

4-Amino-*N*-phenyl-1.8-naphthsultam (IV, R = H, X = NH₂).

Zur Darstellung der Base wurde der Nitrokörper in wäßrigem Alkohol gelöst und durch Kochen mit Zinn und Salzsäure reduziert. Dann wurde der Alkohol abgetrieben und der Kolbeninhalt mit Natronlauge übersättigt und ausgeäthert. Der Rückstand der ätherischen Lösung lieferte nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol tiefgelbe, sehr gut ausgebildete, lanzettförmige Krystalle vom Schmp. 185°. Die neue Base gibt recht beständige, mit β-Naphthol, R-Salz usw. rasch zu schön roten Farbstoffen kuppelnde Diazoniumsalze.

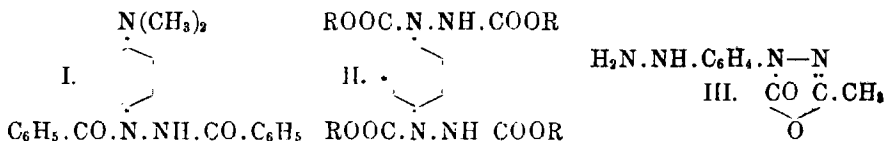
0.0997 g Sbst.: 8.78 ccm N (24°, 750 mm).

C₁₆H₁₂O₂N₂S. Ber. N 9.46. Gef. N 9.7.

208. R. Stollé und K. Leffler: Über Abkömmlinge des *p*-Phenylen-dihydrazins¹⁾. (Vorläufige Mitteilung.)

(Eingegangen am 8. Mai 1924.)

Versuche, das Anlagerungsprodukt von Azodibenzoyl an *N*-Dimethyl-anilin I²⁾, das den ersten Fall der Einlagerung einer Azocidylverbindung in den aromatischen Kern darstellt, in besserer Ausbeute unter Anwendung von Kondensationsmitteln zu erhalten, hatten zunächst, wohl wegen der geringen Beständigkeit des Azodibenzoyls keinen Erfolg. Bei Verwendung der beständigeren, zugleich aber stärker ungesättigten Azodicarbonester, die O. Diels³⁾ so erfolgreich zur Abspaltung von am Stickstoff gebundenen Methylgruppen, zu Additionsreaktionen mit Aminen und Enolen und zur Dehydrierung⁴⁾ benutzt hat, gelang es uns aber, Azodicarbonester bei Gegenwart von konz. Schwefelsäure sogar auch an aromatische Kohlenwasserstoffe anzulagern und so, ausgehend von Benzol, zu Abkömmlingen des *p*-Phenylendihydrazins (II) zu



gelangen. Die Konstitution ergab sich einwandfrei aus den Spaltungsprodukten, *p*-Phenylendiamin und Phenyl-hydrazin. Ob es möglich ist, das sicher sehr empfindliche *p*-Phenylendihydrazin zu gewinnen, muß weiteren Versuchen vorbehalten bleiben. Ein Abkömmling desselben liegt in dem von M. Freund und H. Haase⁵⁾ dargestellten Chlorhydrat des *p*-Hydrazidophenyl-methyl-oxybiazolon (III) vor. Schon bei Darstellung des *p*-Amino-acetylphenylhydrazons aus dem entsprechenden Biazolon mußte unter Ausschluß von Luft gearbeitet werden, und die Abspaltung der Acetylgruppe gelang den genannten Forschern nicht. Auch die noch nicht abgeschlossenen Versuche zur Darstellung von *p*-Dimethyl-amino-phenylhydrazin⁶⁾ weisen zur Genüge auf die Unbeständigkeit des Grundkörpers hin.

¹⁾ Bericht Sitzung Chemische Gesellschaft Heidelberg vom 7. Dezember 1923, Z. Ang. 37, 96 [1924], und K. Leffler, Inaug.-Dissertat., Heidelberg 1924.

²⁾ B. 45, 2680 [1912].

³⁾ B. 47, 2043 [1914]; A. 429, 1 [1922]; B. 56, 561, 1933 [1923].

⁴⁾ vergl. auch M. Busch, H. Müller und E. Schwarz, B. 56, 1600 [1923].

⁵⁾ B. 26, 1321 [1893]. ⁶⁾ B. 45, 2680 [1912].

Toluol und Brom-benzol lieferten mit Azodicarbonester unter dem Einfluß von Schwefelsäure Anlagerungsprodukte; die bei der Spaltung *p*-Tolylhydrazin und *p*-Brom-phenylhydrazin ergaben⁷⁾.

Aus anderem Gesichtspunkt unternommene Versuche zur Zusammenlagerung von Stickstoffwasserstoffsäure mit Azodibenzoyl und Azodicarbon-säure-ester sind noch nicht zum Abschluß gekommen. Bei Verwendung des letzteren wurde bei Spaltung des offenbar nicht einheitlichen Reaktionsproduktes eine bei 247° schmelzende Verbindung erhalten, die ein lebhaft detonierendes Silbersalz lieferte.

Wir bitten die Fachgenossen, uns die Durchführung auch dieser Untersuchungen noch eine Zeitlang zu überlassen.

Beschreibung der Versuche.

p-Phenylendihydrazin-tetracarbonsäure-methylester.

Eine Lösung von 20 g Azodicarbonsäure-methylester in 75 ccm trockenem Benzol wurde mit 20 ccm konz. H₂SO₄ unterschichtet. Nach 24-stdg. Stehen wurde die das Anlagerungsprodukt enthaltende nun dunkel gefärbte Schwefelsäure-Schicht zu zerstoßenem Eis gegeben. Die abgessaugte und von anhaftendem Benzol befreite Ausscheidung stellte, aus Eisessig umkrystallisiert, ein weißes Krystallpulver vom Schmp. 209° dar. Ausbeute 90⁰/₀.

0.1966 g Sbst.: 0.3256 g CO₂, 0.0882 g H₂O. — 0.2000 g Sbst.: 27.8 ccm N (21°, 756 mm).

C₁₁H₁₈O₈N₄. Ber. C 45.39, H 4.94 N 15.14. Gef. C 45.17, H 5.02, N 15.14.

Kaum in Wasser und Äther, gut in heißem Alkohol und Eisessig löslich. Die aus alkohol. Lösung auf Zusatz von Wasser gewonnene Aufschlammung löst sich in Alkali, zeigt andererseits mit Pergrelon-Lösung Gelbfärbung.

p-Phenylendihydrazin tetracarbonsäure-äthylester wurde nach dem vorherbeschriebenen Verfahren aus Benzol und Azodicarbonsäure-äthylester dargestellt. Aus Eisessig weißes Krystallpulver vom Schmp. 192°.

0.2129 g Sbst.: 24.9 ccm N (18°, 755 mm).

C₁₈H₂₆O₈N₄. Ber. N 13.14. Gef. N 13.33.

Löst sich kaum in Wasser und Äther, leicht in heißem Alkohol und Eisessig.

Die Spaltung des *p*-Phenylendihydrazin-tetracarbonsäure-methylesters

1. mit 2-n. Natronlauge unter Durchleiten von Wasserdampf ergab im Destillat Phenylhydrazin (als Benzaldehyd-phenylhydrazon festgestellt) und in der rückständigen braun gefärbten Lösung *p*-Phenylendiamin (als Dibenzoylderivat herausgearbeitet). Die verhältnismäßig geringe Ausbeute zeigte, daß auch weitergehende Zersetzung eingetreten war;

2. mit wässrigem Pyridin lieferte neben *p*-Phenylendiamin (als Salicylaldehyd-kondensationsprodukt gewonnen, einen bei 235° schmelzenden gelbgefärbten Körper, der noch näher untersucht werden muß.

3. mit Essigsäure am Rückflußkühler verlief gleicherweise wenig glatt unter Bildung von *p*-Phenylendiamin.

⁷⁾ Die HHrn. cand. chem. G. Adam und W. Reichert, die mit Fortsetzung der Untersuchung beschäftigt sind, haben auch aus 1 Mol. Naphthalin und 2 Mol. Azodicarbonsäure-ester ein Dihydrazin-Derivat, bzw. aus Äthyl-benzol und Azodicarbonsäure-methylester ein Hydrazin-Derivat erhalten.

Toluol und Azodicarbonester.

Das unter der Einwirkung von konz. Schwefelsäure und Versetzen der Schwefelsäureschicht mit Eis gewonnene harzige Produkt lieferte bei der Spaltung mit 2-n. Natronlauge und Destillation mit Wasserdampf *p*-Tolyhydrazin (als Benzylidenverbindung gekennzeichnet).

Brom-benzol und Azodicarbonester

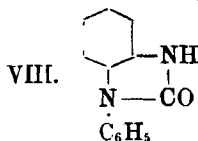
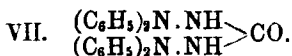
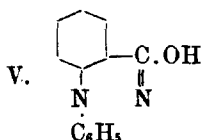
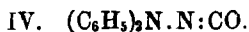
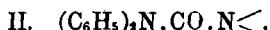
lieferten unter entsprechenden Bedingungen ein Destillat, das die Benzylidenverbindung des *p*-Bromphenyl-hydrazins in 70-proz. Ausbeute ergab.

Heidelberg, Chem. Institut d. Universität, 6. Mai 1924.

209. R. Stollé: Über Carbonyl-diphenylhydrazin.
(Vorläufige Mitteilung.)

(Eingegangen am 18. Mai 1924.)

J. Thiele¹ hat das Einwirkungsprodukt von Silberoxyd auf Isocyanatetrabromid unter Vorbehalt als Isocyanat-Abkömmling (I) angesprochen. R. Stollé und K. Krauch² haben, um zu der gleichen Verbindung zu gelangen, Hydrazidicarbonazid mit Pyridin zur Abspaltung von Stickstoffwasserstoffsäure gekocht; letztere trat auch neben verhältnismäßig geringer Stickstoff-Entwicklung ein. Das Produkt konnte aber erst durch Erhitzen mit konz. Salzsäure im Bombenrohr unter Bildung von Hydrazinchlorhydrat gespalten werden. Ebenso scheinen nur höher molekulare Verbindungen bei der Einwirkung von Phosgen auf Hydrazinchlorhydrat und Hydrazidicarbonester³) zu entstehen, wobei auch in diesem Falle Polymerisation der gesuchten und wohl als Zwischenprodukt entstehenden Verbindung oder Zusammenlagerung derselben mit noch unzersetztem oder in anderem Sinne verändertem Ausgangsstoff anzunehmen sein dürfte.



S. F. Acree⁴ hat aus α, α -Diphenyl-hydrazin- β -carbonsäurechlorid »wahrscheinlich« Carbonyl-diphenylhydrazin (IV) erhalten. Als Weg zur Darstellung dieser wohl am ehesten da die wanderungslustigen Wasserstoffatome am Stickstoff fehlen — rein zu gewinnenden Verbindung kam noch die Umlagerung des durch Erhitzen von Diphenyl-

¹ A. 308, 69 [1898].

² B. 47, 728 [1914].

³ K. O. Leverkus, Inaug.-Dissertat., Heidelberg 1909, S. 44.

⁴ B. 36, 3154 [1903].