

Niederschlag, der beim Erhitzen mit Wasser oder Alkohol in Benzamid und das Griess'sche

p-Nitrodiazobenzolimid

zerfällt, welch letzteres analysirt wurde.

Analyse: Ber. für $C_6H_4N_4O_2$.

Procente: C 43.9, H 2.4, N 34.1.

Gef. » » 44.1, » 2.7, » 34.0.

Gelbliche Blättchen aus Ligroin, Schmp. 71 — 72°, mit Wasserdämpfen flüchtig. Entsteht glatt auch aus Hydrazin und Nitrodiazobenzol in essigsaurer Lösung neben Ammoniak.

Vorstehende Untersuchung, welche durch die Schwierigkeiten, denen wir anfänglich bei der Reindarstellung der beschriebenen schwefelhaltigen Verbindungen begegneten, nicht mühe los war, wurde von Hrn. Dr. Oscar Unger mit unermüdlicher Geduld ausgeführt, wofür ich ihm auch an dieser Stelle meinen besten Dank ausspreche.

405. W. Autenrieth: Berichtigung.

(Eingegangen am 15. August.)

In No. 11 dieser Berichte habe ich mitgetheilt, dass aus den beiden isomeren β -Chlorcrotonsäureäthylestern mit Phenylhydrazin unter den gleichen Bedingungen auch die gleichen Reactionsprodukte entstehen, nämlich Phenylmethylpyrazolon (Schmp. 127°), Bisphenylmethylpyrazolon und eine in rothen Nadeln krystallisirende Substanz vom Schmp. 155°. Diese letztere Substanz hat sich als identisch erwiesen sowohl mit dem von Knorr¹⁾ aus Diazobenzolchlorid und Phenylmethylpyrazolon erhaltenen 1-Phenyl-3-methylpyrazolon-4-azobenzol, als auch mit dem von demselben Forcher aus Rubazonsäure und Phenylhydrazin gewonnenen Phenylhydrazin-1-phenyl-3-methyl-4-keto-5-pyrazolon; hierdurch war aber natürlich auch der Nachweis der Identität der beiden letzteren Substanzen erbracht. Hr. Prof. Knorr hat die Freundlichkeit gebabt, mir mitzutheilen, dass ich eine hierauf bezügliche Abhandlung von ihm²⁾ übersehen habe, in welcher er diesen Nachweis schon gebracht und erwähnt hat, dass die fragliche Substanz vom Schmp. 155° als das Phenylhydrazon des Phenylmethyl-4-ketopyrazolons anzusehen sei.

In der erwähnten Abhandlung habe ich angeführt, dass das Bisphenylmethylpyrazolon auf Grund von mir dargestellter Acidyl-

¹⁾ L. Knorr, Ann. d. Chem. 238, 137.

²⁾ L. Knorr, diese Berichte 21, 1201.

derivate in die Reihe der tautomeren Substanzen zu zählen sei; ich möchte durch diese Bemerkung keineswegs als der Urheber dieser Anschauung gelten, denn ich habe es für ganz selbstverständlich gehalten, dass die von Knorr schon längst für das Phenylmethylpyrazolon (Schmp. 127°) angenommene Tautomerie bezw. Doppeltautomerie¹⁾ auch auf das Bisphenylmethylpyrazolon Bezug hat. Knorr selbst (l. c.) hat sich zudem schon zu wiederholten Malen in diesem Sinne darüber geäussert.

Unter den von mir dargestellten Acidylderivaten des Bisphenylmethylpyrazolons habe ich auch eine Dibenzoylverbindung beschrieben. Dieselbe stellt nach meinen früheren Angaben (l. c.) eine aus Alkohol in feinen Nadeln krystallisirende Substanz dar, die bei 189—190° schmilzt und von Wasser nicht, von siedendem Alkohol, sowie von Aether aber reichlich gelöst wird. Beim Zusammenstellen meiner Abhandlung ist mir damals entgangen, dass Nef²⁾ schon früher ein dibenzoylirtes Bisphenylmethylpyrazolon dargestellt hat. Den Hinweis auf diese Literaturangabe verdanke ich gleichfalls Hrn. Prof. Knorr. Nef beschreibt sein Benzoylderivat als eine in Alkohol unlösliche, aus Eisessig in farblosen, körnigen Krystallen erhältliche Substanz vom Schmp. 203°. Es schien hiernach, als ob die von Nef und mir nach demselben Verfahren dargestellten Derivate verschieden wären und somit zwei isomere Dibenzoyle des »Bispyrazolons« existirten, welche ja bei der Annahme der Tautomerie für das Bisphenylmethylpyrazolon theoretisch möglich sind. Ich habe zwar schon früher bei der Darstellung der beschriebenen Acidylderivate die ursprünglichen Reactionsproducte genau auf Isomere untersucht, aber niemals auch nur eine Spur von solchen nachweisen können. — Zur weiteren Aufklärung habe ich von Neuem eine grössere Menge des Benzoylungsproductes vom Bisphenylmethylpyrazolon dargestellt und dasselbe öfters aus Alkohol umkrystallisiert; hierbei wurden sehr schön ausgebildete prismatische, stark glänzende Krystalle erhalten, die zwischen 194 und 196° schmolzen. Die Analyse dieser Krystalle lieferte Werthe, die für ein Dibenzoyl-bisphenylmethylpyrazolon gut stimmen.

Analyse: Ber. für C₃₄H₂₆N₄O₄.

Procente: C 73.64, H 4.7, N 10.11.

Gef. » » 73.39, » 5.1, » 10.09.

Eine Löslichkeitsbestimmung in Alkohol hat ergeben, dass 1 Theil der Krystalle von 125 Theilen siedendem und 1050 Theilen kaltem Alkohol gelöst wird. Ein in Alkohol unlöslicher

¹⁾ L. Knorr, diese Berichte 28, 706 und Derselbe, Verhandl. d. naturforsch. Gesellsch. 1893, S. 114.

²⁾ Nef, Ann. d. Chem. 266, 130.

Theil wurde in dem ursprünglichen Benzoylirungsproducte des Bisphenylmethylpyrazolons nicht aufgefunden. In der Mutterlauge der erhaltenen Krystalle wurde durch Ausfällen mit viel Wasser ein Niederschlag erhalten, der beim Umkristallisiren aus Weingeist Krystalle vom Schmp. 194° lieferte. Es unterliegt somit keinem Zweifel, dass beim Benzoyliren des Bisphenylmethylpyrazolons nur ein Derivat von den angegebenen Eigenschaften entsteht; die von Nef erhaltene Substanz muss mit der von mir beschriebenen identisch sein.

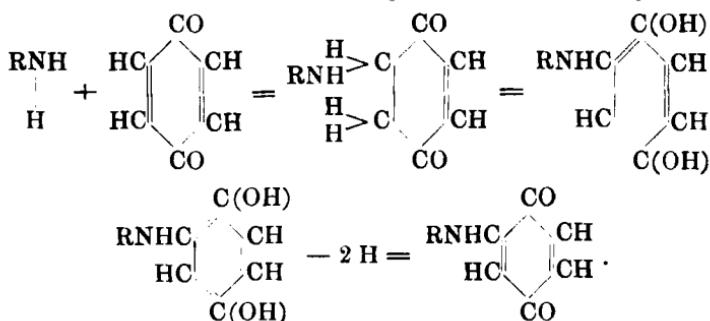
Freiburg i. B. Universitätslaboratorium. (Prof. E. Baumann.)

406. L. Rügheimer und M. Hankel: Ueber Durochinon und die Einwirkung der Aminbasen auf Chinone.

[Mittheilung aus dem chem. Institut der Universität Kiel.]

(Eingegangen am 15. August.)

Die für die Körperklasse der Chinone ganz besonders charakteristische, zu einem Ersatz von Wasserstoff des Chinonringes durch Aminreste führende Einwirkung der Ammoniakbasen hat der Eine von uns¹⁾ vor einiger Zeit in der Weise zu erklären versucht, dass zunächst Addition von einem oder zwei Molekülen Amin an das Chinon stattfindet, sodann Uebergang in ein durch den Aminrest substituiertes Hydrochinon, das endlich zu dem entsprechenden Chinon oxydiert wird.



Diese Oxydation wird in zahlreichen Fällen durch einen Theil des ursprünglichen Chinons bewirkt, der in Hydrochinon übergeht. In Betreff der näheren Begründung dieser Auffassung sei auf die citirte Abhandlung verwiesen.

War jene Annahme richtig, dass in erster Linie eine Addition des Amins an das Chinon erfolgt, und wirken Ammoniakbasen auch

¹⁾ Ann. d. Chem. 287, 54.