Annahme von Stickstoff- und Sauerstoffoximester unwahrscheinlich macht. Auch Tautomerie (Chinonoximester und Nitrosophenolester), sowie endlich Polymerie erscheinen wegen der Aehnlichkeit der Eigenschaften beider Ester, vor Allem aber deswegen fast ausgeschlossen, weil ich direct beweisen konnte, dass die ganz analogen Chlorchinonoximethyläther nicht nur nicht ortsisomer sein können, sondern structuridentisch sein müssen. Dieses folgt daraus, dass

I. Beide Methyläther durch Einwirkung von Methoxylamin auf Chlorchinon entstehen, was sowohl Tautomerie wie Stickstoffäther ausschliesst.

II. Beide Aether durch Reduction mit Zinnchlorür und Salzsäure das bekannte Chlor-*p*-amidophenol liefern, woraus folgt, dass sie sich vom Chlorchinonmetaoxim ableiten.

III. Beide Aether durch Erhitzen über den Schmelzpunkt theilweise in einander übergehen. Raumisomerie im Sinne der Hypothese von Hantzsch und Werner erscheint daher im Falle der Methyläther fast sicher. In der That lässt die Hypothese zwei raumisomere unsymmetrisch substituirte Chinonoxime voraussehen

sowie zwei Chinondioxime und vier Chlorchinondioxime.

Die mitgetheilten Erfahrungen veranlassen mich, die Oximirung der Chinone und zwar zunächst des Parachlor-Toluchinons eingehend mit Rücksicht auf geometrische Isomerie zu untersuchen. Ich bin heute geneigt, zwei früher beobachtete Monoxime des zuletzt genannten Chinons für Raumisomere zu halten, und hoffe bald Näheres darüber mittheilen zu können.

Genf, im December 1893. Universitäts-Laboratorium.

43. H. v. Pechmann und L. Vanino: Einwirkung von Diazobenzol auf Acetondicarbonsäure.

[Mittheilung aus dem chem. Laborat. der Akad. der Wissensch. zu München.]
(Eingegangen am 18. Januar: mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. H. Jahn.)

Nachdem festgestellt worden war, dass bei der Einwirkung von Diazobenzol auf gewisse Verbindungen der Fettreihe nicht, wie man früher annahm, gemischte Azokörper sondern Hydrazone entstehen, mussten die damit im Widerspruch befindlichen Angaben von v. Pech-

mann und Jenisch¹⁾), dass aus Acetondicarbonsäure und Diazobenzol »Disbenzolazoacetone« entstehe, einer Revision unterzogen werden. Wie schon vor einiger Zeit mitgetheilt wurde²⁾), hat die wieder aufgenommene Untersuchung des Körpers ergeben, dass er in der That nicht mehr als Azokörper sondern als Dihydrazone des Mesoxalaldehydes, nach der neuen Nomenclatur als

aufzufassen ist.

In den folgenden Zeilen bringen wir den Beweis für diese Behauptung und berichtigen und ergänzen die früher¹⁾ gemachten Angaben.

Darstellung und Eigenschaften der Verbindung siehe diese Berichte 24, 3257 unter Disbenzolazoacetone.

Während das Hydrazone mit Essigsäureanhydrid gekocht werden kann, ohne dass die Acetylverbindung gebildet wird, erhält man dieselbe fast augenblicklich, wenn etwas Chlorzink hinzugefügt wird. Die Operation ist wegen der Leichtigkeit, mit welcher die Acetylverbindung beim Erhitzen ihrer Lösungen mit Chlorzink wieder verändert wird, so subtil, dass sie nur im kleinsten Maassstab ausgeführt werden kann.

Je 2 g Hydrazone wird in 10 g Essigsäureanhydrid gelöst, die noch warme Lösung mit 1 g gepulvertem Chlorzink versetzt und — ca. 1/2 Minute lang — über der freien Flamme erhitzt, bis unter lebhafter Reaction die Farbe der Flüssigkeit aus Violet in Gelbbraun umgeschlagen ist. Dann kühlt man rasch ab und fällt mit Wasser. Die aus mehreren Darstellungen vereinigten Reactionproducte, welche orangegelb aussehen sollen, werden in Portionen von wenigen Grammen aus heissem Holzgeist oder Aceton umkrystallisirt. Ausbeute 40 pCt. vom Ausgangsmaterial.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}_3$.

Procente: C 65.1, H 5.1, N 16.0,

Gef. » » 65.3, » 5.3, » 16.0, 16.0.

Citronengelbe, verfilzte Nadelchen, schmelzen 167—168° unter Zersetzung. Leicht löslich in Alkohol, Chloroform, Aceton; schwerer in Holzgeist, Aether, Benzol; nicht in Ligroin. Beim Kochen der Lösungen tritt früher oder später Zersetzung ein. Durch Erwärmen mit Säuren oder Alkalien leicht verändert.

Alkalien liefern Acetanilid, weshalb die Acetylene am Stickstoff sitzen müssen. Daraus folgt, dass der bei der Einwirkung von Di-

¹⁾ Diese Berichte 24, 3255.

²⁾ Diese Berichte 25, 3190.

azobenzol auf Acetondicarbonensäure entstehende Körper ein Dihydrazon ist.

Propanon-di-*p*-tolylhydrazon.

Aus Acetondicarbonensäure und *p*-Diazotoluol wie das Phenylhydrazon dargestellt. Zuerst mit Wasser, dann mit Holzgeist gewaschen und aus Aceton umkrystallisirt. Ausbeute 80 pCt. der Theorie.

Analyse: Ber. für $C_{17}H_{15}N_4O$.

Procente: N 19.0.

Gef. » » 19.1.

Rothe Nadeln, werden bei 170° braun, schmelzen bei $192-193^{\circ}$ unter Zersetzung. In reinem Zustande von Lösungsmitteln schwer aufgenommen. Concentrirte Schwefelsäure löst mit blauer Farbe.

Propanon-di-*p*-chlorphenylhydrazon.

Aus Acetondicarbonensäure und *p*-Chlordiazobenzol. Wie die Tolyilverbindung gereinigt. Ausbeute 70 pCt. der Theorie.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{12}Cl_2N_4O$.

Procente: Cl 21.2.

Gef. » » 21.3.

Rothe Nadelchen mit violettem Oberflächenschimmer aus Aceton oder Holzgeist. Schmp. 191° . Leichter löslich als die Tolyilverbindung. Conc. Schwefelsäure löst mit blauer Farbe.

Propantriphenylhydrazon, $\text{C:N.NHC}_6\text{H}_5$.

Darstellung und Eigenschaften siehe diese Berichte 24, 3258 unter Disbenzolazoacetone-phenylhydrazon.

Propan-1.2-diphenyl-3-methylphenylhydrazon,

Aus dem Dihydrazon und Methylphenylhydrazin durch halbstündiges Erhitzen auf 130° .

Analyse: Ber. für $C_{22}H_{22}N_6$.

Procente: C 71.4, H 5.9.

Gef. » » 71.7, » 5.7.

Feine citronengelbe Nadeln aus Eisessig. Schmp. $192-193^{\circ}$. Schwer löslich in den meisten Lösungsmitteln. Lösung in concentrirter Schwefelsäure braun, wird durch einen Tropfen Dichromatlösung blau.

1-Phenyl-4-Benzolazopyrazol.

Wurde aus dem Trihydrazon durch Kochen mit Essigsäureanhydrid erhalten, siehe diese Berichte 24, 3258. Bildet sich, wie wir fanden, direct aus dem Dihydrazon, wenn man dieses mit Phenylhydrazin und Eisessig erhitzt oder einige Tage in der Kälte stehen lässt. Den Schmelzpunkt finden wir jetzt bei 123—124°. Der früheren Beschreibung ist Nichts hinzuzufügen.

Durch die veränderte Auffassung der aus Acetondicarbonsäure und Diazobenzol entstehenden Verbindung wurde auch eine Revision der früheren Anschauung über das aus dem Trihydrazon und Essigsäureanhydrid erhaltene Reactionsproduct erforderlich. Die Untersuchung ergab, dass die früheren Angaben über Bildung und Constitution der Verbindung modificirt werden müssen. Es wurde festgestellt, dass die Verbindung nicht die Formel $C_{23}H_{20}N_6$ sondern $C_{15}H_{12}N_4$ besitzt — womit auch die früher publicirten Analysen übereinstimmen sowie die nachträglich ausgeführte Bestimmung der Moleculargrösse nach der kryoskopischen Methode (in Eisessig) —

Analyse:	Ber. für $C_{15}H_{12}N_4$	Gefunden	Ber. für $C_{23}H_{20}N_6$
	C 72.6	72.7, 72.2	72.6 pCt.
	H 4.8	4.9, 4.9	5.3 »
		22.3	22.1 »
	M.-G. 248	258	380.

und dass bei ihrer Bildung, der früheren Annahme entgegen, die Essigsäure keinen Antheil nimmt, was speciell daraus hervorgeht, dass sie auch beim Erhitzen des Trihydrazons mit Buttersäureanhydrid entsteht.

Wir nehmen an, dass aus dem Trihydrazon beim Kochen mit Essigsäureanhydrid ein endständige Hydrazongruppe mit den in der folgenden Gleichung markirten Wasserstoffatomen als Phenylhydrazin austritt, indem gleichzeitig Ringbildung und Umlagerung der mittleren Phenylhydrazongruppe in die Benzolazogruppe stattfindet:

Dies geht aus folgender Ueberlegung hervor:

1. Dass einer der beiden endständigen Hydrazonreste des Trihydrazons austritt, haben wir dadurch bewiesen, dass wir das oben beschriebene gechlorte Dihydrazon, durch Behandlung mit Phenylhydrazin und Essigsäureanhydrid in Chlorphenylhydrazin und ein im Phenyl gechlortes Phenylpyrazol verwandelt haben, wobei das intermediär entstehende Trihydrazon nach folgender Gleichung zerfällt:

2. Die bei dieser Formulierung angenommene Umlagerung der mittleren Hydrazongruppe in die Azogruppe steht mit der Beobachtung im Einklang, dass das oben beschriebene methylierte Trihydrazon,

in welchem das bewegliche Wasserstoffatom der mittleren Hydrazongruppe durch Methyl vertreten ist, beim Kochen mit Essigsäureanhydrid unverändert bleibt und keine Spaltung in Phenylhydrazin und ein Pyrazolderivat erleidet.

3. Für die angenommene Constitution der Verbindung spricht ferner, dass sie identisch mit dem auf ähnlichem Wege aus Dinitrosoaceton¹⁾ und Phenylhydrazin entstehenden Körper ist, für welchen auf Grund seiner Bildungsweise dieselbe Constitutionsformel abgeleitet worden ist. Wir haben uns von der Identität der beiden Substanzen noch besonders durch eine Vergleichung ihres Verhaltens gegen Reductionsmittel überzeugt. Zwei Präparate, von denen das eine aus Propanondihydrazon das andere aus Dinitrosoaceton dargestellt war, die bei²⁾ bei 123—124° schmolzen, wurden mit Zinnchlorür in conc. Salzsäure übergossen, wobei sie unter gelinder Temperaturerhöhung in Lösung gingen. Nach einiger Zeit schieden sich farblose Krystalle eines salzsauren Salzes ab, welches aus heissem Wasser in farblosen Blättchen krystallisirte. Durch Natronlauge wurde es in eine Base verwandelt, welche sich aus sehr verdünntem Alkohol in silberglänzenden Blättchen abschied, die bei 70—73° schmolzen, bei 80° wieder erstarrt waren und dann bei 105—107° nochmals schmolzen. Aus Benzol und Ligoïn krystallisirte die Base in farblosen Krystallen, deren Schmelzpunkt bei 107—109° lag. Die Lösung des salzsauren Salzes wurde durch Eisenchlorid roth gefärbt; beim Kochen trat Entfärbung ein und der Geruch nach Chinon machte sich bemerkbar.

Nach Zincke und Kegel²⁾ entsteht das nämliche Pyrazolderivat aus symmetrischem Tetrachloraceton und Phenylhydrazin; nach deren Angaben schmilzt die durch Reduction daraus entstehende Base, welche das schwerlösliche salzsaure Salz liefert, nach dem Umkrystallisiren aus Ligoïn bei 73—75°.

¹⁾ v. Pechmann und Wehsarg, diese Berichte 21, 2993; vergl. auch diese Berichte 23, 3385.

²⁾ Diese Berichte 22, 1479.

1-*p*-Chlorphenyl-4-benzolazopyrazol.

Diesen Körper haben wir direct aus dem digechlorten Propanondihydrazon, ohne das Trihydrazon zu isoliren, dargestellt. Das genannte Dihydrazon wurde mit etwas überschüssigem Phenylhydrazin und Eisessig 20—30 Minuten lang auf 120° erhitzt oder einfach in der Kälte einige Tage stehen gelassen, bis Alles in Lösung gegangen und die zuerst rothe Flüssigkeit braungelb geworden war. Dann wurde das Pyrazol mit Wasser gefällt, im Filtrat befindet sich Chlorphenylhydrazin als Acetylverbindung.

Das Pyrazol wird zur Reinigung zuerst aus Eisessig unter Zusatz von Essigsäureanhydrid (zur völligen Spaltung etwa noch vorhandenen Trihydrazons), dann aus Holzgeist umkrystallisirt.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{11}ClN_4$.

Procente: C 63.7, H 3.9, Cl 12.6, N 19.8.

Gef. » » 63.0, » 4.0, » 12.8, » 19.8.

Goldgelbe, glänzende Blättchen, Schmelzpunkt 152°. Schwer löslich in den meisten Lösungsmitteln. Lösung in conc. Schwefelsäure gelb, durch Eisenchlorid nicht verändert.

Acetyl-*p*-chlorphenylhydrazin.

Concentrirt man die Filtrate vom Pyrazol auf dem Wasserbad bis zu einem gewissen Grad, so erstarrt die Flüssigkeit beim Erkalten zu einem schwach gefärbten Krystallbrei, welcher auf Thon abgesaugt und aus heissem Wasser umkrystallisirt wird.

Analyse: Ber. für $C_8H_9ClN_2O$.

Procente: Cl 19.3.

Gef. » » 19.4.

Derbe farblose Nadeln, Schmelzpunkt 154°. In Alkalien löslich wie *s*-Acetylphenylhydrazin. Unterscheidet sich von demselben dadurch, dass es, ebensowenig wie *s*-Acetyl-*p*-tolylhydrazin, in concentrirter Schwefelsäure gelöst durch Eisenchlorid oder durch Bichromat nicht roth wird.

Löst man die Acetylverbindung in concentrirter Salzsäure und erwärmt im Wasserbad, so erstarrt die Flüssigkeit in kürzester Zeit zu einem weissen, blättrigen Krystallbrei von salzsaurem *p*-Chlorphenylhydrazin. Die Identität wurde durch Darstellung des

Propan-2-*p*-chlorphenylhydrazons

nachgewiesen, welches dieselben Eigenschaften besass wie ein zum Vergleich aus *p*-Chloranilin resp. *p*-Chlorphenylhydrazin und Aceton erhaltenes Präparat. Farblose, seideglänzende Blättchen aus verdünntem Alkohol, welche bei 84° schmelzen. Beim Aufbewahren verwandeln sie sich nach mehreren Stunden in eine schmierige, braune Masse.