Untersuchungen aus dem organischen Laboratorium der Technischen Hochschule zu Dresden.

I XVIII. o-Amidobenzhydrazid und Abkömmlinge desselben;

von

C. Thode.¹⁾

Bei der Erforschung des o-Amidobenzhydrazids kommt außer seiner Hydrazidnatur der Einfluß der Orthostellung der Amidogruppe auf sein chemisches Verhalten stark in Frage.

Zur Gewinnung des o-Amidobenzhydrazids diente Isatonsäure in der gleichen Weise, wie früher von E. v. Meyer und Th. Bellmann²⁾ aus derselben mittels Phenylhydrazin das o-Amidobenzphenylhydrazid dargestellt worden war.

o-Amidobenzhydrazid aus Isatonsäure
und Hydrazin,

Die zur Gewinnung des Hydrazids erforderliche Isatonsäure wurde nach dem trefflichen Erdmannschen Verfahren³⁾ gewonnen. In die Lösung von 50 g Anthranilsäure und 20 g kohlen-saurem Natrium in 1 l Wasser leitet man Phosgengas ein; sofort entsteht ein gelber Niederschlag, während die Reaktion der Lösung sauer wird. Allmählich gibt man noch 20 g Natriumkarbonat in 5 prozent. Lösung hinzu und achtet darauf, daß die Lösung immer sauer bleibt. Das Phosgengas wird anfangs vollständig absorbiert, zum Schluß weniger vollständig, so daß man gut tut, eine zweite Flasche mit aufgelöstem anthranilsauren Natrium vorzulegen. Nach vier Stunden saugt man den gelben Niederschlag ab, wäscht mit verdünnter Schwefelsäure, dann mit Wasser aus und trocknet

¹⁾ Auszug aus der Inaug.-Dissert. des Verf. (I. Teil), Dresden 1903.

²⁾ Dies. Journ. [2] 33, 21 (1886).

³⁾ Ber. 32, 259.

schnell. Die so gewonnene Säure ist rein, ihr Schmelzpunkt liegt bei 230°. Die beste Ausbeute, die erzielt wurde, betrug 80 % der Theorie.

50 g Isatosäure wurden mit 100 ccm absolutem Alkohol gemischt, und 30 g einer 50prozent. Hydrazinhydratlösung zugegeben. Da die Umsetzung unter Entwicklung von CO₂ eine sehr energische ist, muß man zuerst in der Kälte operieren, weil man sonst durch plötzliches Übersäumen große Verluste erleidet. Sobald beim Erwärmen keine Gasentwicklung mehr stattfindet, ist der Prozeß beendet. Beim Erkalten scheidet sich das Hydrazid in nahezu reinem Zustande aus. Die Ausbeute schwankt zwischen 40 % und 70 %, in einem Falle betrug sie 75 % der Theorie.

Aus absolutem Alkohol kristallisiert die Verbindung in monoklinen Prismen, aus Chloroform in kurzen Nadeln, die den Schmelzp. 123° zeigen. Sie ist leicht löslich in heißem Alkohol und Wasser, schwerer in Benzol und Äther.

Das o-Amidobenzhydrazid läßt sich auch, jedoch weniger vorteilhaft, durch Einwirkung von Anthranilsäuremethylester auf Hydrazinhydrat gewinnen. 6 g des reinen Esters wurden im Ölbad 8 Stunden lang mit 4 g der 50prozent. Hydrazinhydratlösung auf 150° erhitzt. Die Ausbeute betrug nur 10 % der Theorie. Die aus absolutem Alkohol umkristallisierte Verbindung schmolz bei 123° und zeigte durch ihr ganzes Verhalten ihre Identität mit dem o-Amidobenzhydrazid.

0,238 g Substanz gaben 0,483 g CO₂ und 0,1286 g H₂O.

0,1218 g Substanz gaben 29,3 ccm N bei 12° und 740 mm Drack.

Berechnet für	C	H	N
C ₇ H ₉ N ₃ O:	55,6	5,9	27,7 %
Gefunden:	55,3	6,0	27,7 „

Salzsaures o-Amidobenzhydrazid,

Durch Einleiten von HCl in die abgekühlte alkoholische Lösung des Hydrazids fällt das Salz momentan aus und die Lösung erstarrt bald zu einem amorphen Brei. Aus ver-

94 Thode: o-Amidobenzhydrazid u. Abkömml. desselben.
 dünntem Alkohol umkristallisiert und im Exsikkator getrocknet,
 wurde es analysiert:

0,3102 g Substanz gaben 0,3349 g AgCl = 30,7 % Cl; berechnet
 31,6 % Cl.

Benzoisopyrazolon,

Erhitzt man das o-Amidobenzhydrazid auf 200°, so ist
 Entweichen von Ammoniak deutlich bemerkbar. Sobald die
 Gasentwicklung aufhört, läßt man erkalten und kristallisiert
 die geschmolzene Masse aus Alkohol aus. Der neue Körper
 bildet schöne Prismen, deren Schmelzpunkt bei 206° liegt.
 Auch durch Kochen der mit Wasser verdünnten alkoholischen
 Lösung des Hydrazids tritt eine langsame, aber vollständige
 Umwandlung in die gleiche Verbindung ein. Zu ihrer Cha-
 rakterisierung wurde, außer der Analyse, ihr Molekulargewicht
 nach der Eyckmanschen Methode bestimmt.

0,0965 g Substanz wurden in 11,18 g Phenol gelöst. Die 0,863-
 prozentige Lösung zeigte eine Erniedrigung ihres Gefrierpunktes um
 0,371°.

Berechnet:
 M = 134

Gefunden:
 174.

Die Analyse dieser nach mehrmaligem Umkristallisieren
 reinen Verbindung bot ganz besondere Schwierigkeiten; ihre
 Schwerverbrennlichkeit ist ungewöhnlich groß, wie die Ana-
 lysenergebnisse deutlich erkennen lassen (s. u.). Nur durch
 inniges Mischen der gepulverten Substanz mit feinem Kupfer-
 oxyd waren brauchbare Resultate zu erhalten.

Das Silbersalz konnte wegen seiner großen Zersetz-
 barkeit nicht analysiert werden; bessere Erfolge waren mit
 dem Kupferdoppelsalz zu verzeichnen. Fügt man zur heißen
 Lösung des Benzoisopyrazolons eine konzentrierte Lösung
 von Kupfersulfat, so schlägt die blaue Farbe in eine grüne
 um. Beim Erkalten scheiden sich kleine, grüne Nadelchen
 des Kupferdoppelsalzes aus, deren Analysen unten mitge-
 teilt sind.

Analysenergebnisse.]

Benzoisopyrazolon: $C_7H_5N_2O$.

- I. 0,1275 g Substanz gaben 0,2633 g CO_2 und 0,0585 g H_2O .
 II. 0,1096 g Substanz gaben 0,238 g CO_2 und 0,0519 g H_2O .
 III. 0,2719 g Substanz gaben 0,607 g CO_2 und 0,126 g H_2O .
 IV. 0,1076 g Substanz gaben 0,2402 g CO_2 und 0,0582 g H_2O .
 V. 0,361 g Substanz gaben 0,8095 g CO_2 und 0,1655 g H_2O .
 VI. 0,0838 g Substanz gaben 0,1924 g CO_2 und 0,0415 g H_2O .
 VII. 0,121 g Substanz gaben 20,8 ccm N bei 14° und 748 mm.
 VIII. 0,097 g Substanz gaben 16,8 ccm N bei 16° und 758 mm.
 IX. 0,1067 g Substanz gaben 19,2 ccm N bei 15° und 752 mm.
 X. 0,1612 g Substanz gaben 28,3 ccm N bei 17° und 762 mm.

Berechnet für	C	H	N
$C_7H_5N_2O$:	62,6	4,4	20,8 %

Gefunden:

I.	56,4	5,0	—
II.	59,2	5,2	—
III.	60,5	5,0	—
IV.	60,8	6,0	—
V.	61,1	5,0	—
VI.	62,5	5,5	—
VII.	—	—	19,9 %
VIII.	—	—	20,1 „
IX.	—	—	20,8 „
X.	—	—	20,3 „

Nur die Ergebnisse von VI. und IX. sind für C und N völlig genügend zu nennen; von den H-Bestimmungen lassen sich die unter I., III. und V. angeführten verwerten.

Die Zusammensetzung des Kupferdoppelsalzes führt ebenfalls zu der obigen Formel des Benzoisopyrazolons.

Analysenergebnisse des Doppelsalzes,

(getrocknet bei 110°).

- I. 0,7582 g Substanz gaben 0,3658 g $BaSO_4$.
 II. 0,2256 g Substanz gaben 0,2738 g CO_2 und 0,0611 g H_2O .

96 Thode: o-Amidobenzhydrazid u. Abkömml. desselben.

- III. 0,2112 g Substanz gaben 0,2615 g CO₂ und 0,0518 g H₂O.
 IV. 0,1639 g Substanz gaben 17,2 ccm N bei 18° und 766 mm.
 V. 0,2504 g Substanz gaben 0,0819 g CuO
 VI. 0,1952 g Substanz gaben 0,0624 g CuO.

Berechnet für	C	H	N	S	Cu
C ₁₄ H ₁₀ N ₂ O ₆ Cu ₂ S:	34,4	2,0	11,4	6,5	25,8 %
Gefunden:					
I.	—	—	—	6,6	—
II.	33,0	2,7	—	—	—
III.	33,7	2,7	—	—	—
IV.	—	—	12,1	—	—
V.	—	—	—	—	26,0 %
VI.	—	—	—	—	25,4 „.

Nach ihrer Entstehungsweise und Zusammensetzung ist die obige Verbindung als Benzoisopyrazolon,

aufgefaßt worden. E. Fischer¹⁾ hat nun aus o-Hydrazido-benzoësäure durch Erhitzen deren Anhydrid gewonnen und in derselben Weise formuliert.

Die beiden Körper sind aber sicherlich von einander verschieden. Das obige „Benzoisopyrazolon“ schmilzt bei 206°, das Anhydrid Fischers erst oberhalb 220° unter fortschreitender Zersetzung; letzteres liefert mit Essigsäureanhydrid ein Diacetylderivat, ersteres wird unter gleichen Umständen nicht in ein solches übergeführt.

Vielleicht ist das Anhydrid Fischers folgendermaßen konstituiert:

¹⁾ Ber. 13, 681; Ann. Chem. 212, 333.

Seine Entstehung würde dann der des Isatins aus o-Amidobenzoylkarbonsäure entsprechen:

Benzal-o-amidobenzhydrazid,

Versetzt man die alkoholische Lösung des o-Amidobenzhydrazids mit der berechneten Menge Benzaldehyd und kocht dieselbe, so erfolgt die Kondensation glatt nach der Gleichung:

Die Nadelchen des Benzalproduktes waren gelb, wurden aber durch mehrmaliges Kochen ihrer Lösung mit Tierkohle fast farblos. Das Benzal-o-amidobenzhydrazid ist in warmem Alkohol und Benzol sehr leicht löslich, schwerer in Wasser und Ligroin; es schmilzt bei 195°.

Durch Kochen mit verdünnten Säuren zerfällt es glatt in seine Komponenten.

0,1240 g Substanz gaben 18,7 ccm N bei 14° und 748 mm Druck = 17,5 % N.

Berechnet: 17,5 %.

Acetyl-Benzal-o-amidobenzhydrazid,

Wird die Benzalverbindung mit etwas mehr als der berechneten Menge Essigsäureanhydrid bis zum Sieden erhitzt, so bildet sich das Acetylderivat. Beim Erkalten erstarrt die ganze Masse zum Kristallbrei. Die Acetylverbindung ist schwer löslich in Alkohol und Eisessig, unlöslich in Äther und Wasser. Sie kristallisiert aus verdünnter Essigsäure in prismatischen Tafeln, die bei 180° unter Gasentwicklung schmelzen.

0,1138 g Substanz gaben 15,1 ccm N bei 18° und 752 mm Druck = 15,1 % N.

Berechnet: 14,9 %.

Diacetonylamidobenzhydrazid,

o-Amidobenzhydrazid löst sich in überschüssigem Aceton unter Wärmeentwicklung auf. Beim Erkalten der Lösung scheiden sich schöne Nadelaggregate aus, und je nach der Menge Aceton erstarrt bald auch die ganze Masse. Nach folgender Gleichung ist Kondensation mit 2 Mol. Aceton eingetreten:

Vielleicht ist auch folgende Formel

zu berücksichtigen.

Diese Verbindung scheidet sich völlig rein aus. Schmelzpunkt 244°. Aus absolutem Alkohol kristallisiert sie in schönen Prismen. Sie ist in Alkohol und Benzol leicht löslich, in Aceton schwer löslich.

I. 0,077 g Substanz gaben 0,1907 g CO₂ und 0,053 g H₂O.

II. 0,0973 g Substanz gaben 15,0 ccm N bei 13° und 762 mm Druck.

	Berechnet für C ₁₆ H ₁₇ N ₃ O:	Gefunden:
C	67,5	67,5 %
H	7,3	7,5 „
N	18,1	18,2 „

Acetophenon-o-amidobenzhydrazid,

Die alkoholische Lösung äquimolekularer Mengen von Acetophenon und o-Amidobenzhydrazid wurde zum Sieden erhitzt, wobei die erwartete Reaktion eintrat. Das Produkt kristallisiert aus absolutem Alkohol in prismatischen Platten, die bei 165° schmelzen. In siedendem Alkohol und Benzol ist es ziemlich leicht löslich, nicht so leicht löst es sich in Äther und sehr schwer in Wasser.

0,1184 g Substanz gaben 17,7 ccm N bei 13° und 746 mm Druck = 17,1 % N.

Berechnet: 16,7 %.

Benzophenon-o-amidobenzhydrazid,

Hier erfolgte in alkoholischer Lösung keine Kondensation, dieselbe trat aber bald in glatter Weise ein beim direktem Erhitzen der beiden Verbindungen auf 180°.

Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Alkohol hatten die Nadeln den Schmelzp. 157°. Der Körper ist in kaltem Aceton, heißem Alkohol und Benzol leicht löslich, schwerer in Äther und fast unlöslich in Wasser.

100 Thode: o-Amidobenzhydrazid u. Abkömml. desselben

0,1624 g Substanz gaben 18,8 ccm N bei 18° und 766 mm Druck
= 13,4 % N.

Berechnet: 13,3 %

Ameisensäure und o-Amidobenzhydrazid.

Methenyl-o-amidobenzhydrazid,

Eine Lösung von einem Molekül des Hydrazids in der berechneten Menge Ameisensäure wurde bis zum Sieden erhitzt und erkalten gelassen. Das Gemisch erstarrte, und aus absolutem Alkohol kristallisierten prismatische Nadeln, die schwach gefärbt waren und bei 204° schmolzen.

Die Reaktion erfolgt unter Austritt von 2 Mol. Wasser:

Das Produkt kann auch als Keto-2-amidodihydrochinazolin bezeichnet werden.

Diese Verbindung hat noch schwach reduzierende Eigenschaften. In heißem, absoluten Alkohol leicht löslich, schwerer löslich in Eisessig, Äther und Wasser.

0,5412 g Substanz gaben 1,1839 g CO₂ und 0,2087 g H₂O.

0,2346 g Substanz gaben 52,5 ccm N bei 14° und 750 mm Druck.

	Berechnet für C ₈ H ₇ N ₃ O:	Gefunden:
C	59,6	59,6 %
H	4,3	4,2 „
N	26,08	25,8 „

Benzaldehyd und Methenyl-o-amidobenzhydrazid.

Um die freie, an Stickstoff gebundene Amidogruppe im Molekül der Verbindung nachzuweisen, wurde eine Kondens-

sation mit Benzaldehyd versucht, der damit auch leicht nach der Gleichung:

reagierte.

Die Blättchen, die aus absolutem Alkohol auskristallisieren, sind in Wasser und Benzol schwer, leicht in heißem Alkohol löslich und schmelzen bei 129°. Auch hier tritt beim Kochen mit verdünnten Säuren leicht die Abspaltung von Benzaldehyd ein, wie bei den analogen Benzalderivaten.

0,2160 g Substanz gaben 31,0 ccm N bei 13° und 762 mm Druck = 16,9 % N.

Berechnet: 16,8 %.

Salicylaldehyd und Methenylverbindung,

Werden äquimolekulare Mengen dieser beiden zusammen auf 250° erhitzt, so bildet sich die obige Verbindung, die in langen, feinen, sich sehr leicht zusammenballenden Nadeln kristallisiert und bei 205° schmilzt; sie ist wenig löslich in Wasser, Ligroin, Benzol und Äther, leicht in Alkohol.

0,1286 g Substanz gaben 12 ccm N bei 22° und 758 mm Druck = 15,8 % N.

Berechnet: 15,8 %.

Ameisensäure und o-Amidobenzphenylhydrazid:

1-Keto-2-phenylamidodihydrochinazolin,

Nach E. von Meyer und Bellmann¹⁾ wurde das o-Amidobenzphenylhydrazid durch Wechselwirkung von Phenyl-

¹⁾ Dies. Journ. [2] 33, 21.

hydrazin und Isatosäure dargestellt. Äquimolekulare Mengen reagieren in alkoholischer Lösung bei 60°. In fast quantitativer Ausbeute erhält man das Phenylhydrazid in schönen Prismen, die, aus absolutem Alkohol umkristallisiert, bei 170° schmelzen.

Hauptbedingung zur Gewinnung des Chinazolinderivates ist die Anwendung von ganz wasserfreier Ameisensäure. Das Reaktionsgemisch wird längere Zeit siedend erhalten, und nach dem Erkalten kristallisiert man die erstarrte Masse aus absolutem Alkohol um.

Die Methenylverbindung kristallisiert aus Alkohol in schönen Prismen, die den Schmelzp. 140° besitzen. In kaltem und siedendem Wasser ist der Körper schwer löslich, etwas in Äther. In Benzol löst er sich leicht auf; auf Zusatz von Ligroin fällt er in schönen, weißen Blättchen aus, die denselben Schmelzpunkt haben.

0,1255 g Substanz gaben 19,1 ccm N bei 14° und 758 mm Druck = 17,8 % N.

Berechnet: 17,7 %.

Einwirkung von salpetriger Säure auf das o-Amidobenzhydrazid.

In der Hoffnung, das o-Amidobenzazid,

zu erhalten, wurde salpetrige Säure auf das Hydrazid einwirken gelassen; jedoch erwies sich die naheliegende Befürchtung, daß die orthoständige Amidogruppe in Reaktion treten werde, als begründet. Statt des Azids entstand eine Verbindung, die ich mit der von Weddige¹⁾ unter dem Namen Benzazimid

beschriebenen für identisch halte.

¹⁾ Dies. Journ. [2] 35, 262.

Die Reaktion wurde mit dem salzsauren Salz des Hydrazids in wäßriger Lösung und NaNO_2 durchgeführt. Um möglichst gute Ausbeute zu erzielen, darf man die Temperatur nicht über $+5^\circ$ steigen lassen. Der Körper scheidet sich sofort aus und wird am besten aus Eisessig umkristallisiert. In Wasser und Benzol ist er schwer löslich. Beim längeren Stehen an Licht und Luft tritt langsam Zersetzung ein. Derselbe Versuch wurde in essigsaurer Lösung vorgenommen, ergab aber kein anderes Resultat.

0,109 g Substanz gaben 0,226 g CO_2 und 0,0364 g H_2O .

0,0762 g Substanz gaben 19,2 ccm N bei 15° und 747 mm Druck.

	Berechnet für $\text{C}_7\text{H}_5\text{N}_3\text{O}$:	Gefunden:
C	57,1	56,5 %
H	3,4	3,7 „
N	28,5	28,8 „

Salpetrige Säure und o-Amidobenzphenylhydrazid.

Durch Einwirkung von salpetriger Säure auf das Phenylhydrazid wurde die Bildung einer Verbindung von folgender Formel erwartet:

Auch hier wurde die Reaktion in salzsaurer Lösung vorgenommen, die wäßrige Lösung des Natriumnitrits wird langsam eingetragen und die Temperatur bei 0° erhalten. Der entstehende amorphe Körper läßt sich nicht völlig reinigen, da er aus keinem Lösungsmittel kristallisiert. Er zersetzt sich bei 78° und verpufft leicht beim schnellen Erhitzen.

Am besten stimmen die Analysenergebnisse auf das Nitrosoderivat des o-Amidobenzphenylhydrazids:

0,1065 g Substanz gaben 0,2325 g CO_2 und 0,0495 g H_2O .

0,0972 g Substanz gaben 18,1 ccm N bei 16° und 756 mm Druck.

104 Thode: o-Amidobenzhydrazid u. Abkömml. desselben.

	Berechnet für $C_{13}H_{12}N_4O_2$:	Gefunden:
C	60,9	59,5 %
H	4,7	5,1 „
N	21,8	21,6 „.

Die Verbindung wird von heißem Alkohol leicht zersetzt. Es entweicht Stickstoff und nach dem Erkalten fällt eine stickstoffärmere Verbindung in feinen Nadelchen aus, deren Schmelzpunkt bei 206° liegt. Die Werte der Analysen weisen auf eine Verbindung $C_{13}H_{12}N_2O$ hin; das so zusammengesetzte, bekannte Benzoylphenylhydrazin ist obiger Körper nicht.

0,1505 g Substanz gaben 0,3997 g CO_2 und 0,0740 g H_2O .

0,1413 g Substanz gaben 16,4 ccm N bei $21,5^{\circ}$ und 760 mm Druck.

	Berechnet für $C_{13}H_{12}N_2O$:	Gefunden:
C	73,5	72,4 %
H	5,6	5,4 „
N	13,2	13,1 „.