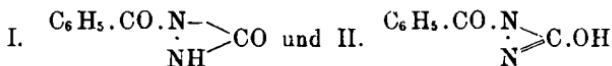


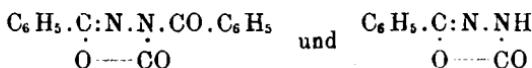
254. R. Stollé: Zur Konstitution des Benzoyl-hydrazicarbonyls.

(Eingegangen am 10. Juni 1913.)

Otto Diels und Harukichi Okada¹⁾ sagen in ihrer Mitteilung »Zur Kenntnis des Benzoyl-hydrazicarbonyls: »Die Reaktionen lassen an ihrer Struktur kaum einen Zweifel aufkommen, sofern man nicht zwischen den beiden tautomeren Formen

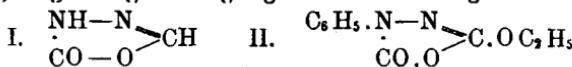


eine einwandfreie Entscheidung treffen will.« R. Krauch und ich haben dem Dibenzoyl-hydrazicarbonyl zunächst eine dem Namen entsprechende Formel gegeben, aber doch in der Anmerkung²⁾ ausdrücklich erwähnt, daß die von E. Mohr in Betracht gezogene Formulierung



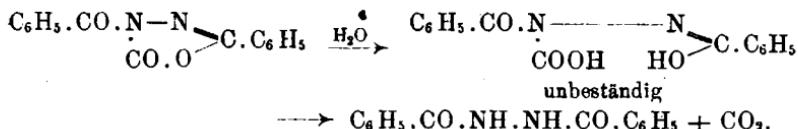
zunächst dem Verhalten der Körper gleicherweise entsprechen dürfte. Ich möchte der Vollständigkeit wegen noch anführen, daß M. Freund und B. Goldsmith³⁾ die bei der Einwirkung von Phosgen auf Formyl-, Acetyl- und Benzoyl-phenylhydrazin erhaltenen Verbindungen als Abkömmlinge des Carbonyl-hydrazins oder Carbizins angesprochen haben.

H. Rupe und H. Gebhardt⁴⁾ haben diesen Verbindungen dann den Oxy-biazolon- (nach M. M. Richter 2-Keto-2.3-dihydro-1.3.4-oxdiazol-)Ring I zugrunde gelegt. Das Gleiche gilt für den von M.



Busch und seinen Mitarbeitern⁵⁾ untersuchten Äthyläther des 5-Oxy-2-keto-2.3-dihydro-1.3.4-oxdiazols II.

Die Spaltung des Dibenzoyl-hydrazicarbonyls durch Alkalien unter Bildung von Dibenzhydrazid, die R. Stollé und P. Krauch⁶⁾ schon festgestellt hatten, erklärt sich ebenso gut von der Formel eines Dihydro-oxdiazols ausgehend:



¹⁾ B. 46, 1870 [1913]. ²⁾ B. 45, 3311 [1912]. ³⁾ B. 21, 2456 [1888].

⁴⁾ B. 32, 10 [1899].

⁵⁾ M. Busch und A. Stern, J. pr. [2] 60, 239 [1899]; M. Busch und C. Heinrichs, B. 34, 2381 [1901].

⁶⁾ B. 35, 3310 [1912].

Das Gleiche gilt wohl für die Bildung von Dibenzhydrazidoameisensäureester aus Dibenzoyl-hydrazicarbonyl und Alkohol in Gegenwart von wenig Natriumäthylat. Die leichtere Abspaltbarkeit einer Benzoylgruppe beim Erhitzen des Dibenzol-hydrazicarbonyls im Wasserdampfstrom, mit Alkohol und Salzsäure oder mit rauchender Salzsäure dürfte eher für den unsymmetrischen Bau, wie er bei der Formulierung

$$\text{C}_6\text{H}_5\text{.CO.N---N---C.C}_6\text{H}_5 \text{ vorliegt, sprechen.}$$

CO.O

Die Frage läßt sich wohl einwandfrei durch Vergleich der z. B. aus Nitrobenzoyl-hydrazicarbonyl und Benzoylchlorid einerseits und aus Benzoyl-hydrazicarbonyl und Nitrobenzoylchlorid andererseits entstehenden Körper entscheiden. Dieselben müssen identisch sein, wenn die Hydrazicarbonyl-Formel, verschieden, wenn die Dihydro-oxdiazol-Formel zu Recht besteht. Ich bin mit diesbezüglichen Versuchen beschäftigt.

Heidelberg, Chem. Institut der Universität, 9. Juni 1913.

**255. Richard Weitzenböck und Christian Seer:
Zur Kenntnis des Perylens und seiner Derivate. (2. Mitteilung.)**

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Graz.]

(Eingegangen am 31. Mai 1913.)

In der ersten Mitteilung¹⁾ haben wir im Vereine mit R. Scholl über die Darstellung des Perylens aus 1.1'-Binaphthyl, aus Naphthalin und 1.8-Dijod-naphthalin berichtet. Wir haben inzwischen eine weitere Bildungsweise dieses Kohlenwasserstoffes aufgefunden und auch, ausgehend von Derivaten des 1.1'-Binaphthyls, einige Perylen-Abkömmlinge mit bekannter Stellung der Substituenten aufgebaut.

Der Wunsch, größere Mengen von Perylen in die Hand zu bekommen, hat uns nach einer Methode suchen lassen, welche diesen Körper mit weniger Mühe und in besserer Ausbeute liefern könnte, als die in der ersten Mitteilung erwähnte. Aus Naphthalin und Aluminiumchlorid entsteht, wie dort ausgeführt, unter Abspaltung von Wasserstoff Perylen, allerdings nur in einer Ausbeute von etwa 1 %; aus 1-Brom-naphthalin sollte also unter Abspaltung von Bromwasserstoff ebenfalls Perylen gebildet werden, und es war zu erwarten, daß diese Reaktion glatter verlaufen möchte, als die Abspaltung des Wasserstoffes aus dem Naphthalin. Diese Erwartung hat sich tat-

¹⁾ B. 43, 2202 [1910].