

thermometer) schmelzen und bei der Analyse scharf auf die Formel  $C_{23}H_{18}$  stimmende Zahlen liefern.

In Rücksicht auf die von Herrn Lehne begonnene Arbeit, werde ich mich einer ausführlichen Untersuchung der Derivate des Naphtyl-diphenylmethans enthalten und erlaube mir nur hierbei zu bemerken, dass ich mich gegenwärtig mit der Condensation von Benzhydrol mit verschiedenen höheren Kohlenwasserstoffen beschäftige, worüber ich in kurzer Zeit in diesen Berichten mitzutheilen hoffe.

Warschau, 22. März 1880.

### 178. Emil Fischer: Ueber Orthohydrazinbenzoësäure.

[Aus dem chem. Laboratorium der Akademie der Wissenschaften zu München.]

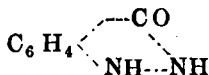
(Eingegangen am 25. März 1880.)

Während die Orthoamidosauren der aromatischen Reihe mit einer aus zwei oder drei Atomen Kohlenstoff bestehenden, gerade laufenden Seitenkette nach den neueren Untersuchungen von A. Baeyer<sup>1)</sup> sehr leicht innere Anhydride vom Typus des Oxindols bilden, ist die Entstehung eines ähnlichen Produktes aus der Anthranilsäure bisher nicht beobachtet worden. Es scheint somit die Möglichkeit oder wenigstens die Leichtigkeit jener Anhydridbildung bei den gewöhnlichen Amidosäuren ausschliesslich von der Länge der kohlenstoffhaltigen Seitenkette abhängig zu sein.

Unter dieser Voraussetzung durfte man erwarten, dass die Neigung zur Anhydridbildung in ähnlicher Weise durch eine Verlängerung der Stickstoffgruppe hervorgerufen werden könne.

Der Versuch hat diese Vermuthung in der That bestätigt.

Die der Anthranilsäure entsprechende Orthohydrazinbenzoësäure geht mit der grössten Leichtigkeit durch Wasserabspaltung in die Verbindung  $C_7H_6N_2O$  über, welche ihrem ganzen Verhalten nach die Constitution:



besitzt.

#### Orthohydrazinbenzoësäure.

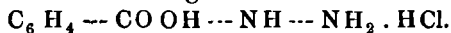
Diese Verbindung wird in derselben Weise wie das Phenylhydrazin aus der Anthranilsäure gewonnen; ihre Darstellung erfordert jedoch besondere Vorsicht und gelingt am besten nach folgendem Verfahren:

<sup>1)</sup> A. Baeyer, diese Berichte XI, 582; Baeyer und Jackson, ebendasselbst XIII, 115.

1 Th. reine, salzsaure Anthranilsäure wird in 3 Th. Wasser und 1 Th. Salzsäure (spec. Gew. 1.14) gelöst und nach dem Abkühlen durch Zusatz der berechneten Menge von Natriumnitrit in die Diazoverbindung verwandelt. Die klare Flüssigkeit wird sofort in eine concentrirte, schwach alkalische Lösung von überschüssigem Natriumsulfid eingetragen. Das Gemisch färbt sich erst dunkelroth, später hellgelb und wird schliesslich nach dem Ansäuern mit Essigsäure in ganz gelinder Wärme bis zur Entfärbung mit Zinkstaub behandelt. Die Lösung besitzt jetzt stark reducirende Eigenschaften und enthält ein in Wasser leicht lösliches, hydrazinsulfonsaures Salz. Zur Spaltung des letzteren wird das Filtrat unter guter Abkühlung mit gasförmiger Salzsäure gesättigt, wobei sich das schon in der Kälte entstehende Hydrochlorat der Hydrazinbenzoësäure wegen seiner Schwerlöslichkeit in starker Salzsäure fast vollständig neben Chlornatrium abscheidet. Von dem beigemengten Kochsalz lässt sich die Hydrazinverbindung durch Behandlung der filtrirten Krystallmasse mit kleinen Mengen kalten Wassers leicht trennen. Zur vollständigen Reinigung wird dieselbe in wenig warmem Wasser gelöst. Hierbei bleibt stets eine geringe Menge einer schwerlöslichen Säure vom Schmelzpunkt 144—145° zurück, welche identisch ist mit dem von Griess<sup>1)</sup> beschriebenen Orthodiazobenzoësäureimid und deren Entstehung unter den hier eingehaltenen Bedingungen ganz räthselhaft ist.

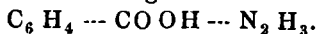
Aus der wässerigen Lösung scheidet sich das Hydrazinsalz beim längeren Stehen als schwach gefärbte Krystallmasse ab, welche nach dem Filtriren bis zur Entfärbung mit warmem Alkohol behandelt wird.

Dasselbe hat im Vacuum getrocknet die Formel:



	Gefunden	Berechnet
N	15	14.84.

In heissem Wasser ist es leicht löslich und krystallisirt daraus in feinen, weissen Nadeln; von Alkohol wird es schwer, von Aether fast gar nicht gelöst. Durch concentrirte Salzsäure wird es aus der wässerigen Lösung ziemlich vollständig ausgefällt. Zur Gewinnung der freien Säure wird das reine Hydrochlorat in wenig warmem Wasser gelöst und durch Natriumacetat zersetzt, wobei die schwer lösliche Hydrazinbenzoësäure sofort als weisser, krystallinischer Niederschlag ausfällt. Dieselbe hat bei 100° getrocknet die Formel:



	Gefunden	Berechnet
C	55.12	55.26
H	5.33	5.27
N	18.35	18.42.

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. Chemie 1867, 164.

Von heissem Wasser wird sie ziemlich leicht gelöst und krystallisirt daraus in feinen Nadeln. In Alkohol und Aether ist sie viel schwerer löslich als in Wasser und unterscheidet sich dadurch auffallend von der nahe verwandten Anthranilsäure. Gegen oxydirende Agentien zeigt sie das Verhalten der primären Hydrazine. Von Fehling'scher Lösung, Quecksilber- und Silbersalzen wird sie bereits in der Kälte unter lebhafter Gasentwicklung vollständig zersetzt.

Mit den Alkalien und alkalischen Erden bildet sie leicht lösliche Salze; von basisch essigsäurem Blei wird sie vollständig gefällt.

Die alkalische Lösung der reinen Säure kann einige Zeit ohne merkliche Zersetzung gekocht werden; versetzt man dieselbe indessen in der Wärme mit überschüssiger Essigsäure, so verliert sie sehr bald ihre reducirende Wirkung auf alkalische Kupferlösung. Dieselbe Veränderung beobachtet man beim Erwärmen mit starker Salzsäure.

Die Hydrazinbenzoësäure geht unter diesen Umständen in ihr inneres Anhydrid über, welches sich der wässerigen Lösung durch Ausschütteln mit Aether theilweise entziehen lässt.

#### Hydrazinbenzoësäureanhydrid.

Am leichtesten wird diese Verbindung durch Erhitzen der trocknen, reinen Säure erhalten. Letztere verliert bereits bei 150—160° langsam ein Molekül Wasser.

Handelt es sich um die Umwandlung grösserer Mengen, so erhitzt man die Substanz zweckmässig in einer Kohlensäureatmosphäre im Oelbade rasch auf 220—230°, wobei sehr bald Wasser und geringe Mengen eines aromatischen Oeles entweichen. Die Reaktion ist beendet, sobald die Masse vollständig geschmolzen ist. Beim Erkalten erstarrt der dunkelbraune Rückstand krystallinisch, während sich gleichzeitig an den Wänden des Gefässes ein weisses Sublimat absetzt. Das Produkt wurde durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol gereinigt. Aus der stark concentrirten Lösung scheidet sich beim Erkalten die Hauptmenge des Anhydrids in gelben Krystallen ab, während der grösste Theil der Verunreinigungen in der dunkelbraunen Mutterlauge bleibt. Durch nochmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol unter Zusatz von Thierkohle erhält man die Substanz in fast farblosen, kompakten Krystallen von der Formel:  $C_7H_6N_2O$ .

	Gefunden		Berechnet
C	62.	—	62.68
H	4.8	—	4.48
N	20.74	21.2	20.9.

Dieselbe ist in Alkohol und Aether ziemlich schwer löslich; aus der alkoholischen Lösung scheidet sie sich beim längeren Stehen in flächenreichen, kompakten Krystallen ab; von heissem Wasser wird sie ziemlich schwer aufgenommen. Beim vorsichtigen Erhitzen schmilzt

