

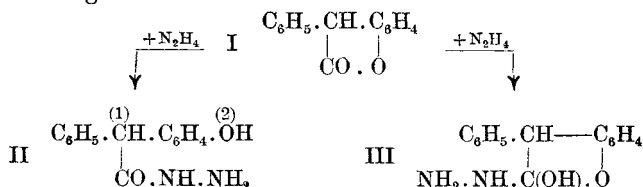
Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Köln

## Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Lactone

Von August Darapsky,  
Heinrich Berger und Anton Neuhaus<sup>1)</sup>

(Eingegangen am 16. September 1936)

Das Verhalten von Hydrazin gegen Lactone hat zuerst Wedel<sup>2)</sup> untersucht. Er studierte besonders die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf o-Oxy-diphenylelessigsäure-lacton (I) und auf Phthalid und fand, daß dabei Anlagerungsprodukte von Hydrazin an die betreffenden Lactone entstehen. Von den beiden möglichen Formeln (II bzw. III) für den so aus Hydrazinhydrat und o-Oxy-diphenylelessigsäure-lacton(I) gewonnenen Körper hält Wedel Formel II für die wahrscheinlichere, da die Verbindung nicht nur von Säuren, sondern wie ein echtes Phenol auch von Alkalien leicht aufgenommen und aus der alkalischen Lösung durch Kohlensäure unverändert wieder abgeschieden wird. Die Substanz stellt danach o-Oxy-diphenylelessigsäurehydrazid (II) dar und entsteht aus dem Lacton durch Aufnahme von 1 Mol. Hydrazin unter gleichzeitiger Öffnung des Lactonringes.



Die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf aliphatische Lactone wurde von Blaise und Luttringer<sup>3)</sup> sowie von

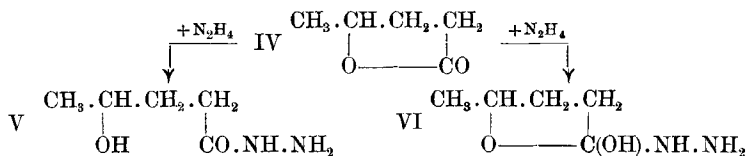
<sup>1)</sup> Vgl. Anton Neuhaus, Inaug.-Diss., Köln 1928. Druck von Robert Noske, Borna-Leipzig, 1929.

<sup>2)</sup> Ber. **33**, 766 (1900).

<sup>3)</sup> Compt. rend. **140**, 790 (1905); Bull. soc. chim. (3) **33**, 1095 (1905).

Blaise und Köhler<sup>1)</sup> ausführlich untersucht. Sie nennen die so erhaltenen Verbindungen Hydrazinlactone und erblicken in ihnen im Gegensatz zu Wedel keine normalen Hydrazide der entsprechenden Oxy Säuren, sondern unter Erhaltung des Lactonringes entstandene einfache Anlagerungsprodukte von Hydrazin an die Carbonylgruppe.

Um zu entscheiden, welche der beiden Auffassungen dem tatsächlichen Verhalten der betreffenden Verbindungen am besten Rechnung trägt, haben wir die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Lactone einer erneuten Untersuchung unterzogen. Wir stellten zunächst aus Valerolacton (IV) das schon von Blaise und Luttringer<sup>2)</sup> beschriebene Hydrazinlacton nochmals dar und reinigten das Produkt durch Destillation i. V. Während nach den Angaben dieser Forscher Hydrazinlactone so leicht Hydrazin abspalten, daß mit Benzaldehyd sofort Benzaldazin entsteht, erhielten wir aus dem Valerolactonderivat durch Schütteln der wäßrigen Lösung mit Benzaldehyd, ohne daß dabei Hydrazin austrat, eine rein weiße Benzalverbindung von der erwarteten Zusammensetzung. Die Substanz zeigt also durchaus das Verhalten eines primären Säurehydrazids und dürfte somit im Sinne von Wedel als  $\gamma$ -Oxy-n-valeriansäurehydrazid (V) und nicht als Hydrazin- $\gamma$ -methylbutyro-lacton (VI) zu betrachten sein.



Als primäres Säurehydrazid sollte die Substanz endlich mit salpetriger Säure das zugehörige Azid liefern; doch ließ sich dieses dabei nicht isolieren.

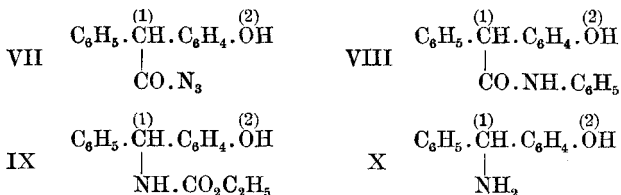
In Anbetracht der handlicheren Natur der aromatischen Säureazide durfte man hoffen, aus dem oben erwähnten o-Oxydiphenylessigsäurehydrazid (II) auch ein faßbares Azid zu erhalten. Nach Wedel<sup>3)</sup> soll allerdings salpetrige Säure auf

<sup>1)</sup> Bull. soc. chim. (4) 7, 410 (1910).

<sup>2)</sup> Bull. soc. chim. (3) 33, 1097 (1905).

<sup>3)</sup> Ber. 33, 770 (1900).

das Hydrazid nicht einwirken. Wir aber erhielten aus dem Hydrazid in verdünnter salzsaurer Lösung mit Natriumnitrit ein klebriges, explosives Azid (VII), das bei der Verseifung mit Natronlauge Natrium-azid lieferte und mit Anilin in das zugehörige Anilid (VIII) überging. Das Azid ist freilich nur wenig beständig. So lieferte es beim Erwärmen in Benzol sowie auch schon bei kurzem Stehen der Acetonlösung mit Wasser unter Austritt von Stickstoffwasserstoff das Lacton (I) wieder zurück. Dieses bildete sich auch beim Kochen des Azids mit Alkohol neben dem normalen Urethan (IX). Das so erhaltene Produkt gab nämlich beim Erhitzen mit Natronlauge außer o-Oxydiphenylelessigsäure infolge Hydrolyse des vorhandenen Urethans auch  $\alpha$ -Amino-o-oxy-diphenylmethan oder o-Oxy-benzhydrylamin (X), das auf anderem Wege bereits von Cohn<sup>1)</sup> dargestellt wurde.

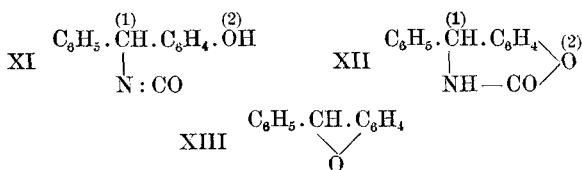


Beim Aufbewahren verwandelte sich das klebrige Azid (VII) unter Stickstoffentwicklung allmählich in ein festes Produkt, das nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 219° schmolz und die Zusammensetzung C<sub>14</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>N zeigte. Die Bildung dieses Körpers ist wohl so zu erklären, daß das Azid unter Stickstoffentwicklung zunächst in das Isocyanat (XI) übergeht und dieses sich darauf unter Wanderung eines Wasserstoffatoms und Ringschluß in o-Oxy-benzhydryl-carbaminsäure-anhydrid (XII) umlagert. Auffallend ist nur im Vergleich mit analog gebauten, von Lindemann und Schultheis<sup>2)</sup> dargestellten Verbindungen die Beständigkeit obigen Körpers gegen Natronlauge. Die Substanz wurde nämlich selbst beim Kochen damit nicht angegriffen, ließ sich aber mit Salzsäure in o-Oxy-benzhydrylamin (X) und Cyclophenylen-benzyliden-oxyd (XIII), ein weiteres Umwandlungsprodukt dieses Amins<sup>3)</sup>, überführen.

<sup>1)</sup> Monatsh. 15, 655 (1894).

<sup>2)</sup> Ann. Chem. 464, 239 (1928).

<sup>3)</sup> Vgl. Cohn, Monatsh. 16, 273 (1895).



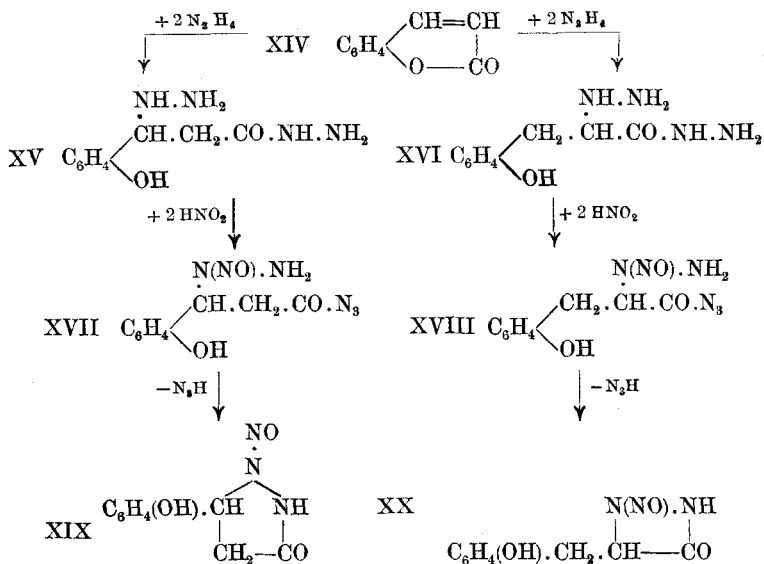
Einen besonders interessanten Verlauf nahm die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf ein ungesättigtes Lacton, das Cumarin (XIV). Durch unmittelbares Erhitzen der Komponenten erhielten zwar auch wir gleich Wedel<sup>1)</sup> nur ein gelbes, öliges Produkt. Beim Arbeiten in alkoholischer Lösung dagegen entstand ein weißer, gut krystallisierter Körper vom Schmp. 127—128°. Dieser besaß aber nicht die erwartete Zusammensetzung eines o-Cumarsäure-hydrazids, sondern enthielt 1 Mol. Hydrazin mehr und lieferte mit Benzaldehyd eine Dibenzalverbindung. In der Substanz waren somit zwei primäre Hydrazinogruppen enthalten; das zweite Mol. Hydrazin mußte sich also an die Kohlenstoffdoppelbindung addiert haben. Von den beiden hiernach möglichen Formeln (XV bzw. XVI) eines  $\beta$ - bzw.  $\alpha$ -Hydrazino-o-hydrocumarsäure-hydrazids besitzt erstere von vornherein die größere Wahrscheinlichkeit, da nach den Beobachtungen von Posner und Hess<sup>2)</sup> die Einwirkung von Hydroxylamin auf Cumarin gleichfalls zu einer  $\beta$ -Verbindung führt. Einen sicheren Beweis für Formel XV konnten wir durch das Verhalten gegen salpetrige Säure erbringen. Man sollte dabei eigentlich die Bildung eines Nitroso-azids (XVII oder XVIII) erwarten. Statt dessen entstand unter Austritt von Stickstoffwasserstoff ein nicht explosiver, ganz beständiger Körper, für den wiederum zwei Formeln (XIX oder XX) mit einem 5- oder 4-gliedrigen Ring in Frage kommen.

Die besonders leichte Entstehung von 5-gliedrigen Ringen und die Ähnlichkeit im Verhalten unseres Körpers mit dem von Muckermann<sup>3)</sup> aus Zimtsäurehydrazid und salpetriger Säure erhaltenen 1-Nitroso-5-phenyl-3-pyrazolidon lassen keinen Zweifel daran, daß 1-Nitroso-5-o-oxyphenyl-3-pyrazolidon (XIX) vorliegt. Auch unsere Verbindung besaß ausgesprochen saure

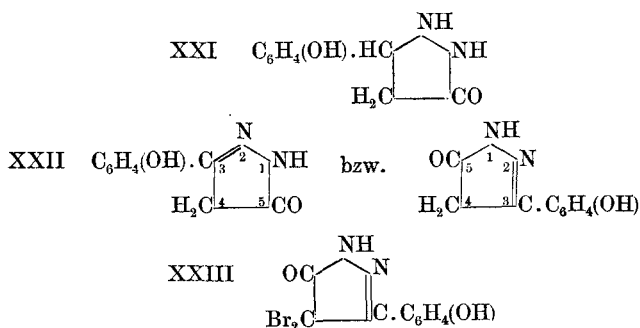
<sup>1)</sup> Ber. **33**, 770 (1900).

<sup>2)</sup> Ber. **46**, 3816 (1913).

<sup>3)</sup> Dies. Journ. (2) **83**, 513 (1911).



Eigenschaften und gab ein gut charakterisiertes Ammonium- und Silbersalz. Mit Brom entstand endlich das erwartete Dibrompyrazolon. Das Nitrosopyrazolidon (XIX) geht dabei vermutlich unter Abspaltung der Nitrosogruppe zunächst in das zugehörige 3- oder 5-Pyrazolidon (XXI) über, dieses wird sodann durch Brom zum Pyrazolon (XXII) oxydiert und letzteres schließlich durch weiteres Brom in 3-o-Oxyphenyl-4,4-dibrom-5-pyrazolon (XXIII) umgewandelt.



Versuche, das Dibrompyrazolon (XXIII) zur Identifizierung noch auf einem anderen Wege darzustellen, nämlich durch

Bromierung von fertigem 3-o-Oxyphenyl-5-pyrazolon, das aus o-Oxybenzoyl-essigester und Hydrazinhydrat erhältlich sein mußte, führten zu keinem Ergebnis, da es nicht gelang, den erforderlichen o-Oxybenzoyl-essigester analog dem Benzoyl-essigester durch Kondensation von Salicylsäureester und Essigester mit Natrium zu gewinnen.

### Beschreibung der Versuche.

#### $\gamma$ -Oxy-n-valeriansäure-hydrazid (V)

Das erforderliche Valerolacton wurde nach den Angaben von Fittig und Wolff<sup>1)</sup> sowie von Neugebauer<sup>2)</sup> aus Lävulinensäure (E. de Haen) durch Reduktion mit Natriumamalgam dargestellt und zeigte den angegebenen Sdp. 206°.

Zur Überführung in  $\gamma$ -Oxy-n-valeriansäure-hydrazid wurden 4 g Valerolacton in 40 ccm Alkohol gelöst, 2 g Hydrazinhydrat hinzugefügt und 8 Stunden auf dem Wasserbad gekocht. Nach dem Abdestillieren des Alkohols wurde der zurückbleibende farblose Syrup unter vermindertem Druck bei 12 mm fraktioniert. Zunächst ging bei 30—40° noch etwas unverändertes Hydrazinhydrat über, dann stieg die Temperatur schnell auf 100° an. Es wurden 2 Fraktionen gesondert aufgefangen, die eine von 100—110° und die andere von 110—120°, die beide zu einer schneeweißen Masse erstarrten und die gleichen Eigenschaften zeigten. Das so erhaltene Hydrazid wurde aus wenig warmem Chloroform umkrystallisiert. Die Substanz bildete danach feine Nadeln vom Schmp. 65°; Ausbeute: 3 g. Die Verbindung ist in Wasser und Alkohol schon in der Kälte leicht löslich, desgleichen in heißem Chloroform, dagegen unlöslich in Äther, Benzol und Aceton.

0,1577, 0,1228 g Subst.: 0,2650, 0,2037 g CO<sub>2</sub>, 0,1304, 0,1002 g H<sub>2</sub>O.  
— 0,1680, 0,1445 g Subst.: 30,8 (21°, 756 mm), 26,7 (22°, 757 mm) ccm N.

C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub> N (132,11)	Ber. C 45,45	H 9,09	N 21,21
	Gef. „ 45,8, 45,2	„ 9,3, 9,1	„ 21,2, 21,3

Die gleiche Verbindung haben bereits Blaise und Luttringer<sup>3)</sup> durch Eindampfen von Valerolacton und Hydrazin-

<sup>1)</sup> Ann. Chem. **208**, 104 (1881).

<sup>2)</sup> Ann. Chem. **227**, 101 (1885).

<sup>3)</sup> Bull. soc. chim. [3] **33**, 1097 (1905).

hydrat auf dem Wasserbade und Umkrystallisieren des Rückstandes aus heißem Essigester dargestellt und als Hydrazin- $\gamma$ -methylbutyro-lacton beschrieben; nur fanden sie den Schmelzpunkt etwas niedriger, nämlich schon bei 61—62°.

Benzalverbindung. Schied sich beim Schütteln einer verdünnten wäßrigen Lösung des Hydrazids mit Benzaldehyd nach mehrstündigem Stehen als weißer, flockiger Niederschlag ab und wurde aus heißem Benzol umkrystallisiert. Löslich in der Wärme in Benzol, Alkohol, Aceton und Chloroform, unlöslich in Äther. Schmp. 95°.

0,1345, 0,1642 g Subst.: 0,3221, 0,3944 g CO<sub>2</sub>, 0,0883, 0,1094 g H<sub>2</sub>O. —  
0,1049, 0,1198 g Subst.: 11,7 (23°, 764 mm), 13,2 (22°, 765 mm) ccm N.

C <sub>12</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub> N <sub>2</sub> (220,14)	Ber. C 65,45	H 7,27	N 12,73
	Gef. „ 65,3, 65,5	„ 7,4, 7,5	„ 12,9, 12,8

Einwirkung von salpetriger Säure. Das Hydrazid wurde in Wasser gelöst, mit Salzsäure angesäuert und unter Eiskühlung eine konz. Lösung von Natriumnitrit tropfenweise hinzugegeben. Es trat lebhafte Gasentwicklung ein, ein Niederschlag fiel jedoch nicht aus. Die Flüssigkeit wurde mehrmals mit Äther ausgezogen. Beim Verdunsten des Äthers hinterblieb ein brauner, schmieriger Rückstand, der, auf dem Spatel erhitzt, ruhig abbrannte. Das Produkt gab ferner beim Erwärmen mit Natronlauge und nachherigem Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure keinen Stickstoffwasserstoff. Das erwartete  $\gamma$ -Oxy-valeriansäure-azid ließ sich nicht fassen.

#### o-Oxy-diphenyllessigsäure-lacton (I)

Das Lacton wurde nach den Angaben von Bistrzycki und Flatau<sup>1)</sup> aus 100 g Mandelsäure (5 Teile), 86 g Phenol (7 Teile) und 250 g 73% iger Schwefelsäure (20 Teile) durch 4-stündiges Erhitzen im Ölbad bis auf 125° dargestellt und schmolz nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol, wie angegeben, bei 113—114°. Die Ausbeute betrug durchschnittlich 50 g. Das Lacton reduziert ammoniakalische Silbernitratlösung.

Eine Probe Lacton wurde in 2-fach normaler Natronlauge gelöst und nach kurzem Erwärmen angesäuert. Dabei fiel o-Oxy-diphenyl-essigsäure ölig aus. Nach 1/2-tägigem Stehen wurde sie krystallin. Schmp. 87°. Bistrzycki und

<sup>1)</sup> Ber. 28, 989 (1895); 30, 124 (1897).

Flatau<sup>1)</sup> fanden 85—87°. Einige Gramm der Säure wurden mit konz. Salzsäure  $\frac{1}{2}$  Stunde am Rückflußkühler gekocht. Es bildete sich dabei das Lacton zurück, das nach dem Umlösen aus Alkohol den richtigen Schmelzpunkt zeigte. Beim Anreiben der Säure mit konz. Salzsäure und 1-tägigem Stehen trat dagegen keine Lactonbildung ein.

#### o-Oxy-diphenylelessigsäure-hydrazid (II)

20 g Lacton wurden in 25 ccm absolutem Alkohol gelöst und mit 20 g Hydrazinhydrat kurze Zeit am Rückflußkühler gekocht. Das Hydrazid fiel dabei in Nadeln aus. Aus viel Alkohol umkrystallisiert, zeigten sie einen Schmp. 220° u. Zers., wie ihn auch Wedel<sup>2)</sup> fand.

0,1741 g Subst.: 0,4419 g CO<sub>2</sub>, 0,0919 g H<sub>2</sub>O. — 0,1162 g Subst.: 9,05 ccm N (20°, 761 mm).

C <sub>14</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub> N <sub>2</sub> (242,12)	Ber. C 69,42	H 5,78	N 11,57
	Gef. „ 69,2	„ 5,9	„ 11,6

Beim Kochen mit Säuren spaltet sich das Hydrazid in Lacton und Hydrazinsalz. Das Hydrazid wurde mit konz. Salzsäure 5 Minuten erwärmt. Das Lacton schied sich als bald erstarrendes Öl ab. Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol hatte es den Schmp. 113°. Im salzsauren Filtrat ließ sich mit Benzaldehyd Hydrazinchlorid nachweisen.

Schon beim Stehen in der Kälte spaltet selbst verdünnte Salzsäure aus dem Hydrazid Hydrazin ab. Aus der Lösung des salzsauren Hydrazids fiel nach kurzem Stehen ein weißer Körper aus, der sich durch Schmelzpunkt und Eigenschaften als Lacton erwies. Die Abspaltung des Hydrazins gelingt auch mit verdünnter Essigsäure in der Wärme.

#### o-Oxy-diphenylelessigsäure-azid (VII)

5 g Hydrazid wurden mit 25 ccm 2-fach normaler Salzsäure übergossen und die Lösung mit 200 ccm Eiswasser verdünnt. Dazu ließ man 2,1 g Natriumnitrit, das in 50 ccm Wasser gelöst war, tropfen. Es schied sich sofort ein weißer, schmierig werdender Körper ab, der sich zu Klumpen zusammenballte. Gleichzeitig war Geruch nach Stickstoffwasserstoffsäure

<sup>1)</sup> Ber. 28, 990 (1895).

<sup>2)</sup> Ber. 33, 767 (1900).



wahrnehmbar. Eine Probe des Körpers verbrannte in der Flamme unter lebhaftem Sprühen. Eine andere Probe wurde mit Natronlauge gekocht, angesäuert und destilliert; das Destillat gab mit Silbernitrat einen Niederschlag von Silberazid, der beim Erhitzen explodierte. Die Substanz war demnach das erwartete o-Oxydiphenylelessigsäureazid. Durch Filtration ließ sich das Azid nicht isolieren, da die Poren des Filters sofort verstopft waren. Mehrere Male zersetzte sich die Masse auch auf dem Filter unter heftiger Rauchentwicklung, wobei nur wenig einer braunschwarzen, kohligen Masse zurückblieb. Versuche, das Azid aus Äther zu krystallisieren, schlugen gleichfalls fehl; es hinterblieb nur eine klebrige Masse.

#### Zersetzung des o-Oxy-diphenylelessigsäure-azids beim Kochen in Benzol

10 g Hydrazid wurden mit wenig Wasser fein zerrieben und 2 Minuten mit 100 ccm 2-fach normaler Salzsäure geschüttelt. Dann wurde sofort mit 600 ccm Eiswasser verdünnt und schnell vom Ungelösten abgesaugt. Die klare Lösung wurde mit 200 ccm Benzol versetzt und 42 ccm einer 10%igen Natriumnitritlösung unter Rühren hinzugefügt, wobei das Azid schnell und vollständig in das Benzol überging. Das abgetrennte Benzol wurde rasch mit Natriumsulfat getrocknet und dann zum Sieden erhitzt. Nach dem Abdestillieren von etwa 150 ccm fielen aus dem Rückstand ungefähr 7 g Krystalle aus, die sich durch Umkrystallisieren aus Alkohol leicht reinigen ließen. Schmp. 113—114°. Nach Analyse und Eigenschaften lag o-Oxy-diphenylelessigsäure-lacton vor.

0,1452 g Subst.: 0,4249 g CO<sub>2</sub>, 0,0654 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub> (210) Ber. C 80,00 H 4,76 Gef. C 79,8 H 5,0

Beim Kochen mit Hydrazinhydrat gab der Körper wieder das Hydrazid vom Schmp. 220°.

#### o-Oxy-diphenylelessigsäure-anilid (VIII)

Eine wie oben aus 10 g Hydrazid bereitete trockne Benzollösung des Azids wurde mit 3,7 g Anilin versetzt und nach einigem Stehen das Benzol teilweise abgedampft. Dabei fiel das Anilid in Krystallen aus, die nach dem Umlösen aus Alkohol bei 175° schmolzen.

0,2280 g Subst.: 9,2 ccm N (20°, 756 mm).

$C_{20}H_{17}O_2N$  (303,14) Ber. N 4,62 Gef. N 4,7

Cramer<sup>1)</sup> stellte das Anilid der o-Oxy-diphenylelessigsäure aus dem Lacton mit Anilin dar. Er fand einen Schmelzpunkt von 143—146°. Das nach seiner Vorschrift von uns dargestellte Präparat schmolz nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 175°. Auch der Mischschmelzpunkt lag bei 175°.

0,2452 g Subst.: 10,5 ccm N (20°, 754 mm).

$C_{20}H_{17}O_2N$  (303,14) Ber. N 4,62 Gef. N 4,9

### Zersetzung des o-Oxy-diphenylelessigsäure-azids in wäßriger Acetonlösung

Das Azid wurde wie oben, aber ohne Zugabe von Benzol dargestellt. Die ausgeschiedenen Klumpen wurden durch Drücken mit einem Glasstab möglichst von anhaftendem Wasser befreit, in Aceton gelöst und mit Wasser bis zur Trübung versetzt. Nach  $\frac{1}{2}$ -stündigem Stehen krystallisierte ein Körper aus, der nach dem Umlösen aus Alkohol bei 114° schmolz und mit Hydrazinhydrat ein Hydrazid vom Schmp. 220° lieferte. Es lag somit o-Oxy-diphenylelessigsäure-lacton vor.

### o-Oxy-diphenylelessigsäure-azid und Äthylalkohol

Aus 10 g Hydrazid frisch dargestelltes Azid wurde, wie bei dem vorigen Versuch, durch Ausdrücken mit einem Glasstab von dem eingeschlossenen Wasser möglichst befreit und dann in etwa 30 ccm heißem absolutem Alkohol gelöst. Nach kurzem Stehen fiel ein Körper aus, der nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 114° schmolz und somit das Lacton darstellte.

Beim Eindunsten des alkoholischen Filtrats blieb eine Substanz zurück, die unscharf gegen 208° schmolz und sich durch Krystallisation nicht reinigen ließ. Nach dem Verhalten des Produktes lag ein Gemisch verschiedener Verbindungen vor. Neben dem Lacton und Spuren einer hochschmelzenden, nicht näher untersuchten Verbindung war darin auch das erwartete Urethan (IX) enthalten, da beim Kochen mit Natronlauge außer o-Oxy-diphenylelessigsäure auch das zugehörige Amin entstand.

<sup>1)</sup> Ber. 31, 2815 (1898).

Ein Teil der Substanz wurde mit konz. Salzsäure 7 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Dabei sammelte sich im Kühler eine geringe Menge eines Sublimats, das als Lacton erkannt wurde. Das meiste wurde von der Salzsäure nicht angegriffen.

Ein anderer Teil der Substanz wurde mit verdünnter Natronlauge kurz aufgeköcht. Dabei löste sich fast alles bis auf einen ganz geringen Rest von kleinen Nadeln, die bei 206° eine rote Schmelze lieferten. Zu einer näheren Untersuchung reichte die Menge nicht aus. Die alkalische Lösung wurde nun mit Salzsäure übersättigt. Dabei fiel ein Öl aus, das bald erstarrte. Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol schmolz die Substanz bei 87°. Es handelte sich demnach um o-Oxy-diphenylelessigsäure. Das salzsaure Filtrat wurde genau neutralisiert. Es fiel ein Öl aus, das nach einigem Reiben und Stehen fest wurde. Aus Alkohol umkrystallisiert, schmolz die Substanz bei 102°. Danach konnte es sich um das auf anderem Wege von Cohn<sup>1)</sup> dargestellte  $\alpha$ -Amino-o-oxy-diphenyl-methan oder o-Oxy-benzhydryl-amin handeln. Zu einer Analyse reichte die Menge nicht aus. Dagegen ließen sich das Oxalat und das Dibenzoat darstellen, von denen ersteres bei 214° und letzteres bei 176° in Übereinstimmung mit den Angaben von Cohn schmolzen.

Selbstzersetzung des o-Oxy-diphenylelessigsäure-azids:  
Bildung  
von o-Oxy-benzhydryl-carbaminsäure-anhydrid (XII)

Aus 10 g Hydrazid wie oben dargestelltes Azid wurde durch Ausdrücken mit einem Glasstab möglichst vom Wasser befreit, auf Ton gestrichen und 3 Tage im Vakuumexsiccator stehen gelassen. Die Substanz blähte sich dabei auf und ging allmählich in einen festen Körper über. Dieser ließ sich aus Alkohol oder Aceton leicht umkrystallisieren. Die so erhaltenen feinen, weißen Nadeln schmolzen scharf bei 219° und waren in Alkalien wie in Säuren völlig unlöslich. Analysen und Molekulargewichtsbestimmung nach Rast führten zu der Formel  $C_{14}H_{11}O_2N$ .

<sup>1)</sup> Monatsh. Chem. 15, 665 (1894).

0,1565, 0,1548 g Subst.: 0,4300, 0,4228 g CO<sub>2</sub>, 0,0714, 0,0702 g H<sub>2</sub>O. —  
0,2700, 0,2321 g Subst.: 14,2 (19°, 760 mm), 12,8 (20°, 760 mm) ccm N.

C <sub>14</sub> H <sub>11</sub> O <sub>2</sub> N (225,09)	Ber. C 74,66	H 4,88	N 6,20
	Gef. „ 74,9, 74,5	„ 5,1, 5,1	„ 6,1, 6,4

0,0119 g Subst. gaben, in 0,1740 g Campher gelöst, eine Schmelzpunktserniedrigung von 12°.

Mol.-Gew. Ber. 225,09 Gef. 228

Spaltung mit Salzsäure. 3 g Substanz wurden mit konz. Salzsäure 15 Stunden am Rückflußkühler gekocht, wobei zur Erhöhung der Löslichkeit einige Kubikzentimeter Alkohol zugefügt wurden. Die Substanz ging nach und nach in Lösung. Allmählich schied sich ein braunes Harz ab. Beim Stehen über Nacht fiel ein krystalliner Niederschlag aus. Die Flüssigkeit und der Niederschlag wurden von dem an den Wänden klebenden Harze abgegossen und letzteres erneut mit Salzsäure gekocht. Dabei ging aber nur noch ganz wenig in Lösung. Die Krystalle wurden abfiltriert, mit konz. Salzsäure gewaschen und in wenig Wasser gelöst. Beim Eindunsten der Lösung i. V. krystallisierten große Würfel aus. Im Vakuumexsiccator begannen die Krystalle nach kurzer Zeit zu verwittern. Sie waren dann in Wasser nicht mehr löslich. Schmp. 102°.

Aus der salzsauren Lösung fiel auf Zusatz von Natronlauge ein Niederschlag aus, der nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol den gleichen Schmp. 102° zeigte. Die Substanz erwies sich als das bereits bekannte<sup>1)</sup> o-Oxy-benzhydrylamin (X). Obige aus der salzsauren Lösung zuerst erhaltenen Krystalle stellten das Hydrochlorid desamins dar, das schon im Exsiccator Salzsäure abgibt und in das freie Amin übergeht.

0,1119 g Subst.: 6,8 ccm N (17°, 748 mm).

C<sub>13</sub>H<sub>13</sub>ON (199,1) Ber. N 7,03 Gef. N 7,0

Zur Identifizierung wurde noch die Dibenzoylverbindung hergestellt. Sie zeigte den angegebenen Schmp. 176°.

Das braune Harz löste sich leicht in Natronlauge. Beim Ansäuern mit Salzsäure fiel ein pulveriger Niederschlag aus, der unscharf zwischen 170—210° schmolz. Er ließ sich in eine Acetylverbindung vom Schmp. 180—190° und eine Benzoylverbindung vom Schmp. 150—190° überführen. Nach diesen

<sup>1)</sup> Cohn, Monatsh. Chem. 15, 665 (1894).

Eigenschaften handelt es sich wohl um das zuerst von Cohn<sup>1)</sup> beschriebene Cyclophenylenbenzylidenoxyd (XIII).

Bei dem Versuch, o-Oxy-benzhydril-carbaminsäure-anhydrid durch Kochen mit alkoholischer Natronlauge zu spalten, trat bald Lösung ein. Aus dieser ließ sich nur obiges Cyclophenylenbenzylidenoxyd isolieren.

### $\beta$ -Hydrazino-o-hydrocumarsäure-hydrazid (XV)

Eine Lösung von 20 g Cumarin in 100 ccm heißem absolutem Alkohol wurde portionsweise mit 13,6 g Hydrazinhydrat versetzt, wobei jeweils lebhaftes Aufkochen eintrat. Die Mischung wurde noch 2—3 Stunden am Rückflußkühler auf dem Wasserbad erhitzt; sie färbte sich dabei tiefgelb. Beim Eindunsten im Vakuumexsiccator erstarrte der Rückstand fast völlig zu einer weißen Masse. Durch Umkrystallisieren aus heißem Alkohol wurden weiße Nadeln erhalten vom Schmelzpunkt 128—129°. Die Substanz ist schon in der Kälte leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol und Aceton und unlöslich in Äther. Bei längerem Aufbewahren färbt sich die Verbindung gelblich-rot.

0,1548, 0,1309 g Subst.: 0,2914, 0,2447 g CO<sub>2</sub>, 0,0947, 0,0794 g H<sub>2</sub>O. — 0,1727, 0,1385 g Subst.: 39,4 (22°, 758 mm), 31,2 (20°, 763 mm ccm N.

C <sub>9</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub> N <sub>4</sub> (210,14)	Ber. C 51,45	H 6,66	N 26,60
	Gef. „ 51,2, 51,3	„ 6,8, 6,8	„ 26,4, 26,4

Läßt man bei obiger Darstellung die alkoholische Lösung vor dem Eindunsten im Vakuumexsiccator längere Zeit stehen, so nimmt sie allmählich eine intensiv rote Farbe an. Beim Eindampfen erhält man nicht mehr das weiße Hydrazid, sondern eine gelbe, halbfeste Masse. Beim Kochen des Rückstands mit Äther schied sich aus der Lösung nur Cumarin in weißen Krystallen vom Schmp. 67° ab. Auch durch direkte Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Cumarin entstand eine gelbe, zähe Masse. Diese wurde wohl im Exsiccator annähernd fest, beim Stehen an der Luft aber sofort wieder schmierig. Auch mit Hilfe von Lösungsmitteln waren daraus keine Krystalle zu erhalten.

<sup>1)</sup> Monatsh. Chem. 16, 271 (1895).

Spaltung mit Salzsäure. Obiges Hydrazid vom Schmelzpunkt 128—129° wurde ungefähr 2 Stunden mit konz. Salzsäure am Rückflußkühler gekocht. Die ausgeschiedene Substanz wurde abfiltriert und aus heißem Alkohol umkrystallisiert. Die so erhaltenen Krystalle erwiesen sich durch den Schmelzpunkt 67° als Cumarin. Aus dem salzsauren Filtrat schieden sich beim Eindampfen weiße Nadeln ab, die als Hydrazindichlorid identifiziert wurden und genau bei 198° schmolzen.

Dibenzalverbindung. Schied sich aus einer Lösung des Hydrazids in viel Wasser beim Schütteln mit Benzaldehyd nach kurzer Zeit als schneeweiß, flockiger Niederschlag ab und wurde aus wenig heißem Alkohol umkrystallisiert. Weiße Nadeln vom Schmp. 141°.

0,1427, 0,1614 g Subst.: 0,3728, 0,4227 g CO<sub>2</sub>, 0,0768, 0,0836 g H<sub>2</sub>O.—  
0,1274 g Subst.: 15,7 ccm N (21°, 758 mm).

C <sub>23</sub> H <sub>22</sub> O <sub>2</sub> N <sub>4</sub> (386,20)	Ber. C 71,50	H 5,69	N 14,50
	Gef. „ 71,3, 71,4	„ 5,9, 5,8	„ 14,4

### 1-Nitroso-5-o-oxyphenyl-3-pyrazolidon (XIX)

2 g β-Hydrazino-o-hydrocumarsäure-hydrazid wurden in Wasser gelöst, mit Salzsäure angesäuert und langsam unter Eiskühlung eine konz. Lösung von 1,5 g Natriumnitrit hinzutropfen gelassen. Aus der anfangs klaren Flüssigkeit schied sich allmählich unter gleichzeitiger Gasentwicklung ein dunkelgelber Niederschlag ab, der abgesaugt und getrocknet wurde. Das Filtrat zeigte starken Geruch nach Stickstoffwasserstoffsäure, die durch Abdestillieren und Fällen des Destillats mit Silbernitrat als explosives Silberazid identifiziert wurde. Der obige dunkelgelbe Niederschlag ließ sich aus viel heißem Alkohol umkrystallisieren. Man erhielt so braungelbe Nadeln, die bei 126° schmolzen. Löslich in heißem Alkohol und Aceton, unlöslich in Wasser und Äther.

0,1431, 0,1152 g Subst.: 0,2765, 0,2197 g CO<sub>2</sub>, 0,0574, 0,0441 g H<sub>2</sub>O.—  
0,1471, 0,1866 g Subst.: 25,4 (21°, 763 mm), 32,9 (22°, 758 mm) ccm N.

C <sub>9</sub> H <sub>9</sub> O <sub>3</sub> N <sub>3</sub> (207,09)	Ber. C 52,17	H 4,35	N 20,29
	Gef. „ 52,3, 52,0	„ 4,5, 4,3	„ 20,1, 20,4

Ammoniumsalz. Hinterblieb beim Eindunsten der ammoniakalischen Lösung des Nitrosopyrazolidons im Vakuum-exsiccator als gelber, fester Rückstand. Schmp. 132° u. Zers.

0,1258 g Subst.: 0,2216 g CO<sub>2</sub>, 0,0610 g H<sub>2</sub>O. — 0,1661 g Subst.: 35,9 ccm N (21°, 753 mm).

C <sub>9</sub> H <sub>13</sub> O <sub>3</sub> N <sub>4</sub> (224,28)	Ber. C 48,21	H 5,32	N 25,00
	Gef. „ 48,0	„ 5,4	„ 24,9

Silbersalz. Fiel aus einer verdünnten wäßrigen Lösung des Ammoniums Salzes mit Silbernitrat als weißer, flockiger Niederschlag aus. Am Licht färbte sich die Substanz dunkelbraun.

0,2142 g Subst.: 0,0724 g Ag.

C <sub>9</sub> H <sub>3</sub> O <sub>3</sub> N <sub>3</sub> Ag (314,97)	Ber. Ag 34,40	Gef. Ag 33,9
-------------------------------------------------------------------------	---------------	--------------

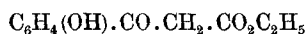
### 3-o-Oxyphenyl-4,4-dibrom-5-pyrazolon (XXIII)

3 g 1-Nitroso-5-o-oxyphenyl-3-pyrazolidon wurden unter guter Kühlung mit 30 ccm Eisessig angerührt und eine Lösung von 3,5 g Brom in 6 ccm Eisessig langsam zutropfen gelassen. Unter Erwärmung ging die Substanz mit roter Farbe in Lösung. Auf Zusatz von viel Wasser schied sich das gebildete Dibrompyrazolon als citronengelber Niederschlag aus. Durch Umkrystallisieren aus heißem Alkohol wurden gelbe Nadeln erhalten vom Schmp. 178°. Die Substanz ist leicht löslich in verdünnter Natronlauge und scheidet sich aus der alkalischen Lösung mit Säuren unverändert wieder aus.

0,1488 g Subst.: 0,1752 g CO<sub>2</sub>, 0,0264 g H<sub>2</sub>O. — 0,1427 g Subst.: 10,1 ccm N (23°, 759 mm). — 0,1394 g Subst.: 0,0829 g AgBr (nach Pringsheim).

C <sub>9</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub> N <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> (333,90)	Ber. C 32,33	H 1,79	N 8,08	Br 47,90
	Gef. „ 32,1	„ 2,0	„ 8,2	„ 48,2

### Versuch zur Darstellung von o-Oxybenzoyl-essigsäure-äthylester,



77 g Salicylsäuremethylester und 88 g Essigsäureäthylester wurden mit 23 g Natrium 24 Stunden auf dem Wasserbad erhitzt. Nach dem Erkalten wurden 60 g Eisessig hinzugefügt und dann mit 500 ccm Wasser verdünnt. Das ausgeschiedene braune Öl wurde mit Äther aufgenommen und nach dem Trocknen mit Chlorcalcium und dem Verdampfen des Äthers unter vermindertem Druck destilliert. Es wurden bei 12 mm folgende Fraktionen aufgefangen: bis 80°, von 80—90°,

von 90—100°, von 100—102° und von 102—125°. Die beiden ersten Fraktionen zeigten deutlichen Geruch nach Acetessigester. Die drei letzten Fraktionen, welche den gesuchten *o*-Oxybenzoylessigester enthalten konnten, wurden einzeln mit Hydrazinhydrat in alkoholischer Lösung erwärmt. Etwa vorhandener *o*-Oxybenzoylessigester hätte dabei in 3-*o*-Oxyphenyl-5-pyrazolon übergehen müssen. Die einzelnen Fraktionen lieferten so zwar weiße Krystalle, die sich aber nach dem Umlösen aus heißem Alkohol durch ihren Schmelzpunkt 145° als Salicylsäurehydrazid<sup>1)</sup> erwiesen. Die drei letzten Fraktionen enthielten somit vorwiegend unveränderten Salicylsäureester, der mit Hydrazinhydrat einfach in das zugehörige Hydrazid überging.

---

<sup>1)</sup> Struve u. Radenhausen, dies. Journ. (2) 52, 239 (1895).