

zerlegbar ist. In beiden Fällen, deren Unterschied nur formal ist, befinden wir uns auf dem Boden der Auffassung von Haber, der sich den Autoxydationsvorgang in einem Primärelement ablaufend denkt. Im zweiten Falle (5) und (6) kann man aber auch statt der elektrochemischen Koppelung eine stoffliche durch ein Superoxyd annehmen, welches aus einem $\text{Fe}(\text{OH})_2$ und einem O_2 intermediär entsteht. Ein solches Superoxyd dürfte aber nicht die von Manchot vermutete Formel FeO_2 , sondern nur die Formel $\text{FeO}_2(\text{OH})_2$ oder kürzer FeO_3 besitzen. Die Kinetik erlaubt nicht, diese Alternative zu entscheiden.

Bei den Umformungen ist von der Voraussetzung Gebrauch gemacht, daß das gesamte Ferrobicarbonat seinem undissoziiert vorhandenen Anteile proportional, seine elektrolytische Dissoziation also bei den Konzentrationsänderungen gleichbleibend sei. Zu diesem Zwecke angestellte Leitfähigkeitsmessungen ergaben, daß die äquivalente Leitfähigkeit der Ferrobicarbonatlösungen in dem kinetisch untersuchten Konzentrationsintervall sich nicht beträchtlich ändert.

Das kinetische Ergebnis läßt sich dahin zusammenfassen, daß auf 1 Äquivalent Ferrosalz 1 Mol. Sauerstoff in erster Reaktionsphase zum Umsatz gebracht und mithin drei Äquivalente Sauerstoff aktiviert werden.

Vorliegende Arbeit wurde im Winter 1906/07 und im Sommer 1907 im Institut für physikalische Chemie des Prof. Haber ausgeführt. Für die so lebhafte Anregung und die dauernden Ratschläge bin ich demselben zu herzlichem Dank verpflichtet.

Karlsruhe i/B., Juli 1907.

529. R. Stoermer und D. Johannsen: Über Thiopyrazolone.

[Vorläufige Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Rostock.]

(Eingegangen am 15. August 1907.)

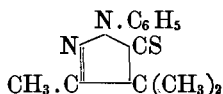
Die Mitteilung von J. Tafel und P. Lawaczek¹⁾ über die Darstellung von Thiopyrrolidon gibt uns Veranlassung, über die analoge Gewinnung von Thiopyrazolonen zu berichten, die seit einiger Zeit hier untersucht wird. Gelegentlich der Arbeit über die Reduktion von Pyrazolonen zu Pyrazolen durch Phosphortribromid²⁾ war auch das Verhalten des 1-Phenyl-3.4.4-trimethyl-pyrazolons gegen dieses Rea-

¹⁾ Diese Berichte **40**, 2842 [1907].

²⁾ R. Stoermer und O. Martinsen, Ann. d. Chem. **352**, 322 [1907].

genz geprüft worden, wonach 1-Phenyl-3.4.5-trimethyl-pyrazol entstehen sollte. Da diese Reaktion aber anscheinend nicht das gewünschte Resultat gab, so haben wir die Versuche unter Anwendung von Phosphorpentasulfid, das als Reduktionsmittel bei den Pyrazolonen ja seit langer Zeit benutzt wird, wieder aufgenommen und haben bei genügend hoher Temperatur wohl ein Pyrazol bekommen, daneben aber, und besonders reichlich bei niedrigerer Temperatur, das 1-Phenyl-3.4.4-trimethyl-5-thiopyrazolon. Wir haben darauf naturgemäß diese Versuche auch auf andere Pyrazolone übertragen und gefunden, daß diese anscheinend als Zwischenprodukte bei der Reduktion entstehenden Thiokörper in der Tat sich, wenn auch, wie es scheint, nicht immer gleich leicht, auf diesem Wege gewinnen lassen, besonders dann, wenn man das Pentasulfid nicht auf das reine Pyrazolon, sondern auf eine verdünnte Lösung davon einwirken läßt. Auch wir haben zufällig Xylol als am meisten geeignetes Verdünnungsmittel befunden. Bemerkenswert scheint uns, daß einige dieser Verbindungen, deren ersten Repräsentanten Michaelis und Pander¹⁾ aus dem Chlorbenzoylat des Thiopyrins und nachfolgende Verseifung des entstandenen Phenylmethyl-benzoylthiopyrazolons erhalten und genau untersucht haben, gelb gefärbt sind, besonders dann, wenn in der 4-Stellung die Wasserstoffatome durch gewisse Radikale ersetzt sind, doch kann Genaueres darüber erst mitgeteilt werden, wenn eine größere Zahl von Beobachtungen vorliegt.

1-Phenyl-3.4.4-trimethyl-5-thiopyrazolon,



Erhitzt man das aus Dimethylacetessigester und Phenylhydrazin leicht erhältliche Pyrazolon mit Phosphorpentasulfid (der Hälfte bis der gleichen Gewichtsmenge vom angewandten Pyrazolon) einige Zeit im Ölbad ohne Verdünnungsmittel auf 140°, zersetzt das Reaktionsprodukt mit Wasser und treibt mit Wasserdämpfen über, so erhält man ein Öl, das bald zu Krystallen erstarrt. Diese, aus Alkohol vielfach umkrystallisiert, bilden prachtvolle, lange, gelbe Prismen vom Schmp. 45—46°. Im Vakuum destilliert der Körper unter 12 mm Druck bei 187—190°. Er ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht löslich, ferner nur in starken Säuren.

¹⁾ Vergl. Inaug.-Dissert. von Rob. Pander, Rostock 1906: Über das 1-Phenyl-3-methyl-5-thiopyrazolon.

0.2250 g Sbst.: 0.5390 g CO₂, 0.1320 g H₂O. — 0.1310 g Sbst.: 14.5 ccm N (13°, 754 mm). — 0.1870 g Sbst.: 0.2030 g BaSO₄.

C₁₂H₁₄N₂S. Ber. C 66.06, H 6.4, N 12.84, S 14.68.

Gef. » 65.35, » 6.6, » 12.91, » 14.80.

Bei der Einwirkung von Jodmethyl konnte bisher nur ein Di-jodmethylat erhalten werden vom Schmp. 210—215°, woraus durch Chlorsilber ein Chlormethylat entsteht, dessen Platindoppelsalz bei 235—237° schmilzt.

1-Phenyl-3-methyl-4.4-diäthyl-5-thiopyrazolon.

Dieser Thiokörper wurde am besten aus dem entsprechenden Pyrazolon in Xylollösung bei 115° erhalten, indem das Pentasulfid fein gepulvert hinzugefügt und die Flüssigkeit eine halbe Stunde auf der genannten Temperatur erhalten wurde. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol erhält man schöne, breite, gelbe Prismen vom Schmp. 80°.

0.2310 g Sbst.: 0.218 g BaSO₄.

C₁₄H₁₈N₂S. Ber. S 13.00. Gef. S 12.9.

1-Phenyl-3-methyl-5-thiopyrazolon.

Man erwärmt eine etwa 10-prozentige Lösung von Phenylmethylpyrazolon in Xylol auf 125°, fügt die Hälfte des Gewichts vom angewandten Pyrazolon an Pentasulfid fein zerrieben hinzu und erhält das Gemisch unter ständigem Umrühren eine halbe Stunde auf dieser Temperatur. Danach wird das Xylol abdestilliert und der Rückstand mehrmals aus Alkohol umkrystallisiert, wobei das Thiopyrazolon in schönen, weißen, kochsalzähnlichen Krystallen herauskommt, dessen Schmp. 109° genau mit dem von Michaelis und Pander gefundenen übereinstimmt. Die Ausbeuten betragen einstweilen 40—50 % der Theorie.

0.1940 g Sbst.: 0.2420 g BaSO₄.

C₁₀H₁₀N₂S. Ber. S 16.84. Gef. S 17.1.

Die Eigenschaften des Thiokörpers stimmen durchaus mit den von Pander beobachteten überein; er löst sich in Säuren wie in Alkalien und verhält sich seinen Reaktionen nach meist wie ein Thiophenol.

Die Untersuchung weiterer Thiopyrazolone ist im Gange, doch scheinen sich nicht alle Körper dieser Gruppe gleich leicht zu bilden.

Rostock, im August 1907.