

Über die Einwirkung von Semicarbazid auf Chinolacetate

Von

G. Kunesch und F. Wessely*

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Wien

(Eingegangen am 8. Juni 1965)

Die Einwirkung von Semicarbazid auf o-Chinolacetate liefert je nach deren Konstitution verschiedene Produkte, Es kann sich um Additionsverbindungen, z. B. IVa, um phenolische Stoffe der Konstitution Va oder um Azocarbonamide handeln. Noch nicht aufgeklärt ist der Unterschied im Verhalten des 2-Methyl-o-chinolacetates und des 2,4-Dimethyl-o-chinolacetates gegen Semicarbazid. o-Chinondiacetate geben mit Semicarbazid substituierte o-Chinone, z. B. VIIa.

The reaction of semicarbazide with quinolacetates gives according to constitution different products such as addition compounds (IVa), phenolic products (Va) or azocarbonamides. The differences in chemical reactivity of 2-methyl-o-quinolacetate and 2,4-dimethyl-o-quinolacetate remain unexplained. o-Quinondiacetates react with semicarbazide to form o-quinone derivatives (VIIa).

Durch die von uns gefundene „Acetoxylierungsreaktion“¹ kann man aus Phenolen die Chinolacetattypen I, II und III darstellen. Mit ihnen als α,β - bzw. γ,δ -ungesättigten Carbonylverbindungen kann man durch Addition einer Verbindung H^2+A^2 — unter spontaner Essigsäureabspaltung substituierter Phenole² darstellen. Auch andere Verbindungen, wie z. B. Diazomethan, sind in einer 1,3-dipolaren Reaktion unter Bildung

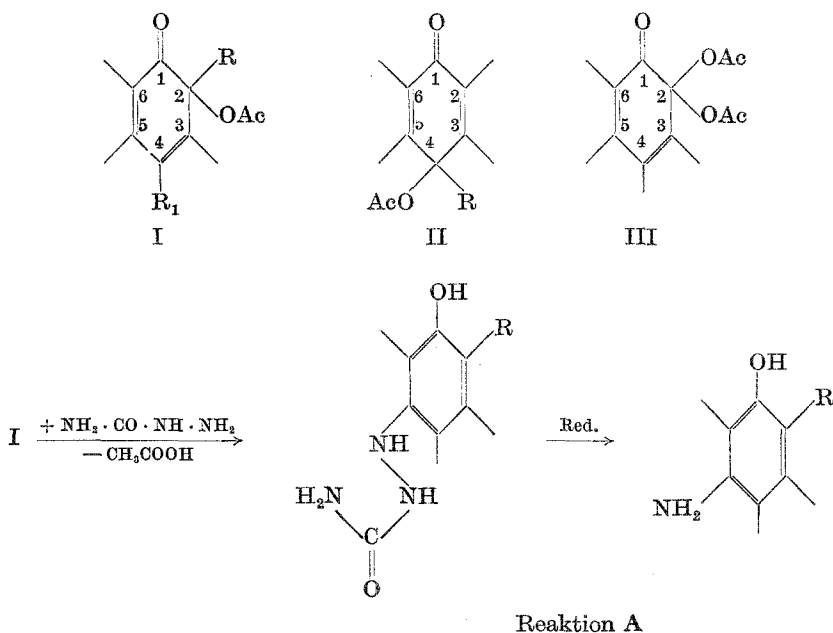
* Herrn Prof. Dr. O. Hromatka zum 60. Geburtstag.

¹ Vgl. F. Wessely und F. Sinwel, Mh. Chem. **81**, 1055 (1950); Review: J. D. Loudon, „Progr. in Org. Chem.“, Bd. 5, 46 (1961).

² Z. B.: A. Siegel, P. Stockhammer und F. Wessely, Mh. Chem. **88**, 228 (1957); F. Wessely, J. Svoboda und G. Schmidt, l. c. **91**, 57 (1960); F. Langer und F. Wessely, l. c. **88**, 298 (1957).

von Indazolderivaten³ addierbar; schließlich können die Typen I und III auch als Dien reagieren⁴.

Schwierigkeiten ergaben sich bisher bei der Addition von Ammoniak, die zu m-Aminophenolen führen sollte. Diese hofften wir u. a. auf folgendem Weg zu überwinden: Zuerst sollte Semicarbazid an das C-Atom 5 des Chinolacetates addiert und das unter Essigsäureabspaltung entstandene substituierte Semicarbazid reaktiv entsprechend der Reaktion A gespalten werden.



Das Ergebnis war nicht sehr befriedigend, weil Semicarbazid mit manchen o-Chinolacetaten überhaupt nicht reagiert oder zu einem in seinem Bau unbekannten Additionsprodukt führte. Außerdem trat als eine Konkurrenzreaktion B die Bildung von Azocarbonamiden ein.

Diese Reaktion B haben wir als einzige an Chinolacetaten vom Typ II (4-Methyl-p-chinolacetat und 2,4-Dimethyl-p-chinolacetat) beobachtet. Vielleicht erklärt sich bei diesen Verbindungen das Ausbleiben der Reaktion A aus sterischen Gründen. Denn bei jedem p-Chinolacetat ist der Angriffspunkt für die Addition dem sp^3 -hybridisierten C-Atom 4 benachbart. Auch der negative Ausfall der beiden möglichen Reaktionen A und

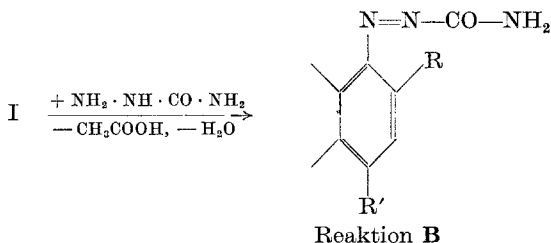
³ F. Wessely, E. Schinzel, G. Spiteller und P. Klezl, Mh. Chem. **90**, 96 (1959); G. Spiteller, l. c. **81**, 155 (1960).

⁴ F. Wessely und H. Budzikiewicz, Mh. Chem. **90**, 62 (1959); F. Wessely, H. Budzikiewicz und W. Metlesics, l. c. **90**, 121 (1959).

B mit Semicarbazid bei dem 2,4,6-Trimethyl-o-chinolacetat könnte aus sterischen Gründen verständlich sein.

Schwierig ist aber die Erklärung folgender experimenteller Ergebnisse:

1. Das 2-Methyl-o-chinolacetat (**I**, $R = CH_3$) bildet mit Semicarbazid in absol. Äthanol eine kristallisierte Verbindung mit dem *MG* 241 (massenspektrometrisch bestimmt) und der Formel $C_{10}H_{15}O_4N_3$. Dies entspricht der Summe der Molekularformeln der angewandten Reaktanten. Wir



glaubten also, daß diese Verbindung möglicherweise das noch nicht aromatisierte 1,4-Additionsprodukt **IVb** sei. In dieser Meinung wurden wir bestärkt, als wir aus dem 2,4-Dimethyl-o-chinolacetat unter den gleichen Reaktionsbedingungen eine Verbindung vom *MG* 255 (massenspektrometrisch bestimmt) und der Molekularformel $C_{11}H_{17}O_4N_3$ erhielten. Dieser Verbindung glauben wir die Formel eines wahren 1,4-Additionsproduktes **IVa** geben zu können, denn es läßt sich aus ihr bei der Behandlung mit Basen (unter Abspaltung von Essigsäure) **Va** in einer Reinausbeute von 75% gewinnen. Zu diesem Produkt gelangt man auch direkt (mit einer Ausbeute von 65%), wenn man das 2,4-Dimethyl-o-chinolacetat in 50proz. Äthanol mit Semicarbazid umsetzt. Die Konstitution von **Va** ist bewiesen: a) durch die Reduktion mit *Raney*-Ni in Alkohol zum 2,4-Dimethyl-5-aminophenol, das sich mit einem Vergleichspräparat⁵ als identisch erwies. Zu dem gleichen Aminophenol kommt man, wenn **IVa** in alkalischer Lösung mit *Raney*-Ni reduziert wird; b) durch die Bildung von 2,4-Dimethyl-5-hydroxyphenyl-azocarbonamid (**VI**) mit HNO_2 . Bei dieser Reaktion tritt nur Dehydrierung, aber nicht Desaminierung ein.

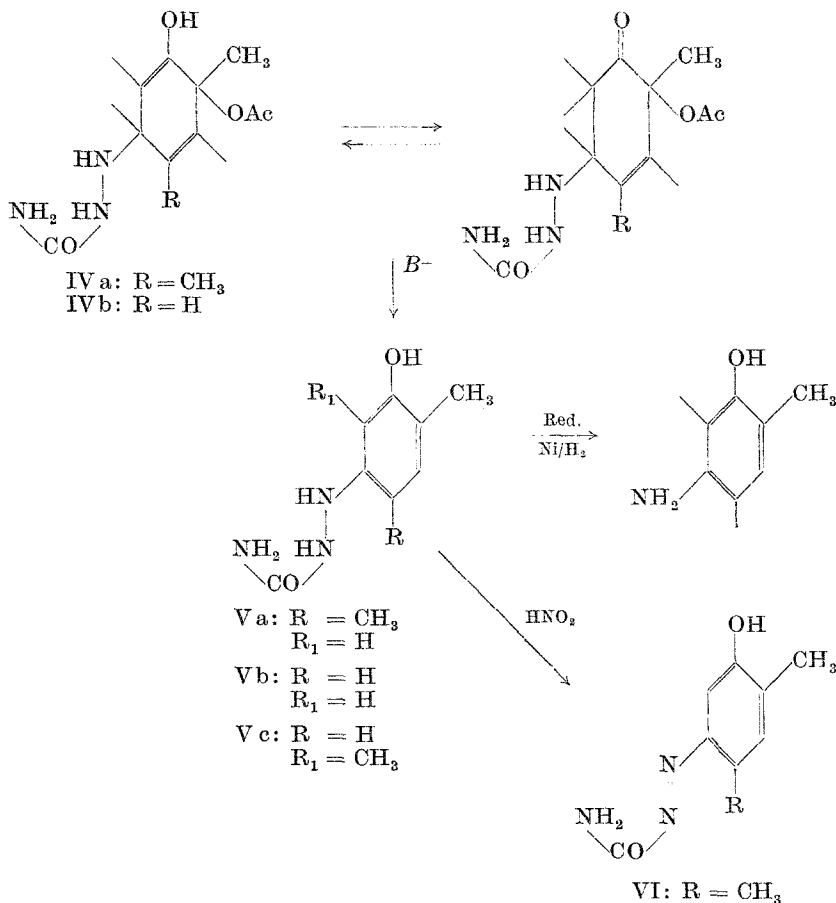
Der Bau des, wie oben angeführt, analog zusammengesetzten Additionsproduktes von Semicarbazid an das 2-Methyl-o-chinolacetat kann aber nicht durch die Formel **IVb** wiedergegeben werden; dafür sprechen folgende experimentelle Ergebnisse:

a) Es läßt sich nicht unter den für **IVa** angegebenen Bedingungen in das Semicarbazid **Vb** umwandeln. Als Reaktionsprodukt erhält man vielmehr undestillierbare, dunkelgefärbte Stoffe; b) weiterhin gelingt es nicht, aus ihm durch Reduktion mit *Raney*-Ni in alkalischer Lösung zu

⁵ E. Bamberger und E. Reber, Ber. dtsch. chem. Ges. **40**, 2267 (1907).

dem 2-Methyl-5-aminophenol zu gelangen. Auch bei dieser Reaktion erhält man dunkle, undestillable Produkte.

Es kann also diesem Additionsprodukt auf keinen Fall die Konstitution IVb mit kovalent gebundenem Semicarbazid (analog IVa) zugeschrieben werden. Dafür spricht auch die prinzipielle Verschiedenheit der IR-Spektren von IVa und dem fraglichen Additionsprodukt des



2-Methyl-o-chinolacetates. Ferner zeigt dieses im UV eine für ein α,β -ungesättigtes Keton charakteristische Bande, die bei einer Verbindung IVb fehlen müsste, wie sie bei IVa tatsächlich fehlt. Alle bisher erwähnten experimentellen Befunde sprechen also für einen völlig andersartigen Bau des Additionsproduktes von Semicarbazid an das 2-Methyl-o-chinolacetat, über den wir aber gegenwärtig keine näheren Angaben machen können.

Für eine gewisse Ähnlichkeit im Aufbau der beiden Additionsprodukte könnte man zwei experimentelle Befunde heranziehen: 1. Einwirkung von HNO_2 in verdünnt salzsaurer Lösung führt in beiden Fällen zur Zerstörung des Semicarbazidrestes unter Rückbildung des Chinolacetates. 2. Umsetzung mit Dinitrophenylhydrazin in verd. Säure liefert die Azoverbindungen der angewandten Chinolacetate, die sich als identisch mit den früher dargestellten⁶ erwiesen.

Es ist also festzustellen, daß die Einwirkung von Semicarbazid auf die strukturell sehr ähnlichen Verbindungen 2-Methyl- und 2,4-Dimethyl-o-chinolacetat ganz verschieden verläuft, was bei anderen Additionsreaktionen (vgl.²) nicht beobachtet wurde. Wir können im gegenwärtigen Stand der Untersuchungen keine genauen Angaben über die Verschiedenheit der Additionsprodukte und die Ursachen des unterschiedlichen Verlaufes der Reaktion mit Semicarbazid machen.

2. Als weiteren Befund, der ebenfalls schwer zu erklären ist, führen wir an, daß das 2-Isopropyl-o-chinolacetat (Typ I) mit Semicarbazid weder ein Azocarbonamid noch ein Additionsprodukt ergibt. Auf Grund von sterischen Überlegungen kann wohl das Ausbleiben der Azocarbonamidbildung erklärt werden. Warum aber die Addition nicht eintritt, ist unklar, besonders weil in unserem Arbeitskreis *E. Zbiral*⁷ an diesem Chinolacetat eine Reihe von Additionsreaktionen glatt durchführen konnte. Beim 2,5-Dimethyl- und beim 2,3,5-Trimethyl-o-chinolacetat ist das Ausbleiben der Additionsreaktion verständlich, nicht hingegen das der Azocarbonamidbildung.

3. Wie unter 1. festgestellt wurde, reagiert 2,4-Dimethyl-o-chinolacetat in absol. Methanol unter Addition (ohne Aromatisierung), in wässrig-methanol. Lösung dagegen unter Addition und gleichzeitiger Aromatisierung (Essigsäureabspaltung). Zum Unterschied davon reagiert das 2,6-Dimethyl-o-chinolacetat sowohl in absol. als auch in wässrig-alkohol. Lösung mit Semicarbazid unter Bildung des aromatisierten Additionsproduktes Vc. Dessen Konstitution ist durch die reduktive Überführung in 2,6-Dimethyl-5-aminophenol⁸ bewiesen.

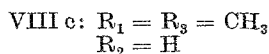
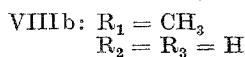
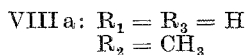
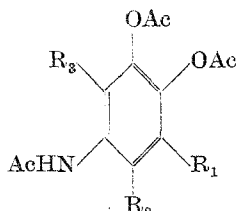
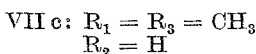
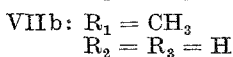
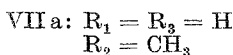
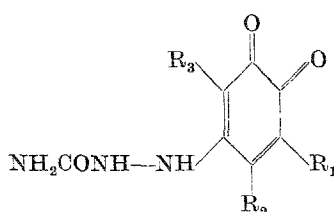
Die Umsetzung von Semicarbazid mit Chinolacetaten vom Typus III (4-Methyl-o-chinoldiacetat, 6-Methyl-o-chinoldiacetat, 3,6-Dimethyl-o-chinoldiacetat) verlief positiv. Bei längerem Stehen der wässrig-alkohol. Lösung der Komponenten an der Luft bei Zimmertemp. unter öfterem Umschütteln erhält man nach ca. 2 Wochen in Ausbeuten von ungefähr 50–60% (vgl. exper. Teil) intensiv rot bis orange ge-

⁶ *H. Budzikiewicz, F. Wessely und Oljat Salem Ibrahim*, Mh. Chem. **95**, 1396 (1964).

⁷ *E. Zbiral*, Mh. Chem. **93**, 1203 (1962).

⁸ *K. Auwers und Th. Markovits*, Ber. dtsch. chem. Ges. **41**, 2338 (1908).

färbte Kristalle, die sich als die Verbindungen der Konstitution VIIa—c erwiesen, die bisher unbekannt waren.

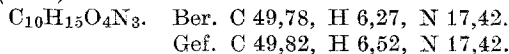


Deren reduktive Acetylierung (vgl. exper. Teil) führt zu den acetylierten Amino-brenzcatechinen VIIIa—c. Die Konstitution der Verbindung VIIIa wurde durch eine unabhängige Vergleichssynthese⁹ bewiesen. Sterische Gründe müssen die Ursache dafür sein, daß die Umsetzung von Semicarbazid mit dem 6-t-Butyl- und 4,6-Dimethyl-o-chinondiacetat zu keinem Erfolg führte.

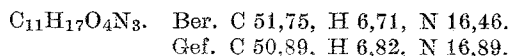
Experimenteller Teil

Reaktion von 2-Methyl-o-benzochinolacetat und 2,4-Dimethyl-o-benzochinolacetat mit Semicarbazid in absol. Alkohol

4,44 g Semicarbazid-Hydrochlorid und 3,28 g wasserfir. NaOAc werden (zerrieben) in einen 100 ml Erlenmeyer unter Umschütteln mit 40 ml absol. Alkohol aufgeköcht. Dann saugt man ohne Verzug vom ausgeschiedenen NaCl ab, setzt dem Filtrat sofort eine Lösung von 0,02 Mol Benzochinolacetat in 10 ml absol. Alkohol zu und läßt bei Zimmertemp. stehen. Nach 1—2 Stdn. scheidet sich unter intensiver Rotfärbung der Lösung ein feinkristalliner Niederschlag ab, der abfiltriert, mit absol. Alkohol gewaschen und im Vak. getrocknet wird. Ausb.: 1,75 g Additionsprodukt von Semicarbazid an 2-Methyl-o-benzochinolacetat (37% d. Th.), hellgelbe Plättchen vom Schmp. 170° C (Zers.) (IV b).



Analog 1,68 g IV a (33% d. Th.), weiße Rhomben, Schmp. 180° C (Zers.).



Beide Verbindungen können aus viel Wasser oder Dimethylformamid/Wasser umkristallisiert werden.

⁹ H. Burton, J. A. Duffield und P. F. G. Praill, J. chem. Soc. [London] 1950, 1962.

Das Filtrat wird im Vak. vom Lösungsmittel befreit, der Rückstand mit Wasser versetzt und die wäßrige Aufschlammung über Nacht mit Äther extrahiert. Nach Trocknen der Ätherphase über NaCl wird der Äther auf dem Wasserbad abdestilliert. Der Rückstand, jeweils ca. 2 g braunes Öl, wird der Säulenchromatographie unterworfen.

Dazu trägt man eine Lösung von 2 g Öl in wenig Äther auf eine Säule (Durchmesser 2,5 cm) von 200 g Al_2O_3 (sauer, Aktivitätsstufe I) auf und eluiert mit Äther. Es bilden sich 2 an ihrer Färbung kenntliche Zonen: die erste, rote, enthielt das jeweilige Azocarbonamid, die zweite ist schwach gelb (nicht umgesetztes Benzochinolacetat). Ausb.: 0,44 g *o*-Tolylazocarbonamid (33% d. Th.), rote Nadeln vom Schmp. 112–113° C.

$\text{C}_8\text{H}_9\text{ON}_3$. Ber. C 58,88, H 5,56, N 25,75.

Gef. C 59,20, H 5,58, N 25,78.

Analog 0,6 g 2,4-Dimethylphenylazocarbonamid (17% d. Th.), rote Nadeln vom Schmp. 135–136° C.

$\text{C}_9\text{H}_{11}\text{ON}_3$. Ber. N 23,75. Gef. N 24,23.

Ferner konnten 0,65 g 2-Methyl-*o*-benzochinolacetat (19% der eingesetzten Menge) bzw. 1,1 g 2,4-Dimethyl-*o*-benzochinolacetat (31% der eingesetzten Menge), zurückgewonnen werden.

UV-Spektren der Azocarbonamide (vgl.¹⁰)

o-Tolylazocarbonamid: $\lambda_{\text{max}} = 293 \text{ m}\mu$, $\log \epsilon = 4,00$

$\lambda_{\text{max}} = 440 \text{ m}\mu$, $\log \epsilon = 2,17$

2,4-Dimethylphenylazocarbonamid: $\lambda_{\text{max}} = 230 \text{ m}\mu$, $\log \epsilon = 3,95$

$\lambda_{\text{max}} = 309 \text{ m}\mu$, $\log \epsilon = 4,08$

$\lambda_{\text{max}} = 438 \text{ m}\mu$, $\log \epsilon = 2,28$

Massenspektren der Additionsprodukte von Semicarbazid an o-Benzochinolacetate:

*Additionsprodukt von Semicarbazid an 2-Methyl-*o*-benzochinolacetat*

Molekülspitze: $M = 241$. Daneben treten noch Spitzen auf, die der Abspaltung von Harnstoff ($M - 60 = 181$) und Semicarbazid ($M - 75 = 166$), entsprechen. Die Spitzen mit den Massenzahlen 124 und 108 weisen auf die Abspaltung von Keten vom *o*-Benzochinolacetat bzw. die Entstehung von *o*-Kresol hin.

Massenspektrum von IVa

Molekülspitze: 255; ist kleiner als die der obigen Verbindung. Auch hier findet man die der Abspaltung von Harnstoff und Semicarbazid entsprechenden Spitzen (bei 195 und 180) sowie die der Abspaltung von Keten entsprechende MZ (138); die der Reduktion zum 2,4-Dimethylphenol entsprechende Spitze bei 122 ist intensiver als bei der oben besprochenen Verbindung.

*Rückgewinnung der Benzochinolacetate aus den Additionsprodukten*¹¹

Dazu löst man 100 mg Additionsprodukt in der Kälte in verd. HCl, fügt vorsichtig 100 mg NaNO_2 in 1 ml Wasser zu und wartet das Ende der Gas-

¹⁰ R. Andrisano und T. Vitali, Gazz. Chim. Ital. **93** (5), 493 (1963).

¹¹ Vgl. C. Djerassi, Steroid Reactions, S. 65, Holden-Day Inc., San Francisco 1963.

entwicklung ab. Dann gibt man 1 g Harnstoff zu, extrahiert nach ca. 10 Min. mit Äther, wäscht die organische Phase mit NaHCO_3 -Lösung, trocknet über NaCl und destilliert nach Entfernung des Äthers bei 0,01 Torr/60—80° C im Kugelrohr. Ausb.: ca. 50 mg des entsprechenden o-Benzochinolacetates (ca. 70% d. Th.).

Beide Verbindungen wurden durch Schmp. und Mischschmp. und chromatographisch identifiziert.

Reaktion der Additionsprodukte mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin

Man fügt zu einer schwach sauren Lösung der Additionsprodukte einen geringen Überschuß von *Bradys* Reagens und filtriert nach 1—2 Stdn. den ausgefallenen Niederschlag der Azoverbindungen ab. Diese waren in Schmp. und Mischschmp. sowie dünnschichtchromatographisch (Laufmittel: Benzol/Essigester 20/1) identisch mit authentischem Material⁶.

Einwirkung vom Semicarbazid auf 2,4-Dimethyl-o-benzochinolacetat und 2,6-Dimethyl-o-benzochinolacetat in 50proz. Äthanol:

1-(2,4-Dimethyl-5-hydroxyphenyl)-semicarbazid (Va)

5 g 2,4-Dimethyl-o-benzochinolacetat in wenig kaltem Äthanol gelöst gibt man zu einer filtrierten Lösung von 5 g Semicarbazid-Hydrochlorid und 5 g NaOAc (wasserfrei) in 50 ml 50proz. Äthanol. Die Lösung färbt sich langsam rot und nach ca. $\frac{1}{2}$ Stde. bilden sich feine Kriställchen. Man läßt noch 12 Stdn. stehen und filtriert. Ausb. 3,5 g Va (65% der Th.), weiße, glitzernde Blättchen aus Äthanol/Wasser. Schmp. 230—235° C (Zers.).

$\text{C}_9\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}_3$. Ber. N 21,53. Gef. N 21,57.

Zur Aromatisierung von IV a wird 1 g dieser Verbindung in wenig n-NaOH gelöst und im Stickstoffstrom ca. $\frac{1}{2}$ Stde. gekocht. Dann leitet man CO_2 bis zur Sättigung ein, wobei sich Kristalle abscheiden. Ausb. 0,65 g Va; glitzernde Blättchen aus Äthanol/Wasser. Schmp. 230—235° C (Zers.).

Der Mischschmp. von Va mit dem durch Aromatisierung von IV a erhaltenen Produkt zeigt keine Depression, die IR-Spektren (in KBr) waren identisch.

2,4-Dimethyl-5-hydroxyphenylazocarbonamid (VI)

Zu 1 g Va in 5 ml HCl konz. fügt man langsam unter Rühren und Eiskühlung eine Lösung von 3 g NaNO_2 in 20 ml Wasser. Das sofort ausfallende Produkt wird abgesaugt und getrocknet. Ausb. 0,7 g VI (71% der Th.), dunkelrote Nadeln aus Äthanol. Schmp. 184—186° C (Zers.).

$\text{C}_9\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}_3$. Ber. C 55,95, H 5,74, N 21,75.
Gef. C 56,20, H 5,88, N 21,55.

Die beiden Verbindungen Va und VI können mit Raney-Ni nach Urushibara¹² in Äthanol hydriert werden. Sie gehen unter Aufnahme von 1 Mol H_2 bzw. 2 Mol H_2 in 2,4-Dimethyl-5-aminophenol über. Ausb. in beiden Fällen ca. 90% der Th. (nach Umkristallisieren aus Wasser). Weiße Nadeln vom Schmp. 163—164° C.

Der Mischschmp. mit einem nach E. Bamberger und E. Reber⁵ hergestellten Vergleichspräparat zeigte keine Depression.

¹² „Organikum“, S. 592, VEB Deutscher Verlag der Wissensch., Berlin 1962.

1-(2,4-Dimethyl-3-hydroxyphenyl)-semicarbazid (Vc)

1 g 2,6-Dimethyl-o-benzochinolacetat wird in wenig Äthanol gelöst und eine Lösung von 1 g Semicarbazid-Hydrochlorid und 1,5 g NaOAc (wasserfrei) in 10 ml 50proz. Äthanol hinzugefügt. Die entstandene Trübung beseitigt man durch Zugabe von Äthanol. Die Lösung verfärbt sich nur schwach. Der langsam entstehende Niederschlag wird nach 48 Stdn. filtriert. Ausb. 0,94 g (87% d. Th.), weiße Blättchen aus Äthanol/Wasser. Schmp. 185—186° C.

$C_9H_{13}O_2N_3$. Ber. C 55,37, H 6,71, N 21,35.

Gef. C 55,06, H 6,97, N 22,06.

100 mg Vc wurden in Äthanol mit Raney-Ni als Katalysator hydriert. Ausb. 65 mg 2,6-Dimethyl-3-aminophenol (95% d. Th.), weiße Nadeln aus Wasser. Schmp. 100—101° C.

2,6-Dimethyl-3-aminophenol wurde auch durch Reduktion von 2,6-Dimethyl-3-nitrophenol hergestellt und schmolz von 101—102° C. Der Mischschmp. der beiden Präparate zeigte keine Depression.

$C_8H_{11}ON$. Ber. C 70,04, H 8,08, N 10,21.

Gef. C 69,40, H 7,51, N 10,22.

*Einwirkung von Semicarbazid auf p-Benzochinolacetate (Typ II)**2,4-Dimethylphenylazocarbonamid*

Zu einer Lösung von 0,7 g 2,4-Dimethyl-p-benzochinolacetat in 3 ml Äthanol fügt man eine Lösung von 1 g Semicarbazid-Hydrochlorid und 1 g NaOAc in 10 ml Wasser. Die entstandene Trübung beseitigt man durch Zugabe von Äthanol. Nach ca. 12 Stdn. bildet sich ein Niederschlag, der nach weiteren 12 Stdn. filtriert wird (0,55 g); vorsichtiges Einengen der Mutterlauge ergibt weitere 0,12 g. Ausb. 0,67 g (97% d. Th.), orangerote Blättchen aus Äthanol. Schmp. 135—136° C.

$C_9H_{11}ON_3$. Ber. N 23,72. Gef. N 24,23.

UV-Spektrum s. S. 1320.

p-Tolylazocarbonamid

Ansatz: 3,32 g 4-Methyl-p-benzochinolacetat
2,22 g Semicarbazid-Hydrochlorid
1,64 g NaOAc (wasserfrei)

Arbeitet man analog zur Darstellung des zuletzt beschriebenen Präparates auf, so erhält man 2,4 g (74% d. Th.) *p-Tolylazocarbonamid*, rote Nadeln (aus Äthanol). Schmp. 140—142° C. Die Verbindung ist in Schmp. und Mischschmp. identisch mit einem nach Bamberger und Brady¹³ hergestellten Vergleichspräparat.

UV-Spektrum: λ_{max} 226 m μ , log ϵ = 4,00

λ_{max} 302 m μ , log ϵ = 4,14

λ_{max} 430 m μ , log ϵ = 2,18.

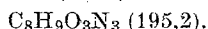
*Einwirkung von Semicarbazid auf o-Benzochinondiacetate (Typ III)**Allgemeine Arbeitsvorschrift*

Man bringt 1 g o-Benzochinondiacetat mit möglichst wenig 75proz. Äthanol in Lösung (Zimmertemp.) und fügt eine Lösung von 2 g Semicarbazid-

¹³ E. Bamberger und F. Brady, Ber. dtsh. chem. Ges. **33**, 3657 (1900).

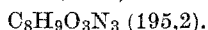
Hydrochlorid und 2 g NaOAc (wasserfrei) in 25 ml Wasser hinzu. Eine eventuell auftretende Trübung beseitigt man durch Zugabe von Äthanol. Läßt man die klare Lösung bei Zimmertemp. 1—3 Wochen an der Luft stehen, so scheiden sich langsam Kristalle aus, die nach der angegebenen Zeit filtriert werden.

mit 4-Methyl-o-benzochinondiacetat: 0,65 g 1-(2-Methyl-4,5-dioxocyclohexadienyl)-semicarbazid (VII a) (75% d. Th.), gelbe Nadeln aus Dimethylformamid/Wasser. Schmp. 225—235° C (Zers.).



Massenspektrum: Molgewicht 195.

mit 6-Methyl-o-benzochinondiacetat: 59% d. Th. an 1-(2-Methyl-3,4-dioxocyclohexadienyl)-semicarbazid VII b, orangerote Blättchen aus Dimethylformamid/Wasser. Schmp. 245° C (Zers.).

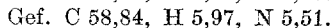
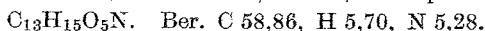


Massenspektrum: Molgewicht 195

mit 3,6-Dimethyl-o-benzochinondiacetat: 46% d. Th. an 1-(2,5-Dimethyl-3,4-dioxocyclohexadienyl)-semicarbazid (VII c), rote, stark verfilzte Nadelchen aus Dimethylformamid/Wasser. Schmp. 250° C (Zers.).

Reduzierende Acetylierung von VII a und VII c

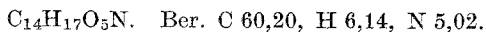
Je 200 mg löst man in wenig 1*n*-NaOH und gibt die tiefrote Lösung zu einer aushydrierten Aufschlammung von Raney-Ni in 1 *n*-NaOH. Nach Beendigung der Aufnahme von H₂ ist die ursprünglich tiefrote Lösung farblos; man fügt nun 5 ml Ac₂O zu und schüttelt noch 5 Min. Dann extrahiert man, ohne vom Katalysator zu filtrieren, über Nacht mit Äther. Die Ätherlösung wird mit NaHCO₃-Lösung geschüttelt und über NaCl getrocknet. Nach dem abdestillieren des Lösungsmittels auf dem Wasserbad bleibt das 2-Acetamino-4,5-diacetoxytoluol (VIII a) (Ausb. 210 mg, 85% d. Th.) zurück; es kristallisiert in weißen Rhomben (aus Methanol/Wasser). Schmp. 164—166° C.



Hydriert man 100 mg 2-Nitro-4,5-dihydroxytoluol⁹ analog zur Darstellung obiger Substanz mit Wasserstoff/Raney-Ni in *n*-NaOH, so erhält man 2-Acetamino-4,5-diacetoxytoluol⁹ in einer Ausb. von 89% d. Th.; weiße Rhomben vom Schmp. 164—166° C.

Der Mischschmp. mit dem durch Reduktion von 1-(2-Methyl-4,5-dioxocyclohexadienyl)-semicarbazid gewonnenen Produkt zeigte keine Depression.

Reduziert man in gleicher Weise VII c, so erhält man 2,3-Diacetoxy-5-acetamino-*p*-xytol in einer Ausb. von 83% d. Th., weiße Nadeln vom Schmp. 197—199° C, aus Methanol/Wasser.



Die Mikroanalysen wurden von Dr. J. Zak im Mikroanalytischen Laboratorium des Anorganisch-Physikalischchemischen Instituts und von Hr. H. Bieler im Organisch-Chemischen Institut ausgeführt, die Massenspektren wurden von Hr. Doz. Dr. G. Spiteller im Organisch-Chemischen Institut aufgenommen.