion der aliphatischen Semicarbazone unternommen. Es fehlen zurzeit Methoden zur Darstellung der einfach β -alkylierten Semicarbazide, von welchen, unseres Wissens, kein Vertreter mit Sicherheit bekannt ist. Die von E. Fischer²⁾ entdeckte Vereinigung der primären Alkyl-hydrazine mit Isocyanssäure führt, wie die späteren Untersuchungen³⁾ zeigten, zu den α -substituierten Abkömmlingen des Semicarbazids. Andererseits stellte es sich heraus, daß die Reduktion der Semicarbazone mit Natrium-amalgam nur dann ausführbar ist, wenn der CN-Doppelbindung ein Benzolkern oder eine Carboxylgruppe benachbart sind⁴⁾.

Vor kurzem hatten nun aber der eine von uns⁵⁾, sowie J. R. Bailey⁶⁾, gezeigt, daß die CN-Doppelbindungen in den aliphatischen Azinen der katalytischen Hydrierung zugänglich sind, und es erschien daher von Interesse, diese Reduktionsmethode auch auf Semicarbazone der fetten Aldehyde und Ketone, die mit Natrium-amalgam nicht zu reduzieren waren, anzuwenden. Um so mehr, da sich mit der Gewinnung der β -alkylierten Semicarbazide die Möglichkeit eröffnete, dieselben mit ihren Isomeren, die aus primären Hydrazinen erhalten werden, direkt zu vergleichen.

¹⁾ De Witt Neighbors, A. L. Foster, S. M. Clark, J. E. Miller und J. R. Bailey, C. 1923, I 330; die Originalarbeit (Am. Soc. 44, 1557 [1922]) ist uns nicht zugänglich.

²⁾ A. 199, 294 [1879].

³⁾ G. Joung und H. W. Oates, Soc. 79, I 655 [1901]; M. Busch, L. Opfermann und H. Walther, B. 37, 2318 [1904]; M. Busch, B. 42, 4596 [1909]; A. Michaelis und E. Hadanck, B. 41, 3285 [1908].

⁴⁾ S. Keßler und H. Rupe, B. 45, 26 [1912]; H. Rupe und E. Oestreicher, B. 45, 30 [1912]; A. Darapsky und M. Prabhakar, B. 45, 2620 [1912].

⁵⁾ K. Taipale, B. 56, 954, 1247 [1923] u. die im Druck befindl. Abhandl. in den Sitzungsber. des III. Mendelejeff-Kongreß.

⁶⁾ Am. Soc. 44, 2556 [1922].

Wir haben vor allem die Semicarbazone des Acet- und Propionaldehyds der katalytischen Hydrierung unterworfen, da bei der Arbeit mit den Azinen die Erfahrung gemacht wurde, daß die Größe und die Struktur des Alkylrestes von großem Einflusse auf die Hydrierung sind und gerade die Verbindungen mit Äthyl- und *n*-Propylgruppe sich am leichtesten hydrieren ließen.

Wie die unten angegebenen Versuche zeigen, werden die erwähnten Semicarbazone in alkohol. Lösung oder Suspension mit Wasserstoff und Pt-Schwarz leicht und quantitativ in die entsprechenden Semicarbazide übergeführt.

Noch leichter erfolgt die Hydrierung in Eisessig-Lösung, welche vorerst nur mit Acetaldehyd-semicarbazon ausgeführt wurde, und, je nach der Menge des angewandten Eisessigs und Reaktionsdauer, interessanter Weise, entweder zur Bildung des Acetyl-äthyl-semicarbazids oder zu einem Gemisch des letzteren mit freiem Äthyl-semicarbazid führte.

Schwerer verlief die Hydrierung des Aceton-semicarbazons und gab ein Produkt mit dem Schmp. 124–125°, das um ca. 2% N mehr enthielt, als es die Formel des Isopropyl-semicarbazids erfordert, und das sich durch Umkrystallisieren nicht reinigen ließ. In der oben zitierten Arbeit wird der Schmelzpunkt zu 128° angegeben. Das aus dem Reduktionsprodukte gewonnene Chlorhydrat besaß die Zusammensetzung des salzsauren Isopropyl-semicarbazids und den Schmp. 186–187°, während ihn Bailey und Mitarbeiter zu 186.5° angeben.

Die beiden von uns durch die Reduktion der Semicarbazone erhaltenen Alkyl-semicarbazide zeichnen sich durch einen niedrigeren Schmelzpunkt als die isomeren α -Verbindungen aus:

Äthyl-semicarbazid:	α -	105—106° ⁷⁾ ,	β -	97—98°,	
<i>n</i> -Propyl-	»	α -	86° ⁸⁾ ,	β -	79.5—80°,
<i>i</i> - » -	»	α -	120—121° ⁸⁾ ,	β -	128°.

Also liegen die Verhältnisse anscheinend anders, als bei den isomeren Phenyl-semicarbaziden, sowie in den analogen Reihen der 1.4- und 2.4-disubstituierten Semicarbazide und der entsprechenden Thioverbindungen⁹⁾.

Das von uns dargestellte Äthyl- und Propyl-semicarbazid besitzen annähernd dieselben reduzierenden Eigenschaften, wie ihre α -Isomeren, Tollenssche Silbernitrat-Lösung wird schon in der Kälte reduziert, Fehlingsche Lösung wird bei gewöhnlicher Temperatur langsam, beim Erwärmen aber sofort angegriffen.

Es gelang uns nicht, aus Äthyl-semicarbazid, das wir überhaupt etwas eingehender untersuchen konnten, eine Nitrosoverbindung zu erhalten. Sowohl in schwach salzsaurer, als auch in essigsaurer Lösung trat bei der Einwirkung von Natriumnitrit, selbst in verd. Lösung und unter Eiskühlung, nur eine starke Gasentwicklung ein.

⁷⁾ E. Fischer, l. c.

⁸⁾ Die beiden α -substituierten Semicarbazide wurden von dem einen von uns nach der Fischerschen Methode aus den entsprechenden primären Hydrazinen erhalten, welche letztere durch hydrolytische Spaltung der durch halbseitige Reduktion der Azine des Propionaldehyds resp. Acetons entstehenden Hydrazone gewonnen wurden. Soeben (Mai 1923) erfahre ich aus dem mir von Hrn. Prof. Dr. R. Stollé freundlich übersandten Sonderabdruck seiner Abhandlung »Über die Darstellung der Alkyl-hydrazine« (Verh. d. Naturhist.-med. Ver. zu Heidelberg [N. F.] 9, 231 [1907]), daß das Propyl-semicarbazid mit dem Schmp. 85° bereits von ihm dargestellt wurde.

⁹⁾ s. z. B., B. 32, 1083 [1899], 36, 1359 und 1362 [1903].

Dagegen konnte durch Erwärmen der Acetylverbindung mit Alkalien das entsprechende Oxy-triazol gebildet werden, welches mit Säuren sowie mit Basen wohl charakterisierte Salze bildet.

Beschreibung der Versuche.

Die Hydrierung wurde in der jetzt üblichen Weise in Gegenwart von Pt-Schwarz, dargestellt nach Löw-Willstätter, unter Atmosphärendruck ausgeführt. Zu den Versuchen gelangte zur Verwendung Acetaldehyd-semicarbazon, dargestellt aus Aldehyd-ammoniak und salzsaurem Semicarbazid, mit dem Schmp. 161—161.5° und Propionaldehyd-semicarbazon, das aus den Komponenten in ammoniakalischer Lösung dargestellt und aus Benzol umkrystallisiert wurde und den Schmp. 98—99° besaß. Das verwendete Aceton-semicarbazon schmolz bei 186—187°.

Versuch 3: 2.5 g (ca. $\frac{1}{40}$ Mol.) Acetaldehyd-semicarbazon, 100 ccm Äthylalkohol (unvollständige Lösung), 1 g Pt, T. 20°; ber. H₂-Menge 545 ccm (0°, 760 mm)¹⁰).

Zeit in Min.	10	20	30	60	90	120	210	630	690
Angel. H ₂ ccm	75	130	170	250	325	380	485	570	575

Versuch 4: 5 g (ca. $\frac{1}{20}$ Mol.) Acetaldehyd-semicarbazon auf 100 ccm mit Eisessig »Kahlbaum« gelöst, 0.5 g Pt, T. 20°; ber. H₂-Menge 1090 ccm (0°, 760 mm).

Zeit in Min.	10	20	30	45	60	75	90	120	210	630	690
Angel. H ₂ ccm	125	235	345	460	595	710	800	925	1080	...	1135	1135

Versuch 6: 2.9 g ($\frac{1}{20}$ Mol.) Propionaldehyd-semicarbazon, 50 ccm Methylalkohol (unvollständige Lösung), 1 g Pt, T. 17—18°; ber. H₂-Menge 560 ccm (0°, 760 mm).

Zeit in Min.	10	30	60	150	270	390	630	750
Angel. H ₂ ccm	60	125	190	290	365	430	490	520

Im Ganzen wurden 620 ccm angelagert.

Von den Reaktionsprodukten wird der Alkohol unter vermindertem Druck größtenteils abdestilliert und der Rückstand im Vakuum-Exsiccator über Schwefelsäure bis zur Trockne gebracht. Im Falle der Reduktion in Eisessig wurde dieser im Vakuum über Natriumhydroxyd fast vollständig verjagt und der erhaltene Krystallbrei mit etwas Methylalkohol und Äther ausgewaschen. So erhielten wir das eine Mal, als zur Reduktion 2 g Semicarbazon in 100 ccm Eisessig angewandt wurden, 2.3 g Substanz, die sich als reines Acetyl-äthyl-semicarbazid erwies (theoret. Menge 2.8 g). Das andre Mal, in dem oben angegebenen Versuche 4, wurde das Reduktionsprodukt, um das Verdunsten der Essigsäure zu befördern, mehrmals mit Methylalkohol versetzt und im Vakuum-Exsiccator bis zur Trockne gebracht. Erhalten 6 g, die nach Behandeln mit Methylalkohol ca. 1 g reine Acetylverbindung hinterließen. Der abermals zur Trockne gebrachte Rückstand gab nach dem Behandeln mit Aceton ca. 1 g reines Äthyl-semicarbazid. Der Rest bestand aus einem Gemische der beiden Verbindungen, das durch Essigsäure-anhydrid in die Acetylverbindung übergeführt wurde.

1-Äthyl-semicarbazid, $\text{NH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$.

Das, wie oben angegeben, erhaltene farblose, krystallinische Reduktionsprodukt wird aus absol. Äthylalkohol unkrystallisiert. Das Semicarbazid krystallisiert daraus in kleinen, durchsichtigen Prismen, die bei 97—98° schmelzen. Leicht löslich in Wasser, sowie in Methyl- und Äthylalkohol, schwer in Benzol, Aceton und kaltem Chloroform, leichter in heißem, fast

¹⁰) Die angelagerten Wasserstoffvolumina sind auch auf 0° und 760 mm reduziert angegeben.

unlöslich in Äther. Die wäßrige Semicarbazid-Lösung reagiert alkalisch auf Lackmus- und Kongopapier. Ammoniakalische Silbernitrat-Lösung nach Tollens wird sofort reduziert, Fehlingsche Lösung wird in der Kälte langsam, beim Eintauchen in ein siedendes Wasserbad momentan zerstört.

0.1563 g Sbst.: 0.1994 g CO_2 , 0.1206 g H_2O . — 0.1274 g Sbst.: 44.7 ccm N (18° , 770 mm).

$\text{C}_3\text{H}_9\text{ON}_3$. Ber. C 34.95, H 8.74, N 40.78. Gef. C 34.80, H 8.63, N 40.89.

Das Chlorhydrat fällt beim Versetzen der konz. alkohol. Lösung des Semicarbazids mit alkohol. Salzsäure als feinkristallinischer Niederschlag, Schmp. $148-150^\circ$.

0.1163 g Sbst.: 31.8 ccm N (24° , 750 mm). — 0.1624 g Sbst.: 0.1661 g AgCl.

$\text{C}_3\text{H}_{10}\text{ON}_3\text{Cl}$. Ber. N 30.1, Cl 25.42. Gef. N 30.1, Cl 25.29.

Das saure Oxalat wurde aus den Komponenten in alkohol. Lösung dargestellt. Sehr schwer löslich in kaltem, sowie in heißem Alkohol. Aus 50-proz. Alkohol kristallisiert es in verfilzten Nadelchen vom Zers.-Pkt. 165.5° .

0.1251 g Sbst.: 23.2 ccm N (15.5° , 769 mm). — 0.3109 g Sbst.: 0.0905 g CaO .

$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}_3$. Ber. N 21.76, $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ 46.63. Gef. N 21.86, $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ 46.68.

Die Benzoylverbindung, in alkalischer Lösung dargestellt und aus Benzol umkristallisiert, schmilzt bei $205-206^\circ$.

0.1297 g Sbst.: 24.4 ccm N (25.5° , 753 mm).

$\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}_3$. Ber. N 20.29. Gef. N 20.63.

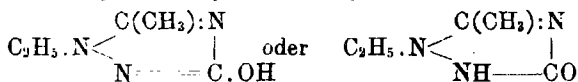
Acetylverbindung: Übergießt man das Semicarbazid mit überschüssigem Essigsäure-anhydrid, so bemerkt man starke Erwärmung, und das Ganze verwandelt sich in einen Krystallbrei. Es wird noch einige Zeit auf dem Wasserbade erwärmt, wobei teilweise Lösung eintritt, dann erkalten lassen, mit Äther versetzt und abgesaugt. Das Filtrat enthält nur Spuren von der Acetylverbindung. Diese ist in Wasser und Alkohol löslich, praktisch unlöslich in Äther, Benzol und Chloroform. Umkristallisiert aus Methylalkohol oder Wasser, zeigt sie den Schmp. 218.5° . Ammoniakalische Silbernitrat-Lösung wird schwach geschwärzt. Fehlingsche Lösung wird auch beim anhaltenden Kochen nicht reduziert, es bildet sich nur ein flockiger, weißer Niederschlag. Dieselbe Acetylverbindung, mit demselben Schmp. (Mischprobe $218-218.5^\circ$) und denselben Eigenschaften erhält man, wie gesagt, als Reaktionsprodukt bei der Hydrierung in Eisessig-Lösung.

I. 0.1458 g Sbst.: 0.2211 g CO_2 , 0.1006 g H_2O . — 0.1545 g Sbst.: 37.2 ccm N (13° , 770 mm). — II. 0.1207 g Sbst.: 29.9 ccm N (14.5° , 760 mm).

$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}_3$. Ber. C 41.38, H 7.59, N 28.96. Gef. C 41.36, H 7.72, N I. 28.7, II. 28.9.

Präparat I als Hydrierungsprodukt gewonnen und aus Methylalkohol umkristallisiert; Präparat II durch Einwirkung von Essigsäure-anhydrid auf Semicarbazid dargestellt und aus Wasser umkristallisiert.

1-Äthyl-3-oxy-5-methyl-1.2.4-triazol.



Chlorhydrat: Die Acetylverbindung wurde mit 30-proz. Natronlauge bis zum Sieden erhitzt, erkalten lassen, mit Salzsäure neutralisiert und die klare Lösung bis zur Trockne auf dem Wasserbade eingedampft. Der getrocknete Rückstand wurde mit absol. Alkohol extrahiert. Nach dessen Verdunsten hinterblieb eine strahlige kristallinische Masse, unlöslich in Äther, Aceton, Benzol, Chloroform. Sie wurde aus Alkohol umkristallisiert oder nach dem Auflösen in Alkohol mit Äther gefällt. Es schmilzt, schnell erwärmt, bei ca. $220-221^\circ$ unter Aufschäumen; erhitzt man aber langsam, so sinkt der Zers.-Pkt. viel niedriger herab.

0.1263 g Sbst.: 27.7 ccm N (12° , 758 mm). — 0.1489 g Sbst.: 0.1308 g AgCl.

$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{ON}_3\text{Cl}$. Ber. N 25.70, Cl 21.70. Gef. N 25.85, Cl 21.72.

Da folglich das freie Oxy-triazol, sowie sei Natriumsalz, in Wasser löslich sind, so wurde zum Zwecke der Gewinnung des ersteren das Ace-

tylderivat des Semicarbazids mit Bariumhydrat-Lösung kondensiert. Nach Erhitzen mit gesättigter Bariumhydrat-Lösung wurde mit Schwefelsäure neutralisiert, ein Überschuß derselben mit Bariumcarbonat gefällt und die filtrierte Lösung auf dem Wasserbade bis zur beginnenden Krystallisation eingedampft. Das Methyl-äthyl-oxy-triazol ist löslich in Alkohol und Wasser, löslich in heißem Aceton und Benzol, fast unlöslich in Äther. Aus Benzol krystallisiert es in kleinen zu Büscheln gruppierten Nadeln vom Schmp. 123°. Ammoniakalische Silbernitrat-Lösung wird nicht reduziert, sondern violettrosa gefärbt, welche Färbung sie auch beim Erwärmen beibehält. Fehlingsche Lösung bleibt auch bei längerem Kochen unverändert. Konz. Schwefelsäure wird dauernd rotgelb gefärbt. Das Triazol löst sich in Salzsäure auf, und nach dem Eindampfen bleibt das oben beschriebene salzsaure Salz zurück (Mischprobe). Mit Silberacetat gibt es ein weißes, amorphes Silbersalz.

0.1136 g Sbst.: 31.9 ccm N (11.5°, 759 mm).

$C_5H_9ON_3$. Ber. N 33.07. Gef. N 33.21.

1-n-Propyl-semicarbazid, $NH_2.CO.NH.NH.C_3H_7$.

Es besitzt dieselben Löslichkeitsverhältnisse und reduzierenden Eigenschaften, wie die Äthylverbindung. Aus Äthyl- oder Propylalkohol umkrystallisiert, Schmp. 79.5–80°.

0.1417 g Sbst.: 0.2120 g CO_2 , 0.1182 g H_2O . — 0.1448 g Sbst.: 46.8 ccm N (21°, 750 mm).

$C_4H_{11}ON_3$. Ber. C 41.02, H 9.40, N 35.90. Gef. C 40.81, H 9.33, N 36.12.

Das Chlorhydrat wurde beim Sättigen einer propylalkoholischen Lösung des Semicarbazids mit trockenem Chlorwasserstoff als feinkrystallinischer Niederschlag erhalten, Schmp. 160.5–161°.

0.1172 g Sbst.: 28.2 ccm N (20°, 764 mm). — 0.1616 g Sbst.: 0.1506 g AgCl.

$C_4H_{12}ON_3Cl$. Ber. N 27.37, Cl 23.1. Gef. N 27.54, Cl 23.0.

Petrograd, im März 1923.

Anhang bei der Korrektur.

Im Anschluß an den Artikel der HHrn. Lochte und Bailey und an meine Notiz im Maihefte der »Berichte« sei es mir erlaubt, Folgendes zur Klärung der Sachlage hinzuzufügen. Die Untersuchung über die katalytische Reduktion der Azine wurde von mir auf Anregung des Prof. Dr. J. Thiele noch im Sommersemester des Jahres 1911 im Straßburger Universitäts-Laboratorium begonnen und dann in Petersburg fortgesetzt. Zum Beginn des Weltkrieges war ein Teil derselben, nämlich die Hydrierung des Benzal-azins und des Dimethylketazins, sowie die Untersuchung des Hydrazo-isopropans und seiner Abkömmlinge zum Abschluß gebracht. Laut persönlicher Vereinbarung mit Prof. Thiele sollte aber die Arbeit zuerst in »Liebigs Annalen« erscheinen. Erst im Frühsommer 1922 bekam ich aus selbstverständlichen Gründen die Möglichkeit, diese Arbeit an die Redaktion der »Annalen« zu übersenden, nebst ihrer Fortsetzung (II. Mitteilung), bestimmt für die »Berichte«. Wie seinerzeit schon erwähnt, hat diese Sendung ihr Ziel erst im März d. J. erreicht, und ich wurde dann von der Redaktion der »Annalen« auf die unterdessen erschienenen, mir aber unbekannt gebliebenen, ähnlichen Untersuchungen der amerikanischen Forscher aufmerksam gemacht, wovon ich sofort die Redaktion der »Berichte« in Kenntnis setzte. Mit dieser Feststellung beabsichtigte ich in keiner Weise, die Priorität der HHrn. Bailey und Mitarbeiter zu beeinträchtigen, sondern ich möchte nur hervorheben, daß meine Untersuchung vollständig unbeeinflußt von den parallelen amerikanischen entstanden und fortgeführt worden ist, um mir dadurch die Möglichkeit zu sichern, die bereits abgeschlossenen Teile meiner Untersuchung zu veröffentlichen und das betretene Gebiet weiter bearbeiten zu können. Über genaue Abgrenzung der Arbeitsgebiete bin ich mit Hrn. Bailey in Verbindung getreten. K. Taipale.