

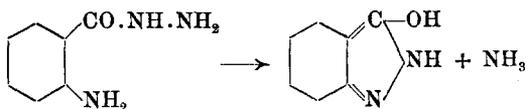
Mitteilung aus dem Laboratorium für angew. Chemie und Pharmazie
der Universität Leipzig

Zur Kenntnis der Ringsysteme mit Para-Bindung, II¹⁾

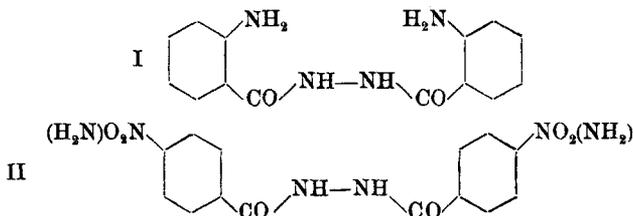
Von Gustav Heller und Richard Ebeling

(Eingegangen am 24. April 1935)

Thode²⁾ hatte angenommen, daß die durch Erhitzen von *o*-Aminobenzhydrazid entstehende Verbindung, die er als Benzisopyrazolon (3-Oxyindazol) bezeichnete, durch Abspaltung von Ammoniak entstanden sei.



G. Heller und Reichardt³⁾ fanden dagegen, daß das Kondensationsprodukt nicht durch Ammoniakabspaltung, sondern durch Eliminierung von Hydrazin aus 2 Molekülen Hydrazid entsteht und Bis(anthranilsäure)hydrazid I ist.



Unter diesen Umständen war es angezeigt, die Substanz, welche Heller und Gottfried¹⁾ beim Erhitzen von *p*-Aminobenzoessäurehydrazid erhalten und als *p*-Benzoisopyrazolon be-

¹⁾ 1. Mitteilung: Dies. Journ. [2] 111, 368 (1925).

²⁾ Dies. Journ. [2] 69, 92 (1904).

³⁾ Dies. Journ. [2] 118, 146 (1927).

zeichnet hatten, einer erneuten Untersuchung zu unterwerfen, wobei sich ergab, daß bei ihrer Bildung gleichfalls nicht Ammoniak, sondern aus 2 Molekülen Hydrazid Hydrazin abgespalten wird. Das entsprechende p-Dinitrobenzoesäurehydrazid II ist von Curtius und Trachmann¹⁾ dargestellt worden und seine Reduktion zur Diaminoverbindung, die allerdings nur bei vorsichtigem Arbeiten mit kleinen Mengen in der gewünschten Weise verlief, lieferte eine mit dem beschriebenen sogenannten p-Benzoisopyrazolon identische Substanz.

Zur weiteren Charakterisierung wurde noch die Acetylverbindung dargestellt, die sich ebenfalls mit der früher erhaltenen gleich erwies. Zu erwähnen ist, daß die Substanz sich in Essigsäureanhydrid auch in der Hitze nicht löst und die Acetylierung ohne sichtbare Veränderung vor sich geht.

Damit dürften die Angaben über die Entstehung von ringförmigen Gebilden mit para-Verkettung bei aromatischen Substanzen nach den alten Methoden mit großer Vorsicht aufzunehmen sein und wohl meist Kondensationsprodukte aus zwei oder mehreren Molekülen vorliegen.

Insbesondere ist das p-Dihydroindol, das nach der Untersuchung von v. Braun und Gawrilow²⁾ sich aus p-Aminophenäthylchlorid bilden soll, zu streichen, wie sich aus einer eingehenden Untersuchung von E. Ferber³⁾ ergibt.

Beschreibung der Versuche

Zur Ergänzung der unvollständigen Literaturangaben sei mitgeteilt, daß p-Nitrobenzhydrazid vorteilhaft durch Erhitzen von 5 g p-Nitrobenzoesäuremethylester, 5 g Hydrazinhydrat und 15 ccm absoluten Alkohol dargestellt wird; die Ausbeute betrug 90% d. Th.

Der aus je 2 g p-Nitrobenzhydrazid mit 1,5 g Acetessigester und 5 g 96-prozent. Alkohol durch $\frac{1}{2}$ -stündiges Erhitzen erhaltene und aus Alkohol krystallisierte p-Nitrobenzoylhydrazinacetessigester bildet aus Alkohol gelbe Nadeln vom Schmp. 115°; Ausbeute 74% d. Th.

¹⁾ Dies. Journ. [2] 51, 177 (1895).

²⁾ Ber. 45, 1274 (1912).

³⁾ Ber. 62, 183 (1929).

Bis(p-Nitrobenzoyl)hydrazid wird zweckmäßig durch $\frac{1}{2}$ -ständiges Erhitzen von je 1 g Acetessigesterverbindung in Reagenzgläsern auf 170—175° dargestellt. Die erkaltete, feste Masse wurde mit Alkohol verrührt, mehrmals damit extrahiert und der Rückstand aus viel Eisessig krystallisiert. Erhalten wurden 6,3 g aus 20,9 g Acetessigesterverbindung. Schmp. 283°.

Bis(p-aminobenzoyl)hydrazid

Die Reduktion erfolgt nicht glatt, und man darf nicht mehr als 0,1—0,2 g mit etwa 20 Teilen Eisessig auf dem Wasserbade erhitzen; nach 10 Minuten gibt man nach und nach Zinkstaub zu, erwärmt weitere 10 Minuten und fügt dann vorsichtig Salzsäure hinzu; es wird unter häufigem Bewegen gerade bis zur Lösung reduziert, filtriert und das abgekühlte Filtrat mit Natriumacetat versetzt. Am nächsten Tage wurden die farblosen Abscheidungen durch Erwärmen mit verdünnter Salzsäure und Zugabe von etwas konz. Säure gelöst und das beim Stehen abgeschiedene Salz mit Natriumacetat zerlegt. Es zeigte sich aber, daß die Verbindung so nicht aschefrei zu erhalten war. Das gelang erst nach mehreren Versuchen, als die salzsaure Lösung kalt mit Soda versetzt und alsbald filtriert wurde. Die dann aus Wasser krystallisierte Verbindung schmolz bei 303—4°. (Der von Gottfried angegebene Schmelzpunkt ist zu hoch, wie auch ein vorhandenes Präparat ergab.)

4,616 mg Subst.: 10,45 mg CO₂, 2,19 mg H₂O. — 5,33 mg Subst.: 0,954 ccm N (22°, 750 mm).

C ₁₄ H ₁₄ O ₂ N ₄	Ber. C' 62,2	H 5,18	N 20,74
	Gef. „ 61,73	„ 5,31	„ 20,44

Acetylierung. Das Hydrazid geht auch beim längeren Erhitzen mit überschüssigem Essigsäureanhydrid nicht in Lösung. Die mit verdünnter Salzsäure behandelte Substanz zeigt nach dem Trocknen den Schmp. 335° und ließ sich in kleinen Mengen nicht umkrystallisieren.

4,659 mg Subst.: 0,635 ccm N (22°, 750 mm).

C ₁₈ H ₁₈ O ₄ N ₄	Ber. N 15,9	Gef. N 15,56
---	-------------	--------------