

Mitteilung aus dem Organ.-chem. Institut der Techn. Hochschule Stuttgart

Chemiluminescenz cyclischer Hydrazide

Von **Richard Wegler**

(Eingegangen am 15. Februar 1937)

In den letzten Jahren hat die Chemiluminescenz organischer Verbindungen ein gesteigertes Interesse erfahren, nachdem in zwei verschiedenen Verbindungstypen, dem 3-Amino-phthalhydrazid¹⁾ („Luminol“) und dem Dimethyl-diacridyl-nitrat²⁾ Substanzen bekannt geworden sind, die bei der Oxydation intensiv leuchten und alle seither bekannten Chemiluminescenzerscheinungen weit übertreffen. Insbesondere das Amino-phthalhydrazid hat als verhältnismäßig leicht in größerer Menge zugängliche Verbindung durch K. Gleu und K. Pfannstiel¹⁾ eine eingehendere Bearbeitung erfahren.

Auf Einzelheiten der Darstellung sei hier nicht eingegangen, eine umfassende Literaturübersicht findet sich in der Arbeit dieser Verfasser. Durch die erste Mitteilung Albrechts³⁾ war bekannt, daß neben dem 3-Aminophthalhydrazid auch das Phthalsäurehydrazid selbst bei der Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd Leuchterscheinungen gibt, allerdings in viel schwächerem Ausmaße. Seitdem sind wenig Versuche unternommen worden über die Verbreiterung der experimentellen Basis leuchtender Verbindungen in der Reihe der Hydrazide. Zwar hat schon Albrecht ganz allgemein bei der Oxydation cyclischer Hydrazide Chemiluminescenz festgestellt, ohne aber experimentelles Material in dieser Richtung zu veröffentlichen. Erst Witte⁴⁾ unternahm weitgreifende Versuche über die

¹⁾ Ztschr. angew. Chem. **48**, 479 (1935); K. Gleu u. K. Pfannstiel, dies. Journ. **146**, 137 (1936).

²⁾ H. Decker u. W. Petsch, dies. Journ. **143**, 211 (1935); K. Gleu u. W. Petsch, Ztschr. angew. Chem. **48**, 57 (1935).

³⁾ Ztschr. physik. Chem. **136**, 321 (1928).

⁴⁾ Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **54**, 471 (1935).

Leuchtfähigkeit verschiedener Hydrazide bei der Oxydation. Er fand auch, daß das 4-Amino-phthalhydrazid sich durch dieselbe Luminescenz auszeichnet wie das 3-Aminoderivat. Meine Beobachtungen in dieser Richtung decken sich voll mit den Ergebnissen von Witte. Auf die Frage der Luminescenzfähigkeit andersartig gebauter Hydrazide, etwa des Di-p-Nitrobenzoesäure-hydrazids werde ich später noch näher eingehen, nachdem A. A. M. Witte auch schon diesen Fragenkomplex angeschnitten hat, ohne eine endgültige Entscheidung zu treffen. Es war nun von Interesse, zu untersuchen, welchen Einfluß die Substitution des Benzolringes in Phthalhydraziden auf die Leuchtfähigkeit ausübt, nachdem sich der starke Einfluß der Aminogruppe im Leuchten des Aminophthalhydrazids gegenüber der schwachen Leuchterscheinung des Phthalhydrazids so offensichtlich gezeigt hat, ohne daß wir allerdings bis heute eine theoretische Erklärungsmöglichkeit dafür haben. Ferner sollte versucht werden, Grenzen zu finden für die Leuchtfähigkeit verschiedenster cyclischer Hydrazide, indem nicht nur Phthalsäurederivate zur Untersuchung gelangten, sondern einfacher gebaute Verbindungen vom Typus des Bernsteinsäurehydrazids oder des Dimethylmaleinsäurehydrazids. Als letzte Gruppe sollten am Stickstoff des Azin-ringes substituierte Verbindungen in den Kreis der Untersuchungen gezogen werden.

Katalyse der Leuchterscheinungen

Vorbedingung für die mitunter notwendige Feststellung geringster Leuchterscheinungen mußte die Möglichkeit sein, schwaches, aber länger andauerndes Leuchten für allerdings kürzere Zeit intensiv zu gestalten. Schon Albrecht hat die Mitteilung gemacht, daß Blut sowie Peroxydase-haltiger Kartoffelsaft in dieser Richtung kräftige Katalyse bei der Oxydation durch Wasserstoffperoxyd ausüben. Inzwischen ist von Gleu und Pfannstiel weiter ausführlich berichtet worden über die intensive Leuchterscheinung, die sich bei der Oxydation von 3-Aminophthalsäurehydrazid mit Wasserstoffperoxyd durch Zusatz von geringen Mengen Hämin¹⁾ ergibt. Ich suchte bei meinen Untersuchungen insbesondere Peroxydase-haltiges

¹⁾ Selbst Hämin gelöst in Kaliumcyanidlösung entfaltet noch seine volle Wirksamkeit, wie ich wiederholt feststellen konnte.

Material zur Katalyse zu verwerten in der Hoffnung, so bei fast vollständigem Fehlen eines auch katalatisch wirksamen Katalysators die Leuchterscheinung für längere Zeit intensiv zu erhalten. Diese Hoffnung hat sich auch als berechtigt erwiesen. Rettich oder fast ebensogut Meerrettich, in Form von Schnitzeln oder als Preßsaft (eventuell angereichert) verwendet, bewirken eine starke Erhöhung des Leuchtens, die allerdings nicht ganz die des Hämins erreicht, dafür aber mitunter während mehrerer Tage anhält, da bei reinen Materialien eine Zersetzung des Wasserstoffperoxyds fast ganz fehlt. Kartoffeln haben sich als weit weniger wirksam erwiesen. Einzelne Meerrettichwurzeln schwanken stark in ihrer katalytischen Wirksamkeit, außerdem scheint ein jahreszeitlich bedingter Wechsel des Peroxydasegehaltes vorzuliegen. Recht anschaulich zeigt ein der Länge nach durchschnittener Meerrettich den wechselnden Gehalt an Peroxydase durch stark verschiedenes Leuchten, das am besten zum Vorschein kommt, wenn der Schnitzel in eine ziemlich konz. Lösung von Aminophthalhydrazid in Alkali und Wasserstoffperoxyd getaucht wird und nach kurzer Zeit wieder aus der Lösung herausgenommen wird. Deutlich unterscheidet sich ein sehr viel hellerer eng begrenzter Teil in der Rindenzone. Die Helligkeit einzelner derartig behandelte Stücke ist so groß, daß bequem ein in nächste Nähe gehaltenes Schriftstück gelesen werden kann. Die hier geschilderte Leuchtreaktion dürfte mitunter wertvolle Dienste leisten bei der Aufsuchung und Verarbeitung Peroxydasehaltigen Materials als rasch auszuführende Testreaktion auf Peroxydase. (Kochen der Schnitzel oder des Preßsaftes zerstört die katalytische Wirksamkeit vollständig entsprechend der längst bekannten Hitzeunbeständigkeit der Peroxydase.) Sowohl die Katalyse des Leuchtens durch Hämin als auch durch Peroxydaselösungen leisteten mir bei der Feststellung sehr schwacher Leuchterscheinungen wertvolle Dienste, ergaben sie doch mitunter noch Leuchten, wenn Wasserstoffperoxyd mit Chlorkalklösung versagte. Es sei hier auch darauf hingewiesen, daß insbesondere Hämin in stark alkalischer Lösung weit intensiveres Leuchten bewirkt als in schwach alkalischer. Auffallend ist, daß dem Hämin nahe verwandte Verbindungen mit Kobalt bzw. Vanadin im Porphyrinkomplex fast keine

katalytische Wirkung entfalten, was gewisse Rückschlüsse auf biologisch mögliche Funktionen des natürlich vorkommenden¹⁾ Vanadin-haltigen Materials zuläßt²⁾. Da Osmiumtetroxyd bei der Oxydation des Bi-acridinderivates neben seiner hervortretenden katalytischen Eigenschaft auch eine Erhöhung des Leuchtens ergab, wurden einige aktive Eisenoxyde³⁾ auf ihre katalytische Wirksamkeit für die Leuchterscheinung des Aminophthalhydrazids und des Bi-acridylnitrats untersucht. Trotz starker katalytischer Eigenschaften dieser Eisenoxyde ergab sich keine nennenswerte Katalyse des Leuchtens, ein Zeichen dafür, daß ihnen jede peroxydatische Wirksamkeit fehlt. Andererseits bietet diese Erscheinung auch einen Hinweis für das gänzlich unterschiedliche Verhalten des Aminophthalhydrazids gegenüber Sauerstoff, auch in statu nascendi, und der aktivierten Form, wie ihn Peroxydase oder Hämin bietet. Daß andererseits das Aminophthalhydrazid gegenüber einer aktiven Form von Sauerstoff, auch wenn sie sich nicht in Form des Wasserstoffperoxyds bietet, sehr empfindlich ist, zeigt das Aufleuchten einer verdünnten alkalischen Luminolösung beim Durchgang von Ultraschallwellen, wobei sich charakteristische Leuchtfiguren ausbilden, die aber sofort mit Unterbrechen des Ultraschallwellendurchganges auch aufhören, also nicht von Wasserstoffperoxyd selbst herrühren. [Diese Versuche wurden durchgeführt im Physikalisch-elektrochem. Institut (Vorst. Prof. Grube) in Gemeinschaft mit Doz. Dr. G. Schmid, der auch an anderer Stelle ausführlicher darüber berichten wird.]

Einfluß der Substitution des Benzolringes im Phthalhydrazid

Da die starkes Leuchten bedingende Aminogruppe im Luminol sich chemisch auszeichnet durch eine leichte Oxydations-

¹⁾ A. Treibs, Ann. Chem. 517, 173 (1935).

²⁾ Hentze, H. 213, 125 (1933) kommt in einer Besprechung der physiologischen Aktivität von Vanadin-haltigem Blut der Ascidien ebenfalls zu der Ansicht, daß Vanadinchromogen keine dem Hämin ähnliche Funktion ausüben dürfte, sondern eher als H-Donator auftreten dürfte.

³⁾ Für die Überlassung von Kobalt und Vanadin-porphyrinkomplexen bin ich Herrn Doz. Dr. A. Treibs, Technische Hochschule München und für verschiedene aktive Eisenoxyde Herrn Prof. Dr. Dr. Fricke, Direktor am Anorg.-chem. Institut der Technischen Hochschule Stuttgart, zu besonderem Danke verpflichtet.

fähigkeit, wurden Phthalhydrazide dargestellt mit einer ähnlich leicht oxydierbaren Gruppe an Stelle der Aminogruppe. Daß die Oxydierbarkeit der eingeführten Gruppe mitunter von Bedeutung ist, zeigt das aus dem Amino-phthalhydrazid gewonnene Hydrazino-phthalhydrazid, das mit Wasserstoffperoxyd eine stärkere Luminescenz ergibt als Aminophthalhydrazid selbst, allerdings tritt bei Zusatz von Hämin nur eine unbedeutende Verstärkung des Leuchtens auf. Besonders oxydationsempfindlich mußte ein Diazoniumsalz des Aminophthalhydrazids sein. Diese Verbindung ergibt auch mit Wasserstoffperoxyd eine bisher noch von keiner anderen Substanz erreichte Brillanz des Leuchtens, die etwa dem besten Leuchten entspricht, das mit Luminol unter Verwendung von Hämin erzielt werden kann. Auch hier ist ein Häminzusatz auf das nur kurz andauernde Leuchten ohne Einfluß.

Auffallend ist, daß Diamino-phthalhydrazid (wenn auch nicht rein dargestellt, so doch nennenswerte Anteile dieser Verbindung enthaltend) trotz leichter Oxydationsfähigkeit keine auch nur annähernd so intensive Luminescenz ergibt wie das Mono-amino-phthalhydrazid. Lediglich in der Empfindlichkeit auch verdünntester Lösungen erinnert die Verbindung etwas an das Mono-aminoderivat. Noch sehr viel schwächer ist das Leuchten des Diaminopyromellithsäure-dihydrazids, das kaum mehr Leuchterscheinungen gibt und zeigt wie wesentlich die Gesamtgruppierung für die Chemiluminescenz ist. Den Einfluß einer Substitution der Aminogruppe im Luminol zeigten Gleu und Pfannstiel, indem sie das N-Methyl-3-aminophthalhydrazid darstellten, das fast ebenso kräftig leuchtet wie die nicht methylierte Base. Dagegen zeigte eine andere von mir dargestellte Verbindung, die Benzalverbindung des Hydrazino-phthalhydrazids, eine wesentlich verringerte Leuchtkraft, wobei sicher ein Teil des Leuchtens noch zurückzuführen ist auf durch Spaltung entstandene Anteile der freien Hydrazinverbindung.

Da das Anilin eine gewisse Ähnlichkeit in der Oxydationsfähigkeit mit dem Phenol aufweist, wurde auch das 3-Oxyphthalhydrazid dargestellt. Auch hier ergibt sich durch Einführung der Oxygruppe gegenüber dem Phthalhydrazid stark erhöhtes Leuchten, das aber wieder nicht die Intensität des Luminols erreicht. Noch schwächer leuchtend hat sich das

3,6-Dioxy-phthalhydrazid erwiesen, obwohl seine Oxydationsfähigkeit als Hydrochinonderivat recht groß ist, es färbt sich rasch an der Luft in alkalischer Lösung. Alle diese Verbindungen leuchten mit bläulichem Schimmer ähnlich dem des Luminols. Von allen untersuchten Hydraziden, soweit der Farbton bei schwachem Leuchten überhaupt unterschieden werden konnte, hatte nur eine Verbindung etwas andere Leuchtfarbe; es ist dies das Chinoxalin-2,3-dicarbonensäurehydrazid, das mehr grünlich-gelbes Leuchten zeigt. Eine genaue Beobachtung ist erschwert durch die Schwerlöslichkeit der Alkalisalze, die zudem noch braun-rot gefärbte Lösungen geben.

Hydrazide von polycyclischen Ringsystemen, von denen als Beispiel das Anthrachinon-2,3-dicarbonensäurehydrazid¹⁾ dargestellt und geprüft wurde, ergeben gegenüber dem Phthalsäurehydrazid deutlich verringertes Leuchten. Daß auch der gesättigte Charakter des Azinringes nicht stört, zeigt das Leuchten des Bernsteinsäurehydrazids (nicht rein erhalten). Dieses Beispiel zeigt außerdem, daß dem Azinring kein weiterer Ring angegliedert sein muß, um eine Leuchterscheinung zu verursachen. Für die Oxydation des Dimethyl-maleinsäurehydrazids ist somit ohne weiteres Leuchten zu erwarten, was sich auch bestätigt hat. Ebenso zeigt ein Fünfer-ring, das Dimethyl-malonsäurehydrazid, Lumineszenz. Nur zur Vervollständigung der Reihe sei auch das Pyridin-2,3-dicarbonensäurehydrazid angeführt mit einer Leuchtkraft in der Größenordnung des Phthalsäurehydrazids²⁾.

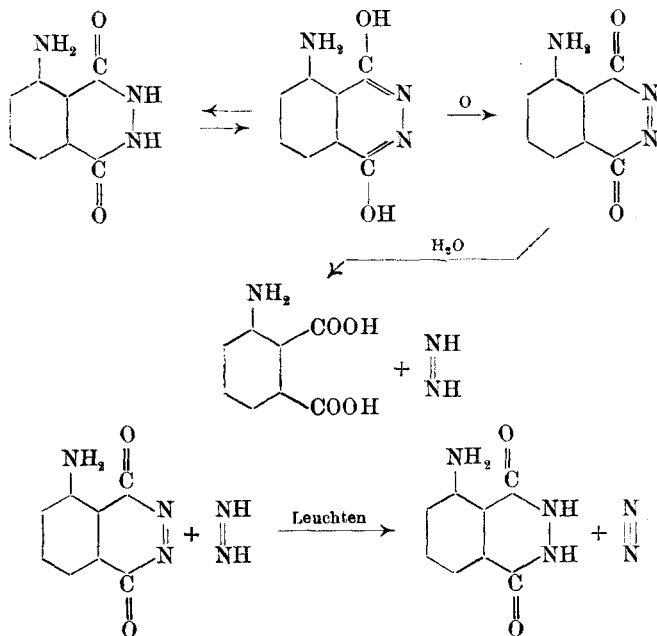
Alle diese Verbindungen, deren Darstellung im Versuchsteil (soweit erforderlich) näher beschrieben ist, zeigen also ohne Ausnahme Lumineszenz bei der alkalischen Oxydation. Im Hinblick auf die Theorie des Leuchtvorganges, wie sie H. O.

¹⁾ Wilgerodt, dies. Journ. 82, 205 (1910): Darstellung der freien Säure.

²⁾ Nachtrag bei der Korrektur: Inzwischen haben K. Gleu und K. Wackernagel, dies. Journ. (2) 148, 72 (1937), das Chinolinsäurehydrazid sowie verwandte Verbindungen dargestellt, ohne aber beim Chinolinsäurehydrazid ein Leuchten beobachtet zu haben. Daß es sich um dieselbe Verbindung handelt, zeigt der übereinstimmende Schmelzpunkt der Verbindung, für die ich allerdings keine exakten Analysen erzielte

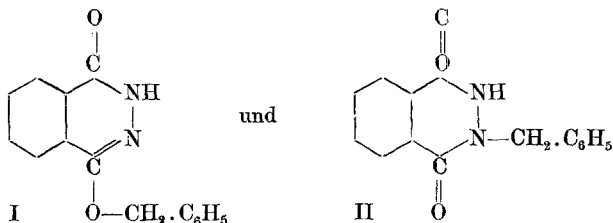
Albrecht gegeben hat, war von besonderem Interesse, festzustellen, ob auch am Stickstoff des Azin-ringes substituierte Hydrazide noch leuchten.

Reaktionsschema nach Albrecht



Inzwischen haben diese Frage auch K. Gleu und Pfannstiel angeschnitten, indem sie für das 3-Methylamino-phthalsäurehydrazid, das an noch unbekannter Stelle des Azin-ringes weiter methyliert ist, bei der Oxydation kein Leuchten mehr feststellen konnten. Sie kommen daher zu der Feststellung, daß für das Auftreten von Leuchten der Hydrazinrest unsubstituiert sein müsse. Ich hatte schon einige Zeit diesen Fragenkomplex in Angriff genommen und an anderen Derivaten gehofft, zu einer klaren und endgültigen Entscheidung zu kommen. Wenn mir auch eine solche Entscheidung heute noch nicht möglich ist, so mögen trotzdem die Versuche mitgeteilt sein, da ich bis heute zu der entgegengesetzten Ansicht wie Gleu und Pfannstiel gelangt bin und die endgültige Klärung von einiger Bedeutung für die Bearbeitung der Chemie des Leuchtens sein dürfte.

Durch Umsatz des leicht darstellbaren Silbersalzes des (Nitro)Phthalhydrazides mit Benzylchlorid gelangte ich zu Benzylderivaten des (Nitro)Phthalhydrazides. Die Benzylgruppe ist bei dieser Reaktion ätherartig gebunden in das Molekül eingetreten (I), wie das ganze chemische Verhalten zeigt. (Die Verbindung ist löslich in konz. Salzsäure, spaltet beim Kochen dieser Lösung Benzylchlorid ab.) Auf dem Wege über die Silbersalze stellten auch schon F. M. Rowe und A. T. Peters¹⁾ das O-Methylderivat des Phthalsäurehydrazids dar. Die Tatsache der ätherartigen Bindung der Benzylgruppe im Phthalsäurehydrazid wird außerdem erhärtet durch Darstellung der isomeren Verbindung mit Benzyl am Stickstoff der Azingruppierung. Letztere Verbindung wird erhalten durch Reaktion des Phthalsäureanhydrids mit Benzylhydrazin (II)



(Mit der hier angeführten Schreibweise sollen keine Aussagen gemacht werden über eventuell vorliegende Enolformen).

Es erwies sich die O-Benzylverbindung als ganz gut leuchtend bei der Oxydation, aber auch die N-Benzylverbindung ergab bei der Oxydation noch deutliches Leuchten. Ganz ähnliche Erscheinungen wurden gefunden bei den Derivaten des Nitro-phthalsäurehydrazids, nur daß dort die Luminescenz nach der Reduktion zur Aminogruppe noch stärker war. Gerade das letztere Beispiel gibt aber Anlaß zu Bedenken. Bei der Reduktion (katalytisch und mit Sn-Salzsäure) könnten Spuren der am N-haftenden Benzylgruppe abgespalten worden sein, was mit der Reaktionsfähigkeit der Benzylgruppe durchaus vereinbar ist. Bei den O-Benzylverbindungen ist noch mehr Vorsicht geboten, hier kann schon durch einen unvollständigen Umsatz des Silber-

¹⁾ Journ. chem. Soc., London 1933, 1331; Chem. Zentralbl. 1934, I, 227; ferner auch F. M. Rowe, I. G. Gillanu, A. T. Peters, Journ. chem. Soc., London 1935, 1808; Chem. Zentralbl. 1936, I, 3333.

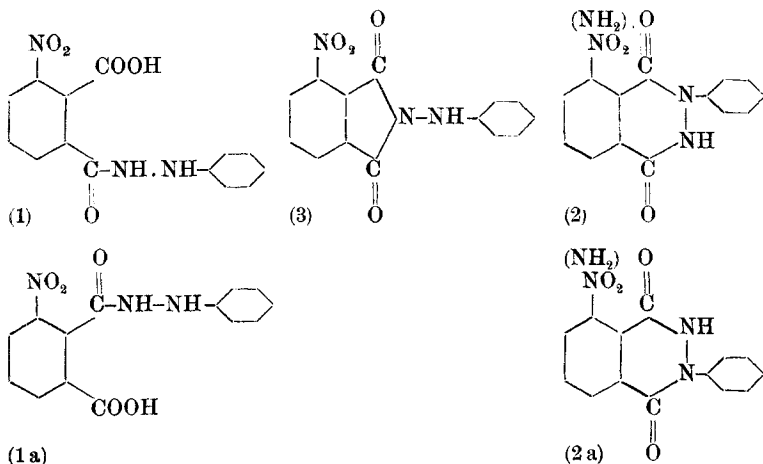
salzes eine Spur Phthalhydrazid eingeschleppt worden sein, wenn auch jedesmal mit Lauge, in der nur das unsubstituierte Phthalhydrazid gut löslich ist, eine Reinigung der Reaktionsprodukte durchgeführt worden war. Für N-Benzylphthalhydrazid benutzte ich als Ausgangsmaterial das Benzylhydrazin, das lediglich durch wiederholte Destillation vom Hydrazin befreit werden konnte. Bei der großen Empfindlichkeit des Leuchtens ist auch eine mehrmalige Umkrystallisation des gut krystallisierenden N-Benzylphthalhydrazids als nicht ausreichend zu erachten für den hier notwendigen Reinheitsgrad (zumal Phthalhydrazid sehr viel schwerer löslich ist). Selbst bei doch erreichter Reinheit des N-Benzylphthalhydrazides ist eine oxydative Leuchterscheinung gar nicht unwahrscheinlich, wenn man die Leichtigkeit kennt, mit der gerade der Benzylrest am Stickstoff abgespalten wird, wie Wegler und W. Frank¹⁾ an verschiedenen tertiären Benzylaminen bei der Oxydation mit salpetriger Säure zeigen konnten.

Aus diesen Gründen versuchte ich, substituierte Hydrazide darzustellen, bei denen an keiner Stelle der Synthese Hydrazin eingeschleppt werden konnte oder so leicht abspaltbare Reste wie die Benzylgruppe vorhanden sind. So suchte ich das Nitrophthalsäure-phenylhydrazid zu gewinnen, das Gleu und Pfannstiel²⁾ wahrscheinlich schon in Händen gehabt haben unter Benutzung eines anderen Reaktionsweges; allerdings steht die Konstitution nicht fest. Durch direkten Umsatz von Nitrophthalsäure mit Phenylhydrazin bei 210° erhielt ich Derivate, die in Lauge löslich waren, also entweder ein saures Hydrazid (1 u. 1a) darstellten oder die gesuchten Hydrazide (2 u. 2a), jedenfalls aber nicht die Phthalimidform (3) darstellen können. Nach der Reduktion mit Zink in Eisessig + Salzsäure entstanden aber Verbindungen, die nun in Alkali fast unlöslich waren. Es dürfte ein Gemisch der beiden Formen (2 u. 2a) vorliegen.

Auch diese Verbindungen leuchten deutlich bei der Oxydation mit Wasserstoffperoxyd und Hämin. Allerdings wird die Leuchtfähigkeit einer Probe, die mehrmals durch Ausfällen mit Säure aus verdünnter alkoholisch-wässriger Lauge gereinigt

¹⁾ Ber. 69, 2071 (1936).

²⁾ Dies. Journ. 146, 146 (1936).



wurde, verschwindend gering. Möglicherweise unterscheiden sich aber die beiden Isomeren 2 und 2a grundlegend in ihrer Luminescenz. Das Vorliegen zweier Isomeren wird zudem wahrscheinlich durch den sehr unscharfen Schmp. 216—270°. Gleu hat für sein auf andere Weise erhaltenes Hydrazid den Schmelzpunkt 222°, Bogert¹⁾ für ein Amino-phthalsäurephenylhydrazid, auf einem dritten Wege erhalten, 285° gefunden. Eine Trennung in zwei reine Derivate ist mir nicht gelungen. Immerhin geben die Versuche Anhalt dafür, daß gewisse am Stickstoff substituierte Phthalhydrazide noch Chemiluminescenz zeigen können. Die Frage wird, ausgehend von größeren Materialmengen, auf verschiedenen Reaktionswegen erneut in Angriff genommen werden. Auf das Problem des Leuchtens offener Hydrazide, wie sie ähnlich schon Witte untersucht hat, etwa des Di-*o*-aminobenzoesäure-hydrazids soll hier nicht eingegangen werden, obwohl ich auch bei diesen Derivaten schwaches Leuchten feststellen konnte. Auch hier dürfte bei der enormen Empfindlichkeit etwa beigemengter Spuren Nitrophthalsäure bzw. Amino-phthalsäure und ihren Hydraziden nur eine umfassende Experimentalarbeit endgültige Klarheit schaffen²⁾.

¹⁾ Journ. Amer. chem. Soc. **31**, 489 (1909).

²⁾ Nachtrag: Inzwischen habe ich auch nach dem Verfahren von Bogert versucht, Amino-phthalsäurephenylhydrazid darzustellen. Durch mehrstündiges Erhitzen von 3-Aminophthalimid mit Phenylhydrazin auf

Eine Tabelle soll einen Überblick geben über Verdünnungen, bei denen einzelne Hydrazide noch Leuchten erkennen lassen bei der Oxydation mit Wasserstoffperoxyd und Peroxydase oder Hämin als Katalysator. Die Konzentrationen stellen nicht letzte erreichbare Verdünnungen dar, da stets mit nicht weiter ausgeruhten Augen beobachtet worden war. Auffallend ist die große Empfindlichkeit des Luminols, die unter den angewandten Bedingungen die des Biacridyliumsalzes erreicht. Genau wie dort wird übrigens auch beim Luminol in stark alkalischer Lösung bei schwachem Erwärmen schon Leuchten beobachtet.

Übersicht über die Chemiluminescenz einiger Hydrazide

Verbindungen	Max. Verdünnung, in der noch Leuchten zu beobachten ist
Phenazin	leuchtet nicht
Phthalazin	„ „
Phthalazon	„ „
Phthalhydrazid	$2 \cdot 10^{-6}$ g/cm
4-Brom-phthalhydrazid ¹⁾	$5 \cdot 10^{-7}$ „
Pyridin-2,3-dicarbonensäurehydrazid	$5 \cdot 10^{-6}$ „
Dimethyl-maleinsäurehydrazid ²⁾	$6 \cdot 10^{-6}$ „
Diäthyl-malonsäurehydrazid ³⁾	$4 \cdot 10^{-6}$ „
3-Amino-phthalsäurehydrazid	$1 \cdot 10^{-10}$ „ ($t = 35^\circ \text{C}$)
	$2 \cdot 10^{-7}$ „ (noch sehr hell)
Hydrazino-phthalsäurehydrazid	$3 \cdot 10^{-7}$ „
3,5-Diamino-phthalsäurehydrazid	$2 \cdot 10^{-9}$ „
3-Oxyphthalsäurehydrazid	$2 \cdot 10^{-9}$ (heller als die Diaminoverb.)
3,6-Dioxy-phthalsäurehydrazid	$2 \cdot 10^{-9}$ „
N,N'-Dibenzyl-phthalsäurehydrazid	leuchtet nicht
3-Amino-phthalsäurebenzylhydrazid	$3 \cdot 10^{-8}$ g/cm

210° erhielt ich ein gelbes Reaktionsprodukt, das sich aus verdünntem Alkohol umkrystallisieren ließ, aber auch nach wiederholter Krystallisation keinen scharfen Schmelzpunkt (285°) zeigte, wie er bei Bogert angegeben wird; eine Reinigung zu einem einheitlichen Produkt gelang mir nicht. Auffallend ist, daß sowohl die verschiedenen Mutterlaugen als auch das gereinigte Produkt mit Wasserstoffperoxyd unter Zusatz von Hämin kurz andauerndes, schwaches, aber deutliches Leuchten zeigen.

¹⁾ H. Waldmann, Dies. Journ. **126**, 66 (1930).

²⁾ Zelinsky, Krapiwins, Ber. **22**, 653 (1889).

³⁾ A. W. Dox, Journ. Amer. chem. Soc. **54**, 3674 (1932).

Beschreibung der Versuche

3-Aminophthalsäurehydrazid (Luminol)

Die Darstellung geschah nach E. H. Hundress¹⁾. Um besonders reines Ausgangsmaterial zu erhalten, wurde die Reduktion der Nitrogruppe nicht wie dort angegeben mit Schwefelwasserstoff vollzogen, wodurch schlecht zu beseitigende Schwefelbeimengungen entstehen, sondern die Hydrierung mit Pd-Tierkohle in alkalischer Lösung vorgenommen. Die Reduktion gelingt leicht und mit vollständiger Ausbeute.

3-Hydrazino-phthalsäurehydrazid

Diazotierung des 3-Aminophthalsäurehydrazids. 4,5 g „Luminol“ werden in verdünnter warmer Natronlauge (geringer Überschuß) gelöst, hierauf 1,9 g Natriumnitrit zugegeben und diese Lösung vorsichtig in überschüssige 10%ige Salzsäure von -2°C unter stetem Rühren eingetragen. Wird die Diazotierung langsam vorgenommen bei der vorgeschriebenen Temperatur (darf bis $+5^{\circ}$ steigen), so erhält man eine vollständig klare, leicht gelblich gefärbte Lösung des Diazoniumsalzes. Wird die Luminol-Natriumnitritlösung zu rasch oder unter schlechtem Rühren in die Salzsäure gegeben, entstehen dunklere Lösungen, die meist geringe Anteile Diazo-amino-produkt enthalten. Die Diazolösung ist bei 0° längere Zeit haltbar. In Natronlauge gegeben, bildet sich über braune Zwischenstufen hinweg eine fast farblose Lösung, die mit Phenolen und Naphtholen leicht kuppelt.

Die alkalische Lösung des Diazoniumsalzes leuchtet mit Wasserstoffsperoxyd außerordentlich hell auf. Die Helligkeit übertrifft wohl auch die Luminescenz des Luminols, die unter Zugabe von Wasserstoffsperoxyd und Hämin eintritt. Allerdings ist sie nur von geringer Dauer.

Reduktion zum Hydrazin. In die salzsaure Lösung des Diazoniumsalzes wird bei -8° Salzsäure eingeleitet, hierauf in kleinen Portionen mit Zinnchlorür (30% Überschuß) versetzt unter Vermeidung einer Temperaturerhöhung über 0° .

¹⁾ E. H. Hundress, L. N. Stanley u. A. S. Parker, Journ. Amer. chem. Soc. 56, 241 (1934).

Nach etwa 2 Stunden hat sich eine krystalline Abscheidung gebildet, die aus dem Chlorhydrat des gebildeten Hydrazins besteht. Zur Befreiung von anhaftendem Zinnsalz wird das Chlorhydrat in etwa 1%iger Salzsäure gelöst und durch Einleiten von Salzsäure in der Kälte das Hydrazinchlorhydrat wieder zur Abscheidung gebracht. Die Ausbeute an Hydrazinchlorhydrat ist fast vollständig. Mit verdünnter Lauge wird aus dem Chlorhydrat das hellgelbe Hydrazin in Freiheit gesetzt. Letzteres löst sich wie Luminol in Lauge, leuchtet aber auf Zusatz von Wasserstoffsperoxyd wesentlich kräftiger als Luminol; allerdings bewirkt ein Zusatz an Hämin als Katalysator nicht wie dort eine so kräftige Steigerung des Leuchteffektes, so daß jedenfalls keine Steigerung des erreichbaren Leuchtens eingetreten ist. Die freie Base schmilzt unscharf unter Gasentwicklung und Zersetzung bei 280—300°.

Aus dem Hydrazinchlorhydrat und Benzaldehyd unter Zusatz der berechneten Menge Lauge läßt sich in Alkohol eine Benzalverbindung erhalten vom Schmp. 310—312°. Die Leuchterscheinungen dieser Benzalverbindung sind unter allen Bedingungen der Oxydation wesentlich geringer als die des Hydrazins oder gar des Luminols.

3,772 mg Subst.: 0,636 ccm N (21°, 754 mm).

Benzalverbindung $C_{15}H_{12}O_2N_4$ Ber. N 20,00 Gef. N 19,43

Mit Lauge spaltet sich leicht wieder Benzaldehyd ab.

3-Oxyphthalsäurehydrazid. Die Darstellung aller Hydrazide geschah, wenn nicht besonders angegeben, in der bei Luminol angeführten üblichen Weise.

3-Oxyphthalsäure. Diese Säure wurde schon wiederholt dargestellt durch Verseifen von 3-Methoxyphthalsäure¹⁾ oder durch Verkochen des Diazoniumsalzes der 3-Aminophthalsäure²⁾. Letztere Methode schien mir, ausgehend von der leicht zugänglichen 3-Nitrophthalsäure, am zweckmäßigsten. Auf eine Isolierung der Aminophthalsäure, die mit Schwierigkeiten verbunden ist, wurde verzichtet, da die Bildung der Aminophthalsäure durch katalytische Reduktion der 3-Nitrophthalsäure in

¹⁾ Moschner, Ber. **33**, 742 (1900). Bentley, Robinson, Weizmann, Journ. chem. Soc. London **91**, 111 (1907).

²⁾ Bernthsen, Semper, Ber. **19**, 167 (1886); **20**, 937 (1887).

alkalischer Lösung genau verfolgt werden konnte. Die Reduktion verläuft sehr rasch und vollständig unter Verwendung von Pd-Tierkohle.

Diazotierung. Die alkalische Lösung der gebildeten Aminophthalsäure wurde mit Schwefelsäure kräftig angesäuert und bei $+7^{\circ}$ der Diazotierung unterworfen. Das Diazoniumsalz ist in Wasser in der Kälte schwer löslich und scheidet sich fast vollständig ab. (Es kann zur bequemen Reinigung der Aminophthalsäure dienen. Vorsicht! In trockenem Zustand tritt bei etwa $50-60^{\circ}$ Verpuffung ein.) Das ausgeschiedene Diazoniumsalz wird mit genügend Wasser in Lösung gebracht unter ganz schwachem Erwärmen. Bei einer Temperatur von $30-40^{\circ}$ ist nach etwa $\frac{1}{2}$ Stunde die Stickstoffentwicklung beendet. Zweckmäßigerweise wird das Ende festgestellt durch die Kupplungsfähigkeit des Diazoniumsalzes mit Chromotropsäure in alkalischer Lösung. Durch Extraktion mit Äther erhält man eine braune krystallisierte Masse, die aus Benzol, dem etwas Alkohol und Aceton zugesetzt worden war, umkrystallisiert wurde. Die Säure hatte den schon von Remsen und Stokes¹⁾ gefundenen unscharfen Schmp. $150-152^{\circ}$. Unlöslich in Benzol, Chloroform, Petroläther; sehr gut löslich in Äther, Alkohol, Essigester, Aceton und Wasser. Das mit Hydrazinsulfat erhaltene Hydrazid ließ sich aus Aceton-Alkohol (9:1) umkrystallisieren und schmolz unter starker Zersetzung bei etwa 300° . Das Hydrazid ist in Lauge leicht löslich und leuchtet mit Wasserstoffsperoxyd ähnlich, aber viel schwächer als Luminol.

3,089 mg Subst.: 0,406 ccm N (22° , 754 mm).

$C_8H_6O_3N_2$ Ber. N 15,73 Gef. N 15,10(?)

Die Verbindung hält hartnäckig etwas saures Hydrazid zurück. Da sie weiter ohne Interesse war, nachdem eine Verstärkung der Luminescenz nicht festgestellt werden konnte, wurde auf die weitere Reinigung verzichtet.

3,5-Diamino-phthalsäurehydrazid

3,5-Dinitrophthalsäure. Die Säure wurde dargestellt nach der von Eder und Widmer²⁾ angewandten Methode der

¹⁾ Journ. Amer. chem. Soc. 6, 282 (1884).

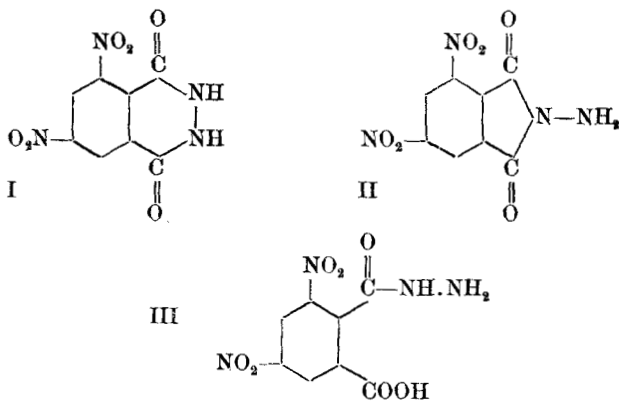
²⁾ Helv. chim. Acta 6, 976 (1922).

Nitrierung von o-Toluylsäure zur Dinitroverbindung, Verseifung und anschließende Oxydation des Methyls zum Carboxyl mittels verdünnter Salpetersäure im Bombenrohr. Eder und Widmer machen darauf aufmerksam, daß die früher angewandte Temperatur der Oxydation von 190° stets zu einer Zertrümmerung der Bombenröhren geführt habe, infolge vollständiger Oxydation oder Bildung von Dinitrobenzoesäure. Diese Angaben kann ich bestätigen, zugleich aber auch ergänzen. Als die Säure nach der Vorschrift von Eder und Widmer der Oxydation im V_2A -Autoklaven unterworfen wurde, ergaben sich bei einem Ansatz recht gute Ausbeuten an Dinitrophthalsäure, allerdings war nebenbei auch schon die Bildung von Dinitrobenzoesäure eingetreten, wie die Entscheidung des hohen Druckes ergab.

Bei einem neuen Ansatz mit frisch dargestellter Dinitrotoluylsäure ergab sich merkwürdigerweise auch bei noch weiter erniedrigter Oxydationstemperatur unter den mannigfaltigsten Bedingungen nur die Bildung von Dinitrobenzoesäure. Selbst bei Temperaturen von 150 — 160° war die Bildung der Dinitrobenzoesäure so groß, daß fast keine Dinitrophthalsäure neben unveränderter Dinitrotoluylsäure isoliert werden konnte. Die Ursache der leichten CO_2 -Abspaltung wurde deshalb in anderer Richtung gesucht und dafür die von der Nitrierung her der rohen Säure anhaftende Schwefelsäure verantwortlich gemacht. Tatsächlich ergab auch eine aus wäßrigem Alkohol umkrystallisierte Dinitrotoluylsäure bei der Salpetersäureoxydation sofort ausgezeichnete Ausbeuten an Dinitrophthalsäure, und bei reiner Dinitrotoluylsäure war bei Oxydationstemperaturen unter 170° keine nennenswerte CO_2 -Abspaltung zu beobachten. Die Oxydation wurde deshalb mit gutem Erfolg ausgeführt mit reiner Säure bei 156 — 165° während 5—6 Stunden. Aus der Säure läßt sich in bekannter Weise das Anhydrid durch Kochen mit einem 5-fachen Überschuß an Essigsäureanhydrid und Ausfällen mit Benzol darstellen.

Hydrazidbildung. 12 g Anhydrid werden in etwa 15 ccm Alkohol aufgeschwemmt und mit 2,65 g (statt 2,5) Hydrazinhydrat portionsweise versetzt. Der Alkohol wird langsam abgetrieben und der Rückstand noch etwa 3 Stunden auf fast 200° erhitzt. Die braune krystallisierte Masse wird in verdünnter Lauge gelöst und von einem geringen Rückstand abfiltriert.

Die braune Lösung wird mit etwas Essigsäure versetzt, wobei sich braune Schmierungen bilden, die bei 3 Stunden Erwärmen auf dem Wasserbad in leicht filtrierbare Form übergehen. Das Filtrat wird nun mit Salzsäure angesäuert, wobei ein feinkörniger krystalliner Niederschlag ausfällt. Die entstandene Verbindung hat den Schmp. 300° u. Zers. Eine Probe aus heißem Eisessig ergab den Schmp. $306\text{--}307^{\circ}$. Löslich in Lauge unter brauner Farbbildung. Mit verschiedenen Mineralsäuren fällt dieselbe Verbindung aus, was eine Salzbildung ausschließt. Mit überschüssigem Benzaldehyd behandelt, ergab sich kein Anhaltspunkt für die Bildung einer Benzalverbindung, die aus der sauren (III) bzw. isomeren Imidform (II) entstehen könnte. Die Tatsache, daß die Verbindung in heißem Wasser löslich ist, läßt den Verdacht offen, daß das saure Hydrazid III vorliegt. Die andere Form (II) wird durch die Löslichkeit in Lauge ausgeschlossen.



2,699 mg Subst.: 0,518 ccm N (24° , 754 mm).

$C_8H_6O_6N_4$ Ber. für I oder II N 22,22 Gef. N 22,4

$C_8H_6O_7N_4$ „ „ III „ 20,74

Die Analyse berechtigt zur Annahme, daß reines Dinitrophenylhydrazid vorliegt (Form I). Die Löslichkeit in heißem Wasser läßt sich durch die starke Enolisierung des Hydrazids erklären.

Hydrierung. 2 g Hydrazid werden in Methanol mittels Pd-Tierkohle katalytisch reduziert. Die Hydrierung geht sehr rasch vor sich unter Aufnahme fast der berechneten Menge

Wasserstoff. Es wurde ein weißes Produkt erhalten, das in Alkohol gut löslich ist, ebenso in Lauge.

Mit Wasserstoffsuperoxyd sowie mit Chlorkalk tritt bei der Oxydation ein schwaches Leuchten auf. Allerdings ist dieses Leuchten auch bei sehr starker Verdünnung noch fast gleich stark.

3,130 mg Subst.: 0,739 ccm N (24°, 758 mm).

$C_8H_5O_2N_4$ Ber. N 29,16 Gef. N 27,1 (?)

Pyridin-2,3-dicarbonensäurehydrazid. Aus der Dicarbonensäure in üblicher Weise erhalten. Löslich in verdünnter Salzsäure und in Lauge. In Ammoniak lösen, Überschuß von Ammoniak durch Erhitzen abtreiben, mit verdünnter Salzsäure gerade sauer machen und sofort etwa $\frac{1}{3}$ Vol. Äthylalkohol zusetzen. Beim Reiben fällt ein weißes Pulver aus. Schmp. 309°. Mit Wasserstoffsuperoxyd tritt ein Leuchten ein, ähnlich dem des Phthalsäurehydrazids.

3,268 mg Subst.: 0,724 ccm N (23°, 754 mm).

$C_7H_5O_2N_3$ Ber. N 25,76 Gef. N 25,35

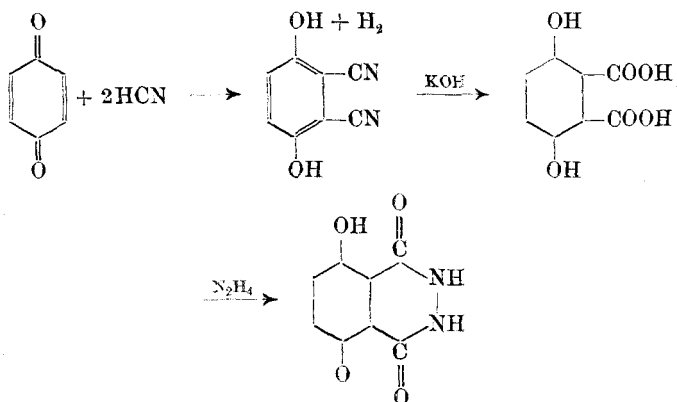
2,3-Chinoxalincarbonensäurehydrazid. Die zugrunde liegende Chinoxalindicarbonensäure wurde dargestellt nach Hinsberg und König¹⁾ aus Phenylendiamin und Dioxyweinsäure. Daraus wird nach Philips²⁾, allerdings unter Anwendung der 10-fachen Menge Essigsäureanhydrid, das Anhydrid gewonnen. Die Angaben des Schmp. 251° u. Zers. sind irreführend, da das Anhydrid schon bei einer Temperatur von 242° sich zersetzt und erst bei etwa 276° vollständiges Schmelzen eintritt. Das Anhydrid löst sich rasch in kaltem Wasser unter Rückbildung von Säure. Aus dem Anhydrid wurde in alkoholischer Lösung unter Zusatz von Hydrazin und nachfolgendem Erhitzen auf 200° während 2 Stunden das Hydrazid dargestellt. Es löst sich mit violettstichig roter Farbe in Lauge. Mit konz. Natronlauge fällt das Natriumsalz aus. Zur Reinigung wird aus der kochend heißen, schwach alkalischen Lösung mit Salzsäure das freie Hydrazid gefällt. Nach wiederholter Reinigung erhielt ich ein hellgelbes krystallines Pulver, das bis 330° nicht schmolz. Mit Natronlauge oder Chlorkalk tritt ein Leuchten auf, das einen mehr gelb-grünen Ton aufweist gegenüber den seither untersuchten Phthalhydrazidderivaten.

¹⁾ Ber. 27, 2185 (1894).

²⁾ Ber. 28, 1656 (1895).

Anscheinend enthält die Verbindung noch offenes saures Hydrazid, wie die Analyse zeigt, die statt 26,17 nur 25,24% N ergab, während das saure Hydrazid 24,3% ergeben würde.

3,6-Dioxyphthalsäurehydrazid. Die entsprechende Dioxyphthalsäure ist erhältlich nach Thiele und Günther¹⁾. Eine Reinigung geschieht am leichtesten durch Umkrystallisation aus Aceton. Den Reaktionsweg zeigt folgende Gleichung:



Zur Darstellung des Hydrazids wird wie folgt verfahren 4 g Säure werden mit etwas Alkohol in Lösung gebracht und mit 2,6 g Hydrazinsulfat und 4 g Natriumacetat, gelöst in 50—60 ccm Wasser, versetzt. Unter Rühren wird zur Trockne verdampft, nochmals in Wasser aufgenommen, wieder über freier Flamme vorsichtig zur Trockne verdampft. Das entstandene Pulver wird im Ölbad noch 4—5 Stunden auf 165° erhitzt. Anschließend wird das Reaktionsprodukt 2-mal mit verdünnter Salzsäure ausgekocht und filtriert. Der Filterrückstand löst sich in verdünnter Lauge gut unter leichter Braunfärbung. — Besser wird aber das Hydrazid über das Dioxyphthalsäureanhydrid erhalten. Das Dioxyphthalsäureanhydrid entsteht, wenn die Säure kurze Zeit mit der 15-fachen Menge Essigsäureanhydrid gekocht wird. Beim Erkalten krystallisiert das Anhydrid in Nadeln aus vom Schmp. 153°. Wird das Anhydrid mit etwas Alkohol und einem Überschuß

¹⁾ Ann. Chem. 349, 59 (1906); J. Thiele u. J. Meisenheimer, Ber. 33, 675 (1900).

30%) an Hydrazinhydrat erhitzt, zur Trockne verdampft und noch 3 Stdn. auf 225° erhitzt, so erhält man das Hydrazid in brauchbarer Ausbeute und reiner als nach dem ersten Verfahren. Zur Reinigung wird in Lauge aufgenommen (1 g Hydrazid in 50 ccm 1%iger Natronlauge) mit Alkohol auf das 5-fache Volumen verdünnt und unter Rühren mit Essigsäure angesäuert. Nach kurzer Zeit scheidet sich das Hydrazid krystallin ab. Die ganz schwach gelblichen Nadeln schmelzen bei 340° noch nicht. In Lauge löst sich das Hydrazid unter prächtiger Fluorescenz ähnlich wie Fluorescein (rot-gelbgrün). Mit Wasserstoffsperoxyd tritt nur schwaches Leuchten auf, etwas stärker nach Zusatz von Chlorkalklösung.

4,700 mg Subst.: 8,540 mg CO₂, 1,310 mg H₂O. — 3,158 mg Subst.: 0,401 ccm N (23°, 763 mm).

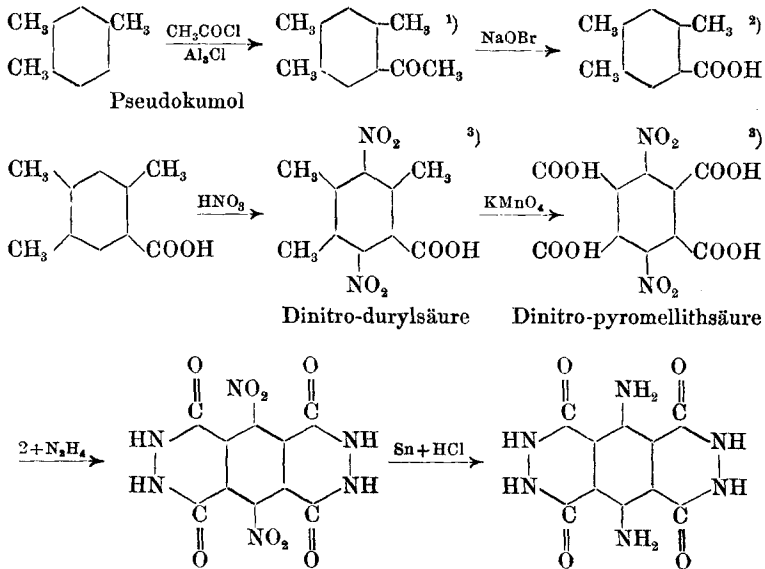
C ₈ H ₆ O ₄ N ₂	Ber. C 49,48	H 3,09	N 14,44
	Gef. „ 49,59	„ 3,11	„ 14,7

Diamino-pyromellithsäuredihydrazid. Die Verbindung wurde auf folgendem Wege dargestellt (vgl. folgende Formeln auf S. 154).

Nähere Angaben über Arbeitsvorschriften sollen hier nur gemacht werden, soweit sich Abweichungen gegenüber der angeführten Literatur ergeben haben.

Acetylpseudokumol. 240 g Pseudokumol (technisches Produkt der Firma Schering-Kahlbaum) werden mit 300 g gepulvertem Aluminiumchlorid und 1300 ccm Schwefelkohlenstoff versetzt. Dazu läßt man unter häufigem Umschütteln 170 g Acetylchlorid (theoretisch 156 g) in kleinen Portionen zufließen. Die Hauptreaktion, die man bei Zimmertemperatur ablaufen läßt, ist nach etwa 20 Minuten beendet, anschließend wird langsam auf dem Wasserbad erwärmt und das Reaktionsgemisch etwa 1/2 Stunde beim Siedepunkt gehalten. Ausbeute: 209 g Keton vom Sdp. 128—132° bei 14 mm.

Durylsäure. Die Oxydation geht nach der von Mills angegebenen Vorschrift sehr gut. Zur Reinigung der entstandenen Säure habe ich eine Umkrystallisation aus Aceton benutzt, die eine Ausbeute von 53% reiner Säure ergab. Der Rest ist ein Gemisch von isomeren Säuren, eine Folge der Benutzung des technischen Pseudokumols.



Dinitrodurylsäure. Die Nitrierung wurde ohne wesentliche Änderungen nach der von Nef³⁾ angeführten Vorschrift durchgeführt. Im Gegensatz zu Angaben der Literatur ist eine Umkrystallisation aus heißem Aceton gut möglich und führt zu einer reinen schön krystallisierten Verbindung. Schmp. 203—205°.

Bei der Umkrystallisation ist lediglich zu beachten, daß die angewandte Dinitrodurylsäure gut an der Luft getrocknet sein muß. Ferner muß das Aceton der Krystallisationsflüssigkeit bei höchstens 18° langsam verdunsten, andernfalls werden mit Sicherheit ölige Schmierer erhalten. Ist die Verbindung einmal gereinigt, kann bei einer weiteren Umkrystallisation aus Aceton die Krystallisation durch vorsichtige Zugabe von Petroläther (Sdp. 70—110°) in der Kälte beschleunigt werden.

Dinitropyromellithsäure. Nach der Permanganatoxydation ist zur Erzielung einer guten Ausbeute eine kontinuierliche Ätherextraktion zu verwenden, da die Säure sehr gut

¹⁾ A. Klages u. P. Allendorf, Ber. 31, 1005 (1898).

²⁾ W. H. Mills, Journ. chem. Soc., London 101, 2191 (1912).

³⁾ J. U. Nef, Ann. Chem. 237, 8 u. 19 (1887).

wasserlöslich ist. Wie Nef erhielt auch ich zuerst keinen scharfen Schmelzpunkt, sondern unter Zersetzung 209—225°, Die Säure löst sich sehr gut in Wasser, Alkohol, Aceton, nicht in Benzol. Nachdem mehrmals aus Aceton-Benzol (1:10) umkrystallisiert worden war, ergab sich ein scharfer Schmelzpunkt 227—228,5° (Zers.). Ein Säureanhydrid konnte mittels Essigsäureanhydrid nicht erhalten werden, da sich die Säure beim Kochen mit Essigsäureanhydrid unter Entweichen von Stickoxyden zersetzt.

Hydrazidbildung. Als das Hydrazid in üblicher Weise dargestellt wurde, ergab sich eine wasserlösliche Verbindung, die nur durch sehr langes Extrahieren mit Äther, in dem sie schwer löslich ist, gewonnen werden konnte. Die Verbindung löst sich in Lauge mit violetter Farbe. Die Verbindung konnte aus Alkohol unter starkem Verlust umkrystallisiert werden und stellte dann ein gelbes Pulver dar.

3,101 mg Subst.: 0,294 ccm N (23°, 763 mm).

$C_{10}H_4O_8N_4$ Ber. N 25,0 Gef. N 25,4

Mit Wasserstoffsuperoxyd tritt ein schwaches Leuchten auf, stärker bei Zusatz von Chlorkalklösung. Schmelzpunkt über 260°, ab 230° Zersetzung.

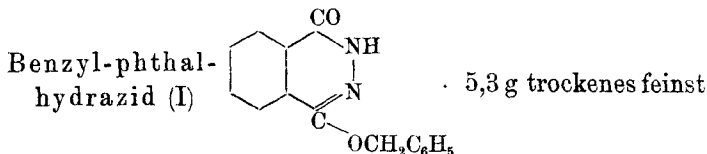
Reduktionsversuche zum Diamin. Mit Zinn-Salzsäure ergab sich eine gelbe Verbindung, die aus Aceton umkrystallisiert wurde. Als nach etwa 2 Monaten der Schmelzpunkt unter dem Mikroskop beobachtet wurde, trat bei 42° scharfes Schmelzen ein, bei 68—69° erstarrte plötzlich die Schmelze unter Neubildung einer krystallisierten Verbindung, die nun bis 250° nicht mehr schmolz. Da nur noch sehr wenig Substanz zur Verfügung stand, wurden keine weiteren Versuche angestellt, zumal die Verbindung bei der Oxydation nur schwache Leuchteffekte zeigte.

Substituierte Phthalhydrazide und Aminophthalhydrazide

Silbersalz des Phthal-hydrazids. Das Kaliumsalz des Phthalhydrazids¹⁾ wird in Wasser gelöst und unter kräftigem

¹⁾ H. A. Försterling, dies. Journ. 51, 377 (1895).

Rühren mit der berechneten Menge Silbernitrat versetzt, wobei das Silbersalz in weißer Form ausfällt.



gemahlenes Silbersalz werden mit 4 g Benzylchlorid im Ölbad während $1\frac{1}{2}$ Stunden auf 130° erwärmt. Mit Äther wird überschüssiges Benzylchlorid entfernt. Der Niederschlag wird mit heißem Aceton mehrmals ausgezogen, die Acetonlösung nach dem Einengen auf etwa die Hälfte mit $\frac{1}{3}$ Wasser verdünnt. Langsam krystallisieren weiße Nadeln aus. Aus Aceton-Wasser (1:1) umkrystallisiert, zeigt die Substanz den Schmp. 156° ; in Lauge nicht löslich. (Als Nebenprodukt wurde eine geringe Menge einer Verbindung erhalten mit einem Schmelzpunkt über 220° .)

3,421 mg Subst.: 0,334 ccm N (23° , 764 mm).

$C_{15}H_{12}O_2N_2$ Ber. N 11,11 Gef. N 11,42

Die Verbindung ist zwar nicht in verdünnter Natronlauge löslich, dagegen beim Erwärmen in mäßig konz. Salzsäure, hat somit schwach basische Eigenschaften. Beim Erhitzen mit konz. Salzsäure wird Benzylchlorid gebildet, die Benzylgruppe ist also in einer abspaltbaren Form im Molekül. Längeres Erhitzen der Verbindung über ihren Schmelzpunkt führt weder zu einer Zerstörung noch zu einer Umwandlung des Hydrazids in eine isomere Form.

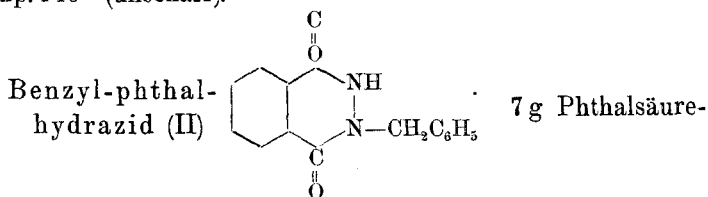
Mono- und Di-benzylhydrazin (sym.). Zu 25 g Hydrazinhydrat + 20 ccm Methylalkohol wird unter Eiskühlung und gutem Rühren eine Mischung von 53 g Benzaldehyd und 50 ccm Methylalkohol gegeben. Die Lösung bleibt fast farblos, was darauf hinweist, daß wenig Azin gebildet worden ist.

Das Reaktionsgemisch wird umgehend einer Hydrierung mit Pt-Tierkohle (0,4 g Pt auf 9 g Tierkohle) unter 4 Atmosphären Druck unterworfen. Die Reduktion verläuft recht langsam und auch unvollständig. Nach etwa 14 Stunden ist ungefähr die berechnete Menge Wasserstoff aufgenommen worden. Die filtrierte Lösung wird mit Salzsäure einer ausgiebigen Wasserdampfdestillation unterworfen, angesäuert (großer Salzsäureüberschuß) und in der Kälte die ausgefallene blättrig-

schuppige Krystallmasse abgesaugt. Die abgesaugte Verbindung ergab nach weiterem Umkrystallisieren aus salzsäurehaltigem wäßrigem Alkohol einen Schmp. 227—228°. Sie stellt somit das auf andere Weise schon gewonnene Di-chlorhydrat des symmetrischen Di-benzylhydrazins dar.

Die oben erhaltene Mutterlauge wird alkalisch gemacht, ausgeäthert (am besten im Extraktionsapparat) und daraus das Benzylhydrazin erhalten mit Sdp.₂₀ 118°.

Das Benzylhydrazin war, wie schon in der Literatur bekannt, gut wasserlöslich. Ausbeute an Dibenzylhydrazin: 14 g, an Benzylhydrazin 15 g. Das Monochlorhydrat des Benzylhydrazins wurde erhalten durch Einleiten von Salzsäuregas in eine ätherische Lösung des Hydrazins. Schmp. 112°. Bei großem Salzsäureüberschuß in Benzollösung bildet sich eine andere Verbindung, die wohl das Di-chlorhydrat darstellt mit Schmp. 140° (unscharf).



anhydrid werden mit 6 g Benzylhydrazin in 30—35 ccm absolutem Äthylalkohol bis zur Lösung erwärmt, der Alkohol abdestilliert und die zurückbleibende weiße Krystallmasse $\frac{3}{4}$ Stunde auf 215° erhitzt. Die beim Erkalten erstarrende Schmelze wird aus Alkohol umkrystallisiert. Es ergibt sich der Schmp. 204°. Mit Phthalsäure tritt starke Depression ein. Die Verbindung ist nicht wasserlöslich, in konz. Salzsäure im Gegensatz zu dem vorher beschriebenen Isomeren unlöslich, leicht löslich aber in verdünnter Lauge beim Erwärmen. Mit Säure wird sie aus der Lösung unverändert wieder ausgefällt. Wie bei dem Isomeren ergab auch hier $\frac{1}{2}$ Stunde Erhitzen über den Schmelzpunkt weder eine Zersetzung noch Umwandlung in eines der möglichen Isomeren. Selbst bei längerem Kochen der alkalischen Lösung findet keine nennenswerte Verseifung statt, was gegen die Imidform spricht.

2,844 mg Subst.: 0,271 ccm N (23°, 764 mm).

$C_{15}H_{12}O_2N_2$

Ber. N 11,11

Gef. N 11,05

Phthalsäure-dibenzylhydrazid¹⁾ (I). 3 g Phthalsäureanhydrid mit 4,2 g Dibenzylhydrazin im offenen Rundkölbchen $\frac{1}{2}$ Stunde auf 165° erhitzt. Aus Alkohol umkrystallisiert ergibt sich Schmp. 153—154°. Schöne weiße Krystalle in kaltem Alkohol nur schwer löslich. In Lauge unlöslich.

2,896 mg Subst.: 0,208 ccm N (22°, 764 mm).

$C_{22}H_{18}O_2N_2$ Ber. N 8,19 Gef. N 8,35

Phthalsäuredibenzylhydrazid II. 3 g Benzylphthalhydrazid (Schmp. 204°) werden in überschüssigem Ammoniak gelöst, der Ammoniaküberschuß durch Erhitzen abgetrieben und nun mit der berechneten Menge Silbernitrat versetzt. Das sofort ausfallende Silbersalz wird abfiltriert, gut mit Wasser und anschließend mehrmals mit kochendem Alkohol gewaschen.

1,8 g des Silbersalzes werden mit 1 g Benzylchlorid $\frac{1}{4}$ Stunde erhitzt, etwas Aceton zugegeben und nochmals einige Zeit am Rückfluß erwärmt. Die Acetonlösung wird abgegossen, der Rückstand mehrmals noch mit Aceton ausgekocht. Nach dem Abdampfen der vereinigten Acetonlösungen hinterbleibt eine weiße krystallisierte Verbindung, die aus Aceton-Wasser umkrystallisiert den Schmp. 96—97° zeigte. Die Verbindung ergab mit dem vorher erhaltenen Dibenzylphthalhydrazid I gemischt eine deutliche Depression beim Schmelzen.

2,891 mg Subst.: 0,212 ccm N (23°, 760 mm).

$C_{22}H_{18}O_2N_2$ Ber. N 8,19 Gef. N 8,46

3-Nitrophthalsäurebenzylhydrazid. 10,6 g 3-Nitrophthalsäure werden mit 6,1 g Benzylhydrazin 2 Stunden auf 165° erhitzt, langsam die Temperatur auf 190—200° gesteigert und bei dieser Temperatur noch $2\frac{1}{2}$ Stunden erhitzt. Es war eine gelbe Masse entstanden, die beim Erwärmen mit verdünnter Lauge klar in Lösung ging. In wenig verdünnter Lauge lösen, 250 ccm Äthylalkohol zugeben und ansäuern. Klebrige gelbe Verbindung, die erst nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol einen scharfen Schmelzpunkt von 212—213° ergab.

3,420 mg Subst.: 0,433 ccm N (27°, 754 mm).

$C_{15}H_{11}O_4N_3$ Ber. N 14,14 Gef. N 14,44

¹⁾ H. P. Kaufmann, Angew. Chem. 40, 73 (1929); daselbst verschiedene andere Hydrazide.

Reduktion. Durch katalytische Reduktion mit Pd-Tierkohle oder auch mittels Zinn-Salzsäure wird das Amin erhalten vom Schmp. 201°. Aus Aceton-Alkohol umkristallisiert ergab sich eine Schmelzpunktserhöhung bis 216° (Schmelzpunktdepression mit Nitro-benzylphthalhydrazid). Wahrscheinlich liegt ein Gemisch zweier isomerer Verbindungen vor, da bei verschiedenen Versuchen stets wechselnde Schmelzpunkte von unscharfem Charakter erhalten wurden. Mit Wasserstoff-superoxyd und Hämin als Katalysator tritt schwaches aber deutliches Leuchten auf.

3,211 mg Subst.: 0,422 ccm N (24,5°, 760 mm).

$C_{15}H_{15}O_2N_3$ Ber. N 15,73 Gef. N 15,12(?)

3-Nitro-benzylphthalhydrazid II. Aus dem Silbersalz durch Erhitzen mit Benzylchlorid erhalten (analog dem vorher beim Phthalhydrazid beschriebenen Verfahren). Eine reine Verbindung konnte nicht isoliert werden, stets entstand eine klebrige, Nitrophthalhydrazid enthaltende Substanz.

Nitropropylphthalhydrazid. 15,7 g Silbersalz des 3-Nitrophthalhydrazids werden 16 Stunden mit 12 g Propyljodid auf dem Wasserbad erwärmt, wobei als Verdünnungsmittel 20 ccm absolutes Benzol benutzt wurden. Sofort beim Zugabe des Propyljodids trat kräftige Reaktion ein unter Erwärmung. Am Schluß wurde abfiltriert und der Rückstand mit kochendem Aceton ausgezogen. Beim Abdampfen des Aceton-Benzolgemisches blieb ein nicht erstarrendes Öl zurück, das sich leicht in Alkohol löste, ebenso leicht löslich in mäßig konz. Salzsäure, aber unlöslich in Lauge ist. In Benzol nochmals aufnehmen und wiederholt mit Lauge waschen, um eventuell vorhandene Spuren an Nitrophthalhydrazid zu beseitigen. Trotzdem sich die Verbindung nicht oder fast nicht in Lauge löst, leuchtet eine Aufschwemmung nach Zugabe von Wasserstoffsuperoxyd. Bei der Reduktion mit Zinn-Salzsäure ergibt sich eine schmierige Substanz, die nicht rein erhalten werden konnte. Mit Wasserstoffsuperoxyd tritt kräftige und intensive Luminescenz auf. Immerhin besteht die Möglichkeit, daß während der Reduktion sich Spuren des Äthers gespalten haben, wodurch das kräftige Leuchten verursacht wurde.

Bei einer Wiederholung der Versuche konnte eine, etwas in Lauge lösliche Verbindung (3-Nitro-phthalsäurepropylhydrazid)

gefaßt werden mit dem Schmp. 207—210°, sie zeigte die richtige Zusammensetzung.

2,881 mg Subst.: 0,421 ccm N (24°, 760 mm).

$C_{11}H_{11}O_4N_2$ Ber. N 16,87 Gef. N 16,8

Da wegen der Laugelöslichkeit eine einwandfreie Trennung von Spuren des Nitrophthalhydrazids unmöglich war, wurde sie für die Weiterverarbeitung verworfen. Beim gleichen Versuch wurde auch ein in Lauge unlösliches Produkt erhalten, das den Schmp. 119° ergab und nach der Reduktion eine Verbindung mit dem scharfen Schmp. 142° lieferte. Auf eine Weiterverfolgung, insbesondere die schwierige Trennung der Isomeren, wurde wegen der stets wechselnden Versuchsergebnisse vorerst verzichtet. Auffallend ist, daß die Verbindung vom Schmp. 142° keine Lumineszenzerscheinungen mehr gibt. Allerdings ergab auch die Analyse keinen Anhaltspunkt für das Vorliegen der Monopropylverbindung, sondern stimmt sehr gut auf ein Dipropylderivat, womit auch die vollständige Laugeunlöslichkeit der Nitroverbindung (Schmp. 119°) gut vereinbar wäre.

3,251 mg Subst.: 454 ccm N (24,5°, 755 ccm).

$C_{14}H_{19}O_2N_3$ Ber. N 16,03 Gef. N 15,91