

Oxydation mit Ferricyanid in soda-alkalischer Lösung.

1.30 mg Lactoflavin, in 12 ccm Wasser gelöst, wurden der Zucker-Bestimmung nach Hagedorn-Jensen<sup>19)</sup> unterworfen. Der Verbrauch an Oxydationsmittel entsprach 1.80 ccm 0.0049-n. Thio-sulfat-Lösung. 1.40 mg Oviolavin in 2.5 ccm Wasser wurden mit 0.5 ccm konz. Salzsäure 2<sup>1</sup>/<sub>2</sub> Std. unter Rückfluß gekocht. Nach Neutralisierung mit *n*/<sub>1</sub>-Natronlauge wurde auf 12 ccm verdünnt. Der Verbrauch entsprach 1.90 ccm 0.0049-n. Thio-sulfat-Lösung.

Abbau von Lactoflavin durch Barytwasser.

36.6 mg Lactoflavin wurden mit 30 ccm *n*/<sub>10</sub>-Barytwasser 45 Min. auf dem siedenden Wasserbade erhitzt. Die Krystalle lösten sich nur schlecht und zersetzten sich teilweise unter Dunkelfärbung. Die noch gelbe Lösung wurde mit *n*/<sub>10</sub>-Schwefelsäure genau neutralisiert und im Vakuum zur Trockne verdampft. Der krystallinische gelbe Rückstand löste sich fast ganz in 4 ccm 2-n. Essigsäure. Nach Ausschütteln mit Chloroform und Äther wurde die wäßrige Lösung mit 6 ccm Eisessig verdünnt und mit 2 ccm 5-proz. Lösung von Xanthidrol in Methanol versetzt. Der in den charakteristischen Krystallen ausfallende Dixanthyl-harnstoff wog 10.0 mg und schmolz nach 2-maliger Krystallisation aus Pyridin bei 277<sup>0</sup> (korr.). Der Misch-Schmp. mit einem Vergleichs-Präparat lag bei 277<sup>0</sup> (korr.).

5.11 mg Sbst.: 0.303 ccm N (22<sup>0</sup>, 756 mm).

C<sub>27</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Ber. N 6.67, Gef. N 6.82.

Der Deutschen Forschungs-Gemeinschaft haben wir für überlassene Apparate aufrichtig zu danken.

### 326. Adolf Sonn und Wolfgang Litten: Über die Alkylierung von Pyrazolonen.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Königsberg i. Pr.]

(Eingegangen am 23. September 1933.)

Bei einer Reihe von Keto-Enol-Verbindungen hat man eine glatte C-Alkylierung nur bewirken können bei Anwendung von leicht dissoziierbaren Halogenalkylen<sup>1)</sup>. Wir haben ähnliche Verhältnisse angetroffen bei Ketimid-Enamin-Tautomeren, und zwar in der Reihe der Phenylpyrazolone-(5). Schon vor längerer Zeit hatte Knorr<sup>2)</sup> bei Versuchen, Antipyrin in das Jodmethylat überzuführen, gefunden, daß beim Erhitzen der Komponenten auf etwa 130<sup>0</sup> im Rohr C-Alkylierung eintrat: es entstanden nebeneinander 4-Methyl-antipyrin (I, R = CH<sub>3</sub>) und 1-Phenyl-3-methyl-4.4-dimethyl-pyrazolon. Ein Jodmethylat des Antipyrins, und zwar das sog. Pseudo-jodmethylat (II), erhielt er erst, als er das Gemisch auf nur etwa 60<sup>0</sup> erwärmte. Bei höherer Temperatur wurde daraus das Jodmethyl wieder abgespalten, und dann trat, wie erwähnt, C-Alkylierung ein.

<sup>19)</sup> Biochem. Ztschr. **135**, 46 [1923], **137**, 92 [1923].

<sup>1)</sup> A. Sonn, B. **65**, 1866 [1932]; dort weitere Literatur. <sup>2)</sup> A. **293**, 1 ff. [1896].

Wir fanden nun, daß auch die locker gebundenen Allyl- und Benzyl-Reste in die 4-Stellung traten; dagegen konnten nach dem Erhitzen von Antipyrin mit Äthylhalogenid und seinen Homologen in dem sehr stark verharzten Reaktionsprodukt die entsprechend substituierten 4-Derivate nicht aufgefunden werden. Aus dem öligen Rohr-Inhalt, der beim Erhitzen von Antipyrin mit Äthyljodid auf 130–140° entstanden war, wurde in geringer Menge eine kristalline Substanz vom Schmp. 256° isoliert, die vielleicht identisch ist mit einer Verbindung, die Mohr<sup>3)</sup> durch Kondensation von 2 Mol. 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon erhielt. Aus „techn. Pyrazolon“ und *n*-Propylbromid war bei 130–135° nur die *N*-Propylverbindung entstanden. *n*-Hexylbromid reagierte mit „techn. Pyrazolon“ oder Antipyrin erst bei 200°; aus dem Harz ließ sich nur ein ungesättigter Kohlenwasserstoff abtrennen, der nach dem Siedepunkt (66–68°) ohne Zweifel  $\alpha$ -Hexylen (Sdp. 67°) war. Dagegen ergaben „techn. Pyrazolon“ und Antipyrin, mit Allylbromid im Rohr auf 120° erhitzt, 1-Phenyl-3-methyl-4,4-diallyl-pyrazolon; bei der Reaktion mit Antipyrin wurde außerdem eine sehr geringe Menge einer Verbindung (Schmp. des Rohproduktes 79–81°) gefunden, die mit Bichromat und konz. Schwefelsäure eine grünblaue, beim Verdünnen mit Wasser verschwindende Färbung zeigte; danach könnte es sich um das 1-Phenyl-3-methyl-4-allyl-pyrazolon handeln<sup>4)</sup>. Das Auftreten von 1-Phenyl-3-methyl-2,4-diallyl-pyrazolon wurde nicht beobachtet. Als Antipyrin mit einem Überschuß von Benzylchlorid — das Doppelte der berechneten Menge — zum Sieden oder im Rohr auf 180° erhitzt wurde, bildete sich ein Dibenzylpyrazolon vom Schmp. 139–140°, daneben im letzteren Falle noch etwas 1-Phenyl-3-methyl-4-benzyl-pyrazolon. Ebenso reagierte „techn. Pyrazolon“ beim Erhitzen mit Benzylchlorid im Ölbad auf 180°. Wurde dieses Gemisch aber direkt zum Sieden erhitzt, so entstand unter starker Entwicklung von Salzsäure ein isomeres, in Äther leicht lösliches Dibenzyl-pyrazolon vom Schmp. 91°. Diese beiden Isomeren erhielten wir auch nebeneinander, als wir 1-Phenyl-3-methyl-4-benzyl-pyrazolon mit Benzylchlorid und Natriumäthylat auf dem Wasserbad erwärmten. Den gleichen Versuch hat schon v. Auwers<sup>4)</sup> früher durchgeführt, beschreibt aber nur die Verbindung vom Schmp. 140°.

Bei keinem dieser Benzylierungs-Versuche wurde das 2,4-Dibenzyl-derivat vom Schmp. 152° aufgefunden. Diese Verbindung erhielt Jacobson<sup>5)</sup> bei dem Versuch, aus 1-Phenyl-2-benzyl-3-methyl-pyrazolon durch Spaltung mit alkohol. Kali das *symm.* Benzyl-phenyl-hydrazin zu gewinnen, durch „Auto-alkylierung“; seine zum Beweis der Struktur der Verbindung angestellten synthetischen Versuche schlugen fehl. Es ist bemerkenswert, daß auch wir bei den Alkylierungs-Versuchen mit Allyl- und Benzylhalogeniden niemals die Bildung von 2,4-Dialkyl-derivaten feststellen konnten, während die 2,4-Dimethyl-Verbindung immer ein Produkt der direkten Methylierung ist.

v. Auwers<sup>4)</sup> ließ die Frage nach der Konstitution der Dibenzylverbindung vom Schmp. 140° offen. Da die 2,4-Dibenzyl-Formel ausscheidet, kann es sich bei den beiden Isomeren nur um die Struktur eines 4,4-Dibenzyl-pyrazolons (B) und eines 4-Benzyl-5-benzyl-oxy-

<sup>3)</sup> B. 38, 2578 [1905].

<sup>4)</sup> A. 462, 121 [1928].

<sup>5)</sup> A. 400, 195 [1913].

pyrazols (A) handeln. Wir glauben, dem Produkt mit dem Schmp.  $91^{\circ}$  (B) die Formel des 4.4-Dibenzyl-pyrazolons zuerteilen zu müssen. Diese Verbindung lieferte nämlich bei der Reduktion mit Natrium und Amylalkohol neben 4-Monobenzyl-pyrazolon in geringer Menge ein Produkt, das mit Eisenchlorid die Farbreaktion aufwies, die für Oxy-pyrazoline (III) als charakteristisch angesehen wird<sup>6)</sup>. Dagegen zeigten die Farbreaktionen mit Eisenchlorid und mit Tetranitro-methan, sowie das Verhalten gegenüber Brom, daß die Struktur eines 4-Benzyl-5-benzyl-oxy-pyrazols (A) — den zwei doppelten Bindungen im Molekül entsprechend — besser mit den Eigenschaften der isomeren Verbindung vom Schmp.  $140^{\circ}$  übereinstimmt.

Zur Deutung des Reaktions-Mechanismus der direkten C-Methylierung des Antipyrins durch Erhitzen mit Jodmethyl hatte Knorr<sup>7)</sup> angenommen, daß sich an die freien Valenzen des Antipyrins (IV) das freie Jodat und der nascente Methylrest anlagern. Eine ähnliche Formulierung derartiger Reaktionen — bei Verbindungen mit „En-onium-Konjugation“ — ist neuerdings unter Zuhilfenahme der Thieleschen Partialvalenzen anstelle von ungeteilten Valenzen, sowie der induzierten Polarisation von Decker<sup>8)</sup> gegeben worden. Um zu beweisen, daß das in 4-Stellung eingetretene Methyl aus dem Jodmethyl herstanme, hatte Knorr<sup>7)</sup> 1-Phenyl-2-benzyl-3-methyl-pyrazolon mit Jodmethyl auf höhere Temperatur erhitzt. Er erhielt dabei in der Tat unter Verdrängung der Benzylgruppe ein Gemisch des 4-Methyl-antipyrins und des 1-Phenyl-3.4.4-trimethyl-pyrazolons. Da nun aber auch die Benzylgruppe, wie wir gefunden haben, leicht in die 4-Stellung des Antipyrins eintritt, müßte man erwarten, daß sich bei dem zuletzt erwähnten Versuch von Knorr<sup>7)</sup> auch etwas von 4-Benzyl-Verbindungen gebildet hätte. Wir nehmen an, daß das durch Verdrängung frei gewordene Benzyljodid sich bei der hohen Reaktions-Temperatur zu leicht zersetzt; in Übereinstimmung mit dieser Annahme konnten wir 1-Phenyl-3-methyl-4-benzyl-pyrazolon in dem Reaktions-Gemisch nachweisen, als wir Methylchlorid anstelle des Jodids auf das 2-Benzyl-pyrazolon einwirken ließen.

Es besteht nun noch die Möglichkeit einer anderen Erklärung für den Reaktions-Verlauf der C-Alkylierung. Man könnte annehmen, daß im Kation der sich vorübergehend bildenden quarternären Salze des Antipyrins eine Wanderung des Alkyls von der 2-Stellung in die 4-Stellung erfolge unter gleichzeitiger Bildung von Halogenwasserstoff. Bei dieser Annahme müßte nach den Ergebnissen unserer Benzylierungsversuche die Benzylgruppe leichter wandern als der Methylrest. Wir haben die Wanderungsfähigkeit dieser beiden Gruppen daraufhin noch geprüft in einem anderen Versuch, der unter Anlehnung an eine frühere Arbeit von Willstätter<sup>9)</sup> angestellt wurde. Willstätter<sup>9)</sup> hat gezeigt, daß  $\alpha$ -Betaine beim Erhitzen in Dialkyl-amino-essigester übergehen, und zwar wandert bei  $\alpha$ -Betailen, die gleichzeitig Methyl und Äthyl enthalten, ausschließlich die Methylgruppe vom Stickstoff an den Sauerstoff. Wir fanden, daß beim Erhitzen von  $\alpha$ -Dimethyl-benzyl-betain im Luftbade auf  $300-350^{\circ}$  ein Öl vom Sdp.  $200-210^{\circ}$  übergang; da wir nach der Verseifung mit konz.

<sup>6)</sup> v. Auwers, A. **462**, 122 [1928].

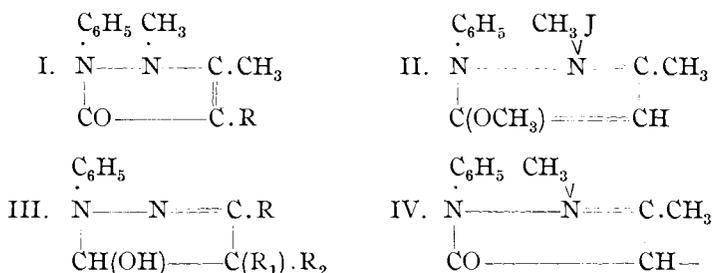
<sup>7)</sup> a. a. O.

<sup>8)</sup> Helv. chim. Acta **13**, 666 [1930].

<sup>9)</sup> B. **35**, 584 [1902].

Natronlauge Methylalkohol nicht nachweisen konnten, müssen wir annehmen, daß bei dieser Umlagerung die Benzylgruppe leichter wandert als die Methylgruppe. Es hat sich demnach gezeigt, daß die Haftfestigkeit der Benzyl- und Methyl-Reste in diesen Fällen parallel geht ihrer Wanderungsfähigkeit.

Die bisherigen Versuche gestatten keine Entscheidung zwischen den beiden erwähnten Möglichkeiten einer Erklärung des Reaktions-Verlaufes.



### Beschreibung der Versuche.

Allgemeine Arbeitsweise: Das bei den Alkylierungs-Versuchen entstandene, mehr oder weniger ölige Reaktionsprodukt wurde zunächst mit Äther behandelt. Der Äther enthielt, außer überschüssigem Halogenalkyl, meist noch geringe Mengen von Alkyl-pyrazolonen, die sich nach dem Verdunsten des Äthers gewinnen ließen. Die Pyrazolone wurden in Chloroform aufgenommen und daraus die alkali-löslichen Bestandteile mit 5-proz. Natronlauge abgetrennt. Der Rückstand, der nach dem Verdunsten des Chloroforms verblieb, wurde meist ohne besondere Behandlung fest.

#### 1-Phenyl-2-propyl-3-methyl-pyrazolon.

„Techn. Pyrazolon“ blieb bei 6-stdg. Kochen (Ölbad) mit *n*-Propylbromid (1:1) unverändert. Beim Erhitzen mit 2 Mol. Bromid im Rohr (6 Stdn., 130–135°) trat starke Zersetzung ein. Neben etwas nicht umgesetztem „techn. Pyrazolon“ wurde ein hellgelbes, dickes, allmählich fest werdendes Öl vom Sdp.<sub>22</sub> 220–240° isoliert, das die *N*-Propyl-Verbindung des „techn. Pyrazolons“ darstellt. Sie ist leicht löslich in verd. Salzsäure, Alkohol, Chloroform, Aceton, wenig in Äther, nicht löslich in Wasser und Alkali. Mit Eisenchlorid gibt sie eine rote, mit Nitrit eine gelbgrüne Färbung. Mit Bichromat-Schwefelsäure entsteht eine gelbgrüne Färbung, die bei Zugabe eines Tropfens Wasser grün wird. Nach dem Umkrystallisieren aus wenig Xylol erhält man dicke Prismen vom Schmp. 90–91°.

0.1202 g Sbst.: 13.60 ccm N (16°, 748 mm).

$\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{ON}_2$  (216.1). Ber. N 12.96. Gef. N 13.14.

Pikrat: Schmp. 155–158°.

0.1080 g Sbst.: 14.7 ccm N (14.5°, 755 mm).

$\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_8\text{N}_5$  (445.2). Ber. N 15.73. Gef. N 16.06.

Antipyrin reagierte mit *n*-Propylbromid (1:2) erst bei 190° im Rohr. Sehr starker Druck. Außer nicht umgesetztem Antipyrin konnte nur „techn. Pyrazolon“ nachgewiesen werden.

## Umsetzungen einiger Pyrazolone mit Benzylchlorid.

1 Mol. Antipyrin und 2.5 Mol. Chlorid wurden 6 Stdn. zum Sieden erhitzt. Es wurde nur in Äther unlösliches Dibenzyl-pyrazolon vom Schmp. 140<sup>0</sup><sup>10)</sup> (A) isoliert.

0.1843 g Sbst.: 13 ccm N (22.5<sup>0</sup>, 756 mm).

C<sub>24</sub>H<sub>22</sub>ON<sub>2</sub> (354.2). Ber. N 7.91. Gef. N 8.11.

8.7 g Antipyrin und 11.6 g Chlorid (1:2), 6 Stdn. im Rohr auf 180<sup>0</sup> erhitzt, lieferten, außer wenig nicht umgesetztem Antipyrin, wenig „techn. Pyrazolon“, 0.7 g (A) und 0.8 g 1-Phenyl-3-methyl-4-benzyl-pyrazolon. 4-Methyl-antipyrin, sowie 4.4- und 4.5-Dimethyl-Derivate des „techn. Pyrazolons“ waren nicht nachzuweisen.

Erhitzen von 1 Mol. 1-Phenyl-2-benzyl-3-methyl-pyrazolon mit 2 Mol. Chlorid auf 180<sup>0</sup> (6 Stdn.) ergab nur Verbindung (A). Dasselbe Ergebnis zeigte sich beim Erhitzen des entsprechenden 4-Benzyl-pyrazolons mit Chlorid (1:1, 120<sup>0</sup>, 6 Stdn. und 1:2, 180<sup>0</sup>, 6 Stdn.).

17.5 g „techn. Pyrazolon“ und 12.5 g Chlorid (1:1) lieferten, 6 Stdn. auf 120<sup>0</sup> erhitzt, 3 g (A) und 25 g 1-Phenyl-2-benzyl-3-methyl-pyrazolon (Schmp. 119<sup>0</sup>). — 8.7 g „techn. Pyrazolon“ und 6 g Chlorid (1:1), 6 Stdn. auf 180<sup>0</sup> erhitzt, ergaben 1.5 g Ausgangsprodukt, 1.6 g 1-Phenyl-3-methyl-4-benzyl-pyrazolon, sowie 3.4 g (A). — 12 g „techn. Pyrazolon“ und 17.4 g Chlorid (1:2) wurden 6 Stdn. im Ölbad auf 180<sup>0</sup> erhitzt. Es waren 4.1 g (A) und 1.6 g 1-Phenyl-3-methyl-4-benzyl-pyrazolon entstanden.

17 g „techn. Pyrazolon“ und 25 g Chlorid (1:2), wurden 6 Stdn. über freier Flamme zum Sieden erhitzt. Starke Salzsäure-Entwicklung. Mit wenig Methylalkohol wurden 8 g einer Verbindung (B) isoliert. Sie ist in Äther sehr leicht löslich, ebenfalls leicht in Benzol, Chloroform, Eisessig; nicht löslich in verd. und konz. Salzsäure, sowie in Alkali. (B) kristallisiert aus verd. Methylalkohol in Plättchen. Schmp. 89–91<sup>0</sup>. (B) reagiert weder mit Nitrit, noch mit Eisenchlorid und gibt auch kein Pikrat.

Zur Analyse wurde die Verbindung im Vakuum in der Trockenpistole über Aceton getrocknet. Eine Gewichts-Abnahme war nicht eingetreten.

0.1288 g Sbst.: 0.3851 g CO<sub>2</sub>, 0.0704 g H<sub>2</sub>O. — 0.1948 g Sbst.: 13.75 ccm N (23<sup>0</sup>, 760 mm).

C<sub>24</sub>H<sub>22</sub>ON<sub>2</sub> (354.2). Ber. C 81.31, H 6.27, N 7.91.

Gef. „ 81.54, „ 6.12, „ 8.14.

## 1-Phenyl-2-benzyl-3.4-dimethyl-pyrazolon-(5).

1-Phenyl-3.4-dimethyl-pyrazolon und Chlorid (1:2.5) wurden etwa 2<sup>1</sup>/<sub>2</sub> Stdn. zum Sieden, bis zum Aufhören der Salzsäure-Entwicklung erhitzt. Die entstandene Verbindung schmilzt nach dem Umlösen aus 50-proz. Methylalkohol bei 128.5–130<sup>0</sup>. Sie ist unlöslich in Natronlauge, leichtlöslich in konz. Salzsäure und reagiert nicht mit Nitrit. Dieselbe Verbindung entsteht beim Erhitzen der Komponenten (1:1) auf 120<sup>0</sup>.

0.1470 g Sbst.: 12.55 ccm N (13<sup>0</sup>, 760 mm).

C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>ON<sub>2</sub> (278.1). Ber. N 10.07. Gef. N 10.19.

<sup>10)</sup> v. Auwers, a. a. O.

## 1-Phenyl-2-benzyl-5-methyl-pyrazolon-(3)

entsteht aus 1-Phenyl-5-methyl-pyrazolon-(3) beim Erhitzen mit Benzylchlorid (1:1) bei 120°, sowie auch bei 180° (1:2). Das Pyrazolon krystallisiert aus 25-proz. Methylalkohol in Plättchen. Schmp. 103—104°. Es ist nicht löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Salzsäure und liefert ein Pikrat vom Schmp. 106—109°.

0.1449 g Sbst.: 13.7 ccm N (23.5°, 755 mm).

$C_{17}H_{16}ON_2$  (264.1). Ber. N 10.60. Gef. N 10.81.

Das Chlorhydrat fällt beim Einleiten von Salzsäuregas in die Chloroform-Lösung der Base, besonders bei Gegenwart von Äther, aus. Es ist sehr leicht löslich in Alkohol. Es kann aus wenig Chloroform (unter Zusatz von etwas Äther) umkrystallisiert werden. Schmp. 155—158°.

0.2694 g Sbst. verbr. 8.9 ccm  $n_{10}$ -NaOH.

$C_{17}H_{16}ON_2, HCl$  (300.6). Ber. Cl 11.8. Gef. Cl 11.73.

## 1-Phenyl-2-benzyl-pyrazolon-(5)

bildet sich beim Erhitzen von 1-Phenyl-pyrazolon-(5) mit Benzylchlorid (1:1) auf 120° (12 Stdn.). Die Substanz ist schwer löslich in Äther, etwas leichter in Wasser, leicht in Chloroform, Alkohol, Essigester. Sie löst sich in konz. Salzsäure, nicht dagegen in verd. Mit Eisenchlorid gibt sie eine blutrote Färbung. Aus Wasser oder verd. Methylalkohol umkrystallisiert, bildet sie lange Nadeln. Schmp. 125—126°.

0.1385 g Sbst.: 14 ccm N (24°, 754 mm).

$C_{16}H_{14}ON_2$  (249.1). Ber. N 11.24. Gef. N 11.52.

## Umsetzung von 1-Phenyl-2-benzyl-3-methyl-pyrazolon mit Methylchlorid.

7.9 g Pyrazolon und 4.5 g Chlormethyl (1:3) wurden 20 Stdn. auf 150° erhitzt. Isoliert wurden 2.4 g des Ausgangsproduktes, 0.1 g „techn. Pyrazolon“, 1.9 g Antipyrin. Rückstand 3 g. — 7.9 g Pyrazolon und 2 g Chlormethyl (1:1.5), 20 Stdn. auf 180° erhitzt, ergaben ein sehr stark verschmiertes Öl, aus dem lediglich 0.5 g 1-Phenyl-3-methyl-4-benzyl-pyrazolon (Schmp. 146°) isoliert werden konnten.

## Versuche zur Bestimmung der Konstitution der beiden Dibenzyl-pyrazolone vom Schmp. 140° (A) und 91° (B).

Bromierung: 1.77 g (A) und 0.8 g Brom (1 Mol.), beide in Chloroform gelöst, wurden zusammengegeben. Das Brom verschwindet augenblicklich. Keine Entwicklung von Bromwasserstoff. Mit Äther wurde ein rotes Öl ausgefällt, das nach Behandlung mit schwefliger Säure das Ausgangsprodukt zurückgab (Schmp., Misch-Schmp.). Im Falle der Verbindung (B) wird das Brom allmählich angelagert. Nach Behandlung mit schwefliger Säure konnte (B) jedoch nicht wiedergewonnen werden.

Farbreaktionen: (A) gibt mit Eisenchlorid Rotfärbung, wie es bei manchen 2.4-dialkylierten Pyrazolonen der Fall ist, z. B. bei dem 2.4-Dimethyl- oder 2-Benzyl-4-methyl-Derivat des „techn. Pyrazolons“. Nach den Versuchen von Jacobson scheidet jedoch für (A) die Konstitution einer 2.4-Dibenzyl-Verbindung aus — die übrigens keine Rotfärbung gibt —, so daß man (A) als die 4.5-Dibenzyl-Verbindung ansehen muß. (B) gibt keine Rotfärbung, wie es auch bei einigen andern 4.4-substituierten Pyrazolonen (z. B. 1-Phenyl-3.4.4-trimethyl-pyrazolon oder 1-Phenyl-3.4-dimethyl-4-benzyl-pyrazolon) der Fall ist.

Mit Tetranitro-methan erhält man folgende Färbungen: (A) in Methylalkohol: hellgelb, in Äther: rotorange, (B) in Methylalkohol: gelbgrün, in Äther: gelb. Beide Verbindungen geben in festem Zustand, direkt mit Tetranitro-methan ohne Lösungsmittel versetzt, rotorange Färbung. Beim Verdünnen mit einigen Tropfen Methylalkohol oder Äther bleibt (A) rotorange, während (B) hell gelbgrün wird. Dies Verhalten spricht dafür, daß (A) stärker ungesättigt ist als (B). Ein analoges Verhalten wie (B) zeigt 1-Phenyl-3,4-dimethyl-4-benzyl-pyrazolon.

**327. Hans Kautsky: Energie-Umwandlung an Grenzflächen, VII. Mitteil.: H. Kautsky, H. de Bruijn, R. Neuwirth und W. Baumeister: Photo-sensibilisierte Oxydation als Wirkung eines aktiven, metastabilen Zustandes des Sauerstoff-Moleküls.**

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Heidelberg.]

(Eingegangen am 25. September 1933.)

Wir bringen in diesem Bericht den experimentellen Nachweis eines metastabilen, aktiven Zustandes des Sauerstoff-Moleküls, der bei der Einwirkung von Sauerstoff auf angeregte Moleküle fluoreszierender Stoffe entsteht. Eine kurze vorläufige Mitteilung über diesen Gegenstand wurde von Kautsky und de Bruijn in den „Naturwissenschaften“<sup>1)</sup> veröffentlicht. Die Versuche wurden danach erneut, mit verbesserten Methoden und mit einer eingehenderen Prüfung möglicher Einwände von Hrn. Neuwirth, anfänglich zum Teil gemeinsam mit Hrn. Dr. Baumeister, durchgeführt.

Sehr lange schon, bevor wir die aktive metastabile Form des Sauerstoffs nachgewiesen hatten, waren ihre stark oxydierenden Wirkungen als „Photo-dynamische Wirkung fluoreszierender Farbstoffe“<sup>2)</sup> bekannt. Wir halten es für angebracht, diese noch vielfach gebrauchte Bezeichnung abzuändern in „Photo-sensibilisierte Oxydation“. Damit ist wohl deutlicher ausgedrückt, worum es sich handelt: oxydierbare Stoffe (Acceptoren), im lebenden Organismus oder im Reagensglas, welche im Dunkeln wie im Licht durch den Luft-Sauerstoff nicht oder nur kaum verändert werden, nehmen, in Gegenwart fluoreszierender Stoffe (Sensibilatoren) belichtet, molekularen Sauerstoff auf.

Durch Anwendung sehr vereinfachter, sauberer Versuchs-Bedingungen war es möglich, festzustellen, daß der primäre Grundvorgang bei der photo-sensibilisierten Oxydation in einer Wechselwirkung zwischen angeregten fluoreszierenden Molekülen und Sauerstoff besteht<sup>3)</sup>. Diese Wechselwirkung findet ihren unmittelbar sichtbaren Ausdruck in der mehr oder minder starken Auslöschung der Fluoreszenz in verschiedenen fluoreszierenden Systemen bei Zugabe von Sauerstoff. Versuche, die in dieser Arbeit mitgeteilt werden, führen zu einem tieferen Verständnis der photo-sensibilisierten Oxydation: Sauerstoff-Moleküle entziehen dem belichteten, fluoreszierenden System Anregungs-Energie, wodurch sie ihrerseits in eine frei diffundierende, metastabile, aktive Form verwandelt werden, welcher eine sehr gesteigerte Oxydationsfähigkeit zukommt.

<sup>1)</sup> H. Kautsky u. H. de Bruijn, Naturwiss. **19**, 1043 [1931].

<sup>2)</sup> Literatur-Übersicht bei H. Gaffron, B. **60**, 2229 [1927].

<sup>3)</sup> H. Kautsky u. A. Hirsch, B. **64**, 2677 [1931].