

zusammen, wird durch langsames Drehen des Rohres oder Stabes, an welchem er haftet, aufgenommen und aus der Wanne entfernt. Man streicht ihn, da er viel Quecksilber enthält, am besten über der Rinne des Wannentisches ab.

Dieses, wie alles beim Experimentieren in der Wanne beschmutzte Quecksilber wird gesammelt und, wenn seine Menge hinreichend angewachsen ist, je nach der Art seiner Verunreinigung durch Filtrieren, Behandeln mit Salpetersäure oder Destillieren gereinigt. Eine einfache Vorrichtung zur Regenerierung des Quecksilbers, die Berthelot angegeben und »fontaine à mercure« getauft hat, besteht (s. Fig. 17) aus einer 2 l-Flasche, die am Boden einen Tubus mit Hahn, im Halse einen zur feinen Spitze ausgezogenen Trichter trägt. Durch letzteren gießt man das unreine Quecksilber in die Flasche und überschichtet es mit konzentrierter Schwefelsäure. Es reinigt sich so in kurzer Zeit und kann sauber und trocken abgezapft werden.



Fig. 17.

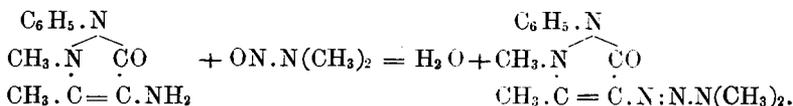
Hoffentlich überzeugt die genaue Beschreibung den einen oder anderen der Fachgenossen von der Brauchbarkeit der Quecksilberwanne. Es liegt auf der Hand, daß sie nicht berufen ist, Spezialapparate zu ersetzen, wo es, wie in der Technik oft, gilt, jahrein jahraus ein Gemisch derselben Gase zu analysieren. Bei wissenschaftlichen Untersuchungen aber mit ihren wechselnden Anforderungen ist sie in Anbetracht ihrer steten Bereitschaft, großen Einfachheit, mannigfaltigen Verwendung und wegen der Genauigkeit der mit ihr zu erzielenden Resultate ein ausgezeichnetes Hilfsmittel. Der Entschluß, sie anzuschaffen, wird nur dadurch erschwert, daß sie für etwa tausend Mark Quecksilber erfordert. Das Metall geht ja aber nicht verloren und behält seinen Wert dauernd.

600. Friedrich Stolz: Über Diazoantipyridin-dimethylamin.

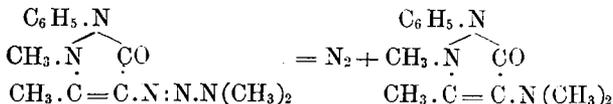
(Eingegangen am 28. Oktober 1908.)

Im D. R. P. 203753 ist von der »Société chimique de l'Avanchet«, Vernier bei Genf, ein Verfahren zur Darstellung von Dimethylamino-1-phenyl-2.3-dimethyl-5-pyrazolon beschrieben, welches darauf beruht, daß man Nitrosodimethylamin allein oder in Gegenwart von Kupferpulver auf 4-Amidoantipyridin einwirken läßt. Die Erfinderin nimmt an, daß das Nitrosamin mit dem Amidoantipyridin zunächst unter

Abspaltung von Wasser und Bildung von Diazoantipyridin-dimethylamin reagiert:



Dieses Diazoantipyridin-dimethylamin soll dann beim Erhitzen mit oder ohne Kupferpulver Stickstoff abspalten und in 4-Dimethylaminoantipyridin übergehen:



Da ich einen solchen Reaktionsverlauf von Haus aus für unwahrscheinlich hielt, unternahm ich eine Nachprüfung des Inhaltes des genannten Patentes und, wie ich gleich vorausschicken will, mit vollständig negativem Resultat: es konnte weder das Diazoantipyridindimethylamin noch Dimethylamidoantipyridin bei der Einwirkung von Nitrosodimethylamin auf Amidoantipyridin erhalten werden. Es zeigte sich vielmehr, daß die beiden Körper überhaupt nicht mit einander reagieren.

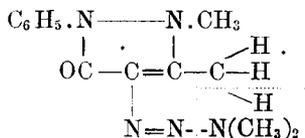
Es ist zwar bekannt, daß Nitrosobenzole mit aromatischen Aminen unter Bildung von Wasser Azokörper geben; eine ähnliche Reaktionsfähigkeit ist aber bei aliphatischen Nitrosaminen noch nicht konstatiert worden. Dagegen sind dem Diazoantipyridin-dimethylamin analoge Verbindungen schon lange bekannt. So ist z. B. das Diazobenzoldimethylamin, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2$, vor 33 Jahren von Baeyer und Jäger¹⁾ durch Kuppeln von Diazobenzol mit Dimethylamin dargestellt worden. Von dieser Verbindung gaben Baeyer und Jäger an, daß sie sich beim Erhitzen zersetzt, aber unter Bildung von Dimethylamin und nicht von Dimethylanilin. Ein entsprechendes Verhalten durfte somit auch von dem bisher nicht bekannten Diazoantipyridin-dimethylamin erwartet werden. In der Tat spaltet diese Verbindung, die sich leicht durch Kuppeln von Diazoantipyridin mit Dimethylamin erhalten läßt, beim Erhitzen nicht Stickstoff, sondern Dimethylamin ab. Aus der Schmelze konnte keine Spur des bei 108° schmelzenden Dimethylamidoantipyridins erhalten werden, dagegen eine aus verdünntem Alkohol in Blättchen krystallisierende Verbindung vom Schmp. 173° . Die Analyse dieser Substanz ergab auf die Formel $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{ON}_4$ stimmende Zahlen; sie ist also entstanden durch Abspaltung von einem Molekül Dimethylamin aus Diazoantipyridin-dimethylamin, $\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{ON}_5$. Die Ver-

¹⁾ Diese Berichte 8, 148 [1875].

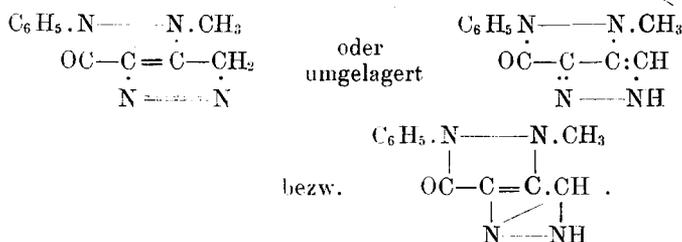
bindung vom Schmp. 173° erhält man am einfachsten, wenn man Diazoantipyridin-dimethylamin mit Xylol ein bis zwei Stunden kocht. Beim Erkalten krystallisiert dann die neue Verbindung aus.

Wenn bei der Einwirkung von Nitrosodimethylamin auf Amidoantipyridin wirklich Diazoantipyridin-dimethylamin sich bilden sollte, so müßte beim Kochen einer Xylollösung beider Substanzen auch die bei 173° schmelzende Verbindung $C_{11}H_{10}ON_4$ entstehen. Wie ein Versuch zeigte, ist dies nicht der Fall. Fast das ganze angewandte Amidoantipyridin wurde zurückgewonnen — von 8 g noch 6.9 g; der Rest war verschmiert. Weder die Verbindung vom Schmp. 173°, noch Dimethylamidoantipyridin konnte erhalten werden.

Was die Konstitution der Verbindung $C_{11}H_{10}ON_4$ vom Schmp. 173° betrifft, die durch Abspaltung von Dimethylamin aus Diazoantipyridin-dimethylamin entsteht, so darf man wohl annehmen, daß diese Reaktion nach folgendem Schema verläuft:



Es entsteht die tautomere Form des Indazols des Antipyridins, das 1-Phenyl-2-methyl-3.4-pyrazo-5-pyrazolon,



Diese Reaktion ist ganz analog der Bildung von Indazolderivaten aus in Orthostellung methylierten Diazobenzolen.

8 g Amidoantipyridin und 3 g Nitrosodimethylamin wurden durch Erwärmen in 10 ccm Benzol gelöst; dabei war keine Wasserabspaltung zu beobachten. Nach 40-stündigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur war ein erheblicher Teil des Amidoantipyridins auskrystallisiert. Es wurde durch Erwärmen in Lösung gebracht, Kupferpulver zugegeben und am Kühlrohr etwa eine Stunde im Ölbad auf 110° bis zum Sieden des Benzols erwärmt. Schließlich wurde noch 4 Stunden offen auf 110—115° erhitzt. Diese Schmelze wurde in Wasser gelöst, filtriert

und das unveränderte Amidoantipyridin mittels Benzaldehyd ausgefällt. Nach dem Stehen über Nacht wurde filtriert, das Filtrat eingedampft mit konzentrierter Natronlauge versetzt und mit Benzol ausgeschüttelt. Der nach dem Abdestillieren des Benzols bleibende Rückstand betrug nur wenig, da fast alles angewandte Amidoantipyridin als Benzylidenverbindung abgeschieden war. In Wasser löste sich der Rückstand teilweise; in der wäßrigen Lösung war weder durch Eisenchlorid, noch durch salpetrige Säure, noch durch Silbernitrat Dimethylaminoantipyridin nachweisbar.

8 g Amidoantipyridin und 3 g Nitrosodimethylamin wurden mit 50 ccm Xylol zwei Stunden gekocht. Beim Abkühlen auf Zimmertemperatur krystallisierte nichts aus. Wenn das Amidoantipyridin mit dem Nitrosamin unter Wasserabspaltung (was nicht zu beobachten war) und unter Bildung von Diazoantipyridin-dimethylamin reagiert hätte, so hätte das aus Diazoantipyridin-dimethylamin entstehende, bei 173° schmelzende Pyrazo-pyrazolon, $C_{11}H_{10}ON_4$, sich ausscheiden müssen. Ein Pröbchen der Flüssigkeit, mit Wasser gekocht zur Verjagung vom Xylol und vom Nitrosamin, enthielt nach dem Verhalten gegen salpetrige Säure und gegen Benzaldehyd reichlich Amidoantipyridin. Beim Stehen in Eis ließ die Xylollösung 5 g unverändertes Amidoantipyridin auskrystallisieren, nachgewiesen durch den Schmelzpunkt, durch das Verhalten gegen salpetrige Säure und durch Benzaldehyd. Aus dem Filtrat wurde nach dem Verdampfen des Xylols auf dem Wasserbad unter Wasserzusatz, wobei ein Teil als Schmiere ungelöst blieb, das gelöste Amidoantipyridin durch Benzaldehyd gefällt und so noch 2.7 g Benzyliden-amidoantipyridin = 1.9 g Amidoantipyridin erhalten. Das Filtrat von der Benzylidenverbindung wurde durch Eindampfen konzentriert, filtriert, mit konzentrierter Natronlauge versetzt und mit Benzol extrahiert. In dem geringen, so erhaltenen Rückstand konnte noch etwas Amidoantipyridin, aber kein Dimethylamidoantipyridin nachgewiesen werden.

Aus diesen Versuchen ergibt sich, daß Amidoantipyridin und Nitrosodimethylamin unter den im D. R. P. 203753 angegebenen Bedingungen überhaupt nicht auf einander einwirken. Es entsteht vor allem weder Diazoantipyridin-dimethylamin noch Dimethylamidoantipyridin.

Diazoantipyridin-dimethylamin.

20.3 g Amidoantipyridin wurden mit 25 g Salzsäure von 20° Bé. in 100 ccm Wasser gelöst und unter Kühlen durch 7 g Natriumnitrit, gelöst in 15 ccm Wasser, diazotiert. Diese Diazoantipyridinlösung wurde unter Eiskühlung und Umschütteln in 120 ccm 10-prozentige, wäßrige Dimethylaminlösung hineinfltriert mit der Vorsicht, daß die

Reaktion stets alkalisch blieb. Die Flüssigkeit blieb klar und rotbraun. Ein Pröbchen davon, mit Kochsalz gesättigt, schied ein Öl aus, das beim Reiben mit dem Glasstab krystallinisch erstarrte. Die ganze Menge der Flüssigkeit wurde nun mit den Krystallen versetzt und mit Kochsalz gesättigt, wobei sich das Diazoantipyridin-dimethylamin als gelbbräunliches Krystallmehl ausschied. Dieses wurde abgesaugt, mit etwas eiskaltem Wasser gewaschen und an der Luft getrocknet. Durch Lösen in lauwarmem Benzol und Abkühlen der filtrierten Lösung wurde die Substanz umkrystallisiert. Die erhaltenen Krystalle wurden abgesaugt, mit kaltem Benzol und mit Äther gewaschen. Bräunlich-gelbe Blättchen, die, rasch erhitzt, bei etwa 107° schmelzen, langsam erhitzt bei 110 – 112° .

$C_{13}H_{17}ON_5$. Ber. C 60.20, H 6.56, N 27.02.

Gef. » 60.63, » 6.76, » 27.06.

Diazoantipyridin-dimethylamin ist leicht löslich in Alkohol, Benzol und in verdünnter Säure. Aus letzterer Lösung wird es durch Ammoniak und Zusatz von Kochsalz gefällt. Beim Erhitzen geht die Substanz unter Abspaltung von Dimethylamin in Phenyl-methyl-pyrazolopyrazolon, $C_{11}H_{10}ON_4$, über.

Diazoantipyridin-diäthylamin

wurde ebenso dargestellt wie die Dimethylaminverbindung, durch Kuppeln von Diazoantipyridin mit Diäthylamin in wäßriger Lösung. Aus Benzol-Ligroin umkrystallisiert, bildet das Diazoantipyridin-diäthylamin lichtbräunliche Prismen vom Schmp. 111 – 112° . Es ist leicht löslich in Alkohol, Benzol und in verdünnter Säure, schwer löslich in Wasser.

$C_{15}H_{21}ON_5$. Ber. N 24.4. Gef. N 24.95.

Beim Erhitzen verhält sich das Diazoantipyridin-diäthylamin ebenso wie die Dimethylaminverbindung: es entsteht ebenfalls Phenyl-methyl-pyrazo-pyrazolon, $C_{11}H_{10}ON_4$.

Verhalten des Diazoantipyridin-dimethylamins beim Erhitzen.

1 g der Substanz wurde im Schwefelsäurebad bis zum Schmelzen erhitzt. Bei etwa 130° fing Gasentwicklung an, bei 133° war dieselbe gleichmäßig stark. Es wurde etwa eine Stunde auf 130 – 140° erhitzt, dann die Schmelze in Alkohol gelöst, mit Wasser bis zur Trübung verdünnt, filtriert und die Lösung der Krystallisation durch Verdunstung überlassen. Nach dem Stehen über Nacht hatten sich bräunliche Krystalle ausgeschieden, die bei 172° schmolzen. Einfacher erhält man diese Substanz durch Kochen von Diazoantipyridin-dimethylamin (oder von Diazoantipyridin-diäthylamin) mit Xylol.

5 g Diäzoantipyrin-dimethylamin wurden mit 50 ccm Xylol zwei Stunden unter Rückfluß gekocht. Während des Kochens entwich ein alkalisch reagierendes, wasserlösliches Gas. Beim Erkalten krystallisierten aus dem Xylol 3.6 g des bei 172° schmelzenden Pyrazo-pyrazolons aus. Es wurde abfiltriert, mit Äther gewaschen und aus 50-prozentigem Alkohol, worin heiß leicht löslich, umkrystallisiert. So wurden orangefarbige Kryställchen erhalten, die bei 173° schmelzen, in Wasser kaum, leicht in Alkohol und in konzentrierter Salzsäure, sowie in verdünnter Natronlauge löslich sind.

$C_{11}H_{10}ON_4$ Ber. C 61.7, H 4.60, N 26.20.

Gef. » 61.9, » 4.58, » 26.15.

Aus der Xylolmutterlauge konnte nach dem Verdampfen des Xylols noch etwas Pyrazo-pyrazolon, sowie eine geringe Menge Amidoantipyrin erhalten werden. Dimethylamidoantipyrin konnte nicht nachgewiesen werden.

Das Phenyl-methyl-pyrazo-pyrazolon enthält ein acylierbares Wasserstoffatom. Kocht man seine Lösung in Essigsäureanhydrid einige Minuten, so krystallisiert beim Erkalten die Acetylverbindung aus. Diese ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol; aus Eisessig läßt sie sich umkrystallisieren. Fast farblose Kryställchen vom Schmp. 202—203°.

$C_{13}H_{12}O_2N_4$. Ber. N 21.87. Gef. N 21.88.

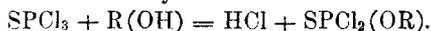
Beim Erwärmen mit Alkohol und Natronlauge wird diese Acetylverbindung gelöst und verseift. Durch Neutralisieren mit verdünnter Säure wird das ursprüngliche Pyrazo-pyrazolon gefällt. Es bildet dann, aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, fast farblose Blättchen.

Höchst a. M., Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning.

601. P. Pistschimuka: Über den Methyl- und Äthylester der Thiophosphorsäure.

(Eingegangen am 1. Oktober 1908.)

Als ich die Einwirkung von Phosphorsulfochlorid auf Alkohole untersuchte, bemerkte ich keine Abspaltung von Alkylchlorid (RCl) und konnte eine Bildung von Monoätherthiophosphorsäure, $SP(OR)(OH)_2$ ¹⁾, nicht beobachten, sondern nur die Bildung von Chlornwasserstoff und dem Chloranhydrid der erwähnten Säure.



¹⁾ Compt. rend. 68, 924; Ztschr. für Chem. 1869, 413.