

61. A. Michaelis und Adalbert Zilg: Ueber die Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf Aldehyd- und Keto-Bispyrazolone.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Rostock.]

(Eingegangen am 16. Januar 1906.)

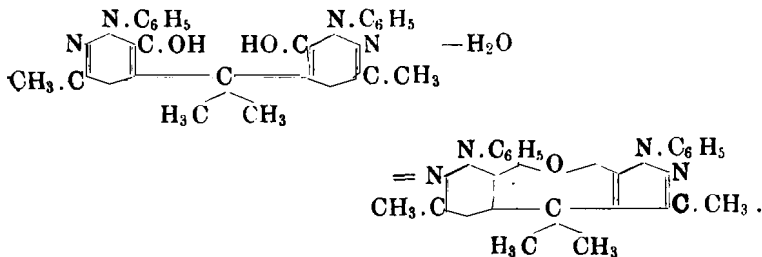
A. Michaelis und dessen Schüler haben gezeigt, dass die Pyrazolone und viele Derivate derselben durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid in 5-Chlorpyrazole übergehen. Es war daher zu erwarten, dass die Aldehyd- und Keto-Bischlorpyrazolone bei dieser Reaction auch in Aldehyd- und Keto-Bischlorpyrazole übergehen würden. Die Untersuchung hat jedoch ergeben, dass hier die Einwirkung ganz anders verläuft, indem unter Wasseraustritt chlorfreie basische Substanzen entstehen. Das Benzylidenbispyrazolon und das Isopropylenbispyrazolon lieferten so die Verbindungen:



Die aus der Benzylidenverbindung erhaltene Base ergab durch Oxydation oder Behandeln mit Phosphorpentachlorid und dann mit Alkali einen um 1 Atom Sauerstoff reicheren Körper, $\text{C}_{27}\text{H}_{23}\text{N}_4\text{O}_2$, der sich in Alkali mit rother Farbe löste, während die aus dem Isopropylenbispyrazolon erhaltene Substanz durch Phosphorpentachlorid in 1-Phenyl-3-methyl-4.5-dichlorpyrazol überging.

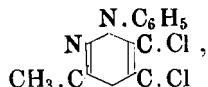
Die Constitution dieser Verbindungen ist uns lange dunkel geblieben, bis sich dieselbe jetzt so weit aufgeklärt hat, dass wir mit ziemlicher Sicherheit rationelle Formeln für die neuen Körper aufstellen können.

Das Isopropylenbisphenylmethylpyrazolon reagirt als Hydroxylpyrazol, indem die beiden Hydroxyle 1 Mol. Wasser abgeben und das übrigbleibende Sauerstoffatom die beiden Kohlenstoffatome ätherartig verbindet:



Diese Formel wird durch die Art der Einwirkung des Phosphor-pentachlorids bestätigt; es werden hier die beiden Bindeglieder zwischen

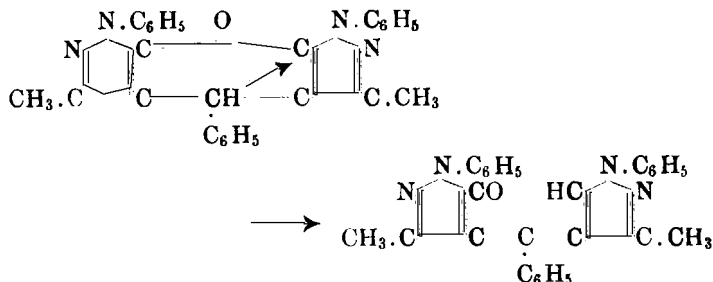
den Pyrazolringen, das Sauerstoffatom und der Rest $\text{:C}(\text{CH}_3)_2$ durch Chlor ersetzt, wodurch das 1-Phenyl-3-methyl-4.5-dichlor-pyrazol,



entstehen muss, wie es in der That geschieht.

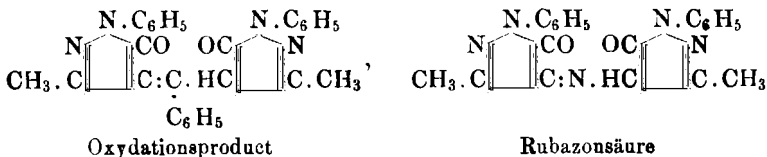
Das Benzylidenbisphenylmethylpyrazolon reagirt in gleicher Weise, das Wasserstoffatom der Benzylidengruppe verschiebt sich jedoch so, dass je ein Pyrazolonrest und ein Pyrazolrest entstehen, die durch das

dreiwertige Benzal $\begin{array}{c} \text{:C.} \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$ zusammengehalten werden:



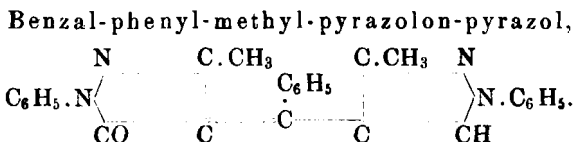
Das Wasserstoffatom der $\begin{array}{c} \text{CH} \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$ -Gruppe ist beweglich, das Methyl in den Isopropylenrest $\begin{array}{c} \text{C.} \\ \text{H}_3\text{C} \quad \text{CH}_3 \end{array}$ nicht, deshalb tritt im ersten Fall Umlagerung ein, während dieselbe im letzten Falle nicht möglich ist.

Bei der Oxydation geht hierbei das Methin des Pyrazolringes in 5-Stellung in $\text{C}(\text{OH})$ über oder durch die bekannte Verschiebung $\begin{array}{c} \text{HO.C} \quad \text{OC} \\ \text{C} \quad \text{HC} \end{array}$, indem ein genaues Analogon der Rubazonsäure entsteht:



Wie diese Säure, so löst sich auch die vorliegende Verbindung mit intensiv rother Farbe in Alkali.

Ebenso wie das Benzylidenbispyrazolon verhalten sich auch die in dem Benzylidenrest durch Chlor oder die Nitrogruppe substituirten Derivate.



Das zur Darstellung dieser Verbindung nöthige Benzylidenbisphenylmethylpyrazolon wurde nach der Methode von Lachowitz¹⁾ erhalten, indem eine mit 11 g Benzaldehyd versetzte Lösung von 35 g Phenylmethylpyrazolon in ziemlich viel Benzol 2 Stunden lang auf ein heisses Wasserbad gestellt und weitere 4–5 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen wurde. Das alsdann fast quantitativ abgeschiedene Condensationsproduct ist fast rein und kann ohne weiteres zu den nachfolgend beschriebenen Versuchen verwendet werden. Ganz rein erhält man es durch Lösen in Chloroform und Fällen mit wasserfreiem Benzol. Es schmolz bei 154°. 10 g dieses Benzylidenbisphenylmethylpyrazolons wurden mit 12 g Phosphoroxchlorid 5–6 Stunden auf 135–140° erhitzt, der zähflüssige Röhreninhalt in kaltes Wasser gegossen und die beim Erkalten festwerdende Masse mit warmer, verdünnter Natronlauge behandelt. Neben etwas unverändertem Pyrazolon geht hier auch eine geringe Menge eines Nebenproductes mit rother Farbe in Lösung. Der gut mit Wasser ausgewaschene Rückstand wird aus Essigester oder Alkohol umkrystallisirt.

0.1522 g Sbst.: 0.4315 g CO₂, 0.0750 g H₂O. — 0.1373 g Sbst.: 16 cem N (19°, 767 mm).

C₂₇H₂₂N₄O. Ber. C 77.51, H 5.26, N 13.40.

Gef. » 77.32, » 5.46, » 13.52.

Die Molekulargrösse ergab sich nach der Beckmann'schen Methode durch Gefrierpunktserniedrigung einer Benzollösung zu 397 und 407, während sich 418 aus obiger Formel berechnet.

Das Benzalpyrazolonpyrazol bildet feine, weisse Nadelchen, schmilzt bei 196° und ist eine schwache Base. Es ist als solche unlöslich in Natronlauge, löslich in concentrirter Salzsäure, wird aber schon durch Wasser aus dieser Lösung gefällt. Die Verbindung ist leicht löslich in heissem Alkohol, Essigester, Chloroform, Aether und Benzol, schwer löslich in Ligroin, unlöslich in Wasser.

Salze derselben liessen sich nicht rein erhalten, doch konnten Doppelsalze gewonnen werden, die jedoch auch schon durch Kochen mit Wasser zersetzt werden.

Platindoppelsalz, C₂₇H₂₂N₄O.H₂PtCl₆. Löst man die Base in concentrirter Salzsäure und giebt zu dieser eine ebensolche von Platinchlorid, so

¹⁾ Monatshefte f. Chem. 17, 356.

fällt dieses Salz schon nach kurzer Zeit in feinen, gelben Nadelchen aus. Es wird mit concentrirter Salzsäure gewaschen und im Exsiccator neben Aetzkali getrocknet.

0.2856 g Sbst.: 0.0672 g Pt.

$C_{27}H_{24}N_4OPtCl_6$. Ber. Pt 23.49. Gef. Pt 23.52.

Der Schmelzpunkt liegt über 260° . Die Base ist in diesem Salz zweisäurig.

Golddoppelsalz, $C_{27}H_{22}N_4O.HAuCl_4$. Es wird wie die vorhergehende Verbindung unter Anwendung einer Lösung von Goldchlorid in concentrirter Salzsäure erhalten. Gelbe Nadeln vom Schmp. 218° .

0.4868 g Sbst.: 0.1272 g Au.

$C_{27}H_{23}N_4OAuCl_4$. Ber. Au 25.99. Gef. Au 26.10.

In diesem Salz ist die Base einsäurig.

Jodmethylat, $C_{27}H_{22}N_4O.2CH_3J + 3H_2O$. Dasselbe wird durch Erhitzen der Base mit etwas mehr als der berechneten Menge Jodmethyl und der doppelten Menge Methylalkohol im Einschmelzrohr während 5–6 Stunden auf Wasserbadtemperatur erhalten. Der Rohrinhalt wird möglichst vollständig in Methylalkohol gelöst, die Lösung mit Aether gefällt und das abgeschiedene Jodmethylat aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt.

0.4232 g Sbst.: 0.0305 g H_2O als Gewichtsverlust bei 100° . — 0.3110 g Sbst.: 0.1924 g AgJ.

$C_{29}H_{28}N_4OJ_2 + 3H_2O$. Ber. H_2O 7.14, J 33.61.

Gef. » 7.20, » 33.44.

Erhitzt man das Benzalpyrazolonpyrazol mit einem Ueberschuss von Jodmethyl ohne Zusatz von Methylalkohol auf 110° , so entsteht ein Perjodid, $C_{27}H_{22}N_4O.2CH_3J.J_3$, das zuerst mit Methylalkohol, dann mit Aether gewaschen wird.

0.2016 g Sbst.: 0.2220 g AgJ.

$C_{29}H_{28}N_4OJ_5$. Ber. J 58.6. Gef. J 59.5.

Dibromid, $C_{27}H_{20}N_4OBr_2$. Setzt man zu der vollständig erkalteten Lösung der Base in Eisessig eine solche von Brom im Ueberschuss, so erwärmt sich die Mischung sofort stark und es scheiden sich nach einiger Zeit gelbe Nadelchen aus. Dieselben ergaben sich nach dem Waschen mit Eisessig und Aether als ein Perbromid von der Formel $C_{27}H_{20}N_4OBr_2, Br_3$.

0.1240 g Sbst.: 0.1430 g AgBr.

$C_{27}H_{20}N_4OBr_5$. Ber. Br 49.02. Gef. Br 49.01.

Das Perbromid verliert sehr leicht Brom, sodass man bei der Darstellung wie bei der Analyse möglichst rasch arbeiten muss. Behandelt man es mit heisser, verdünnter Natronlauge, so bleibt der grösste Theil ungelöst, während ein kleiner Theil mit rother Farbe in Lösung geht. Der ungelöste Rückstand liefert, aus Eisessig oder einem Gemisch von Alkohol und Benzol umkrystallisirt, das reine Dibromid.

0.1533 g Sbst.: 0.3134 g CO₂, 0.0496 g H₂O. — 0.1194 g Sbst.: 0.0783 g Ag Br.

C₂₇H₂₀N₄OBr₂. Ber. C 56.25, H 3.47, Br 27.78.
Gef. » 56.30, » 3.60, » 27.90.

Das Dibromid bildet feine Nadeln, schmilzt bei 219° und löst sich in Alkohol und Aether schwer, leichter in Benzol und Eisessig. Es enthält die beiden Bromatome in den Phenylradicalen der Pyrazolringe.

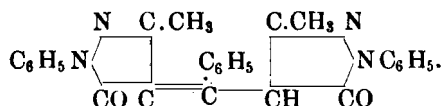
Nitroverbindung C₂₇H₂₁(NO₂)N₄O. Dieser Körper wird erhalten, indem man 4 g der Base in 20–25 g rauchender Salpetersäure löst, die Lösung einige Minuten sich selbst überlässt und dann mit kaltem Wasser stark verdünnt. Die ausgeschiedene, schwach grüngelb gefärbte, flockige Masse wird aus Eisessig umkrystallisirt.

0.1785 g Sbst.: 0.4570 g CO₂, 0.0706 g H₂O. — 0.1184 g Sbst.: 16.0 ccm N (25°, 766 mm).

C₂₇H₂₁N₅O₃. Ber. C 70.00, H 4.50, N 15.17.
Gef. » 69.82, » 4.48, » 15.20.

Die Verbindung schmilzt bei 235–243° und besteht vielleicht aus einem Gemisch nicht trennbarer Isomeren.

Benzal-*bis*-phenyl-methyl-pyrazolon,



Die Verbindung lässt sich entweder durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf das Benzalphenylmethylpyrazolonpyrazol oder durch Oxydation dieser Verbindung erhalten. Zur Ausführung nach der ersten Methode werden 5 g der Base, in möglichst wenig Phosphoroxchlorid gelöst, im Oelbade auf 140° (Aussentemperatur) erhitzt und allmählich 8–10 g Phosphorpentachlorid hinzugefügt. Nach dreistündigem Erhitzen lässt man das dunkelroth gefärbte Reactionsproduct in Eiswasser fließen, giesst die Flüssigkeit vorsichtig ab und behandelt den Rückstand mit heisser Natronlauge oder Ammoniak. Aus der dunkelrothen Lösung wird das Benzalbispyrazolon dann mit verdünnter Salzsäure gefällt und aus absolutem Alkohol umkrystallisirt. Die Ausbeute ist nur gering.

0.1790 g Sbst.: 0.4906 g CO₂, 0.0800 g H₂O.
C₂₇H₂₂N₄O₂. Ber. C 74.65, H 5.07.
Gef. » 74.70, » 4.97.

Die Bildung der Verbindung geht hierbei offenbar so vor sich, dass durch das Pentachlorid zuerst eine Monochlorverbindung entsteht, die dann durch das Alkali in das Hydroxyd übergeführt wird. In

ähnlicher Weise wird auch immer etwas des Benzalbispyrazolons bei der Darstellung des oben beschriebenen Dibromides des Benzalpyrazolonpyrazols erhalten.

Die Oxydation der Base wird ausgeführt, indem man zu einer Lösung derselben in concentrirter Schwefelsäure tropfenweise eine concentrirte, wässrige Lösung von Kaliumpermanganat unter fortwährendem Umrühren hinzufügt, bis keine Entfärbung mehr eintritt. Die Temperatur darf hierbei 30° nicht übersteigen. Man gießt dann die ganze Flüssigkeit vorsichtig in kaltes Wasser und behandelt den Niederschlag wie vorhin.

0.1517 g Sbst.: 0.4152 g CO_2 , 0.0705 g H_2O . — 0.1380 g Sbst.: 15.2 ccm N (13.5° , 756 mm).

$\text{C}_{27}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{O}_2$. Ber. C 74.65, H 5.07, N 12.90.
Gef. » 74.68, » 5.10, » 13.04.

Das Benzalbisphenylmethylpyrazolon bildet gelbe Nadeln, die bei 242° schmelzen und sich in Alkalien leicht mit dunkelrother Farbe lösen. Die Verbindung löst sich auch in concentrirter Salzsäure, wird aber durch Wasser aus der Lösung wieder unverändert gefällt.

Das Ammonium- und Baryum-Salz sind intensiv roth gefärbt; krystallysirt konnte nur das

Silbersalz, $\text{C}_{27}\text{H}_{21}\text{N}_4\text{O} \cdot \text{OAg}$, erhalten werden. Man gewinnt dasselbe, indem man eine klare Lösung des Benzalpyrazolonpyrazols in wenig stark verdünntem Ammoniak mit etwas mehr als der berechneten Menge Silbernitrat versetzt und das Gemisch im Exsiccator über Schwefelsäure verdunsten läßt. Das Silbersalz scheidet sich dann in warzenförmigen Krystallen aus, die mit Wasser und Alkohol gewaschen werden.

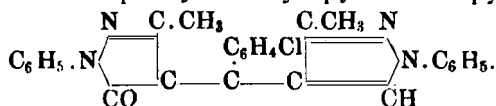
0.1524 g Sbst.: 0.0294 g Ag.

$\text{C}_{27}\text{H}_{21}\text{N}_4\text{O}_2\text{Ag}$. Ber. Ag 19.37. Gef. Ag 19.29.

Das Salz bildet dunkelrothe Krystalle, die in Wasser unlöslich sind.

Das Benzalbispyrazolon entspricht, wie schon oben gesagt, der Rubazonsäure und ist analog dem Methenyl-bis-methylphenylpyrazolon¹⁾, $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}:\text{CH} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_9\text{N}_2\text{O}$, zusammengesetzt. Letzteres bildet ebenfalls orangegelbe Nadeln und schmilzt bei $180-181^{\circ}$. Durch Erhitzen einer alkalischen, wässrigen oder alkoholischen Lösung von Phenylmethylpyrazolon mit Benzotrichlorid wurde wohl eine intensiv rothe Lösung erhalten, der daraus durch Salzsäure gefällte Körper war aber harzig und gab aus alkoholischer Lösung keine Krystalle.

¹⁾ Knorr, Ann. d. Chem. 238, 156 und 181; Claisen, Ann. d. Chem. 297, 38. Journ. f. prakt. Chem. [2] 55, 170.

p-Chlorbenzal-phenyl-methyl-pyrazolon-pyrazol,

Das zur Darstellung dieser Verbindung nöthige *p*-Chlorbenzal-bis-phenyl-methyl-pyrazolon erhält man durch 20 Minuten langes Erhitzen einer Lösung von 12.5 g Phenylmethylpyrazolon in viel Benzol mit 5 g *p*-Chlorbenzaldehyd. Das beim Stehen aus der dunkelrothen Lösung abgeschiedene Condensationsproduct wird aus Alkohol umkrystallisirt.

0.2855 g Sbst.: 0.7168 g CO₂, 0.1325 g H₂O. — 0.1530 g Sbst.: 15.6 ccm N (16°, 768 mm). — 0.1972 g Sbst.: 0.0594 g AgCl.

C₂₇H₂₃N₄O₂Cl. Ber. C 68.86, H 4.89, N 11.90, Cl 7.55.

Gef. » 68.47, » 5.15, » 12.01, • 7.45.

Die Verbindung bildet weisse, feine Nadeln, die bei 213° unter Rothfärbung schmelzen und in heissem Alkohol und Chloroform, sowie in Alkalien und Säuren leicht löslich sind.

Zur Gewinnung der in der Ueberschrift genannten Base wurden 10 g dieses Bispyrazolons mit 15 g Phosphoroxychlorid 10 Stunden im Einsmelzrohr auf 145° erhitzt und der Rohrinhalt, wie oben angegeben, behandelt.

Die aus Alkohol umkrystallisirte Base hat zufällig denselben Schmelzpunkt 213° wie die Ausgangsverbindung, unterscheidet sich von derselben aber scharf durch die Unlöslichkeit in Natronlauge. Sie bildet farblose Nadeln.

0.2160 g Sbst.: 0.5648 g CO₂, 0.0960 g H₂O. — 0.2400 g Sbst.: 0.0755 g AgCl.

C₂₇H₂₁N₄OCl. Ber. C 71.60, H 4.64.

Gef. » 71.31, » 4.93.

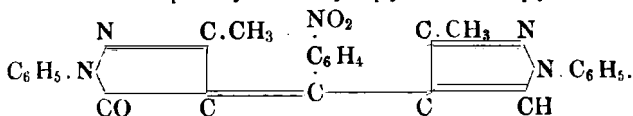
Durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid und nachfolgende Behandlung des entstandenen Productes mit Alkali erhält man auch hier einen um 1 Atom Sauerstoff reicheren Körper, der sich mit rother Farbe in Alkali löst. Er bildet gelbrothe Nadeln, die bei 185° sintern und bei 211° schmelzen.

0.1413 g Sbst.: 0.3562 g CO₂, 0.0600 g H₂O.

C₂₇H₂₁N₄O₂Cl. Ber. C 69.16, H 4.48.

Gef. » 68.75, » 4.72.

Nitrobenzal-phenyl-methyl-pyrazolon-pyrazol,



Sowohl *m* als auch *o*-Nitrobenzaldehyd lassen sich leicht mit Phenylmethylpyrazolon zu Bispyrazolonen condensiren, nur muss man bei

der *o*-Verbindung das Condensationsproduct aus der Benzollösung durch Ligroïn fällen, da es in Benzol leicht löslich ist. Beide Bispyrazolone bilden gelblichgrün gefärbte Krystalle; die *m*-Verbindung schmilzt bei 230°, die *o*-Verbindung bei 226°. Letztere wird am besten aus Eisessig umkrystallisirt.

0.1662 g Subst. der *m*-Verbindung: 0.4102 g CO₂, 0.0737 g H₂O. — 0.1432 g Subst. der *m*-Verbindung: 17.8 ccm N (15°, 762 mm). — 0.1412 g Subst. der *o*-Verbindung: 0.3478 g CO₂, 0.0610 g H₂O.

C₂₇H₂₃N₅O₄. Ber. C 67.36, H 4.78, N 14.55.
m-Verbindung: Gef. » 67.31, » 4.92, » 14.59.
o- » : » » 67.18, » 4.81, » — .

Durch Erhitzen mit Phosphoroxychlorid erhält man auch aus diesen Nitrobispyrazolonen leicht basische, chlorfreie Verbindungen von oben angegebener Zusammensetzung, die in Alkalien unlöslich sind. Die *m*-Verbindung bildet farblose Krystalle, die bei 240° schmelzen, die *o*-Verbindung gut ausgebildete, grünliche Krystalle vom Schmp. 237°. Beide sind in Benzol leicht, in Alkohol schwer löslich.

0.1130 g Subst. der *m*-Verbindung: 0.2880 g CO₂, 0.0458 g H₂O. — 0.1610 g Subst. der *m*-Verbindung: 21 ccm N (14°, 756 mm). — 0.1060 g Subst. der *o*-Verbindung: 0.2700 g CO₂, 0.0462 g H₂O. — 0.1622 g Subst. der *o*-Verbindung: 21.0 ccm N (16°, 762 mm).

C₂₇H₂₁N₅O₃. Ber. C 69.9, H 4.5, N 15.1.
m-Verbindung: Gef. » 69.5, » 4.5, » 15.2.
o- » : » » 69.5, » 4.8, » 15.1.

Durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf diese Pyrazolonpyrazole wurden auch hier Oxyverbindungen erhalten, die dunkelrothe Krystalle bilden und sich mit rother Farbe in Alkali lösen. Die *m*-Verbindung schmilzt bei 183°, die *o*-Verbindung bei 207°. Die Zusammensetzung derselben, C₂₇H₂₁N₅O₄, wurde durch die Analyse bestätigt.

Das 2.4.6-Trinitro-benzaldehyd (CHO:1), bei dem also zwei Nitrogruppen gegen den Aldehydrest orthoständig sind, condensirt sich nicht mehr mit dem Phenylmethylpyrazolon, was vielleicht auf einer sterischen Hinderung beruht, dagegen gelang dieselbe leicht, wenn eine der Nitrogruppen durch Chlor ersetzt war, z. B. mit dem *o*-Nitrodichlor-benzaldehyd (NO₂:Cl:Cl = 6:5:2). Es bildet sich hierbei neben dem Bispyrazolon ziemlich viel der Monoverbindung, die durch Natronlauge getrennt werden. Das Bispyrazolon bildet dunkelgelbe Krystalle, die bei 250° schmelzen, in Alkohol leicht, in Benzol schwer und in Aether fast unlöslich sind.

0.1444 g Subst.: 16 ccm N (19°, 766 mm). — 0.1370 g Subst.: 0.0725 g AgCl.
 C₂₇H₂₁N₅O₄Cl₂. Ber. N 12.73, Cl 12.91.
 Gef. » 12.83, » 13.18.

Die Monoverbindung $C_{10}H_8N_2O:CH.C_6H_2Cl_2.NO_2$, das Hauptproduct der Reaction, bildet gelbrothe Nadeln, die in heissem Alkohol, Benzol und Aether leicht, in Alkalien nicht löslich sind und bei 139° schmelzen.

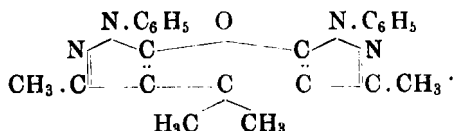
0.1680 g Sbst.: 0.3340 g CO_2 , 0.0506 g H_2O .

$C_{17}H_{11}N_3O_3Cl_2$. Ber. C 54.25, H 2.93.

Gef. » 54.22, » 3.28.

Durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf das Bispyrazolon wurde ein in Alkali nicht mehr löslicher Körper erhalten, der augenscheinlich ein Nitrodichlorbenzolphenylmethylpyrazolonpyrazol war, aber analysenrein nicht erhalten werden konnte.

Anhydro-isopropylen-phenyl-methyl-pyrazolon,



Zur Darstellung dieser Verbindung werden 12 g des nach der Vorschrift von Knorr¹⁾ durch Erhitzen von Aceton mit Phenylmethylpyrazolon erhaltenen Isopropylen-phenyl-methyl-pyrazolons mit 20 g Phosphoroxychlorid 10 Stunden im Einschmelzrohr auf $125-130^{\circ}$ erhitzt, der dickflüssige Rohrinhalt in kaltes Wasser gegossen und die beim Reiben erstarrende Masse aus absolutem Alkohol umkrystallisirt. Ein Behandeln mit Alkali ist hier überflüssig, da die Reaction quantitativ verläuft.

0.1950 g Sbst.: 0.5341 g CO_2 , 0.1130 g H_2O . — 0.1480 g Sbst.: 19.6 ccm N (20° , 764 mm).

$C_{23}H_{22}N_4O$. Ber. C 74.60, H 5.94, N 15.14.

Gef. » 74.66, » 6.43, » 15.20.

Die Verbindung bildet farblose Krystalle, schmilzt bei 163° und siedet fast unzersetzt bei $400-405^{\circ}$. Sie ist in heissem Alkohol, Aether, Benzol, Eisessig leicht, in Wasser, Ligroin und wässrigen Alkalien nicht löslich. In concentrirter Salzsäure ist sie ziemlich leicht löslich, fällt aber durch viel Wasser wieder aus.

Platindoppelsalz, $C_{23}H_{22}N_4O, 2HCl.PtCl_6$. Fällt aus der salzsauren Lösung durch Platinchlorid als gelber Niederschlag aus, der aus einem Gemisch von absolutem Alkohol und concentrirter Salzsäure umkrystallisirt wird. Der Schmelzpunkt liegt über 300° .

0.8868 g Sbst.: 0.2187 g Pt.

$C_{23}H_{24}N_4OPtCl_6$. Ber. Pt 24.95. Gef. Pt 25.14.

¹⁾ Ann. d. Chem. 238, 158.

Golddoppelsalz, $C_{23}H_{22}N_4O \cdot HCl \cdot AuCl_3$. Krystallisirt aus Alkohol in schönen, gelben Kryställchen und schmilzt bei 256°.

0.2900 g Sbst.: 0.0804 g Au.

$C_{23}H_{23}N_4O AuCl_4$. Ber. Au 27.74. Gef. Au 27.73.

Jodmethylat. Erhitzt man die Base auf dem Wasserbade mit überschüssigem Jodmethyl 10 Stunden am Rückflusskühler, so scheidet sich ein Monojodmethylat, $C_{23}H_{22}N_4O \cdot CH_3J$, aus, das durch Lösen in Methylalkohol und Ausfällen mit Aether oder durch Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol gereinigt wird. Es bildet feine Nadeln und schmilzt bei 213°.

0.1732 g Sbst.: 0.0772 g AgJ.

$C_{24}H_{25}N_4OJ$. Ber. J 28.8. Gef. J 28.2.

Wenn man dagegen die Base mit Jodmethyl und etwas Methylalkohol im Einschmelzrohr auf 100° erhitzt, so entsteht ein Dijodmethylat, $C_{23}H_{22}N_4O \cdot 2CH_3J$, das aus heissem Wasser umkrystallisirt wird. Diese Verbindung krystallisirt mit 2 Mol. Wasser in Nadeln, die bei 150—160° Jodmethyl abgeben und in das bei 213° schmelzende Monojodmethylat übergehen.

0.3 g Sbst. ergaben bei 100° einen Gewichtsverlust von 0.0159 g. — 0.2520 g Sbst.: 0.1690 g AgJ.

$C_{25}H_{28}N_4OJ_2 + 2H_2O$. Ber. H_2O 5.22, J 36.8.
Gef. » 5.30, » 36.3.

Dibromderivat, $C_{23}H_{20}N_4OBr_2$. Versetzt man eine Lösung der Anhydrobase in Eisessig mit einer ebensolchen von Brom, so scheidet sich nach kurzer Zeit ein reichlicher Niederschlag feiner, gelblicher Nadeln aus, der ein Perbromid darstellt. Derselbe liefert durch Behandeln mit Alkali und Umkrystallisiren der so weiss gewordenen Masse aus Eisessig das reine Dibromderivat.

0.2183 g Sbst.: 0.1535 g AgBr.

$C_{23}H_{20}N_4OBr_2$. Ber. Br 30.30. Gef. Br 30.00.

Es krystallisirt in feinen, glänzenden Nadeln und schmilzt bei 239°.

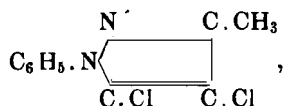
Dinitroverbindung, $C_{23}H_{20}N_4O(NO_2)_2$. Dieselbe wird leicht erhalten, indem man 5 g der Base in 20 g rauchender Salpetersäure unter Abkühlen löst und die Lösung nach 5 Minuten in kaltes Wasser gießt. Das in Flocken ausgeschiedene Product wird aus Eisessig umkrystallisirt. Man erhält so gelbe Nadeln vom Schmp. 290°.

0.1871 g Sbst.: 0.4110 g CO_2 , 0.0648 g H_2O . — 0.1374 g Sbst.: 21.4 ccm N (13.5°, 770 mm).

$C_{23}H_{20}N_6O_5$. Ber. C 60.00, H 4.35, N 18.26.
Gef. » 59.94, » 4.82, » 18.60.

Einwirkung von Phosphorpentachlorid. Reibt man 10 g der Base mit 20 g Phosphorpentachlorid in einer Reibschale zusammen,

so tritt schon in der Kälte Reaction ein, die durch 4-stündiges Erhitzen auf dem Wasserbade am Rückflusskühler beendet wird. Der nun flüssig gewordene Kolbeninhalt wird in Eiswasser gegossen, die Flüssigkeit mit Soda neutralisirt und der Destillation mit Wasserdampf unterworfen. Es geht alsdann ein Körper in öligen Tropfen über, der beim Erkalten erstarrt und, aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, sich als das von Michaelis und Pasternack¹⁾ erhaltene 1-Phenyl-3-methyl-4.5-dichlor-pyrazol,



vom Schmp. 55° erwies.

0.2145 g Sbst.: 0.2706 g AgCl.

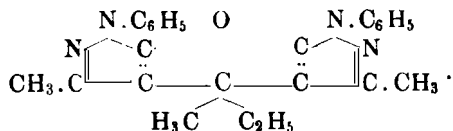
$\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{Cl}_2$. Ber. Cl 31.32. Gef. Cl 31.20.

Die Einwirkung des Phosphorpentachlorids erfolgt wahrscheinlich so, dass das mittlere Sauerstoffatom durch zwei Chloratome ersetzt, dann der Rest $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ abgespalten und gleichfalls durch Chlor ersetzt wird.

$\text{C}_{23}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{O} + 3\text{PCl}_5 = 2\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{Cl}_2 + \text{C}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}_2 + \text{POCl}_3 + 2\text{PCl}_3$.

Die mit Wasserdampf nicht flüchtige, harzige Masse konnte nicht rein erhalten werden.

Anhydro-butylen-bis-phenyl-methyl-pyrazolon,



Um die Allgemeinheit der Reaction zu zeigen, haben wir auch ein Butylen-bis-phenyl-methyl-pyrazolon mit Phosphoroxychlorid condensirt. Zur Darstellung des genannten Bispyrazolons erhitzen wir 35 g Phenylmethylpyrazolon mit 10 g Aethylmethylketon am Rückflusskühler und behandelten die Masse mit Benzol, in welchem das Bispyrazolon fast unlöslich ist. Es bildet farblose Krystalle, schmilzt bei 248° und ist leicht löslich in Alkohol, Alkalien und Säuren.

0.2100 g Sbst.: 25.8 ccm N (18°, 754 mm).

$\text{C}_{24}\text{H}_{26}\text{N}_4\text{O}_2$. Ber. N 13.93. Gef. N 14.08.

Durch Erhitzen von 11 g des beschriebenen Bispyrazolons mit 15 g Phosphoroxychlorid auf 125—130° wurde die oben genannte

¹⁾ Diese Berichte 32, 2410 [1899].

Verbindung erhalten, die, aus Alkohol umkristallisirt, farblose Krystalle bildete, die bei 182° schmolzen.

0.1551 g Subst.: 0.4260 g CO₂, 0.0876 g H₂O. — 0.1875 g Subst.: 24.6 ccm N (26°, 749 mm).

C₂₄H₂₄N₄O. Ber. C 75.00, H 6.25, N 14.58.

Gef. » 74.90, » 6.42, » 14.78.

Die Verbindung ist unlöslich in Alkali, löslich in Säuren.

62. H. v. Wartenberg: Das Molekulargewicht des Silberdampfes.

[Aus dem physikalisch-chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Vorgetr. in der Sitzung vom 15. Januar 1906; eingegangen am 20. Jan. 1906.).

Die Dampfdichte des Silbers wurde nach der von Hrn. Nernst¹⁾ angegebenen Methode bestimmt und die loc. cit. beschriebene Apparatur fast unverändert beibehalten.

Das Princip der Methode ist das Luftverdrängungsverfahren von V. Meyer. In eine kleine Iridiumbirne, die in einem elektrisch geheizten Iridiumrohr erhitzt wurde, wurden Silberdrahtstückchen eingeworfen, die sich in kleinen Eimern aus abgebrochenen Stücken von elektrolytischen Glühstiften befanden, die an einem Ende verschmiert waren. Die durch den Silberdampf verdrängte Luft wurde durch die Verschiebung eines Quecksilbertropfens in einem getheilten kalibrierten Messrohr gemessen. Die kleinen Substanzmengen wurden auf der Mikrowaage²⁾ abgewogen. Zur Temperaturmessung diente das optische Pyrometer von Wanner. Um aber nicht stets dies Instrument in der unbequemen Lage des senkrecht stehenden Ofens verwenden zu müssen, wurde während der Versuche die Temperatur durch Vergleich mit einem elektrolytischen Glühstift fixirt³⁾ und später bei

¹⁾ Nernst, Zeitschr. für Elektrochem. 9, 622 [1903]. Das dort (S. 627) erwähnte negative Resultat mit Silber erklärte sich nachträglich dadurch, dass der mit der Abwägung betraute Privatassistent im letzten Augenblick Silber mit Platin-Draht vertauschte. Später von Hrn. Nernst angestellte Controll-Versuche ergaben für das scheinbare Molekulargewicht M:

bei t	1700°	1885°	1945°	1990°	2035°
M ∞		351.9	350.7	214.3	174.0

womit zugleich der ungefähre Siedepunkt des Silbers zu 2050° festgelegt wurde. Vergl. auch Nernst, Zeitschr. für physikal. Chem. 4, 733.

²⁾ Nernst und Riesenfeld, diese Berichte 36, 2086 [1903]; O. Brill, diese Berichte 37, 2086 [1904].

³⁾ Zeitschr. für Elektroch. 9, 622 [1903].