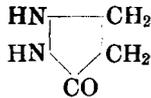


Das Dihydroproduct des Pyrazolons

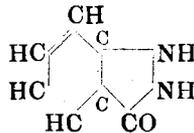


Pyrazolidon

hat keine Kern- sondern nur Substituenten-Isomere.

Vielleicht ist es nicht uninteressant, zu bemerken, dass nicht L. Knorr, sondern E. Fischer¹⁾ der erste Darsteller eines Pyrazolons ist, und zwar des Chinolins der Pyrazolonreihe, repräsentirt durch das Anhydrid der *o*-Hydrazinbenzoësäure, das

(3, 4)-Benzoisopyrazolon



Knorr's erste Abhandlung über die Einwirkung von Acetessigester auf Phenylhydrazin mit nur empirischer Formel erschien 1883²⁾, den Namen Antipyrin braucht er 1886³⁾, und erst im Jahre 1887⁴⁾ stellt er die Pyrazolonomenclatur auf und erkennt die richtige Constitution.

184. K. Lagodzinski und M. Mateescu: Ueber die Constitution des Polythymochinons.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 17. März.)

Von Chinonen der aromatischen Reihe zeichnet sich das Thymochinon, sowie das zuerst von Zincke⁵⁾ aus Styrolenalkohol dargestellte β -Phenylnaphtochinon, durch die Eigenschaft, sich unter dem Einflusse des Sonnenlichts zu polymerisiren, ganz besonders aus. Während über das Poly- β -phenylnaphtochinon nur sehr spärliche Angaben vorliegen, wurde das Polythymochinon schon vor längerer Zeit durch Liebermann und Ilinski⁶⁾ eingehender untersucht.

¹⁾ Diese Berichte 13, 697.

²⁾ Diese Berichte 16, 2897.

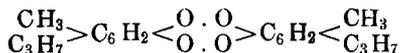
³⁾ Diese Berichte 17, 2037.

⁴⁾ Ann. d. Chem. 238, 137—219.

⁵⁾ Diese Berichte 11, 1403; 13, 633; Ann. d. Chem. 240, 137.

⁶⁾ Diese Berichte 10, 2177; 18, 3195.

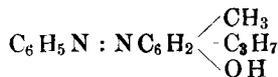
Die letzterwähnten Autoren haben festgestellt, dass diese Polymerisierung auf eine eigenthümliche Bindungsfähigkeit des Chinonsauerstoffs zurückzuführen ist und stellten für das Polythymochinon folgende Constitutionsformel:



als wahrscheinlich auf. Es ist aber damals Liebermann und Ilinski nicht gelungen, die Moleculargrösse des in Frage kommenden Körpers zu ermitteln.

Diese Lücke konnten wir unschwer beseitigen, indem wir auf kryoscopischem Wege Zahlen erhielten, die scharf für das verdoppelte Molekül sprechen. Es scheint uns daher zweckmässig, den Namen Polythymochinon durch Bithymochinon zu ersetzen.

Bei der Wiederholung der Versuche von Liebermann und Ilinski über die Einwirkung des salzsauren Phenylhydrazins auf das Bithymochinon haben wir constatirt, dass die Bildung des Bithymochinonhydrazons bei Weitem nicht in quantitativer Weise vor sich geht. Da die genauere Kenntniss des Verlaufes der Einwirkung des salzsauren Phenylhydrazins auf das Bithymochinon uns für die Constitution des letzteren von Wichtigkeit erschien, so haben wir unsere Aufmerksamkeit auf die bei dieser Reaction entstehenden Nebenproducte gerichtet. Es gelang uns in der That, aus der alkoholischen Mutterlauge, die nach Liebermann und Ilinski neben Hydrothymochinon ein harziges Product enthalten soll, mittels verdünnter Salzsäure einen prachtvoll dunkelroth gefärbten Körper zu isoliren. Derselbe auf dem Filter gesammelt und aus Alkohol umkrystallisirt, erwies sich stickstoff- und salzsäurehaltig. Bei längerem Behandeln mit Wasser verliert dieser Körper die Salzsäure vollständig, wobei seine rothviolette Färbung in gelbe übergeht. Die nunmehr von Salzsäure befreite Substanz stellte sich mit dem, seit längerer Zeit von Mazzara und Possetto¹⁾ dargestellten Benzozothymol:



als identisch heraus.

Die Entstehung des Benzozothymols bei der Einwirkung von salzsaurem Phenylhydrazin auf das Bithymochinon, sowie das von Liebermann und Ilinski dargestellte Bithymochinonhydrazon und Bithymochinonoxim scheint uns deutlich genug für die Annahme der Ketongruppe im Bithymochinon zu sprechen. Unter Zugrundelegung

¹⁾ Gazz. chim. ital. 15, 52.

mit salzsaurem Phenylhydrazin unter Bildung von Benzolazothymol reagiren könnte, da bei directem Zusammenbringen von Thymochinon und salzsaurem Phenylhydrazin sich Hydrothymochinon und Stickstoff entwickelt.

Bei der Besprechung der Einwirkung von salzsaurem Phenylhydrazin auf das Bithymochinon wurde oben erwähnt, dass das Benzolazothymol sich aus der alkoholischen Flüssigkeit in Form seines salzsauren Salzes ausscheidet. Wir haben constatirt, dass das auf beiden Wegen dargestellte Benzolazothymol mit Halogenwasserstoffsäuren gut charakterisirte rothviolette Salze liefert, die durch Wasser erst nach längerer Einwirkung dissociirt werden. Dieses eigenthümliche Verhalten eines Oxyazokörpers, gut definirte Salze zu bilden, wurde, soviel uns bekannt ist, bis jetzt nur von Zincke und Bindewald ¹⁾ bei Benzolazonaphtol beobachtet. Wir haben dann weiter festgestellt, dass sowohl das Oxyazobenzol sowie sein Aethyläther Salze bildet, so dass die Eigenschaft der Oxyazokörper mit Halogenwasserstoffsäuren Verbindungen einzugehen als eine allgemein gültige anzusehen ist.

Eine ausführliche Mittheilung unserer Resultate gedenken wir an anderer Stelle zu veröffentlichen.

Genf. Universitätslaboratorium.

185. Hugo Schiff und A. Ostrogovich: Ureide des Phenylloxamäthans.

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

In einer vorübergehenden Note (diese Berichte 27, 398) haben wir gezeigt, wie man, vom Dichlorhydrat des Paraphenylendiamins aus, vermittelst Einwirkung von Natriumacetat leicht zum Monoacetylphenylendiamin gelangen kann. Das freie Amin dieses letzteren eignet sich zur Einführung anderer Complexe, und in den in solcher Weise erhaltenen Verbindungen kann dann aus dem anderen Amin das Acetyl leicht herausgenommen und somit dieses Amin wieder reactionsfähig gemacht werden. Es wurde so aus dem Acetamidophenylurethan das *p*-Amidophenylurethan, $\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO}_2 \text{C}_2\text{H}_5$, in grösserer Menge erhalten.

Diese letztere Verbindung, in wenig starkem Alkohol gelöst, wurde mit etwas mehr als der äquimolecularen Menge von Oxaläther etwa zwei Stunden rückfliessend erhitzt. Nach dem Erkalten wurde

¹⁾ Diese Berichte 17, 3026.