

(2 Mol.), 3 ccm Alkohol und 0.5 ccm Natronlauge (10-proc.) wurden zusammengebracht und über Nacht stehen gelassen. Das Condensationsproduct wurde mit Wasser gefällt, mit Aether aufgenommen und der überschüssige Benzaldehyd unter einem Druck von 30 mm bei 185° überdestillirt. Der Rückstand wog 0.393 g. Berechnet für ein Product aus einem Molekül Benzaldehyd 0.477 g, mit zwei Molekülen Benzaldehyd 0.685 g. Das Condensationsproduct krystallisirt aus Alkohol in farblosen Nadeln, welche bei 74° schmolzen.
 0.1227 g Sbst.: 0.3758 g CO₂, 0.0935 g H₂O.

C₁₅H₁₈O. Ber. C 84.11, H 8.41.

C₂₂H₂₂O. • » 87.42, » 7.28.

Gef. » 83.54, » 8.46.

Das Keton hat sich demnach mit nur einem Molekül Benzaldehyd condensirt, und die zweite Formel von Perkin scheint ausgeschlossen zu sein.

Die Einzelheiten dieser Versuche werden im American Chemical Journal erscheinen.

Terre Haute, U. St. A.

Rose Polytechnic Institute, 26. Juli 1899.

363. H. v. Pechmann und Eugen Seel: Ueber die Addition von Diazomethan an Chinone¹⁾.

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 11. August.)

Lässt man in eine ätherische Diazomethanolösung eine ätherische Lösung von Chinon ausfliessen, so entsteht, wie schon früher²⁾ angekündigt wurde, ein heller Niederschlag, welcher sich gelb, roth und endlich braun färbt und nach dem Abfiltriren und Trocknen sich nicht immer, aber in der Regel unter Ausstossung eines übelriechenden Rauches in eine schwarze kohlige Masse verwandelt. Der Körper scheint eine Diazoverbindung zu sein. Von seinen Umwandlungsproducten wurde bis jetzt dasjenige studirt, welches daraus beim Aufbewahren unter Aether entsteht, oder wenn man, ohne abzufiltriren, durch Schütteln in verdünnter Natronlauge aufnimmt und daraus durch eine Säure wieder ausfällt.

Die Verbindung bildet ein farbloses Pulver und besteht aus den Elementen von 1 Mol. Chinon und 2 Mol. Diazomethan. Sie enthält zwei durch Metalle, Alkyle und Acyle vertretbare Wasserstoffatome, ferner zwei Ketogruppen. Im Uebrigen scheiterte die unmittelbare Unter-

¹⁾ 15. Mittheilung über Diazomethan.

²⁾ Diese Berichte 28, 860.

suchung der neuen Substanz an ihrer ganz ausserordentlichen Beständigkeit, indem sie z. B. weder durch heisses Permanganat noch durch Kochen mit Schwefelsäure oder Salpetersäure, selbst rauchender, wesentlich angegriffen wird.

Ein dem vorstehenden ähnliches Product wurde aus α -Naphtochinon und Diazomethan erhalten, an dessen Bildung 1 Mol. Naphtochinon und nur 1 Mol. Diazomethan betheiligt sind. Auch dieses, zuerst äusserst unbeständig, besitzt schliesslich eine so grosse Widerstandsfähigkeit, dass es zur Untersuchung ungeeignet ist.

Wir suchten nun nach einer ähnlichen Verbindung, in welcher das Kohlenstoffskelett des Chinons, woran Diazomethan addirt wird, durch Oxydation zerstört werden kann, ohne dass dabei der Theil des Moleküles, an dessen Bildung das Diazomethan theilnimmt, eine wesentliche Veränderung erleidet; es war zu erwarten, dass die Natur des Oxydationsproductes einen Schluss erlaubt auf den Mechanismus der Reaction und die Art und Weise, in welcher Diazomethan angelagert wird. Als ein zu diesem Zweck geeignetes Material erwies sich das Additionsproduct von Diazomethan an Naphtazarin; dieses hat uns die Badische Anilin- und Soda-Fabrik in vorzüglicher Qualität zur Verfügung gestellt, wofür wir derselben unseren Dank aussprechen.

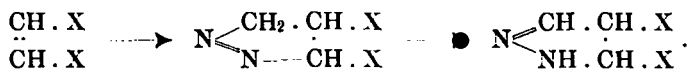
Bevor wir das Naphtazarin der Einwirkung von Diazomethan unterwarfen, verwandelten wir es in seine Diacetylverbindung, zum Schutze vor der Methylierung, und trugen letztere in eine ätherische Lösung des Diazokörpers ein. Es fanden die gewöhnlichen Erscheinungen statt. Der Niederschlag liefert eine schön krystallisirende Triacetylverbindung. Als diese durch Permanganat oder zweckmässiger durch Salpetersäure oxydirt wurde, entstand eine Säure, welche beim Erhitzen in Kohlendioxyd und Pyrazol zerfiel. Die Säure ist die bisher noch unbekannte 4.5-Pyrazoldicarbonsäure; dies wurde bewiesen durch Identificirung mit der Säure, welche man durch Oxydation und Verseifung des 4.5-Pyrazolindicarbonsäureesters¹⁾ (aus Fumarsäureester und Diazomethan) erhält:



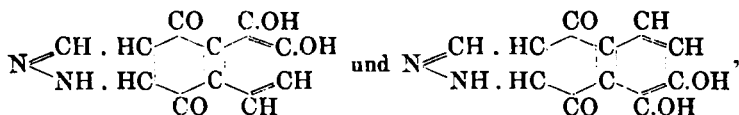
Die Entstehung einer Pyrazoldicarbonsäure durch Oxydation des Condensationsproductes aus Naphtazarin und Diazomethan ist kaum anders, als durch die Annahme zu erklären, dass in dem letzteren der Pyrazolring präformirt ist. Dann muss aber das Diazomethan sich an das Chinon in derselben Weise addiren wie z. B. an Fumarsäureester, nämlich an die zwischen zwei Ketogruppen befindliche Doppel-

¹⁾ H. v. Pechmann, diese Berichte 27, 1890.

bindung. Man muss annehmen, dass dabei zuerst ein Diazoanhydrid entsteht, welches sich nachher in den Pyrazolring umlagert, ebenso wie bei Fumarsäureester ($\text{COOCH}_3 = \text{X}$):



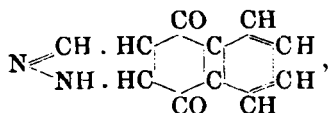
Während in diesem Fall die Umlagerung so glatt und rasch verläuft, dass der intermediäre Diazokörper sich der Beobachtung entzieht, treten die Additionsproducte der Chinone zunächst als unbeständige Diazoverbindungen auf, die langsam und allmählich in Pyrazolderivate übergehen. Für die Verbindung aus Naphtazarin kommt man schliesslich zu folgenden zwei Formeln, die sich nur durch die relative Stellung der zwei Naphtazarinhydroxyle unterscheiden:



und wovon vielleicht die erstere die wahrscheinlichere ist.

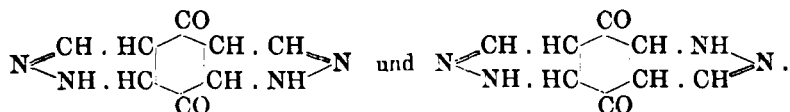
Beide Formeln lassen die Entstehung von Pyrazoldicarbonsäure durch Oxydation erwarten, welche ja auch thatsächlich erhalten worden ist.

Was die Nomenclatur betrifft, so kann man die Verbindung u. a. auffassen als ein unsymmetrisches Doppelketon oder als ein Derivat des noch unbekannten Naphtopyrazols; wir geben der letzteren Auffassung den Vorzug und nennen den Körper Dioxydiketonaphtodihydropyrazol. Das zweifellos analog constituirte Additionsproduct aus α -Naphtochinon und Diazomethan:



ist dann Diketonaphtodihydropyrazol.

Ueberträgt man die vorstehenden Anschauungen auf das Additionsproduct aus Benzochinon und 2 Mol. Diazomethan, so gelangt man dafür zu zwei sich durch die relative Stellung der Stickstoffatome unterscheidenden Formeln:



Vielleicht verdient davon die erstere wegen ihrer Symmetrie den Vorzug, worüber aber unmittelbare experimentelle Anhaltspunkte nicht vorliegen.

Die Verbindung ist danach als ein Derivat des Benzodipyrzols — andere Abkömmlinge desselben kennt man durch v. Rothenburg¹⁾ und Böniger²⁾ — aufzufassen und kann als Diketobenzo-disdihdropyrzol bezeichnet werden. Die Formel enthält zwei Kohlenoxydgruppen, wie es das Auftreten eines Diphenylhydrazons verlangt. Die Träger der sauren Eigenschaften sind die Imidgruppen, diese nehmen auch Alkyl und Acyl auf; dasselbe gilt natürlich für Naphtoverbindungen. Die Farblosigkeit der neuen Körper spricht nicht gegen die Anwesenheit der Ketogruppen, weil Diketohexamethylen, welches man ja als Muttersubstanz derselben betrachten kann, auch farblos ist; ferner ist z. B. das nach ähnlichem Typus zusammengesetzte, zwei Carbonylgruppen enthaltende Pyrocoll eine farblose Substanz.

p-Naphtochinon reagirt ebenfalls mit Diazomethan, wobei bisher nur ein zähflüssiges Oel erhalten wurde.

Experimentelles.

Diketobenzo-disdihdropyrzol.

Höchstens je 2.5 g Chinon werden in Aether gelöst und allmählich in eine eiskalte, ätherische Diazomethanlösung aus 10 ccm Nitrosomethylurethan gegossen. Alsbald fällt ein weisser, bald gelblich werdender Niederschlag aus, der, abfiltrirt, an der Luft braunroth wird und, sobald er trocken ist, gewöhnlich unter Rauchentwicklung verpufft. Lässt man den Niederschlag 1—2 Tage unter Aether an einem kalten Ort stehen, so lässt er sich nach dem Abfiltriren trocknen, ohne zu verpuffen.

Am zweckmässigsten ist folgendes Verfahren. Das Reaktionsgemisch wird 5—10 Minuten nach dem Zusammengiessen mit $\frac{1}{2}$ Volum Alkohol versetzt und nach einstündigem Stehen bei 0° langsam in lebhaft geschüttelte, verdünnte Natronlösung gegossen, im Scheidetrichter getrennt und die braunrothe Lösung mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Der flockige, grauweisse Niederschlag kann mittels guten Filtrirpapiers abgenutscht und ausgewaschen werden. Dann wird er in wenig verdünnter Natronlauge aufgenommen und die Lösung mit dem nämlichen Volum 30-proc. Natronlauge versetzt, worauf namentlich in der Kälte ein Krystallbrei eines gelben Natriumsalzes entsteht, das über gehärtetem Papier abgesaugt und ausgewaschen

¹⁾ Diese Berichte 27, 472.

²⁾ Diese Berichte 22, 2845 Anm.; cf. Nef, Am. Chem. Journ. 12, 392.

auf Thon gebracht wird. Ausbeute ca. 35 pCt. der Theorie. Aus der Lösung des Natriumsalzes in Wasser fällt durch Ansäuern die neue Verbindung in weissen Flocken aus, die beim Aufkochen pulverig werden. Wegen ihrer Schwerlöslichkeit kann sie nicht umkrystallisirt werden. Wir haben sie daher in concentrirter Salpetersäure gelöst und durch Wasser wieder abgeschieden (1. Analyse), oder besser in die unten beschriebene Diacetylverbindung verwandelt und aus dieser wieder regenerirt (2. Analyse).

$C_6H_8O_2N_4$. Ber. C 50.0, H 4.2, N 29.1.
Gef. » 49.4, 49.6, » 3.0, 3.7, » 29.2.

Farbloses Pulver. Fängt bei 280° an, sich zu schwärzen und ist bei 300° zersetzt. Unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. Essigsäureanhydrid löst es beim Kochen unter Bildung einer Acetylverbindung. Aus heisser, starker Salpetersäure kann es umkrystallisirt werden. In Alkalien mit gelber Farbe löslich; aus dieser Lösung fällen concentrirte Alkalien feine gelbe Nadeln. In Soda nur beim Kochen unter Gelbfärbung löslich; beim Erkalten tritt wieder Entfärbung ein und die Verbindung krystallisirt in mikroskopischen Wärrchen aus.

Die Lösung der Alkalisalze wird durch Silbernitrat gefällt; der Niederschlag liefert mit Jodmethyl ein alkaliumlösliches Product. Oxydations- und Reductions-Mittel waren ohne Einwirkung.

Diacetylverbindung.

Kocht man vorstehende Verbindung mit 10—12 Theilen Essigsäureanhydrid, so geht sie allmählich in Lösung, während gleichzeitig das Diacetylderivat ausfällt. Nach ca. $\frac{3}{4}$ Stunden fügt man etwas Eisessig hinzu, lässt erkalten und saugt ab. Zur Reinigung krystallisirt man aus einem heissen Gemisch gleicher Volumina Essigsäureanhydrid und Eisessig um und wäscht schliesslich successive mit Eisessig, Alkohol und Aether.

Farblose, gelbstichige Nadeln, färben sich über 300° braun. Unlöslich in den gewöhnlichen Solventien. Schon durch verdünnte Alkalien momentan verseift.

$C_{12}H_{12}O_4N_4$. Ber. C 52.2, H 4.3, N 20.2.
Gef. » 52.1, 52.5, 52.4, » 4.0, 4.1, 3.7, » 20.4.

Diphenylhydrazon.

2 g Diketobenzodisidihydropyrazol wurden in 20 g Phenylhydrazin gelöst und die Lösung 2—3 Minuten im Sieden gehalten. Nach dem Erkalten wird mit verdünnter Essigsäure versetzt, der Niederschlag abgesaugt und zuerst mit Alkohol, dann mit Aether gewaschen. Ausbeute 2.5 g. Löst man in heissem Aceton, fügt das nämliche Volum Benzol zu und destillirt die Hälfte des Acetons ab, so erhält man

das Hydrazon als gelbes, mikrokristallinisches Pulver. Schmp. 266°. In den meisten Lösungsmitteln schwer löslich. Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure ist rein blau. Die Lösung in Essigsäure wird durch Eisenchlorid zuerst roth gefärbt, nachher entsteht ein rothbrauner Niederschlag.

$C_{20}H_{10}N_8$. Ber. C 64.5, H 5.3, N 30.1.
Gef. » 64.9, » 4.7, » 29.8.

Diketonaphto-dihydropyrazol.

In die ätherische Lösung von Diazomethan aus 6 ccm Nitroso-methylurethan giesst man bei 0—5° die Lösung von 4 g α -Naphtochinon in Aether. Nach kurzer Zeit entsteht ein weisser, nachdunkelnder Niederschlag, welcher das Verhalten des entsprechenden Naphtochinonabkömmlings zeigt. Er wurde abfiltrirt, dreimal mit Aether gespült und, bevor er trocken werden konnte, mit der 80-fachen Menge Eisessig aus dem Filter gespült und bis zur Lösung erhitzt. Beim Erkalten entstehen farblose Nadeln, deren Menge 80 pCt. der Theorie beträgt. Für die 1. Analyse wurde aus 40-procentiger Salpetersäure, für die 2. aus Alkohol, für die 3. zuerst aus Salpetersäure, dann aus Eisessig umkrystallisirt.

$C_{11}H_8O_2N_2$. Ber. C 66.0, H 4.0, N 14.0.
Gef. » 66.2, 66.1, 65.8, » 3.9, 3.5, 3.8, » 14.4, 14.1.
Mol.-Gew. in Phenol. Ber. 200. Gef. 178.

Farblose Nadelchen aus Eisessig, die beim Erhitzen sublimiren. Bei 280° schwärzen sie sich, sodass ein Schmelzpunkt nicht beobachtet werden konnte. In allen Lösungsmitteln schwer löslich, leichter in Pyridin. Von Alkalien mit grüngelber Farbe, von Sodalösung erst beim Kochen aufgenommen. Das Silbersalz liefert mit Jodmethyl einen alkaliumlöslichen Aether. Oxydations- und Reductions-Mittel sind ohne Einwirkung. In chloroformischer Suspension mit Brom versetzt, entsteht ein rother, krystallinischer Niederschlag, der aus einem Bromadditionsproduct besteht, welches an der Luft in seine Componenten zerfällt.

Monobenzoylverbindung.

Nach Schotten-Baumann dargestellt. Verfilzte Nadeln aus viel kochendem Alkohol. Leicht löslich in Chloroform. Schmp. 185°.

$C_{18}H_{12}O_3N_2$. Ber. C 71.0, H 3.9, N 9.2.
Gef. » 71.3, » 3.4, » 9.3.

Monophenylhydrazon.

Entsteht beim Aufkochen mit der fünffachen Menge Phenylhydrazin. Nachher behandelt man mit verdünnter Essigsäure, saugt ab und wäscht mit Alkohol und Aether. Ziegelrothe, verfilzte Nadel-

chen aus kochendem Eisessig. Schmp. 272° unter Zersetzung. In den meisten Solventien schwer löslich. Von concentrirter Schwefelsäure mit violetter Farbe aufgenommen. In Alkalien erst beim Erwärmen mit brauner, in alkoholischem Kali schon bei gewöhnlicher Temperatur mit grüner Farbe löslich, die auf Zusatz von Wasser in Braun umschlägt. — Dass Diketonaphtodihydropyrazol nur mit 1 Mol. Phenylhydrazin reagirt, spricht nicht gegen die Anwesenheit von zwei Carbonylgruppen, weil auch andere Diketoverbindungen diese Eigenschaft besitzen.

Monoxim.

Die schwach alkalische Lösung des Naphtoketopyrazols wurde mit überschüssiger Hydroxylaminchlorhydratlösung 6 Stunden erwärmt. Beim Ansäuern fiel ein gelblicher Niederschlag aus, der aus Eisessig oder Pyridin umkrystallisirt wurde. Nadelchen, Schmp. 276° , mit 1 Mol. Krystallwasser aus verdünntem Pyridin. Die alkalische Lösung ist gelb.

$C_{11}H_9O_2N_3$. Ber. C 56.6, H 4.7, N 18.0, H_2O 7.7.
Gef. » 56.4, » 4.1, » 18.2, 18.0, » 7.2.

Dioxydiketonaphto-dihydropyrazol.

Diese schöne Verbindung entsteht durch Verseifung der unten beschriebenen Acetylverbindungen durch Säuren oder Alkalien. Am zweckmässigsten löst man das Acetylderivat in heissem Eisessig, fügt 1 Vol. Wasser und 1 Vol. concentrirter Salzsäure zu und erwärmt bis die zuerst grüne Lösung über Gelb in Orange übergegangen ist. Nach einiger Zeit erstarrt die Flüssigkeit zu einem Brei feiner, verfilzter, orangerother Nadelchen, die aus Eisessig oder verdünntem Pyridin umkrystallisirt werden können. Die Substanz besitzt grosses Sublimationsvermögen. Schmp. 300° . In allen Lösungsmitteln schwer löslich; die geringsten Mengen ertheilen denselben gelbgrüne Fluorescenz. Concentrirte Schwefelsäure löst mit rother Farbe und braungelber Fluorescenz, während die Schwefelsäurelösung des Naphtazarins blauröthlich ist und keine Fluorescenz besitzt. Die alkalische Lösung ist fuchsinroth, die des Naphtazarins dagegen bekanntlich blau.

Diacetyldioxydiketonaphto-dihydropyrazol.

Je 3 g Diacetylnaphtazarin werden in Chloroform gelöst und bei 0° in ätherisches Diazomethan aus 3 ccm Nitrosomethylurethan gegossen. Die Mischung färbt sich dunkelroth und nach einiger Zeit entsteht ein gelblicher Niederschlag. Nach 2-tägigem Stehen wird abfiltrirt und aus Aceton umkrystallisirt. Nadeln, Schmp. 175° . Ausbeute 50 pCt. — In den meisten Solventien schwer löslich, ausser in

Pyridin oder heissem Eisessig. Die alkalische Lösung ist violet, Säuren fällen daraus die freie Dioxyverbindung in rothen Flocken. Die Verbindung ist schwer zu reinigen.

$C_{15}H_{12}O_6N_2$. Ber. C 57.0, H 3.8, N 8.9.
Gef. » 56.4, 56.9, » 3.4, 3.4, » 8.6.

Triacetylderivat.

Diese Verbindung, in welcher zwei Acetyle an Sauerstoff, eins an Stickstoff gebunden ist, zeichnet sich vor den bisher beschriebenen Verbindungen durch ihre Krystallisationsfähigkeit aus. Man erhält sie durch Auflösen der Diacetylverbindung in der 10-fachen Menge Essigsäureanhydrid nach dem Hinzufügen von Alkohol als gelbe Krystallmasse, die aus kochendem Eisessig in grünstichigen Blättchen krystallisirt, welche bei 173° zu einer orangefarbenen Flüssigkeit schmelzen.

Sehr schwer löslich; am leichtesten in Pyridin. Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure ist fuchsinroth. Durch Säuren oder Alkalien leicht verseift. Die Lösung in wenig Alkali ist gelbroth und wird durch mehr Alkali fuchsinroth.

$C_{17}H_{14}N_2O_2$. Ber. C 57.0, H 3.8, N 7.8.
Gef. » 57.5, 56.9, » 3.5, 3.6, » 8.0, 8.3.

Pyrazol-4.5-dicarbonssäure.

1. Durch Oxydation des vorstehenden Triacetates. Die Wahl des Oxydationsmittels ist auf das Oxydationsproduct ohne Einfluss; auch ist es gleichgültig, ob man in alkalischer oder saurer Lösung arbeitet. Am einfachsten ist es, das Triacetat mit der 20—30-fachen Menge ca. 13-procentiger Salpetersäure (1 Vol. Salpetersäure vom spec. Gewicht 1.38 und 2 Vol. Wasser) zu kochen, bis eine farblose, klare Lösung entstanden ist, aus welcher nach längerem Stehen die Säure in weissen wolligen Nadelchen auskrystallisirt. Aus der Mutterlauge kann durch Eindampfen eine weitere Menge gewonnen werden. Sie wird aus ca. 30 Theilen heisser, ca. 13-procentiger Salpetersäure umkrystallisirt. Weisse glänzende Nadeln mit 1 Mol. Krystallwasser, die schon an der Luft verwittern und matt werden. Schmp. 260° unter Gasentwicklung.

$C_5H_4O_4N_2, H_2O$. Ber. C 34.5, H 3.4, N 16.1, H_2O 10.3.
Gef. » 34.4, » 4.0, » 16.4, » 10.5 im Mittel.

Die Säure ist in heissem Wasser leicht löslich, beim Erkalten erstarrt die Lösung zu einer durchsichtigen Gallerte, was äusserst charakteristisch ist. In Alkohol ist sie leicht löslich, ohne wieder daraus zu krystallisiren. Schwerlöslich ist sie in Aether, unlöslich in Chloroform. Wir konnten sie nur aus mässig verdünnter Salpetersäure umkrystallisiren.

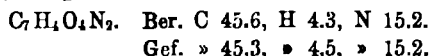
2. Aus Pyrazolin-4.5-dicarbonsäuremethylester. Die Darstellung der Pyrazoldicarbonsäure aus diesem Ester hatte deren Identification zum Zweck. Man erhält sie am einfachsten durch Kochen des Esters mit 20-procentiger Salpetersäure, wodurch gleichzeitig oxydirt und verseift wird. Die Isolirung geschieht, wie oben beschrieben.

Man kann aber obigen Ester auch zunächst durch Oxydation mit Brom nach E. Buchner ¹⁾ in Pyrazol-4.5-dicarbonsäureester (s. u.) überführen und dann erst mit Säuren oder Alkalien verseifen.



Pyrazol-4.5-dicarbonsäuremethylester.

Pyrazolin-4.5-dicarbonsäureester ²⁾ wird in ca. 6 Theilen Chloroform bei gewöhnlicher Temperatur gelöst und bei 0° allmählich mit der auf 1 Molekül berechneten Menge Brom versetzt, wobei momentan Entfärbung stattfindet. Dann wird durch einen trocknen Luftstrom zur Trockne gebracht, mit Natriumbicarbonatlösung gewaschen und aus heissem Wasser umkrystallisirt. Weisse verfilzte Nadeln, Schmp. 141°. In den meisten Lösungsmitteln löslich. Von Soda ohne Kohlensäureentwicklung aufgenommen.



Pyrazol.

Erhitzt man die Pyrazoldicarbonsäure in einem Fractionirkölbchen über den Schmelzpunkt, so entweicht Kohlendioxyd und in der Vorlage ist ein weisses Krystallpulver und ein allmählich erstarrendes Oel. Letzteres ist Pyrazol. Es krystallisirt aus Lignoïn in glasglänzenden Prismen vom Schmp. 69—70°. Die wässrige Lösung zeigte neutrale Reaction. Das Pikrat schmilzt bei 160°. Sublimat oder Silberacetat gaben auf Zusatz von Ammoniak weisse Fällungen.

Die angeführten Pyrazolderivate werden von Hrn. E. von Krafft näher untersucht.

¹⁾ Ann. d. Chem. 273, 246.

²⁾ H. v. Pechmann, diese Berichte 27, 1890.