

	Siedepunkt (i.D.)	Spec. Gew. $\frac{t^0}{40}$	n_D bei derselb. Temp.	M.-R.	
				her.	gef.
<i>o</i> -Vinylanisol . .	82—83° bei 11 mm	1.0002 bei 17°	1.556	41.53	43.21
<i>o</i> -Aethylanisol . .	70—71° » 11 »	0.9636 » 19°	1.512	41.92	42.27
<i>m</i> -Vinylanisol . .	89—90° » 14 »	0.9988 » 16°	1.5555	41.53	43.08
<i>m</i> -Aethylanisol . .	77—78° » 12 »	0.9575 » 18°	1.5102	41.92	42.49
<i>p</i> -Vinylanisol . .	90—91° » 13 »	0.10001 » 13°	1.5642	41.53	43.62
<i>p</i> -Aethylanisol . .	83—84° » 16 »	0.9624 » 15°	1.5094	41.92	42.2
Vinylbrenzcatechinmethylenäther	117—18° » 15 »	1.1488 » 18°	1.5802	40.7	42.89
Aethylbrenzcatechinmethylenäther	92—93° » 17 »	1.093 » 18°	1.5265	—	—
<i>p</i> -Vinylphenetol .	108—10° » 12 »	0.9764 » 18°	—	—	—
<i>p</i> -Aethylphenetol	92—93° » 12 »	0.9385 » 17°	—	—	—

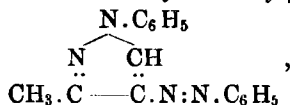
Heidelberg, Universitätslaboratorium.

597. A. Michaelis und R. Leonhardt: Ueber das 1-Phenyl-3-methylpyrazol-4-azobenzol.

[Vorläufige Mittheilung aus dem chem. Institut der Universität Rostock.]

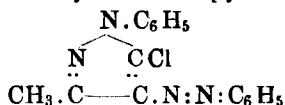
(Eingegangen am 14. October 1903.)

Mit Bezug auf die Abhandlung des Hrn. A. Eibner »Zur Constitution der gemischten Azoverbindungen«¹⁾ erscheint es uns zweckmässig, schon jetzt mitzuthellen, dass es uns gelungen ist, das Phenyl-methylpyrazolon-azobenzol in ein 1-Phenyl-3-methylpyrazol-4-azobenzol,



überzuführen, über dessen Natur als Azokörper kein Zweifel entstehen kann. Man erhält diese Verbindung über das entsprechende 5-Chlorpyrazol, das

1-Phenyl-3-methyl-5-chlorpyrazol-4-azobenzol,



5 g des Knorr'schen Phenylmethylpyrazolon-azobenzols (das vielfach auch als Hydrazon betrachtet wird) werden mit 40 g (also einem

¹⁾ Diese Berichte 36, 2687 [1903].

grossen Ueberschuss) Phosphoroxychlorid im Einschmelzrohr auf 120—125° erhitzt und die entstandene dunkelgelbe, durchsichtige Flüssigkeit nach dem Erkalten in Eiswasser gegossen. Das entsprechende Chlorpyrazol scheidet sich hierbei als pulvriger, gelber Körper ab, der aus heissem Alkohol umkrystallisirt wird.

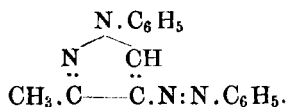
$C_{16}H_{13}N_4Cl$. Ber. Cl 11.97, N 18.88.
Gef. » 12.07, » 18.96.

Das 1-Phenyl-3-methyl-5-chlorpyrazol-4-azobenzol bildet feine, gelbe Nadeln, schmilzt bei 109° und löst sich in Alkohol, Aether, Eisessig u. s. w. Es hat schwach basische Eigenschaften, indem es in concentrirter Salzsäure löslich ist, durch Wasser aus dieser Lösung aber leicht wieder gefällt wird. Ein Jodmethylat bildet die Verbindung nicht mehr. Vom Pyrazolon-azobenzol unterscheidet sie sich sogleich durch ihre Unlöslichkeit in Alkalilauge.

Die Bildung dieses Chlorpyrazols spricht dafür, dass in der Muttersubstanz eine wahre Azoverbindung und nicht ein Hydrazon vorliegt, da im letzteren Falle die Wanderung eines Wasserstoffatoms von der Seitenkette in den Pyrazolring nöthig sein würde.

Das Chlor ist in dem Phenylmethylchlorpyrazol-azobenzol fest gebunden, sodass es weder bei der Behandlung mit wässrigem noch alkoholischem Kali ersetzt wird, doch geht die Reduction ziemlich leicht durch Einwirkung nascirenden Wasserstoffs alkalischen Ursprungs vor sich.

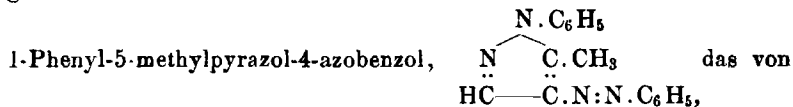
1-Phenyl-3-methylpyrazol-4-azobenzol,



Zur Darstellung dieser Verbindung werden 5 g des Chlorpyrazols in 50 g heissen Alkohols gelöst und 40 g Zinkstaub nebst 30 g 40-procentiger Natronlauge hinzugefügt. Hört die Wasserstoffentwicklung auf, so setzt man nochmals dieselbe Menge Zinkstaub und Natronlauge hinzu, worauf die dunkelgelbe Lösung allmählich hellgelb wird. Nach Beendigung der Reaction trennt man die leichtere alkoholische Schicht von der schweren alkalischen Flüssigkeit, verdunstet den Alkohol, wäscht die erhaltenen Krystalle mit essigsäurehaltigem Wasser, um anhaftendes Alkali zu entfernen, und krystallisirt sie aus Alkohol um.

$C_{16}H_{14}N_4$. Ber. C 73.28, H 5.34, N 21.37.
Gef. » 73.04, » 6.10, » 21.27.

Das Phenylmethylpyrazol-azobenzol krystallisirt in kleinen, rothgelben Blättchen und schmilzt bei 126°. Es ist isomer mit dem



C. Beyer und L. Claisen¹⁾ durch Abspaltung von Wasser aus dem Phenylhydrazon des Phenylazoacetessigaldehyds erhalten wurde und bei 112° schmilzt.

Unser 1-Phenyl-3-methylpyrazol-4-azobenzol löst sich in den meisten organischen Lösungsmitteln. In concentrirter Salzsäure löst es sich ebenfalls, doch bestehen die sich beim Erkalten ausscheidenden Blättchen nicht aus salzsaurem Salz, sondern aus unveränderter Substanz. In Alkali ist es unlöslich.

Die alkoholische Lösung des Pyrazolazobenzols wird durch Zinn und Salzsäure entfärbt, sodass wahrscheinlich eine Hydrazoverbindung entsteht, die aber noch nicht isolirt ist.

Die weitere Untersuchung dieses Arbeitsgebietes behalten wir uns vor.

Rostock, October 1903.

598. Jul. Meyer: Zur Kenntniss der Citronensäure.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 19. October 1903.)

Die Citronensäure krystallisirt gewöhnlich mit einem Molekül Wasser. Beim raschen Erhitzen schmilzt sie gegen 100°. Erwärmt man sie jedoch langsam, so wird sie bei circa 130° wasserfrei und schmilzt dann glatt bei 153°. Die einmal entwässerte Citronensäure krystallisirt nun aus ihren Lösungen wiederum stets wasserfrei aus, und es ist in Folge dessen von Buchner und Witter²⁾ behauptet worden, dass zwischen den Lösungen der wasserhaltigen und der wasserfreien Citronensäure ein Unterschied bestünde. Diese Ansicht, welcher übrigens auch Victor Meyer und Jacobson³⁾ beizustimmen scheinen, ist sehr unwahrscheinlich und stimmt auch schlecht mit dem Versuche von Buchner und Witter überein, nach welchem aus einer kalten, concentrirten Lösung der wasserfreien Säure sich durch Impfen die wasserhaltige Modification abscheidet.

¹⁾ Diese Berichte 21, 1701 [1888].

²⁾ Buchner und Witte, diese Berichte 25, 1159 [1892].

³⁾ Meyer-Jacobson, Lehrb. d. organ. Chemie 1, 823.