

0.1911 g Sbst.: 0.2805 g CO₂, 0.0544 g H₂O. — 0.1578 g Sbst.: 0.1800 g AgBr.

C₁₁H₁₀O₂Br₂. Ber. C 39.52, H 3.00, Br 47.90.

Gef. » 40.03, » 3.19, » 48.54.

Das Bromid zersetzt sich langsam beim Aufbewahren unter Abspaltung von Bromwasserstoff. Von 33-prozentiger Kalilauge wird es sofort verändert, wobei ein intensiver toluol-ähnlicher Geruch zum Vorschein kommt.

Furyliden-diacetyl, C₄H₂O.CH:CH.CO.CO.CH₃.

Es entsteht unter ähnlichen Bedingungen wie Benzal-diacetyl, nur in bedeutend besserer Ausbeute. Aus 2 g Furyliden-diacetyl-monoxim bekommt man 0.2 g Furyliden-diacetyl. Die wäßrige Lösung ist bräunlichgelb gefärbt, der Geruch nicht so stechend. Aus Petroläther umkrystallisiert, bildet dieses Diketon bräunlichgelbe Nadeln vom Schmp. 49°.

0.1203 g Sbst.: 0.2891 g CO₂, 0.0421 g H₂O.

C₉H₈O₃. Ber. C 65.85, H 4.89.

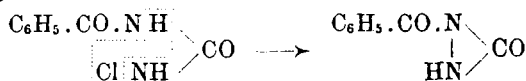
Gef. » 65.54, » 4.93.

237. Otto Diels und Harukichi Okada: Zur Kenntnis des Benzoyl-hydrazicarbonyls.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 19. Mai 1913.)

Das Benzoyl-hydrazicarbonyl ist von Schestakoff¹⁾, sowie O. Diels und A. Wagner²⁾ aus Chlor-benzoyl-harnstoff durch Behandlung mit Alkali



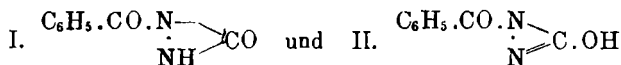
dargestellt und bereits früher von uns³⁾ näher studiert worden.

¹⁾ Annales de l'Institut Polyt. à St. Petersburg XIII, 1, 59 [1910].

²⁾ B. 45, 874 [1912]. Da die erste Mitteilung Schestakoffs nur in russischer Sprache in einer uns unzugänglichen Zeitschrift erschienen und in die deutsche Referaten-Literatur nicht übergegangen ist, so wird es verzeihlich erscheinen, daß wir sie übersehen haben. Wir freuen uns aber, nachdem Hr. Schestakoff uns nachträglich mit ihren Ergebnissen bekannt gemacht hat, eine völlige Übereinstimmung zwischen seinen und unseren experimentellen Befunden konstatieren zu können.

³⁾ B. 45, 2437 [1912].

Die Reaktionen der Verbindung lassen an ihrer Struktur kaum einen Zweifel aufkommen, sofern man nicht zwischen den beiden tautomeren Formen

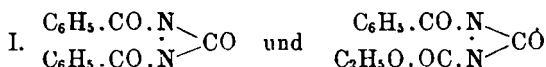


eine einwandfreie Entscheidung treffen will.

Schestakoff gibt wegen des sauren Charakters der Substanz der zweiten Formel den Vorzug.

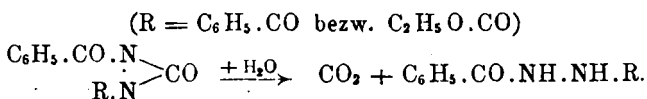
Wir stehen dagegen auf dem Standpunkt, daß diese Frage, die uns zudem von keiner besonderen Bedeutung zu sein scheint, am besten offen bleibt. Denn wenn einerseits die Ableitung der Metallsalze vom Typus II durchaus gerechtfertigt erscheint, so zeigt sich andererseits, daß bei der Umsetzung dieser Salze mit Säurehalogeniden Diacylverbindungen entstehen, bei denen zweifellos beide Acylgruppen an Stickstoff gebunden sind.

Derartige Reaktionen spielen sich beispielsweise bei der Behandlung des Benzoyl-hydrazicarbonyls mit Benzoylchlorid oder Chlorkohlensäureester in alkalischer Lösung ab. Den Reaktionsprodukten kommen die Formeln



zu. Das eine stellt also ein Dibenzoyl-, das andere ein Benzoyl-carboxäthyl-hydrazicarbonyl vor. Ein mit dem ersteren identisches Produkt erhielten R. Stollé und R. Krauch¹⁾ bei der Benzoylierung von Amino-urazol, und sie legten ihm gleichfalls die Formel eines Dibenzoyl-hydrazicarbonyls bei.

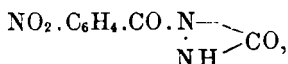
Daß diese Auffassung richtig ist, geht aus der Spaltung dieser Acylverbindungen hervor. Sie führt nämlich unter bestimmten Bedingungen unter Aufspaltung des Dreirings und Verlust von Kohlensäure im einen Falle zum Dibenzoyl-hydrazin, im anderen zum Benzoyl-hydrazin-carbonsäureester:



Von weiteren Umsetzungen des Benzoyl-hydrazicarbonyls sei noch kurz sein Verhalten bei der Nitrierung erwähnt. Die Hoffnung,

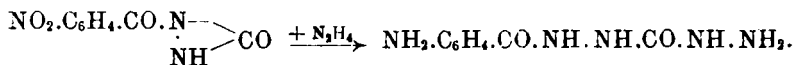
¹⁾ B. 45, 3310 [1912].

hierbei ein am Stickstoff nitriertes Produkt zu erhalten, erfüllte sich nicht; es entsteht vielmehr ein [*p*-Nitro-benzoyl]-hydrazicarbonyl,



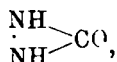
das sich leicht zum entsprechenden Amin reduzieren läßt.

Wird die Nitro- oder Amino-Verbindung mit Hydrazin erwärmt, so bildet sich in beiden Fällen dasselbe Produkt, nämlich das [*p*-Amino-benzoyl]-carbohydrazid, wobei also der Nitrokörper zunächst eine Reduktion zum Amin erfährt:



Durch die Aufspaltung des Aminobenzoyl-carbohydrazids unter Entstehung von *p*-Amino-benzoesäure wird die Stellung der Nitrogruppe einwandfrei bewiesen.

Zu dem ursprünglichen Ziele dieser Untersuchung der Darstellung des Hydrazicarbonyls selbst:



haben die früheren und die soeben mitgeteilten Versuche nicht geführt. Auch will es uns nach den bis jetzt gewonnenen Resultaten scheinen, als wenn der eingeschlagene Weg wegen der Empfindlichkeit der gesuchten Verbindung nicht sehr aussichtsreich ist.

Mit Versuchen, auf einem anderen Wege das gewünschte Ziel zu erreichen, sind wir zur Zeit beschäftigt.

[*p*-Nitro-benzoyl]-hydrazicarbonyl.

5 g der Benzoylverbindung werden in 10 ccm konzentrierter Schwefelsäure gelöst und hierzu unter Eiskühlung 6 g Äthylnitrat tropfenweise hinzugefügt. Die Farbe der Flüssigkeit, die zu Beginn der Nitrierung dunkelbraun ist, wird allmählich schmutzig violett. Nach etwa 1 Stunde wird die Reaktionsflüssigkeit langsam in Eiswasser gegossen, der ausfallende Niederschlag abgesaugt, mit Wasser mehrmals gewaschen, auf Ton getrocknet und aus siedender Ameisensäure umkrystallisiert. Die Ausbeute an der reinen Substanz beträgt etwa 3.5 g.

0.1540 g Sbst.: 0.2634 g CO₂, 0.0365 g H₂O. — 0.1004 g Sbst.: 17.8 ccm N (18°, 760 mm).

C₈H₅O₄N₃. Ber. C 46.4, H 2.5, N 20.3.

Gef. » 46.6, » 2.6, » 20.4.

Die Verbindung bildet schwach gelbe Blättchen und schmilzt bei 248°. Sie wird fast von allen gebräuchlichen Lösungsmitteln nur schwierig aufgenommen.

[*p*-Amino-benzoyl]-hydrazicarbonyl.

1 g der eben beschriebenen Nitroverbindung wird in 20 ccm heißer Ameisensäure gelöst und in der Wärme soviel Zinkstaub eingetragen, daß auch nach Beendigung der Reaktion noch ein Überschuß vorhanden ist. Beim Beginn des Versuches färbt sich die Flüssigkeit intensiv gelb und es bildet sich ein gelber Niederschlag, der aber im Verlauf von etwa $\frac{1}{2}$ Stunde eine graue Farbe annimmt. Sobald die Lösung völlig entfärbt worden ist, wird der Versuch unterbrochen, zur Reaktionsflüssigkeit Wasser hinzugefügt, zum Sieden erhitzt, filtriert, der Zinkstaub noch mehrmals mit siedendem Wasser behandelt und die Filtrate vereinigt. Aus den letzteren scheidet sich beim Abkühlen durch Eis ein farbloser Niederschlag ab, der mit Wasser gewaschen und in siedender, verdünnter Schwefelsäure gelöst wird. Beim Erkalten krystallisieren aus dieser Lösung lange, seidenglanzende Nadeln aus, die mehrmals aus heißem Wasser umgelöst und zur Analyse im Vakuum bei 80° getrocknet wurden.

0.1064 g Sbst.: 0.1666 g CO₂, 0.0364 g H₂O. — 0.0922 g Sbst.: 15 ccm N (20°, 752 mm).

(C₈H₇O₂N₃)₂, H₂SO₄. Ber. C 42.5, H 3.5, N 18.6.

Gef. » 42.7, » 3.7, » 18.5.

Der Zersetzungspunkt des Sulfats liegt bei 238°. Zur Umwandlung in die freie Base wird es in wenig wäßrigem Ammoniak gelöst und die Lösung auf dem Wasserbade erwärmt. Der nach der Entfernung des Ammoniaks hinterbleibende Rückstand wird zweimal aus siedendem Wasser umkrystallisiert und bildet dann farblose, seidenglanzende Blättchen, die im Capillarrohr erhitzt, bei 144° ganz klar schmelzen, sich aber dann alsbald in eine milchweiße Flüssigkeit verwandeln.

0.1235 g Sbst. im Vak. bei 80° getr.: 0.2455 g CO₂, 0.0461 g H₂O. — 0.1388 g Sbst.: 29 ccm N (20°, 756 mm).

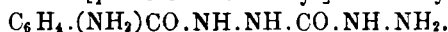
C₈H₇O₂N₃. Ber. C 54.2, H 4.0, N 23.7.

Gef. » 54.2, » 4.1, » 23.8.

Die Verbindung ist in Äther und Chloroform kaum löslich, erheblich leichter löslich in Alkohol, Essigester und heißem Wasser.

Das salzsaure Salz ist in Wasser sehr schwer, das Sulfat leichter und das Nitrat sehr leicht löslich. Wird die Base im Einschlußrohr mit rauchender Salzsäure auf 130° erhitzt, so wird sie in Hydrazin-dichlorhydrat und Anilin zersetzt.

Aufspaltung des [*p*-Amino-benzoyl]-hydrazicarbonyls durch Hydrazin zu [*p*-Amino-benzoyl]-carbohydrazid:



2 g [*p*-Amino-benzoyl]-hydrazicarbonyl werden in einem Reagensglase mit 0.7 g Hydrazinhydrat gemischt und einige Minuten auf 100°

erhitzt. Die nach dem Abkühlen feste Masse wird auf Ton abgepreßt, aus siedendem Wasser zweimal umkrystallisiert und bildet dann weiße, glänzende Blättchen, die Fehlingsche Lösung reduzieren und sich bei 198° zersetzen.

0.1162 g Sbst. im Vak. über P_2O_5 getrt: 0.1946 g CO_2 , 0.0576 g H_2O . — 0.0790 g Sbst.: 23.2 ccm N (23°, 764 mm).

$C_8H_{11}O_2N_5$. Ber. C 45.7, H 5.5, N 33.5.

Gef. » 45.9, » 5.3, » 33.5.

Wird die Verbindung mit verdünnter Salzsäure auf dem Wasserbade behandelt, so beobachtet man eine Spaltung in *p*-Amino-benzoesäure und Carbohydrazid.

Erstere scheidet sich direkt beim Abkühlen des Reaktionsgemisches aus, während man zur Gewinnung des Carbohydrazids das Filtrat von der Amino-benzoesäure zunächst mit Alkohol und dann mit Äther versetzen muß. Der bei dieser Behandlung ausfallende, weiße, krystallinische Niederschlag — das Carbohydrazid-dichlorhydrat — wird abfiltriert, auf Ton getrocknet und schmilzt dann bei 210°.

Die beim Abkühlen der Reaktionsflüssigkeit sich direkt abscheidenden Krystalle — die das Chlorhydrat der Amino-benzoesäure vorstellen — werden mit etwas Ammoniak durchfeuchtet, das überschüssige Ammoniak durch Erwärmen auf dem Wasserbade verjagt und der Rückstand mit 50-prozentiger Essigsäure behandelt. Hierbei erhält man die freie *p*-Amino-benzoesäure, die nach zweimaligem Umkrystallisieren aus siedendem Wasser den richtigen Schmelzpunkt von 186° zeigt und bei der Analyse die verlangten Werte ergab.

5.84 mg Sbst.: 0.522 ccm N (25°, 765 mm).

$C_7H_7O_2N$. Ber. N 10.2. Gef. N 10.1.

Darstellung des [*p*-Amino-benzoyl]-carbohydrazids aus dem [*p*-Nitro-benzoyl]-hydrazicarbonyl.

2 g der Nitroverbindung werden mit 5 g Hydrazinhydrat in einem kleinen Kolben auf 80° erwärmt. Die Reaktion hält sich dann von selbst im Gange, reichliche Mengen eines Gases werden entwickelt, und die Flüssigkeit färbt sich dunkelrot. Nach etwa 20 Minuten wird der Versuch unterbrochen, die Reaktionsmasse mit 50-prozentiger Essigsäure stark angesäuert und gut gekühlt. Man erhält dann einen feinkörnigen Krystallbrei, der abfiltriert, mit Wasser gewaschen, auf Ton getrocknet und noch zweimal aus heißem Wasser umkrystallisiert wird.

Der Schmelzpunkt der Verbindung liegt bei 198° und auch ihre analytische Zusammensetzung ergibt das Vorliegen von [*p*-Amino-benzoyl]-carbohydrazid.

0.1914 g Sbst.: 0.1144 g CO_2 , 0.0550 g H_2O . — 0.1448 g Sbst.: 42.8 ccm N (25°, 762 mm).

$C_8H_{11}O_2N_5$. Ber. C 45.9, H 5.3, N 33.5.

Gef. » 45.6, » 5.3, » 33.3.

Die Verbindung ist in kaltem Wasser, Alkohol, Äther und Chloroform nicht löslich. Von siedendem Wasser wird sie dagegen aufgenommen und krystallisiert daraus in hübschen Blättchen. Fehling'sche Lösung wirkt bereits in der Kälte auf die Substanz ein.

Dibenzoyl-hydrazicarbonyl.

1 g Benzoyl-hydrazicarbonyl wird in *n*-Natronlauge gelöst und bei Zimmertemperatur mit 0.9 g Benzoylchlorid geschüttelt. Bereits nach kurzer Zeit scheidet sich ein weißer, krystallinischer Niederschlag ab, der nach etwa $\frac{1}{2}$ Stunde abfiltriert, mit Wasser gewaschen, auf Ton abgepreßt und aus siedendem Alkohol umgelöst wird. Die Ausbeute beträgt 1.2 g.

0.1300 g Sbst.: 0.3220 g CO₂, 0.0460 g H₂O. — 0.1218 g Sbst.: 11 ccm N (19°, 772 mm).

C₁₅H₁₀O₃N₂. Ber. C 67.7, H 3.8, N 10.53.

Gef. » 67.6, » 3.9, » 10.58.

Der Schmelzpunkt der Verbindung liegt bei 130°. Hierdurch, sowie durch ihre Löslichkeit erweist sie sich als identisch mit dem von R. Stollé und K. Krauch¹⁾ dargestellten Benzoylkörper.

Spaltung des Dibenzoyl-hydrazicarbonyls in Dibenzoyl-hydrazin.

Wird das Dibenzoyl-hydrazicarbonyl mit rauchender Salzsäure 2 Stdn. im siedenden Wasserbade erhitzt, so zerfällt es in Benzoesäure und Monobenzoyl-hydrazicarbonyl.

Ganz anders gestaltet sich die Spaltung mit Natronlauge:

1 g Dibenzoyl-hydrazicarbonyl wird in 30 ccm Wasser suspendiert und nun in der Wärme soviel verdünnte Natronlauge hinzugefügt, bis die Substanz klar gelöst ist. Nach dem Erkalten der Lösung säuert man mit verdünnter Schwefelsäure an, wobei unter gleichzeitiger Entwicklung von Kohlendioxyd ein weißer Niederschlag ausfällt, der abfiltriert, mit Wasser gewaschen, auf Ton abgepreßt und getrocknet wird.

Zur Reinigung wird die Substanz aus Methylalkohol umkrystallisiert, wobei man weiße, glänzende Nadeln erhält, die bei 238° schmelzen und nach dem Ergebnis der Analyse mit Dibenzoyl-hydrazin identisch sind:

0.0722 g Sbst.: 0.1856 g CO₂, 0.0382 g H₂O. — 0.0766 g Sbst.: 7.8 ccm N (20°, 766 mm).

C₁₄H₁₂O₂N₂. Ber. C 70.0, H 5.0, N 11.7.

Gef. » 70.1, » 5.1, » 11.8.

¹⁾ loc. cit.

Benzoyl-carboxäthyl-hydrazicarbonyl.

Eine klare Lösung von 1 g Benzoyl-hydrazicarbonyl in Normalnatronlauge wird unter gutem Umschütteln mit 1 g Chlorkohlensäure-äthylester zur Reaktion gebracht. Die Flüssigkeit erwärmt sich, wird trübe und alsbald kommt es zur Abscheidung eines weißen Niederschlages, der nach etwa 20 Minuten abfiltriert, mit Wasser gewaschen, auf Ton abgepreßt und aus heißem Methylalkohol umkrystallisiert wird. Die Ausbeute an dieser reinen Substanz beträgt 1.3 g.

0.1046 g Sbst.: 0.2174 g CO_2 , 0.0408 g H_2O . — 0.1060 g Sbst.: 11 ccm N (17° , 764 mm).

$\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_4\text{N}_2$. Ber. C 56.4, H 4.3, N 12.0.

Gef. » 56.7, » 4.3, » 12.1.

Die Verbindung bildet hübsche, farblose Krystalle, die bereits bei 94° schmelzen und in heißem Methyl- und Äthylalkohol reichlich löslich sind, während sie von Äther und Petroläther kaum aufgenommen werden.

Spaltung des Benzoyl-carboxäthyl-hydrazicarbonyls
in Benzoyl-hydrazin-carbonsäure-äthylester,
 $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{NH}\cdot\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$.

1 g der im vorhergehenden Abschnitt beschriebenen Verbindung werden in 30 ccm Wasser suspendiert und unter Erwärmung verdünnte Natronlauge bis zur Entstehung einer klaren Lösung hinzugefügt. Nach dem Erkalten der letzteren versetzt man mit verdünnter Schwefelsäure, wobei unter Kohlensäure-Entwicklung ein weißer, krystallinischer Niederschlag ausfällt, der abfiltriert, mit Wasser ausgewaschen, abgepreßt, zweimal aus heißem Wasser umkrystallisiert und schließlich nach dem Trocknen mehrmals mit wenig Äther behandelt wird.

0.0950 g Sbst.: 0.2008 g CO_2 , 0.0478 g H_2O . — 0.0730 g Sbst.: 8.6 ccm N (19° , 753 mm).

$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_3\text{N}_2$. Ber. C 57.98, H 5.76, N 13.46.

Gef. » 57.64, » 5.59, » 13.32.

Die Verbindung bildet weiße, glänzende Tafeln, die bei 127° schmelzen und nach der Behandlung mit rauchender Salzsäure Fehlingsche Lösung stark reduzieren.

Wird das Benzoyl-carboxäthyl-hydrazicarbonyl dagegen mit rauchender Salzsäure 2 Stunden im Einschlußrohr auf 100° erhitzt, so wird es völlig in Benzoesäure und Hydrazin-dichlorhydrat gespalten.