

bei 50° schmelzen. Sie ist im allgemeinen leicht löslich, krystallisiert auch aus heißem Wasser und ist bei höherer Temperatur unzersetzt flüchtig. Konz. Schwefelsäure löst goldgelb.

0.1490 g Sbst.: 0.4170 g CO<sub>2</sub>, 0.0822 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 76.60, H 6.38.

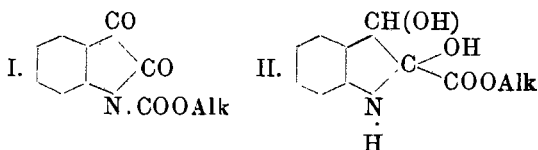
Gef. » 76.33, » 6.18.

### 135. Gustav Heller und Paul Jacobsohn: Vergleichende Darstellung von Derivaten des Isatins, Phthalimids, Succinimids und *o*-Hydrazino-benzoesäure-anhydrids.

[Mitteilung aus dem Labor. f. angew. Chemie u. Pharmazie d. Univ. Leipzig.]

(Eingegangen am 21. März 1921.)

Wie früher<sup>1)</sup> mitgeteilt worden ist, nimmt der *N*-Kohlensäure-ester des Isatins (I.), entstanden durch Einwirkung von Chlorkohlensäureester auf Isatinnatrium, beim Erhitzen mit Alkohol vier



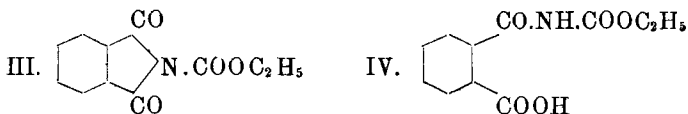
Wasserstoffatome auf unter gleichzeitiger Umlagerung in 2-Oxy-2-carbäthoxy-3-oxy-dihydroindol (II.). Die zugehörige Säure bildet sich ebenfalls beim Erhitzen des Isatin-kohlensäureesters mit Wasser und selbst durch längeres Stehen bei Zimmertemperatur mit 50-proz. Schwefelsäure.

Um die Reichweite dieser auffallenden Reaktion festzustellen, wurden die Kohlensäureester von 5-Brom- und 5-Chlor-isatin hergestellt. Die der Formel II analogen Substanzen bildeten sich hier nicht nur in der gleichen Reaktion, sondern selbst in Benzollösung bei Zimmertemperatur besteht namentlich beim Chlorkörper schon die Neigung zu dieser Umformung, was beim Isatin-kohlensäureester, wie der Versuch ergab, nicht der Fall ist.

Dagegen erfolgte die direkte Bildung der entsprechenden Säure durch Erhitzen mit Wasser bei den halogenierten Substanzen langsamer und durch Stehen mit 50-proz. Schwefelsäure gar nicht. Beim 5.7-Dimethyl-isatin und 5.7-Dibrom-isatin ergab die Darstellung der Kohlensäureester Schwierigkeiten.

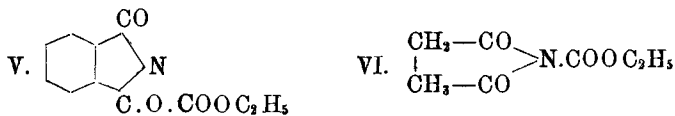
<sup>1)</sup> B. 51, 425, 432 [1918].

Im Anschluß daran wurde zum Vergleich das in seiner Konstitution dem Isatin ähnliche Phthalimid herangezogen. Das *N*-Carbäthoxy-phthalimid (III.) ließ sich aus Phthalimid-kalium und Chlorkohlensäureester leicht herstellen. Die Verbindung wird durch vorsichtige Behandlung mit Alkali zum Kohlensäureester



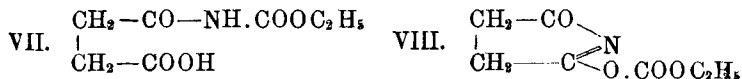
der Phthalamidsäure (IV.) aufgespalten, der auch durch Erhitzen der primären Verbindung mit Wasser sich bildet. Eine Aufnahme von Wasserstoff konnte aber in keinem Falle, auch nicht beim Kochen mit Alkohol beobachtet werden.

Die Tautomerie der Isatinreihe, die sich in der Bildung von *N*- und *O*-Derivaten kundgibt, konnte hier ebenfalls beobachtet werden, da es gelang, aus Phthalimidsilber und Chlorkohlensäureester das *O*-Derivat (V.) zu erhalten. Bisher war ein



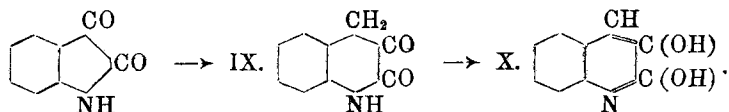
*O*-Derivat des Phthalimids unbekannt. Die Substanz regeneriert leicht Phthalimid, schon beim Kochen mit Alkohol.

Analog verhielt sich das Succinimid, bei dem sowohl *N*- als auch *O*-Derivate bekannt waren. Das *N*-Carbäthoxy-succinimid (VI.) ließ sich zum Succinamid-*N*-carbonsäure-ester (VII.) aufspalten und zeigte keine Wasserstoffaufnahme. Das *O*-Carbäthoxy-succinimid (VIII.) verhält sich dem *O*-Carbäthoxy-phthal-



imid entsprechend.

Ferner wurde die Einwirkung von Diazo-methan auf 5-Chlor- und 5-Brom-isatin untersucht, nachdem die Reaktion beim Isatin die Umwandlung in 2.3-Dioxy-chinolin ergeben hatte nach folgendem Schema:



Dieselbe Einlagerung der Methylengruppe erfolgte auch bei den Halogenderivaten, wenn auch erheblich langsamer. Während jedoch

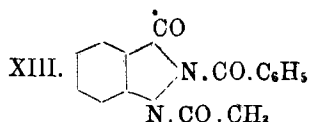
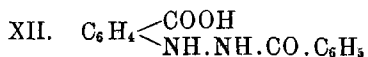
beim 2.3-Dioxy-6-brom-chinolin in alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid eine geringe Rotfärbung auftrat, konnte eine solche Verfärbung beim entsprechenden Dioxy-chlor-chinolin nicht beobachtet werden. Hieraus, sowie aus der schweren Löslichkeit in Alkali kann man schließen, daß die beiden Substanzen Ketoformen sind, daß also die Reaktion beim Symbol IX stehen bleibt. Eine geringe Enolisierbarkeit ergibt sich aus dem Verhalten. Die Verbindungen sind demnach als 6-Chlor- bzw. 6-Brom-2.3-diketo-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin anzusprechen.

Phthalimid gibt bekanntlich mit Diazo-methan nach von Pechmann<sup>1)</sup> *N*-Methyl-phthalimid. Die Einwirkung auf Succinimid soll noch geprüft werden.

Wir haben dann versucht, die neuen Reaktionen der Isatinreihe auf das E. Fischersche [*o*-Hydrazino-benzoesäure]-anhydrid (3-Keto-1.3-dihydro-indazol) (XI., S. 1110) zu übertragen.

Die Darstellung der *o*-Hydrazino-benzoesäure ist nach den vorhandenen Angaben nicht ganz leicht, und Acree<sup>2)</sup> hat die Methode dadurch abzuändern versucht, daß er diazotierte Anthranilsäure mit Zink und Essigsäure reduzierte; beim Einleiten von Salzsäuregas fällt ein Gemisch der Chlorhydrate von Anthranilsäure und Hydrazino-benzoesäure aus, die dann noch weiter zu trennen sind. Wir fanden, daß die Fischersche Methode dadurch verbessert wird, daß man zuerst nach seinen Angaben verfährt und dann zur Lösung der Hydrazino-sulfonsäure zunächst nur wenig Salzsäure zugibt, worauf innerhalb 24 Stdn. das als Nebenprodukt entstehende Hydrazino-benzoesäure-imid ausfällt. Durch eine gemessene Quantität rauchender Säure scheidet sich dann langsam nahezu reine salzsaure Hydrazino-benzoesäure ab. Auch die Bildung des Anhydrids läßt sich vereinfachen, wenn man die heiße konz. Lösung des Salzes mit Natriumacetat versetzt und noch weiter eindampft. Nach dem Erkalten krystallisiert dann das Keto-dihydro-indazol aus.

Während Anthranilsäure beim Benzoylieren in Pyridinlösung direkt Benzoyl-anthranil<sup>3)</sup> liefert, entsteht aus der Hydrazino-benzoesäure die benzoylierte Säure XII.



Beim Versuche, durch Erhitzen mit Essigsäure-anhydrid den Ringschluß herbeizuführen, ergab sich, daß beim Erwärmen auf dem

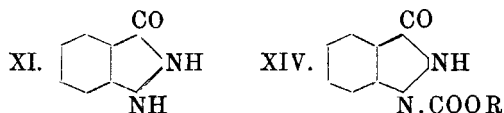
<sup>1)</sup> B. 28, 859 [1895].    <sup>2)</sup> Am. 37, 365 [1907].

<sup>3)</sup> G. Heller und Fießelmann, A. 324, 134 [1902].

Wasserbade die Reaktion weitergeht und 1-Acetyl-2-benzoyl-3-keto-dihydro-indazol (XIII.) entsteht. Erhitzt man mit Essigsäure-anhydrid unter Rückfluß, so wird die Benzoylgruppe verdrängt unter Bildung von 1,2-Diacetyl-3-keto-dihydro-indazol<sup>1)</sup>.

Bei der Benzoylierung des Anhydrids scheinen direkt zwei Benzoylgruppen einzutreten. Die Reaktion geht glatt nur mit einem Überschuß von Benzoylchlorid von statten, und bei Anwendung von berechneten Mengen erhält man ein Gemisch von Dibenzoylverbindung und unverändertem Anhydrid. Bemerkenswerterweise lassen sich auch beide Benzoylgruppen beim Erhitzen mit Essigsäure-anhydrid durch Acetylgruppen ersetzen.

Die Carbäthoxygruppe ließ sich leicht in das Anhydrid (XIV.) einführen, eine Neigung zur Aufnahme von Wasserstoff war aber



nicht nachzuweisen. Die Substanz erwies sich auffallend resistent gegen verseifende Mittel, doch kommt eine andere Formulierung nicht in Frage, da die Verbindung mit Essigsäure-anhydrid ebenfalls in den Diacetylkörper übergeführt werden konnte, dessen Konstitution noch besonders dadurch sich erweisen ließ, daß durch Verseifung das Hydrazino-benzoesäure-anhydrid zurückgewonnen wurde. Diazomethan wirkt auf das Anhydrid nicht ein und selbst starke Reduktionsmittel, wie amalgamiertes Zink und Salzsäure, sowie Jodwasserstoff und Phosphor bei 160° lassen es unangegriffen.

Andere Reaktionen aus der Isatinreihe führten nicht zu brauchbaren Resultaten.

### Versuche.

5-Brom-isatin-*N*-kohlenensäure-äthylester (Typus I).

Gleiche Mol. 5-Brom-isatin-natrium<sup>2)</sup>, in der 3-fachen Menge Benzol suspendiert, und Chlorkohlenensäureäthylester wurden 1 Stde. auf 40–45° erhitzt, abgesogen, mit wenig warmem Benzol nachgewaschen und das Filtrat mit Petroläther bis zur Trübung versetzt. Beim Stehen in Kältemischung allmählich geringe Krystallisation. Durch Umlösen aus Benzol und Ligroin wurden hellgelbe Prismen erhalten, die bei 161° schmelzen. Leicht löslich in Aceton, Benzol, schwerer in Alkohol und Äther; gibt tiefblaue Indophenin-Reaktion.

<sup>1)</sup> Bezüglich ähnlicher Verdrängung von Acylgruppen s. Cohen, Soc. 59, 71; Scharvin, B. 30, 2863 [1897].

<sup>2)</sup> B. 53, 1551 [1920].

0.1050 g Sbst.: 4.4 ccm N (14°, 756 mm).

$C_{11}H_8O_4NBr$ . Ber. N 4.69. Gef. N 4.88.

$\alpha$ -Oxy- $\alpha$ -carbäthoxy- $\beta$ -oxy-5-brom-dihydro-indol (Typus II).

1 g 5-Brom-isatin-kohlensäureester wurden mit der 5-fachen Menge absol. Alkohols 5—6 Stdn. rückfließend erhitzt. Die in hellgelben Blättchen auskrystallisierte Substanz wurde aus dem gleichem Lösungsmittel umkrystallisiert: 0.7 g. Die Verbindung schmilzt bei 89° und ist durchgängig leicht löslich. Gibt keine Indophenin-Reaktion.

0.1538 g Sbst.: 0.2435 g  $CO_2$ , 0.0594 g  $H_2O$ . — 0.1857 g Sbst.: 0.2959 g  $CO_2$ , 0.0696 g  $H_2O$ . — 0.0951 g Sbst.: 3.6 ccm N (17°, 751 mm).

$C_{11}H_{12}O_4NBr$ . Ber. C 43.71, H 3.97, N 4.64.  
Gef. » 43.12, 43.46, » 4.29, 4.16, » 4.32.

Dieselbe Substanz bildet sich schon, wenn man die Benzollösung des Kohlensäureesters 10 Tage lang lose verschlossen stehen läßt. Petroläther scheidet dann die wasserstoffreichere Verbindung ab, welche nur noch wenig des Ausgangskörpers enthielt.

Der Versuch ergab, daß unter diesen Bedingungen der einfache Isatin-kohlensäureäthyl- und -methylester<sup>1)</sup> nicht verändert wird, auch nicht beim Einengen der Benzollösung auf dem Wasserbade.

Der Übergang des Brom-isatin-kohlensäureesters in die dem wasserstoffreicheren Ester zugehörige Säure läßt sich durch zweitägiges rückfließendes Erwärmen mit der 6-fachen Menge Wasser auf dem Wasserbade erreichen; er verwandelt sich dabei in gelbe Nadeln, welche aus heißem Wasser krystallisieren und gegen 117° schmelzen, aber nicht ganz einheitlich waren.

5-Chlor-isatin-kohlensäure-äthylester.

Die Darstellung des 5-Chlor-isatin-natriums erfolgte nach früherer Vorschrift. Die Substanz ist sehr empfindlich gegen Feuchtigkeit. Die Umsetzung mit Chlorkohlensäureester beginnt schon bei Zimmertemperatur, zum Schluß wurde auf 40—45° erwärmt, warm abgesogen, die Benzollösung vorsichtig eingedampft und mit Petroläther versetzt. Die in der Kälte abgeschiedene Substanz (1.3 g aus 9 g Chlor-isatin-natrium) wurde aus Benzol und Ligroin umkrystallisiert und schmolz gegen 82°. Sie gab die Indophenin-Reaktion. Die Analysen, sowie der niedrige Schmelzpunkt zeigten, daß die Verbindung schon zum Teil in die wasserstoffreichere Substanz übergegangen war.

<sup>1)</sup> B. 51, 431 [1918].

*α*-Oxy-*α*-carbäthoxy-*β*-oxy-5-chlor-dihydro-indol.

Wird die Substanz vom Schmp. 82° mit der 5-fachen Menge absol. Alkohols 1 Stde. auf dem Wasserbade erhitzt, so scheiden sich beim Erkalten hellgelbe, viereckige Täfelchen ab. Ausbeute 80 %<sub>0</sub>. Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol lag der Schmp. bei 87°. Ist im allgemeinen leicht löslich.

0.2194 g Sbst.: 0.4105 g CO<sub>2</sub>, 0.0890 g H<sub>2</sub>O. — 0.1687 g Sbst.: 0.3159 g CO<sub>2</sub>, 0.0691 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>NCl. Ber. C 51.25, H 4.66.

Gef. • 51.03, 51.07, • 4.51, 4.55.

Eine Umwandlung des Chlor-isatin-kohlensäureesters in die wasserstoffreichere Säure konnte durch Stehenlassen mit 50-proz. Schwefelsäure oder Erwärmen auf 50–60° nicht erzielt werden.

*N*-Carbäthoxy-phthalimid (III).

Phthalimid-kalium wurde durch Lösen von 15 g Phthalimid in 350 ccm absoluten Alkohols, Abkühlen auf 50° und Zugabe einer klaren Lösung von 6.3 g Ätzkali in 57 ccm absoluten Alkohols nach sofortigem Abkühlen in glänzenden Blättchen erhalten, die abgesogen, mit Alkohol und Äther gewaschen wurden.

5.55 g gepulvertes Phthalimid-kalium in der 5-fachen Menge Benzol und 4.5 g Chlorkohlensäureester wurden 1½ Stdn. rückfließend erhitzt, 18 Stdn. stehen gelassen, damit das anfangs kolloidal gelöste Chlorkalium sich absetzte, dann abgesogen und mit Petroläther versetzt: 3.2 g. Die Substanz ist leicht löslich in Äther, Benzol, Chloroform, wird aus Benzol mit Petroläther umkrystallisiert und schmilzt bei 87–89°.

0.1298 g Sbst.: 0.2861 g CO<sub>2</sub>, 0.0468 g H<sub>2</sub>O. — 0.1425 g Sbst.: 7.8 ccm N (13°, 759 mm). — 0.1114 g Sbst.: 6.15 ccm N (14°, 755 mm).

C<sub>11</sub>H<sub>9</sub>O<sub>4</sub>N. Ber. C 60.27, H 4.12, N 6.39.

Gef. » 60.05, » 4.04, » 6.43, 6.42.

Die Substanz löst sich in konz. Salzsäure, auf sofortige Zugabe von Wasser scheidet sie sich unverändert ab; durch 24-stündiges Stehen oder Erhitzen wird sie in Phthalsäure übergeführt. Durch mehrstündiges Erhitzen des Esters mit 5 Tln. absol. Alkohol erfolgt keine Veränderung; er krystallisiert wieder aus. Auch 50-proz. Schwefelsäure ist in der Kälte und beim Erwärmen auf 40–50° ohne Einwirkung.

*N*-Carbäthoxy-phthalamidsäure (IV).

2 g Carbäthoxy-phthalimid wurden mit 11 ccm 8-proz. Natronlauge versetzt, bis gerade Lösung eintrat. Als die Flüssigkeit dann mit gleichprozentiger Salzsäure neutralisiert wurde, erfolgte nach vor-

sichtiger weiterer Zugabe der Säure Abscheidung von Krystallen, die im Überschuß löslich sind. Dieselbe Verbindung entsteht, wenn man den Phthalimid-kohlensäureester mit der 6-fachen Menge Wasser so lange auf dem Wasserbade erhitzt, bis die Substanz in Lösung gegangen ist. (Bei zu langem Erhitzen bildet sich Phthalsäure). Nach dem Erkalten scheidet sich das Aufspaltungsprodukt in farblosen Nadeln ab, die sich aus heißem Wasser oder Benzol umkrystallisieren lassen. Beginnt gegen  $55^{\circ}$  zu sintern und schmilzt gegen  $66^{\circ}$  zum Teil. Die zuerst geschmolzenen Anteile scheinen wieder fest zu werden. Taucht man in ein auf  $60^{\circ}$  vorgewärmtes Bad ein, so schmilzt die Verbindung gegen  $70^{\circ}$  völlig.

0.1326 g Sbst.: 0.2713 g  $\text{CO}_2$ , 0.0503 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1585 g Sbst.: 0.3218 g  $\text{CO}_2$ , 0.0633 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1584 g Sbst.: 8.4 ccm N ( $17^{\circ}$ , 741 mm).

$\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}$ . Ber. C 55.69, H 4.64, N 5.91.

Gef. » 55.74, 55.37, » 4.24, 4.47, » 5.97.

#### Phthalimid-silber<sup>1)</sup>.

Die Verbindung wurde durch doppelte Umsetzung einer 10-proz. wäßrigen Lösung von Phthalimid-kalium mit der berechneten Menge Silbernitrat-Lösung hergestellt. Das Salz scheidet sich sofort als farbloser krystallinischer Niederschlag ab, der mit Wasser und Alkohol gewaschen und im Exsiccator getrocknet wurde. Sehr leicht löslich in Ammoniak. Schmilzt nicht bis  $300^{\circ}$ .

Ein Silbersalz wurde ferner durch Zusatz einer heißen Lösung von 12 g Silberacetat in 400 g Wasser zu 12 g Phthalimid in 250 ccm warmem Alkohol erhalten. Es ist feinpulverig und löst sich erst beim Erwärmen in Ammoniak. Der Silbergehalt beider Präparate ist gleich.

Für I. 0.2097 g Sbst.: 0.0860 g Ag — Für II. 0.1930 g Sbst.: 0.0788 g Ag.  $\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_2\text{NAg} + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . Ber. Ag 41.07. Gef. I Ag 41.01. II Ag 40.83.

#### O-Carbäthoxy-phthalimid (V).

7.6 g des nach der ersten Art dargestellten Silbersalzes wurden mit 35 g Benzol und 4.5 g Chlorkohlensäureester  $1\frac{1}{2}$  Stdn. erhitzt und warm abgesogen. Auf Zugabe des doppelten Vol. Petroläther schied sich die Substanz in feinen Nadeln (2.1 g) ab. Sie wurde aus denselben Lösungsmitteln umkrystallisiert, schmilzt bei  $126-127^{\circ}$  und ist im allgemeinen leicht löslich, schwerer in Äther. Salzsäure löst nicht in der Kälte, beim Erhitzen erfolgt Bildung von Phthalsäure; das Gleiche erfolgt durch Lösen in verd. Natronlauge oder Kochen mit Wasser.

<sup>1)</sup> Landsberg, A. 215, 184 [1882].

0.1626 g Sbst.: 0.3578 g CO<sub>2</sub>, 0.0630 g H<sub>2</sub>O. — 0.1023 g Sbst.: 5.5 ccm N (17°, 746 mm).

Durch 3-stündiges Erhitzen mit Alkohol wird die Substanz unter Bildung von Phthalimid gespalten.

Das nach der zweiten Methode erhaltene Silbersalz gab bei der gleichen Behandlung mit Chlorkohlensäureester nur Phthalimid.

#### *N*-Carbäthoxy-succinimid (VI).

Succinimid-kalium wurde analog dem Phthalimid-kalium dargestellt, schied sich aber erst auf Zusatz von Äther ab. 2.8 g wurden mit 2.3 g Chlorkohlensäureester und 16.8 g Benzol 1 Stde. rückfließend erhitzt. Das nach dem Erkalten erhaltene Filtrat wurde mit Ligroin versetzt; die ölige Abscheidung wird in der Kälte allmählich fest (2.2 g). Nach dem Umkrystallisieren aus Äther und Ligroin schmilzt die Substanz bei 44°. Leicht löslich in Wasser und organischen Lösungsmitteln, schwerer in Ligroin.

0.1804 g Sbst.: 0.3232 g CO<sub>2</sub>, 0.0889 g H<sub>2</sub>O. — 0.0878 g Sbst.: 6.35 ccm N (16°, 748 mm).

C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>O<sub>4</sub>N. Ber. C 49.12, H 5.26, N 8.19.

Gef. » 48.86, » 5.47, » 8.26.

Durch mehrstündiges Erwärmen mit absolutem Alkohol erfolgt keine Veränderung. Aus der salzsauren Lösung scheidet sich beim Stehen Bernsteinsäure ab.

#### *N*-Carbäthoxy-succinamidsäure (VII).

Wird die Lösung des Esters in mäßig verd. Natronlauge nach 1 Stde. vorsichtig mit verd. Salzsäure versetzt, so scheidet sich die aufgespaltene Säure ab und löst sich wieder im Überschuß. Sie bildet sich ferner bei 2-stündigem Erhitzen des Esters mit der 6-fachen Menge Wasser auf dem Wasserbade und krystallisiert beim Erkalten. Die Substanz ist leicht löslich in Alkohol und Aceton, sehr schwer in Benzol, Äther und Ligroin. Die aus Aceton und Petroläther mehrmals umkrystallisierte Verbindung schmilzt bei 161°.

0.1610 g Sbst.: 0.2611 g CO<sub>2</sub>, 0.0868 g H<sub>2</sub>O. — 0.1698 g Sbst.: 0.2764 g CO<sub>2</sub>, 0.0950 g H<sub>2</sub>O. — 0.1420 g Sbst.: 9.4 ccm N (21°, 757 mm).

C<sub>7</sub>H<sub>11</sub>O<sub>5</sub>N. Ber. C 44.42, H 5.86, N 7.41.

Gef. » 44.23, 44.40, » 5.99, 6.22, » 7.47.

Durch starke Natronlauge und Salzsäure erfolgt beim Stehen Verseifung. Köchen mit absolutem Alkohol verändert die Verbindung nicht.



## O-Carbäthoxy-succinimid (VIII).

4.2 g des durch doppelte Umsetzung der Lösungen von Succinimid-kalium und Silbernitrat erhaltenen Succinimid-silbers<sup>1)</sup> wurden in 16 g Benzol mit 2.3 g Chlorkohlensäureester auf dem Wasserbade erhitzt. Die nach dem Erkalten filtrierte Lösung scheidet nach Zusatz von Petroläther in der Kälte 0.6 g Substanz ab. Aus Benzol und Petroläther umkrystallisiert, bildet der Ester farblose Tafeln, welche bei 110–112° schmelzen und sich an der Luft leicht verändern.

0.1071 g Sbst.: 8.1 ccm N (20°, 740 mm).

$C_7H_9O_4N$ . Ber. N 8.19. Gef. N 8.39.

Durch 1½-stündiges Kochen mit absolutem Alkohol, 1 stündiges Erhitzen mit der 6-fachen Menge Wasser auf dem Wasserbade, sowie kurzes Stehen mit verd. Natronlauge wird Succinimid gebildet.

## o-Hydrazino-benzoesäure und deren Anhydrid.

27.4 g Anthranilsäure werden mit 136 g Wasser und 2¼ Mol. konz. Salzsäure gelöst, diazotiert und in eine Lösung von 105 g Natriumsulfit in 420 g Wasser, dem 24 g Ätznatron zugesetzt sind, eingegossen. Am anderen Tage gibt man 35 ccm Eisessig zu und reduziert mit Zinkstaub bei Zimmertemperatur. Die schwach hellgelbe, filtrierte Flüssigkeit wird mit 20 ccm konz. Salzsäure oder etwas mehr versetzt und nach 24 Stdn. vom ausgeschiedenen Diazo-benzoesäure-imid filtriert. Auf Zugabe von 100–150 ccm rauchender Salzsäure beginnt bald die Abscheidung der salzsauren Hydrazino-benzoesäure, welche nach einigen Tagen 30 g ergibt. Wird das Salz bei Zimmertemperatur mit Natriumacetat-Lösung umgesetzt, so scheidet sich die Säure nahezu rein aus. Gibt man jedoch zur konz. Lösung des salzsauren Salzes in der Hitze die entsprechende Menge Natriumacetat und dampft noch etwas ein, so scheidet sich in der Kälte das Anhydrid aus und wird durch KrySTALLISATION aus Alkohol mit Tierkohle in nahezu farblosen Krystallen erhalten, die sich bei 220° dunkel färben und bei 242° unter Zersetzung schmelzen. Es löst sich langsam in verd. Soda, reduziert Fehlingsche Lösung auch in der Hitze nicht und gibt in alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid eine blauviolette Färbung, die bald in schmutzig-grün umschlägt.

N<sup>β</sup>-Benzoyl-o-hydrazino-benzoesäure (XII).

Die Substanz wird durch Benzoylierung in Pyridin mit Benzoylchlorid erhalten, scheidet sich bei der Aufarbeitung ölig aus, wird

<sup>1)</sup> Landsberg, A. 215, 200 [1882].

aber mit Benzol krystallinisch; ist leicht löslich in Aceton, Alkohol und Essigester, schwer in Benzol und Äther. Aus Alkohol krystallisieren farblose, prismatische Nadeln, die bei 255—256° schmelzen.

0.1013 g Sbst.: 9.6 ccm N (20°, 754 mm).

$C_{14}H_{12}O_3N$ . Ber. N 10.93. Gef. N 10.75.

Die alkoholische Lösung gibt mit Eisenchlorid eine schnell vorübergehende, dunkelrote Färbung. Durch Erhitzen der Substanz mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbade erfolgt Abspaltung von Benzoessäure.

*N*<sup>1</sup>-Acetyl-*N*<sup>2</sup> benzoyl-[*o*-hydrazino-benzoessäure-anhydrid] (XIII.).

Nach 2-stündigem Erhitzen der Benzoyl-hydrazino-benzoessäure mit der 4-fachen Menge Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbade entsteht auf Zugabe von Wasser ein Öl, welches in der Kälte allmählich fest wird. Ist leicht löslich und krystallisiert aus Alkohol in rhombischen Platten, die bei 126—127° schmelzen.

0.1479 g Sbst.: 0.3713 g CO<sub>2</sub>, 0.0598 g H<sub>2</sub>O. — 0.0887 g Sbst.: 7.95 ccm N (22°, 750 mm).

$C_{16}H_{12}O_3N_2$ . Ber. C 68.57, H 4.28, N 10.0.

Gef. » 68.46, » 4.52, » 9.99.

Wiederholt man denselben Versuch und erhitzt unter Rückfluß, so wird bei der Aufarbeitung das *N*<sup>1</sup>, *N*<sup>2</sup>-Diacetyl-[*o*-hydrazino-benzoessäure-anhydrid] von E. Fischer erhalten. Die Verbindung läßt sich entacetylieren, wenn man 2 Stdn. mit alkoholischer Natronlauge erhitzt und nach dem Verdünnen und Einengen mit Salzsäure neutralisiert. Beim Stehen scheidet sich Hydrazino-benzoessäure-anhydrid aus.

*N*<sup>1</sup>, *N*<sup>2</sup>. Dibenzoyl-[*o*-hydrazino-benzoessäure-anhydrid].

Wird aus 1.3 g Anhydrid (XI.) in 16 g Pyridin und 6.5 g Benzoylchlorid in einer Ausbeute von 1.6 g erhalten. Farblose, prismatische Nadeln aus Alkohol; Schmp. 106°. Läßt sich durch Verseifen mit alkoholischer Natronlauge in das Anhydrid zurückführen. Eine Monobenzoylverbindung ließ sich nicht erhalten.

0.1702 g Sbst.: 0.4586 g CO<sub>2</sub>, 0.0584 g H<sub>2</sub>O. — 0.1153 g Sbst.: 8.35 ccm N (22°, 756 mm).

$C_{21}H_{14}O_3N_2$ . Ber. C 73.68, H 4.03, N 8.18.

Gef. » 73.48, » 3.83, » 8.16.

Erhitzt man 1 Tl. Dibenzoylverbindung mit der gleichen Menge geschmolzenen Natriumacetats und 5 Tln. Essigsäure-anhydrid 2 Stdn. über freier Flamme, so erhält man nach Zusatz von Wasser und Um-

krystallisieren aus Alkohol die Diacetylverbindung vom Schmp 112°.

1-Carbäthoxy-[*o*-hydrazino-benzoesäure-anhydrid]  
(1-Carbäthoxy-3-keto-1.3-dihydro-indazol) (XIV.).

Die Bildung erfolgt durch Eintropfen in der Kälte von 1.6 g Chlorkohlensäureester zu 1.3 g *o*-Hydrazino-benzoesäure anhydrid in 12 g Pyridin. Ausbeute 0.8 g. Im allgemeinen leicht löslich, schwer in Petroläther; krystallisiert aus Essigester in feinen Nadeln vom Schmp. 193°.

0.1632 g Sbst.: 0.3479 g CO<sub>2</sub>, 0.0683 g H<sub>2</sub>O. — 0.1016 g Sbst.: 12.15 ccm N (20°, 752 mm).

C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 58.25, H 4.85, N 13.59.

Gef. » 58.14, » 4.68, » 13.53.

Auffallend ist die Beständigkeit gegen verseifende Mittel. Durch Erhitzen mit verd. Natronlauge auf dem Wasserbade erfolgt Gelb- bis Braunfärbung, doch läßt sich durch Ansäuern noch unveränderte Substanz zurückgewinnen, ebenso nach 1½-stündigem Erhitzen mit Salzsäure. Salpetrige Säure wirkt auf die Substanz nicht ein. Eisenchlorid gibt in alkoholischer Lösung eine bleibende Rotfärbung. Die Verbindung läßt sich wie eine einbasische Säure titrieren, doch ist der Farbenumschlag mit Phenol-phthalein nicht recht scharf.

Durch Kochen mit Alkohol wird die Substanz nicht verändert.

1-Carbomethoxy-[*o*-hydrazino-benzoesäure-anhydrid].

Die Darstellung ist analog der vorhergehenden. Die Verbindung ist schwerer löslich als der Äthylester und bildet aus Essigester Nadeln vom Schmp. 198°.

0.1515 g Sbst.: 0.3132 g CO<sub>2</sub>, 0.0539 g H<sub>2</sub>O. — 0.1082 g Sbst.: 14.1 ccm N (23°, 752 mm).

C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 56.25, H 4.17, N 14.58.

Gef. » 56.38, » 3.98, » 14.45.

Zeigt keine Neigung zur Wasserstoff-Aufnahme und gibt rote Eisenchlorid-Reaktion. In der alkoholischen Lösung fällt Silbernitrat einen gallertartigen Niederschlag. Durch 1-stündiges Erhitzen mit Natriumacetat und Essigsäure-anhydrid wird die Substanz in 1.2-Diacetyl-[*o*-hydrazino-benzoesäure-anhydrid] übergeführt.