

die bei 147—149° schmelzen und schon bei 136—138° zu sintern beginnen.

0.2014 g Sbst.: 0.4582 g CO₂, 0.0912 g H₂O.

C₂₀H₂₀O₈. Ber. C 61.85, H 5.10.

Gef. » 62.05, » 5.03.

Der Pentamethyläther liefert allem Anscheine nach, wenn mit alkoholischem Kali bei 170° 8—10 Stunden erhitzt, Veratrum-säure, die in kleinen Nadeln krystallisiert und bei 173° schmilzt. (Schmelzpunkt der Veratrum-säure ist 181°.)

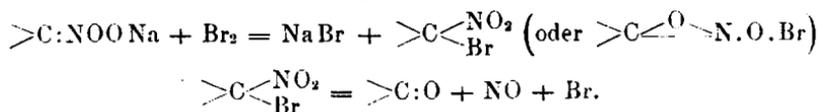
Biochemisches Universitätslaboratorium, Bristol.

467. Wilhelm Wislicenus und Hermann Göz: Über die Verwandlung der Nitro- in die Keto-Gruppe.

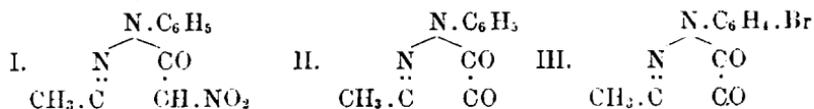
[Aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 16. November 1911.)

In einigen früheren Mitteilungen¹⁾ ist gezeigt worden, wie die an einer Methin-Gruppe haftende Nitro-Gruppe durch Brom entfernt und in die Keto-Gruppe übergeführt werden kann. Die Reaktion verläuft über zwei Stufen. Man bromiert zunächst das Alkalisalz des Isoderivates und erhitzt die daraus entstandene Bromnitro-Verbindung. In meist recht glatter Weise spalten sich Stickoxyd und Brom ab:



Als ein weiteres Beispiel für die Anwendbarkeit der Reaktion wurde das von Knorr²⁾ beschriebene 1-Phenyl-3-methyl-4-nitro-5-pyrazolon (I) gewählt, das in das entsprechende 4-Ketopyrazolon (II) übergehen sollte. Es hat sich aber herausgestellt, daß dabei eine gleichzeitige Bromierung des Benzolkerns sich nicht vermeiden ließ. Es konnte nur das 1-*p*-Bromphenyl-3-methyl-4-keto-5-pyrazolon (III) auf diesem Wege erhalten werden.



¹⁾ B. 41, 3340, 4131, 4169 [1908]; 48, 2239 [1910]; vergl. auch Willstätter, Hottenroth, B. 37, 1778 [1904].

²⁾ A. 238, 187 [1887].

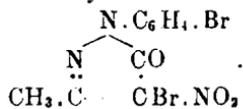
Das Kaliumsalz des 1-Phenyl-3-methyl-4-isonitro-5-pyrazolons fiel in gelben Nadeln aus, als eine alkoholische Lösung des Nitropyrazolons mit alkoholischem Kaliumäthylat in der berechneten Menge versetzt wurde. Aus der gelben Mutterlauge konnte durch Abdunsten oder durch Fällen mit Äther eine weitere Menge gewonnen werden. Das Salz kann durch Umkrystallisieren aus Aceton oder aus wäßrigem Alkohol gereinigt werden. Es bildet seidglänzende, hochgelbe Nadeln, die beim Erhitzen zuerst zu einer roten Flüssigkeit zusammenschmelzen und bei weiterer Temperatursteigerung unter Feuererscheinung verpuffen. Das wasserfreie Salz schmilzt bei 250—255°¹⁾. Wenn man die Substanz aus Wasser oder wasserhaltigem Alkohol umkrystallisiert, so scheint sie ein Molekül Krystallwasser aufzunehmen.

1.9978 g Sbst.: Gewichtsverlust bei 120° 0.1398 g. — 0.7260 g Sbst.: 0.2280 g K₂SO₄.

C₁₀H₈O₃N₃K + H₂O. Ber. H₂O 6.5, K 14.2.

Gef. » 6.9, » 13.9.

1-*p*-Bromphenyl-3-methyl-4-brom-4-nitro-5-pyrazolon,



Bei der Einwirkung von Brom auf das Kaliumsalz treten von vornherein 2 Atome Brom in das Molekül ein²⁾. Von diesen ist das eine fest gebunden und besetzt offenbar die *para*-Stelle des Benzolkerns; das andere wird beim Erhitzen leicht abgespalten. Zur Darstellung des Dibrom-Derivates verfährt man am besten so, daß man zu der sehr verdünnten (1:150), wäßrigen, gekühlten Lösung des Kaliumsalzes die zwei Molekülen entsprechende Menge Brom hinzutropfen läßt. Ein gelbes-rotbraunes Öl setzt sich zu Boden und erstarrt beim Umrühren zu einer gelben Krystallmasse. Durch vorsichtiges Lösen in Petroläther vom Sdp. 35—50° und starkes Abkühlen der filtrierten Flüssigkeit erhält man gut ausgebildete, dunkelgelbe, kleine Prismen,

¹⁾ In einer Dissertation von Schläpfer (Jena 1893, S. 15) fanden wir nachträglich die Beschreibung eines Kaliumsalzes desselben Nitropyrazolons, das aber nach seinem dort angegebenen Schmp. 132° mit dem unserigen nicht identisch sein kann.

²⁾ Wie wir ebenfalls nachträglich fanden, hat bereits Schläpfer (a. a. O. S. 22) durch Bromierung des Nitropyrazolons in Chloroformsuspension ein Dibromnitro-Derivat erhalten. Nach der kurzen Beschreibung, die Schläpfer gibt, scheint es aber mit oben genannter Substanz nicht identisch zu sein.

die bei ungefähr 85° zu einem roten Öl zusammenschmelzen, in dem alsbald eine Gasentwicklung beginnt.

0.1595 g Sbst.: 0.1840 g CO₂, 0.0295 g H₂O. — 0.1440 g Sbst.: 14.0 ccm N (18°, 749 mm). — 0.5210 g Sbst.: 0.5170 g AgBr.

C₁₀H₇O₃N₃Br₃. Ber. C 31.9, H 1.9, N 11.1, Br 42.3.

Gef. » 31.5, » 2.1, » 11.2, » 42.2.

Bei gewöhnlicher Temperatur scheint die Substanz beliebig lange haltbar zu sein; doch schon beim Schmelzpunkt und bei anhaltendem Erwärmen in Lösungsmitteln, sogar schon unterhalb dieser Temperatur, spaltet sie Stickoxyd und Brom ab und geht über in

1-*p*-Bromphenyl-3-methyl-4-keto-5-pyrazolon (Formel III).

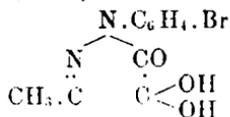
Das oben erwähnte Bromnitro-Derivat wird in der eben hinreichenden Menge Ligroin gelöst und einige Stunden auf 70–90° erwärmt. Bei etwa 70° beginnt die Entwicklung von Stickoxyd und Brom, die anfänglich gelbe Lösung wird tief dunkelrot, und nach kurzer Zeit beginnt das Ketopyrazolon-Derivat, welches in Ligroin schwer löslich ist, sich abzuscheiden. Nach dem Erkalten ist die Krystallisation vollständig, und die Ausbeute kommt der berechneten fast gleich. Durch Lösen in Benzol und Ausfällen mit Petroläther reinigt man die Substanz. Aus siedendem Ligroin erhält man sie in kleinen, flachen, im durchscheinenden Licht gelbroten, im auffallenden Licht blauroten Prismen von starkem Glanz. Sie schmelzen nach vorherigem Sintern bei 171–172°.

0.142 g Sbst.: 0.233 g CO₂, 0.032 g H₂O. — 0.1845 g Sbst.: 17.1 ccm N (15°, 746 mm). — 0.739 g Sbst.: 0.522 g AgBr.

C₁₀H₇O₂N₃Br. Ber. C 44.9, H 2.6, N 10.5, Br 29.9.

Gef. » 44.8, » 2.5, » 10.8, » 30.1.

In den organischen Lösungsmitteln ist das Ketopyrazolon-Derivat meist leicht löslich. Die alkoholische Lösung entfärbt sich beim Erwärmen rasch und fast vollständig. Ebenso erhält man bei anhaltendem Kochen mit Wasser eine fast farblose Lösung, aus der beim Abkühlen fast farblose Nadelchen krystallisieren. Man erhält solche auch neben den roten des Bromphenyl-methyl-ketopyrazolons, wenn die Lösungsmittel feucht sind, und endlich läßt sich beobachten, daß ein Präparat des letzteren farblos wird, wenn man es in feuchter Atmosphäre einige Tage aufbewahrt. Da die farblosen Nadelchen beim Erwärmen bei etwa 70° oder beim Aufbewahren im Exsiccator wieder rot werden, so deutet die Entfärbung auf eine Addition von Wasser bezw. Alkohol hin, z. B.



Auch mit Natriumbisulfit-Lösung erhält man ein farbloses Additionsprodukt.

In diesen Eigenschaften stimmt unser Ketopyrazolon mit dem 1-Phenyl-3-methyl-4-keto-5-pyrazolon¹⁾ und dem 1.3-Diphenyl-4-keto-5-pyrazolon²⁾ überein. Dagegen zeigt es keine deutliche Farbreaktion beim Schütteln mit konzentrierter Schwefelsäure und thiophenhaltigem Benzol.

2- μ -Bromphenylhydrazon-1.2-diketobuttersäure,
Br. C₆H₄.NH.N:C(CH₃).CO.COOH.

Beim Auflösen in Natronlauge oder Sodalösung wird das Ketopyrazolon-Derivat aufgespalten. Aus der rotgelben Lösung wird durch starke Mineralsäuren (nicht durch Essigsäure) eine gelbe Säure ausgefällt. Wenn man diese in Alkohol löst und vorsichtig mit Wasser verdünnt, so erhält man mikroskopische, kanariengelbe Prismen, die bei 153—154° unvollkommen schmelzen und sich zu einer dunklen Masse aufblähen.

0.161 g Sbst.: 0.247 g CO₂, 0.048 g H₂O. — 0.150 g Sbst.: 13.0 ccm N (14°, 745 mm). — 0.657 g Sbst.: 0.427 g AgBr.

C₁₀H₉O₃N₂Br. Ber. C 42.1, H 3.1, N 9.8, Br 28.0.

Gef. » 41.8, » 3.3, » 10.1, » 27.8.

Die Säure, die durch Aufspaltung des Pyrazolonringes entstanden ist, ist in Alkohol, Essigester, Aceton leicht, in Äther weniger, in Benzol, Chloroform und Wasser schwer löslich. Von konzentrierter Schwefelsäure wird sie mit dunkelroter Farbe aufgenommen. Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid bildet sich das tiefrote Bromphenyl-methyl-keto-pyrazolon zurück. Versetzt man die eisessigsäure Lösung mit Phenylhydrazin, so scheidet sich ein goldgelbes Osazon vom Schmp. 211° ab.

Das Silbersalz ist eine gelbe, unlösliche und ziemlich lichtempfindliche Substanz, die mit Jodmethyl in Benzollösung schon bei gewöhnlicher Temperatur langsam reagiert und den Methyl ester,



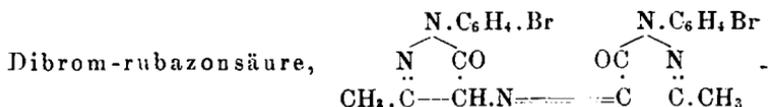
bildet. Aus Methylalkohol krystallisiert er in bräunlichgelben, mikroskopischen Prismen, die unscharf zwischen 165° und 170° schmelzen.

¹⁾ Diese Substanz ist zuerst von Knorr und Pschorr durch Oxydation des entsprechenden 4-Amido-pyrazolons mit Eisenchlorid erhalten worden. Diese Arbeit ist aber nicht in die chemischen Zeitschriften übergegangen, sondern nur in der Dissertation von Pschorr (Jena, 1894) zu finden. Später haben Sachs und Barschall (B. 35, 1437 [1902]) dasselbe Ketopyrazolon auf anderem Wege dargestellt.

²⁾ Sachs, Becherescu, B. 36, 1132 [1903].

0.146 g Sbst.: 0.238 g CO₂, 0.0435 g H₂O. — 0.149 g Sbst.: 12.4 ccm N (13°, 742 mm). — 0.6555 g Sbst.: 0.413 g AgBr.

C₁₁H₁₁O₃N₂Br. Ber. C 44.1, H 3.7, N 9.4, Br 26.7.
Gef. » 44.3, » 3.3, » 9.7, » 26.8.



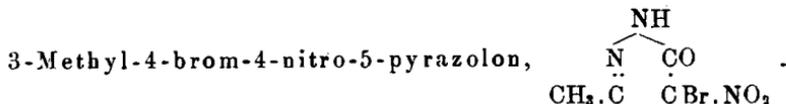
Eine eigentümliche Veränderung erleidet das Bromphenyl-methylketopyrazolon bei mehrtägigem Erwärmen mit Eisessig auf dem Wasserbad. In einer Menge, die ungefähr der Hälfte der angewendeten Substanz entspricht, krystallisieren schöne, scharlachrote Nadeln aus. Aus der Mutterlauge fällt auf Wasserzusatz eine nicht weiter untersuchte, amorphe, rotbraune Masse aus. Nach der Analyse ist das rote Produkt die Di-*p*-brom-rubazonsäure, deren Bildungsweise schwer erklärbar ist. Auffallende Bildungsweisen der bekannten Rubazonsäure sind übrigens auch sonst gelegentlich beobachtet worden. So geht nach Knorr¹⁾ das Phenylmethyl-4-nitro-pyrazolon bei längerem Erwärmen in diese Säure über.

Die Dibromrubazonsäure läßt sich aus Xylol oder Nitrobenzol umkrystallisieren und schmilzt bei 305—308°.

0.170 g Sbst.: 0.290 g CO₂, 0.047 g H₂O. — 0.225 g Sbst.: 27.6 ccm N (25.5°, 736.6 mm). — 0.147 g Sbst.: 17.2 ccm N (17°, 740 mm). — 0.4292 g Sbst.: 0.3094 g AgBr. — 0.706 g Sbst.: 0.514 g AgBr.

C₂₀H₁₅O₂N₃Br₂. Ber. C 46.4, H 2.9, N 13.5, Br 30.7.
Gef. » 46.5, » 3.1, » 13.6, 13.4, » 30.7, 31.0.

In den üblichen organischen Lösungsmitteln ist die Substanz sehr schwer löslich. Alkoholische Kalilauge und konzentriertes Ammoniak lösen mit tief violetter Farbe.



3-Methyl-4-nitro-5-pyrazolon ist von Betti²⁾, sowie von Bülow und Haas³⁾ dargestellt worden. Es bildet ein in goldgelben Prismen oder Blättchen krystallisierendes Kaliumsalz, das in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich ist. Wenn man dieses in sehr verdünnter wäßriger Lösung bei einer 0° nicht übersteigenden Temperatur mit der berechneten Menge Brom behandelt, so fällt ein gelblicher Niederschlag aus.

¹⁾ A. 238, 187 [1887].

²⁾ G. 34, II, 185 [1904].

³⁾ B. 43, 2655 [1910].

Da er sich unter der Mutterlauge und auch beim Aufbewahren an der Luft bald verändert, muß man ihn sofort absaugen und in den Exsiccator bringen. In den organischen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Ligroin, ist die Substanz sehr leicht löslich. Man reinigt sie durch Lösen in Benzol und Ausfällen mit Petroläther. Die so erhaltenen, gelblich-weißen, kleinen Prismen schmelzen bei 84–85° unter Zersetzung.

0.154 g Sbst.: 0.124 g CO₂, 0.028 g H₂O. — 0.1440 g Sbst.: 24.0 ccm N (18.5°, 736 mm). — 0.5460 g Sbst.: 0.4554 g AgBr.

C₄H₄O₃N₃Br. Ber. C 21.6, H 1.8, N 18.9, Br 36.0.

Gef. » 21.9, » 2.0, » 18.9, » 35.5.

Die Abspaltung von Stickoxyd und Brom erfolgt am besten, wenn man das Bromnitro-Derivat in Xylol erhitzt. Die Flüssigkeit färbt sich dunkelrot, und es scheidet sich nach einiger Zeit eine rote, amorphe Substanz ab. Ob diese das gesuchte Ketopyrazolon ist, ließ sich nicht feststellen, da weder die Reinigung noch die Überführung in ein krystallisierendes Derivat gelang.

468. H. Kappeler: Über die Jodoxyde J₆O₁₃ und J₁₀O₁₉ und über Jodinitrat.

(Eingegangen am 14. November 1911.)

In den Handbüchern der anorganischen Chemie¹⁾ werden heute noch zwei Jodoxyde pietätvoll aufgeführt, die von Millon²⁾ und von Kämmerer³⁾ beschrieben worden sind, und denen die unwahrscheinlichen Formeln J₁₀O₁₉ (acide soushypoiodique von Millon) und J₆O₁₃ (Jodtetroxyd-Jodpentoxyd von Kämmerer) zukommen sollen.

Das durch die Einwirkung von Ozon auf Jod erhaltene Jodoxyd J₄O₉⁴⁾ faßten Fr. Fichter und F. Rohner auf als Salz des dreiwertigen Jods, und zwar als dessen Jodat; seine Formel wäre somit aufzulösen zu J^{III}(JO₃)₃, Jodi-jodat, und es stellt sich dem Jodi-acetat von P. Schützenberger⁵⁾ an die Seite, dem es in seiner Zerfließ-

¹⁾ Gmelin-Kraut-Friedheim, Bd. I, 2, 344, 346 [1909]; M. K. Hoffmann, Lexikon der anorganischen Verbindungen, Bd. I, 72 [1910].

²⁾ A. ch. [3] 12, 336, 345, 353 [1844]; J. pr. [1] 34, 316, 321, 337 [1845].

³⁾ J. pr. [1] 83, 65, 72 [1861].

⁴⁾ Fichter und Rohner, B. 42, 4093 [1909]; vergl. dazu auch M. Beger, Ch. Z. 33, 1232 [1909].

⁵⁾ C. r. 52, 135 [1861]; 54, 1026 [1862].