

säureäther, indess nur in ungenügender Ausbeute entstehende Körper besitzt gereinigt den Schmelzpunkt und alle übrigen Eigenschaften des Chinondioximcarbonsäureäthers.

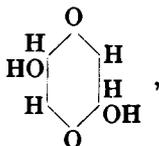
Somit liefert also der Succinylobernsteinsäureäther überhaupt gar kein direkt von ihm ableitbares Oxim, und die ketonartige Natur dieses Esters wäre durch das Eintreten der Hydroxylaminreaction nicht bewiesen, wenn sie nicht durch die Existenz eines normalen Phenylhydrazons gestützt würde.

Zürich. Laboratorium des Hrn. Prof. A. Hantzsch.

**255. M. Böniger: Zur Kenntniss des Dioxychinondicarbonsäureäthers und dessen Hydroderivates.**

(Eingegangen am 4. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Durch Oxydation des Chinonhydrodicarbonsäureäthers (= Dioxyterephthalsäureäthers) hat K. Löwy<sup>1)</sup> den Dioxychinondicarbonsäureäther, durch Reduction des letzteren ein Dihydroderivat, den Dioxychinondihydrodicarbonsäureäther (= Tetraoxyterephthalsäureäther) dargestellt und aus ersterem durch Verseifung das *p*-Dioxychinon erhalten. Auch der letztere, wasserstoffreichere Ester verhielt sich ähnlich; er wurde durch wässriges Alkali, obgleich nur schwierig, in eine vom Ausgangskörper verschiedene Substanz verwandelt, welche der Analyse zufolge als das symmetrische Tetraoxybenzol angesprochen wurde. Auffallender Weise war dasselbe gelb gefärbt, weshalb dann A. Hantzsch und F. Herrmann<sup>2)</sup> den gelbgefärbten Körper als ein dem für farblos zu erachtenden Tetraoxybenzol desmotropes Dioxychinondihydrür,



ansahen. In jüngster Zeit haben nun R. Nietzki und Friedrich Schmidt<sup>3)</sup>, ausgehend vom Diamidoresorcin Typke's, ebenfalls ein Dioxychinon und durch Reduction desselben ein Tetraoxybenzol dar-

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIX, 2385.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XX, 2801.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XXI, 2374.

gestellt, welchen Verbindungen zufolge der glatten Ueberführbarkeit des Dioxychinons in Nitransilsäure unzweifelhaft die symmetrische Constitution zukommen musste. Trotz der hiernach zu erwartenden Identität erwies sich aber das von Nietzki und Schmidt dargestellte Tetraoxybenzol vom Löwy'schen Präparat absolut verschieden: es besass einen anderen Schmelzpunkt und es fehlte ihm gerade das charakteristische Merkmal des letzteren, nämlich die Körperfarbe. Da eine Ueberführung der beiden Modificationen in einander nicht zu erzielen war, so mussten beide desmotropen Zustände als stabil bezeichnet werden, was allerdings mit den bis anhin gemachten Erfahrungen, sowie mit der Definition der »Desmotropie« in Widerspruch stand.

Eine nähere Untersuchung dieses farbigen von Löwy nur wenig charakterisirten angeblichen »Tetraoxybenzols« war daher in mehrfacher Beziehung wünschenswerth. Die Substanz wurde genau nach der Vorschrift von Löwy dargestellt. Dioxychinondihydrodicarbonsäureäther wird nämlich in verdünnter Natronlauge aufgelöst, die Lösung ca. 24 Stunden stehen gelassen, eventuell gebildetes neutrales Salz abfiltrirt und in das Filtrat vorsichtig und unter Kühlung concentrirte Schwefelsäure eingetragen. Die nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol erhaltenen gelben Nadelchen schmolzen zwischen 148 und 149°. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol konnte der Schmelzpunkt bis auf 151° erhöht werden. Im Uebrigen zeigte der Körper alle von Löwy angegebenen Eigenschaften.

Dieses farbige Product sollte nun zuerst der Einwirkung von Chlor ausgesetzt werden: es wurde nämlich erwartet, dass, wie der gelbe Chinonhydrodicarbonsäureäther durch Chlor in farblosen Dichlorhydrochinondicarbonsäureäther übergeführt wird, auch dieses farbige »Dioxychinondihydrür« in ungefärbtes Dichlortetraoxybenzol verwandelt werden würde.

Das gereinigte, übrigens auch nur in sehr geringer Menge erhaltene Product wurde in fein pulverisirtem Zustande in Wasser suspendirt. Beim Einleiten von Chlor wurde die überstehende rothe Lösung schon nach kurzer Zeit entfärbt und schliesslich bei fleissigem Umschütteln die ganze Menge in eine grünlich-weiße Masse verwandelt. Durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol erhielt man einen schwach grün gefärbten Körper in Form schöner, glänzender Prismen, welche bei 93° schmolzen. Derselbe war in Wasser nicht, in kaltem Alkohol und Aether schwer, in heissem Alkohol dagegen leicht löslich und mit Wasserdämpfen wenig flüchtig. Von dem von Levy und Jedlicka<sup>1)</sup> aus Chloranilsäure erhaltenen Tetrachlordiacetyl,  $\text{CHCl}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CO} \cdot \text{CHCl}_2$ , welches ja durch Spaltung des Benzolringes aus symmetrischem Tetraoxybenzol vielleicht entstehen könnte, unterschied er sich, abge-

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXI, 318.

sehen von dem um  $10^{\circ}$  höher liegenden Schmelzpunkt, durch den absoluten Mangel jedes stechenden Geruchs.

Die Analyse führte auf die einfachste Formel  $C_5H_5Cl_2O_3$ .

Ber. für $C_5H_5Cl_2O_3$	Gefunden			Ber. für $C_6Cl_2(OH)_4$
	I.	II.	III.	
C 32.60	32.41	—	—	34.12 pCt.
H 2.70	2.90	—	—	1.89 „
Cl 38.58	—	38.46	38.59	33.65 „

Die Substanz war also keinesfalls *p*-Dichlortetraoxybenzol. Dagegen stimmt die Analyse und das ganze Verhalten in allen Einzelheiten auf einen zuerst von Löwy<sup>1)</sup> durch Einwirkung von Chlor auf Dioxychinondicarbon säureäther erhaltenen Körper, welcher später von Zeckendorf<sup>2)</sup> als Tetrachlordiketoadipinsäureäther,  $C_{10}H_{10}Cl_4O_6$ , erkannt wurde. Auch das von mir erhaltene Product spaltete sich, in kaltem, absolutem Alkohol gelöst, bei vorsichtigem Zusatz von alkoholischem Ammoniak in Dichloracetamid und das in Alkohol und Wasser unlösliche, unschmelzbare Oxamid, besass also unzweifelhaft die Constitutionsformel  $COOC_2H_5 \cdot CCl_2 \cdot CO \cdot CO \cdot CCl_2 \cdot COOC_2H_5$ .

War dadurch bereits entschieden, dass der Ausgangskörper unmöglich Tetraoxybenzol sein konnte, weil er unbedingt Carboxäthylgruppen enthalten musste, so hat sich bei näherer Untersuchung der durch diese Resultate schon geweckte Verdacht bestätigt: Das angebliche Tetraoxybenzol Löwy's ist nichts anderes als regenerirter Dioxychinondicarbon säureäther. Die Rückbildung des letzteren kann bei der Reinheit des angewandten Dioxychinondihydrodicarbon säureäthers bloss dadurch erklärt werden, dass derselbe genau wie das von mir dargestellte analoge Ammoniakderivat, der Diamidochinondihydrodicarbon säureäther<sup>3)</sup>, bereits unter Einwirkung von Luftsauerstoff sich in alkalischer Lösung oxydirt zu der um zwei Wasserstoffatome ärmeren Muttersubstanz.

Da Tetraoxybenzol,  $C_6H_6O_4$ , und Dioxychinondicarbon säureäther,  $C_{12}H_{12}O_8$ , gleiche procentische Zusammensetzung haben, so wurde der Irrthum durch die natürlich auch auf das erwartete Tetraoxybenzol gut stimmende Elementaranalyse unglücklicherweise sehr begünstigt. Abgesehen von der kleinen Differenz im Schmelzpunkt der beiden Körper, zeigen dieselben auch schon nach Löwy's Angaben hinsichtlich der Calcium-, Baryum-, Silber-, Zink-, Quecksilbersalze, sowie in den Magnesiumbestimmungen der betreffenden Magnesiumsalze vollkommene Uebereinstimmung. Die nach Löwy für das Tetraoxybenzol besonders charakteristische intensiv rothe, aber bald wieder

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIX, 2385.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XX, 1308.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XXI, 1762.

verschwindende Fällung mit Zinnsalzen entsteht, wie ich constatirt habe, auch beim Dioxychinondicarbonsäureäther, sofern man nur wenig Zinnsalzlösung zugiebt; anderenfalls wird die Fällung gelb.

Selbstverständlich erwies sich auch das aus dem vermeintlichen Tetraoxybenzol durch Behandlung mit Essigsäureanhydrid erhaltene Acetylderivat mit dem aus Dioxychinondicarbonsäureäther gewonnenen Einwirkungsproduct als vollkommen identisch. Beide Substanzen lösen sich in Essigsäureanhydrid mit gelbrother Farbe. Diese Lösung wird beim Kochen binnen wenig Sekunden hellgelb und scheidet beim Erkalten das noch nicht bekannte

Diacetat des Dioxychinondicarbonsäureäthers,



als dicken Krystallbrei ab; dasselbe krystallisirt aus Eisessig in ganz schwach gelb gefärbten Nadelchen, die nicht sehr scharf und unter Zersetzung bei 174° schmelzen. Es ist in kaltem Wasser unlöslich, wird aber beim Erwärmen unter Wasser ziemlich rasch geröthet, indem es sich in Essigsäure und Dioxychinondicarbonsäureäther zersetzt.

Die durch Verseifung mit Alkali und nachherige Destillation mit Phosphorsäure ausgeführte Bestimmung der Acetylgruppen ergab:

Ber. für 2 Mol. Essigsäure	Gefunden
Essigsäure 32.60	32.10 pCt.

Dass der Dioxychinonhydrodicarbonsäureäther, wie aus den hier mitgetheilten Thatsachen folgen muss, sich in alkalischer Lösung schon durch atmosphärischen Sauerstoff zu Dioxychinonester oxydirt, sich also nicht als solcher verseift, wird auch dadurch bewiesen, dass Verseifungsversuche, welche unter Luftabschluss mit Normalalkali bei gewöhnlicher Temperatur ausgeführt wurden, vollständig erfolglos waren. Wie lange man die Lösung auch stehen liess, beim Ansäuern schied sich weder »Tetraoxyterephthalsäure«, noch »Tetraoxybenzol«, sondern stets der Ausgangskörper wieder aus. Beim Erhitzen färbte sich die Lösung allmählich dunkler und schied ein voluminöses Natriumsalz, das von Löwy beschriebene, abnorme, basische Natriumsalz der Dioxychinondicarbonsäure ab.

Auch das von Löwy beschriebene »basische Salz der Tetraoxyterephthalsäure« gehört jedenfalls der Dioxychinondicarbonsäure an, um so mehr, als sich auch nach Beschreibung und Natriumbestimmungen die beiden Salze vollkommen decken.

Das »neutrale Natriumsalz der Tetraoxyterephthalsäure«, für welches sich kein Analogon bei der Muttersubstanz findet, ist nachweislich nicht einheitlicher Natur, sondern enthält neben dem Natriumsalz des Dioxychinondihydrodicarbonsäureäthers auch noch das Natriumsalz des Dioxychinondicarbonsäureäthers. Es lässt sich also aus Tetraoxytere-

phtalsäureäther überhaupt kein Tetraoxybenzol gewinnen, weil erstens der Ester in der Kälte bei Luftabschluss nicht verseifbar ist, weil er zweitens bei Luftzutritt sich oxydirt und weil er drittens mit kochendem Alkali vollständig zerstört wird, eine Eigenschaft, die Nietzki und Schmidt auch beim Tetraoxybenzol beobachtet haben.

Nach diesen Ergebnissen war auch eine genaue Vergleichung der auf verschiedenem Wege erhaltenen *p*-Dioxychinone erwünscht. Dabei ist es mir gelungen, die Identität des durch Verseifung von Dioxychinondicarbonsäureäther erhaltenen Loewy'schen Dioxychinons mit dem inzwischen von Nietzki und Schmidt aus Diamidoresorcin dargestellten Präparat mit aller Schärfe nachzuweisen.

Da sich nach den Angaben von Nietzki und Schmidt auch Dioxychinon beim Kochen in wässriger Lösung zersetzt, so wurde bei der nach Loewy ausgeführten Zersetzung des basischen Natriumsalzes mit mässig concentrirter Schwefelsäure nicht mehr zum Kochen, sondern nur noch so lange auf 70—80° erhitzt, bis alles Salz in Lösung gegangen war. Schon nach kurzer Zeit schieden sich aus der dunkelbraunen Flüssigkeit schwarzbraune, zu Drusen vereinigte Krystalle ab, die wegen bald eintretender Zersetzung der Mutterlaugen sogleich abfiltrirt wurden. Das so erhaltene, jedenfalls noch unreine Product, begann wie der vergleichsweise daneben untersuchte Körper von Nietzki und Schmidt von ca. 185° an unter Schwarzfärbung zu sublimiren, löste sich in Alkalien mit rother Farbe und wurde durch Säuren als dunkelgelbes, mikrokrySTALLINISCHES Pulver wieder gefällt. Dagegen liessen sich die aus der alkalischen Lösung nach Nietzki und Schmidt beim Ansäuern ausfallenden, charakteristischen, an den Rändern gezackten Nadeln erst erhalten, nachdem die aus Dioxychinondicarbonsäureäther erhaltene Substanz durch Sublimation gereinigt worden war. Alsdann erwiesen sich auch die Barum- und Silbersalze, sowie die letzteren in ihrem Verhalten gegenüber Methyljodid vollkommen gleichartig.

Endlich lieferte natürlich auch das Loewy'sche Dioxychinon durch Behandlung mit saurer Zinnchlorürlösung Tetraoxybenzol, das umkrystallisirt bei ca. 210° schmolz. Es ist also bestätigt worden, dass aus Dioxychinondicarbonsäureäther wirklich *p*-Dioxychinon entsteht, freilich in viel schlechterer Ausbeute und in unreinerem Zustande als nach dem Nietzki'schen Verfahren.

Nachdem einmal die leichte Abstossung der zwei Wasserstoffatome des Hydroesters bekannt geworden war, so musste auch das von Zeckendorf<sup>1)</sup> durch Einwirkung von salzsaurem Hydroxylamin auf eine ammoniakalische Lösung von Dioxychinonhydrodicarbonsäureäther erhaltene »Dioxim«, welches bereits mit dem analog dar-

<sup>1)</sup> Diese Berichte XX, 2796.

gestellten Derivat des Dioxychinondicarbonsäureäthers die grösste Aehnlichkeit zeigte, verdächtig erscheinen, und das um so mehr, als auch nach Jeanrenaud<sup>1)</sup> die Reaction zwischen alkalischem Hydroxylamin und Succinylobernsteinsäureäther gar nicht das normale Dioxim, sondern unter Abspaltung einer Carboxäthylgruppe und Entfernung von vier Wasserstoffatomen Chinondioximcarbonsäureäther liefert. Ferner war aber auch zweifelhaft, ob die Einwirkungsproducte von Hydroxylamin auf die beiden Ester überhaupt Oxime und nicht etwa Oxyammoniumsalze darstellten. Denn erstens liefert, wie unten besprochen werden wird, der Dioxychinondicarbonsäureäther mit Phenylhydrazin zuerst ein echtes Salz und dann erst ein Pyrazolon und zweitens hat auch Hr. J. H. Nef<sup>2)</sup> aus Nitranilsäure kürzlich ein Oxyammoniumsalz erhalten und sich deshalb auch über die Constitution unserer Verbindungen bereits in demselben Sinne ausgesprochen. In der That hat nun auch nachgewiesen werden können,

- 1) dass Dioxychinondicarbonsäureäther und Dioxychinonhydrodicarbonsäureäther mit Hydroxylamin ein und dasselbe Reactionsproduct liefern,
- 2) dass in demselben kein Dioxim, sondern das Oxyammoniumsalz des Dioxychinondicarbonsäureäthers vorliegt.

Erstens schmelzen die Einwirkungsproducte von salzsaurem Hydroxylamin auf die ammoniakalische Lösung beider Ester nach mehrmaliger Reinigung — durch erneute Fällung mit salzsaurem Hydroxylamin aus ammoniakalischer Lösung — gleichzeitig unter Zersetzung und starkem Aufschäumen bei 17<sup>0</sup>. Auch die Silbersalze beider Producte verhalten sich vollkommen gleich, indem sich beide nach einiger Zeit braun färben, so dass also die früher beobachtete Grünfärbung des Silbersalzes des Hydroesters auf geringe Verunreinigung zurückgeführt werden muss.

Werden zweitens die beiden stickstoffhaltigen Körper wieder in Ammoniak gelöst und die gelben Lösungen mit Salzsäure angesäuert, so fallen nicht, wie man erwarten sollte, die »Dioxime« wieder aus, sondern es tritt bloss Farbenumschlag der Lösung in rothgelb ein und erst nach längerer Zeit krystallisiren aus den sich vollkommen gleich verhaltenden Lösungen gelbe Nadelchen, die zufolge ihrer Löslichkeit in Chloroform leicht ausgeschüttelt und umkrystallisirt werden können. Die auf diese Weise aus Dioxychinon- und aus Dioxychinonhydroäther gewonnenen Producte sind stickstofffrei, schmelzen beide bei 149—150<sup>0</sup> und sind auch mit Rücksicht auf ihre übrigen Eigenschaften nichts anderes als Dioxychinondicarbonsäureäther.

<sup>1)</sup> Vorstehende Mittheilung.

<sup>2)</sup> Americ. chem. Journ. 11, S. 21.

Ebenso wie durch diese leichte Zersetzlichkeit durch kalte Säuren, wird die Constitution des mit Hydroxylamin entstehenden Reaction-productes als Oxyammoniumverbindung auch durch die Analyse bewiesen:

	Berechnet für		Gefunden
	$C_6(OH)_2(NO_2)_2(COOC_2H_5)_2$	$C_6O_2(ONH_3O)_2(COOC_2H_5)_2$	
C	45.86	41.14	41.48 pCt.
H	4.46	5.14	5.20 „

Hydroxylamin wirkt also auf den Hydroester entsprechend der Oxydationsfähigkeit und der weniger sauren Natur desselben erst ein, nachdem er in Dioxychinondicarbonsäureäther übergegangen ist und liefert alsdann, wie auch mit diesem letzteren Ester kein Dioxim, sondern ein Hydroxylaminsalz.

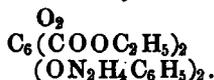
Da nun nach den Untersuchungen von Knorr<sup>1)</sup> bei der Einwirkung von Phenylhydrazin auf Succinylobernsteinsäureäther, der ja nach Jeanrendaud mit Hydroxylamin auch nicht glatt reagirt, in normaler Weise eine Reihe stickstoffhaltiger echter Derivate des Succinylobernsteinsäureäthers gebildet werden, so lag es nahe, diese für den Chinontypus beweiskräftige Reaction auch in ihrer Anwendung auf den Dioxychinonhydrodicarbonsäureäther und dabei natürlich vergleichsweise auch auf den ursprünglichen Dioxychinondicarbonsäureäther zu studiren. Auch dabei ergab sich die

Identität der Reactionproducte des Phenylhydrazins auf  
Dioxychinondicarbonsäureäther und Dioxychinon-  
hydrodicarbonsäureäther.

Dieselben sind ziemlich mannigfaltig, leiten sich aber sammt und sonders ab vom Dioxychinondicarbonsäureäther, so dass also der hydrirte Ester auch durch das Hydrazin, wie durch das Hydroxylamin zuerst zu jenem oxydirt wird.

Setzt man zu einer kalten alkoholischen Lösung von Dioxychinondicarbonsäureäther Phenylhydrazin in grossem Ueberschuss, so entsteht beim Umschütteln sofort eine kräftige Fällung eines goldgelben, mikrokrystallinischen Pulvers. Abfiltrirt und mit Alkohol gewaschen, schmilzt dasselbe bei 134° zu einer intensiv rothen Flüssigkeit, ist in Wasser nicht, in kaltem Alkohol und Aether schwer löslich, kann aber aus siedendem Alkohol umkrystallisirt und in Form kleiner, verfilzter Nadelchen erhalten werden. Nach Analyse und Eigenschaften ist dasselbe kein Hydrazon, sondern das

Phenylhydrazinsalz des Dioxychinondicarbonsäureäthers,



<sup>1)</sup> Diese Berichte XVII, 551, 2053.

	Ber. für $C_{24}H_{28}N_4O_8$	Gefunden	
		I.	II.
C	57.60	57.58	— pCt.
H	5.60	5.76	— „
N	11.20	—	11.35 „

Als Phenylhydrazinsalz wird es schon durch verdünnte Natriumcarbonatlösung unter Bildung einer gelben Lösung zersetzt, aus welcher mit Aether Phenylhydrazin extrahirt und durch die in wässriger Lösung massenhaft entstehende Bildung des Benzaldehydhydrazons sicher nachgewiesen werden kann.

### Dioxychinonhydrodicarbonsäureäther und Phenylhydrazin

wirken in der Kälte gar nicht aufeinander ein; es bildet sich entsprechend der viel schwächer sauren Natur des »Tetroxyterephthalsäureäthers« keine salzartige Verbindung mit dem Hydrazin.

Kocht man dagegen die alkoholische Lösung des Reactionsgemisches etwa eine Stunde am Rückflusskühler, so scheidet sich nach dem Erkalten das eben beschriebene, dem Dioxychinondicarbonsäureäther angehörige Phenylhydrazinsalz vom Schmelzpunkt  $134^{\circ}$  aus. Da nach dieser Beobachtung der Dioxychinonhydrodicarbonsäureäther, ehe er überhaupt mit Phenylhydrazin in Reaction tritt, in Dioxychinondicarbonsäureäther übergeht, so lässt sich leicht begreifen, dass auch die weiter zu beschreibenden, nur in der Wärme entstehenden Einwirkungsproducte sich alle vom Dioxychinondicarbonsäureäther ableiten.

Erwärmt man das auf Zusatz von überschüssigem Phenylhydrazin zu einer alkoholischen Lösung von Dioxychinondicarbonsäureäther entstehende Phenylhydrazinsalz mit der Mutterlauge etwa zwei bis drei Stunden am Rückflusskühler auf dem Wasserbade, so löst sich der grösste Theil desselben nach und nach unter intensiver Rothfärbung. Bei dem hydrierten Ester ist diese an der Farbenänderung leicht zu verfolgende Reaction erst nach etwa sechsstündigem Kochen vollendet. Beim Erkalten scheiden sich hier wie dort aus der rothen Flüssigkeit stets kleine Mengen eines Nebenproductes ab, welches sich zufolge seiner Schwerlöslichkeit in Alkohol und Aether leicht entfernen lässt, und seiner eigenartigen Zusammensetzung wegen erst zuletzt besprochen werden soll.

Aus dem etwa mit dem zwanzigfachen Volumen Wasser verdünnten, nunmehr fluorescirenden rothen Filtrate wird durch Essigsäure ein rothbrauner Körper in grosser Menge flockig gefällt, welcher abfiltrirt und ausgewaschen, zur Reinigung in Alkohol gelöst und in eben beschriebener Weise nochmals abgeschieden wurde. Er

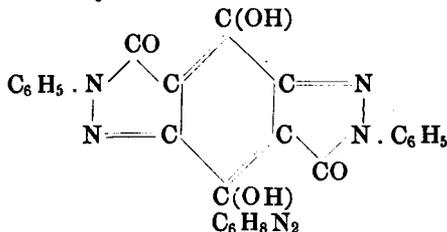
stellt alsdann ein carminrothes, in Wasser vollkommen unlösliches Pulver dar, das sich aber in Alkohol, Aether und Benzol leicht und mit intensiv rother Farbe löst. Charakteristisch ist auch die ebenfalls roth gefärbte, aber etwas blautichige Lösung in concentrirter Schwefelsäure.

Die aus beiden Estern erhaltenen Producte verhalten sich auch beim Erhitzen vollkommen gleich: sie zersetzen sich zwischen 130 und 140° unter Schwarzfärbung und schäumen von 170° an stark auf. So ergaben auch die mit Material von verschiedener Darstellung ausgeführten Analysen gleiche Resultate; dieselben konnten nur mit der Formel  $C_{26}H_{20}N_6O_4$  in Einklang gebracht werden.

Ber. für $C_{26}H_{20}N_6O_4$		Gefunden		
		I.	II.	III.
C	65.00	64.50	64.68	— pCt.
H	4.17	4.62	4.36	— »
N	17.50	—	—	17.33 »

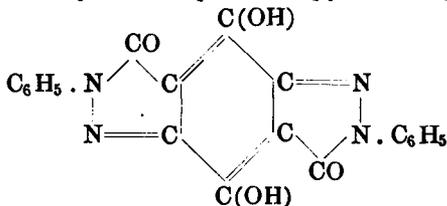
Der Körper ist das

Phenylhydrazinsalz eines pyrazolonartigen Derivats  
des Dioxychinondicarbon säureäthers,



und verhält sich auch dieser Auffassung gemäss; denn bei der Behandlung mit Mineralsäuren spaltet er Phenylhydrazin ab und geht über in das freie Pyrazolon, welches gewissermaassen das normale Reactionsproduct zwischen dem Hydrazin und dem Dioxychinondicarbon säureäther darstellt und bezeichnet werden könnte als

Dioxybenzodiphenyldipyrazolon,



Kocht man nämlich die alkoholische Lösung des letzt besprochenen Phenylhydrazinsalzes mit concentrirter Salzsäure, so fällt durch Verdünnen mit Wasser das Pyrazolon als ein äusserlich vom

Ausgangsmaterial kaum zu unterscheidendes Product nieder; es stellt nach dem Abpressen ein rothbraun gefärbtes Pulver dar, das zum Unterschied von seinem Phenylhydrazinsalz sich bereits von  $125^{\circ}$  an zersetzt, bei  $150^{\circ}$  unscharf schmilzt und von  $155^{\circ}$  an aufschäumt, auch etwas schwerer von Aether und Alkohol gelöst wird. Die Analyse des freien Pyrazolons erwies am deutlichsten die Verschiedenheit beider Substanzen:

Ber. für $C_{20}H_{12}N_4O_4$		Gefunden		
		I.	II.	
C	64.52	64.26	—	pCt.
H	3.23	3.67	—	›
N	15.05	—	15.30	›

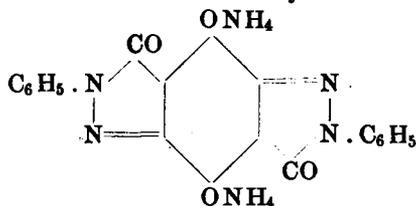
Auch war, in Uebereinstimmung mit der Bildung des freien Pyrazolons aus dem Hydrazinsalz, in dem gelb gefärbten Filtrate salzsaures Phenylhydrazin enthalten; nachdem der sauren Lösung die letzten Spuren des Pyrazolons durch Ausschütteln mit Aether entzogen worden waren, wurde alkalisch gemacht und in dem nunmehrigen ätherischen Extract Phenylhydrazin ganz deutlich nachgewiesen.

Zum Schlusse muss noch des oben erwähnten, in Alkohol und Aether schwer löslichen Nebenproductes gedacht werden, welches bei der Pyrazolonbildung stets in kleinen Mengen auftritt und zuerst ausfällt. Man erhält dasselbe in Gestalt eines ockerfarbigen Pulvers, welches sich erst über  $220^{\circ}$  unter Abgabe eines morgenrothen Dampfes zersetzt und in Wasser und siedendem Alkohol ziemlich leicht löslich ist. Wiederholte Analysen der exsiccator-trockenen Substanz führten zur Formel  $C_{20}H_{18}N_6O_4$ .

Ber. für $C_{20}H_{18}N_6O_4$		Gefunden			
		I.	II.	III.	
C	59.11	59.16	58.80	—	pCt.
H	4.43	4.97	4.85	—	›
N	20.69	—	—	20.39	›

Dieselbe ist ähnlich dem obigen Phenylhydrazinsalz ein

Ammoniumsalz des Pyrazolons,



Hierfür spricht in erster Linie die Thatsache, dass der betreffende Körper beim Erwärmen mit Alkalien deutlich Ammoniak entwickelt, was das Pyrazolon und sein Phenylhydrazinsalz, wie ich vergleichsweise

constatirt habe, nicht thun. Zweitens wird aus seiner wässrigen Lösung durch Mineralsäuren das Pyrazolon in den charakteristischen braunrothen Flocken ausgefällt und endlich kann umgekehrt das gelbe Ammonsalz aus der alkoholischen Lösung des Pyrazolons durch andauerndes Kochen mit wenig Ammoniak erhalten werden.

Dieses Ammonsalz entsteht aus Dioxychinonhydrodicarbonsäureäther immer in etwas grösserer Menge als aus Dioxychinondicarbonsäureäther, wohl deshalb, weil bei der längern Reactionsdauer des Hydroäthers und seiner reducirenden Wirkung die theilweise Zersetzung des Phenylhydrazins begünstigt wird; denn natürlich kann das Auftreten des Ammonsalzes nur in diesem Sinne erklärt werden.

Es ist also durch diese Arbeit erwiesen, dass der hydrirte Dioxychinondicarbonsäureäther — mit Ausnahme seines Verhaltens gegen Essigsäureanhydrid — im Uebrigen entweder gar nicht glatt reagirt oder unter Abstossung zweier Wasserstoffatome in Dioxychinondicarbonsäureäther verwandelt wird, und dann dieselben Producte erzeugt wie dieser. So ist das durch Alkali entstehende Product nicht Tetraoxybenzol, sondern regenerirter Dioxychinondicarbonsäureäther von gleicher procentischer Zusammensetzung; so liefert der Hydroäther mit Hydroxylamin dasselbe Oxyammoniumsalz und mit Phenylhydrazin dieselben Pyrazolonderivate wie letzterer<sup>1)</sup>.

Zürich. Laboratorium des Hrn. Prof. A. Hantzsch.

<sup>1)</sup> Mit dem Verschwinden des symmetrischen Tetraoxybenzols aus der Reihe der desmotropen Derivate des Succinylobernsteinsäureäthers ist nunmehr die Desmotropie innerhalb dieser Gruppe ausschliesslich auf Carboxyderivate beschränkt; die betr. Körper enthalten in der farblosen Modification je zwei Gruppen  $\text{COOR}-\text{C}=\text{C}(\text{OH})$  oder  $\text{COOR}-\text{C}=\text{C}(\text{NH}_2)$ , in der farbigen Form je zwei Gruppen  $\text{COOR}-\text{CH}-\text{CO}$  oder  $\text{COOR}-\text{CH}-\text{C}(\text{NH})$ . Man wird hiernach wohl diese Erscheinung auf die Anwesenheit des COOR zurückzuführen und dadurch zu erklären haben, dass dieses sauerstoffreiche Radical unter gewissen Umständen ein Wasserstoffatom in möglichste Nähe, d. i. an das ihm benachbarte Kohlenstoffatom heranzuziehen vermag.

Hr. J. U. Nef spricht sich im Amer. chem. Journ. 11, 21 principiell gegen die Deutung der verschiedenen farbigen und farblosen Modificationen in der Gruppe des Succinylobernsteinsäureäthers als desmotrope Zustände aus; da derselbe diese übrigens auch von uns für erweiterungs- bzw. verbesserungsbedürftig erachtete Hypothese weder widerlegt noch durch irgend eine andere Erklärung als die der Polymorphie ersetzt, so muss es dem Urtheile der Fachgenossen vorläufig überlassen bleiben, ob sie diese merkwürdigen Erscheinungen unerklärt lassen oder sich der von Herrmann und mir gegebenen Deutung anschliessen wollen.

A. Hantzsch.