

schöne Eigenschaft ist jedenfalls von der krystallinischen Form der durch Hydrazinsalz abgeschiedenen Wolframsäure bedingt.

Die besondere Untersuchung der bei Gegenwart von Hydrazinchlorhydrat mit Salzsäure erhaltenen Fällung zeigte, dass dieser Niederschlag frei von Hydrazinsalz, also keine Doppelverbindung von Hydrazinchlorhydrat und Wolfram war. Auch kann derselbe nicht als eine niedrigere Oxydationsstufe des Wolframs angesehen werden. Das Hydrazinsalz wirkt also nur Wasser abspaltend, indem sich hier bereits in der Flüssigkeit das in Wasser und Säuren absolut unlösliche Wolframsäureanhydrid bildet.

Die bei den Analysen erhaltenen Filtrate enthalten kein Wolfram mehr. Zum Nachweis hierfür verdampfte man sie mit rauchender Salpetersäure zur Trockne, um das Hydrazinchlorhydrat zu zerstören, nahm die Rückstände mit wenig Wasser und einigen Tropfen Natronlauge auf und prüfte mit Zink und Salzsäure¹⁾. Eine Blaufärbung, womit sich noch Hundertstel Milligramme Wolfram nachweisen lassen, tritt aber niemals ein.

Die von uns nach dieser Vorschrift erzielten Resultate zeichnen sich gegenüber anderen Bestimmungsmethoden durch grosse Genauigkeit aus²⁾.

I. Analyse: 0.4918 g $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: 0.3458 g WO_3 = 70.31 pCt. (Theorie 70.30).

II. Analyse: 0.6824 g $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: 0.4792 g WO_3 = 70.22 pCt. (Theorie 70.30).

Heidelberg, Mai 1904, Universitätslaboratorium.

335. A. Michaelis und C. Eisenschmidt: Ueber das 1-*o*-Tolyl-3-methyl-5-chlor-pyrazol und die 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon-*Bz-o*-carbonsäure.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Rostock.]

(Eingegangen am 26. Mai 1904.)

Ebenso wie das Phenylmethylpyrazolon durch Phosphoroxychlorid in ein 5-Chlorpyrazol übergeführt wird, gehen auch die entsprechenden Tolyipyrazolone in solche Chlorpyrazole über. Von diesen ist das *p* Tolylmethylchlorpyrazol³⁾ bereits untersucht; die nachfolgend be-

¹⁾ cf. Gmelin-Kraut anorgan. Chem. 2, 2. Abth. S. 101.

²⁾ Siehe weitere Erfahrungen mit der Methode: diese Berichte 37, 1984 [1904].

³⁾ A. Michaelis und Th. Sudendorf, diese Berichte 33, 2615 [1900].

schriebene Orthoverbindung ergab eine Reihe interessanter Derivate, indem es vermittelt derselben gelang, die *o*-Carbonsäure des Phenylmethylpyrazolons

$$\text{CH}_3 \cdot \text{C} \begin{array}{l} \text{--- N} \\ \text{CH}_2 : \text{CO} \end{array} \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO}_2\text{H}$$
 zu erhalten, die sich in ringförmige Verbindungen überführen lässt.

Zur Darstellung des *o*-Tolyl-methyl-chlor-pyrazols wird das nach den Angaben von L. Knorr¹⁾ durch Condensation von *o*-Tolylhydrazin mit Acetessigester dargestellte *o*-Tolylmethylpyrazolon mit einem Ueberschuss von Phosphoroxychlorid (2 $\frac{1}{2}$ Mol.) im Einschmelzrohr während 10 Stunden auf 150° erhitzt, das Reactionsproduct in kaltes Wasser gegossen, mit Soda neutralisirt und das abgeschiedene Chlorpyrazol mit Aether entweder ausgeschüttelt oder besser mit Wasserdampf übergetrieben. Die schon im Kühler erstarrte weisse Masse wird dann aus Alkohol umkrystallisirt.

0.1452 g Sbst.: 0.3395 g CO₂, 0.0728 g H₂O. — 0.1236 g Sbst.: 14.3 cem N (13°, 773 mm). — 0.1359 g Sbst.: 0.0365 g AgCl.

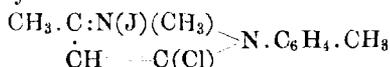
C₁₁H₁₁N₂Cl. Ber. C 63.93, H 5.32, N 13.56, J 17.19.

Gef. » 63.76, » 5.56, » 13.91, » 17.40.

Das 1-*o*-Tolyl-3-methyl-5-chlorpyrazol,
$$\text{CH}_3 \cdot \text{C} \begin{array}{l} \text{N} \\ \text{CH} : \text{CCl} \end{array} \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3,$$

bildet weisse Krystalle, schmilzt bei 56°, löst sich leicht in Alkohol, Aether, Petroläther, nicht in Wasser und färbt sich an der Luft allmählich röthlich. Es löst sich auch in concentrirter Salzsäure und wird aus dieser Lösung durch Wasser wieder ausgefällt.

Das Jodmethylat



entsteht schon beim längerem Erhitzen einer methylalkoholischen Lösung des Chlorpyrazols mit einem Ueberschuss von Jodmethyl am Rückflusskühler, rascher bei 4—5-stündigem Erhitzen dieser Mischung im Einschmelzrohr auf 100°. Die gelb gefärbten Krystalle werden mit Aether gewaschen und aus Wasser oder Alkohol umkrystallisirt. Die Verbindung bildet dann rein weisse Blättchen und schmilzt bei 231—232°.

0.1524 g Sbst.: 0.1029 g AgJ. — 0.1211 g Sbst.: 8 cem N (13°, 776 mm).

C₁₂H₁₄N₂ClJ. Ber. C 36.44, H 8.03.

Gef. » 36.48, » 7.98.

Das hieraus vermittelt Chlorsilber erhaltene Chlormethylat krystallisirt aus Wasser mit 2 Mol. H₂O, die es bei 112° verliert. Es schmilzt bei 210°.

0.4026 g Sbst.: 0.0504 g Gewichtsverlust bei 110°. — 0.2684 g Sbst.: 0.2650 g AgCl.

C₁₂H₁₄N₂Cl₂ + 2H₂O. Ber. 2H₂O 12.29, Cl 24.23.

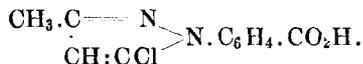
Gef. » 12.51, » 24.41.

Das Pikrat, $C_{12}H_{14}N_2Cl.O.C_6H_2(NO_2)_3$, fällt bei Zusatz von wässriger Pikrinsäurelösung zu der gleichen Lösung des Chlormethylates als citronengelber Niederschlag aus, der aus heissem Wasser umkrystallisirt wird.

0.1829 g Sbst.: 24.6 ccm N.

$C_{18}H_{16}N_5ClO_7$. Ber. N 15.59. Gef. N 15.69.

1-Phenyl 3-methyl-5-chlor-pyrazol-*Bz-o*-carbonsäure,
o-Carboxylphenyl-methyl-chlor-pyrazol,



Die Säure wird ganz analog der *p*-Verbindung nach der Vorschrift von Michaelis und Sudendorf durch Oxydation des *o*-Tolylmethylchlorpyrazols in schwefelsaurer Lösung durch eine wässrige Chromsäurelösung erhalten. Die Reaction erfolgt unter lebhafter Erwärmung, die sich leicht bis zur Feuererscheinung steigert, sodass man für gute Kühlung sorgen muss. Die durch Zusatz von viel Wasser abgeschiedene Säure wird abfiltrirt und durch wiederholtes Umkrystallisiren aus verdünntem Eisessig gereinigt.

0.1117 g Sbst.: 0.2282 g CO_2 , 0.0411 g H_2O . — 0.1564 g Sbst.: 16 ccm N (16° , 759 mm). — 0.1370 g Sbst.: 0.0831 g AgCl.

$C_{11}H_9N_2ClO_2$. Ber. C 55.81, H 3.80, N 11.86, Cl 15.01.

Gef. » 55.71, » 4.08, » 11.83, » 14.95.

Die Säure krystallisirt in weissen Nadelchen, schmilzt bei 169° , also viel niedriger als die *p*-Verbindung (Schmp. $206\text{--}208^\circ$), und ist in Wasser sehr schwer, in Alkohol, Eisessig, Aether leicht löslich.

Das Baryumsalz, $(C_{11}H_8N_2ClO_2)_2Ba + 3H_2O$, wird durch Eindampfen einer Lösung der Säure in heiss gesättigtem Barytwasser erhalten und durch Umkrystallisation aus Alkohol gereinigt. Es bildet weisse, sammetartig verfilzte Nadelchen und enthält ebenso wie das Salz der isomeren *p*-Säure 3 Mol. Wasser.

0.3144 g Sbst.: 0.0268 g Gewichtsverlust bei 110° . — 0.2365 g Sbst.: 0.0823 g BaSO_4 .

$C_{22}H_{16}N_4Cl_2O_4Ba + 3H_2O$. Ber. H_2O 8.13, Ba 20.69.

Gef. » 8.55, » 20.46.

Das Calciumsalz, $(C_{11}H_8N_2ClO_2)_2Ca$, ist wasserfrei und wird durch Kochen der Säure mit Calciumcarbonat und Wasser und Eindampfen des Filtrates erhalten. Es krystallisirt aus Alkohol in farblosen Blättchen.

0.1763 g Sbst.: 0.0200 g CaO.

$C_{22}H_{16}N_4Cl_2O_4Ca$. Ber. Ca 7.83. Gef. Ca 8.05.

Der Aethylester, $C_4H_4ClN_2.C_6H_4.COOC_2H_5$, entsteht leicht durch Erhitzen einer alkoholischen Lösung der Säure mit etwas con-

centrirter Schwefelsäure und wird durch Eingießen der alkoholischen Flüssigkeit in Wasser, Neutralisiren mit Natriumcarbonat und Ausschütteln mit Aether isolirt. Er bildet eine farblose, ölige, an der Luft sich leicht gelb färbende Flüssigkeit, die bei 315° siedet.

0.1340 g Stbst.: 0.2893 g CO₂, 0.0636 g H₂O. — 0.1801 g Stbst.: 16.6 ccm N (19°, 751 mm).

C₁₃H₁₃N₂ClO₂. Ber. C 59.01, H 4.92, N 10.50.
Gef. » 58.88, » 5.20, » 10.49.

o-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon-*Bz-o*-carbonsäure, *o*-Carboxylphenyl-methyl-pyrazolon,

$$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \cdot \text{C} \cdots \text{N} \\ \vdots \quad \vdots \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \end{array} > \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO}_2\text{H}.$$

Die Phenylmethylchlorpyrazolcarbonsäure zeigt eine interessante Reaction, indem beim Erhitzen derselben Salzsäure abgespalten wird unter Bildung des Anhydrides der oben angegebenen Pyrazoloncarbonsäure:



Zur Darstellung der Verbindung destillirt man die Phenylmethylchlorpyrazol-*o*-carbonsäure unter gewöhnlichem Druck mehrere Male aus einem Kolben mit weitem Ansatzrohr, bis das Destillat chlorfrei ist. Es liegt dann direct die reine Verbindung vor:

0.1672 g Stbst.: 0.4038 g CO₂, 0.0675 g H₂O. — 0.1108 g Stbst.: 14 ccm N (20°, 758 mm).

C₁₁H₉N₂O₂. Ber. C 66.00, H 4.00, N 14.00.
Gef. » 65.86, » 4.50, » 14.39.

Das Anhydrid bildet eine weisse, krystallinische Masse, siedet unter Atmosphärendruck bei 345° und schmilzt bei 109°. Es ist in wasserfreiem Aether und in Chloroform schwer löslich.

Erhitzt man die Verbindung mit Wasser, so geht sie in Lösung, und beim Erkalten scheiden sich weisse Nadeln der *o*-Carbonsäure des Phenyl-methyl-pyrazolons von oben angegebener Zusammensetzung aus, die bei 139° schmelzen. Diese Säure geht beim Erhitzen unter Wasserabspaltung leicht wieder in das Anhydrid über. Erhitzt man Letzteres mit Ammoniak, Phenylhydrazin, Hydroxylamin, so erhält man eine Reihe ringförmiger, interessanter Derivate, die von Hrn. Krug im hiesigen chemischen Institut weiter untersucht werden.

Rostock, Mai 1904.