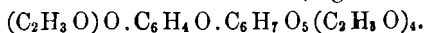


Zu ihrer Reinigung genügt ein- bis zweimalige Krystallisation aus Alkohol.

Pentacetat des Resorcin- $\beta$ -glucosids,



0.1512 g Subst. (bei 78° und 11 mm getr.): 0.3025 g  $\text{CO}_2$ , 0.0739 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{O}_{12}$  (482.21). Ber. C 54.75, H 5.44.

Gef. » 54.57, » 5.47.

$$[\alpha]_{\text{D}}^{18} = \frac{-2.59^\circ \times 1.8828}{1 \times 0.895 \times 0.1360} = -40.1^\circ \text{ (in Benzol)}.$$

Es schmilzt bei 118—119° (korr.) zu einer farblosen Flüssigkeit und bildet meist lange, zentrisch vereinigte Nadeln oder Prismen. Es löst sich sehr leicht in Aceton, Essigäther, Chloroform, warmem Alkohol, auch leicht in Benzol, viel schwerer in warmem Äther und nur recht schwer in warmem Petroläther. Beim Erhitzen mit Wasser schmilzt es und wird in geringer Menge aufgenommen; beim Abkühlen der Lösung entsteht eine milchige Trübung, die sich schnell in feine Nadelchen verwandelt.

Für die Verwandlung in das Resorcinglucosid diente die Vorschrift, welche früher für das Gemisch der niedrigeren Acetylverbindungen gegeben wurde. Nur die Menge des Baryts war etwas größer.

0.1527 g Subst. (im Vakuum-Exsiccator getr.): 0.2953 g  $\text{CO}_2$ , 0.0825 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_7$  (272.13). Ber. C 52.92, H 5.93.

Gef. » 52.74, » 6.05.

$$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = \frac{-2.55^\circ \times 0.8825}{0.5 \times 1.021 \times 0.0629} = -70.1^\circ \text{ (in Wasser)}.$$

Das entspricht, ebenso wie der Schmelzpunkt, den früher gefundenen Werten.

## 107. C. Paal: Über kolloidale Metalle der Platingruppe.

### IV.<sup>1)</sup> Über kolloidales Iridium.

[Mitteilung aus den Laboratorien für angew. Chemie der Universitäten Erlangen und Leipzig].

(Eingegangen am 27. März 1917.)

In der ersten Mitteilung über kolloidale Metalle der Platingruppe hatte ich in Gemeinschaft mit C. Amberger über die Darstellung der Adhäsionsverbindungen von kolloidalem Platin, Palladium und Iridium<sup>2)</sup> mit protalbinsaurem und lysalbinsaurem

<sup>1)</sup> Vorhergehende Mitteilungen: I: B. 37, 124 [1904]; II: B. 38, 1398 [1905]; III: B. 40, 1392 [1907].

<sup>2)</sup> l. c. S. 137.

Natrium berichtet und zwei Präparate von kolloidalem Iridium mit lysalbinsaurem Natrium als Schutzkolloid beschrieben, die aus den als Zwischenprodukte auftretenden Iridiumhydroxyd-Hydrosolen durch Reduktion mit Natriumamalgam gewonnen worden waren. Die durch Dialyse gereinigten Iridiumhydrosole ließen sich infolge der hervorragenden Schutzwirkung der organischen Komponente durch vorsichtiges Eindunsten in die feste, jahrelang haltbare, kolloidallösliche Form mit 18.7 bzw. 40.3% Iridium überführen.

Nach Erscheinen der Mitteilung von Paal und Amberger berichteten Gutbier und Hofmeier<sup>1)</sup> über die Darstellung von kolloidalen Metallen der Platingruppe, u. a. auch von kolloidalem Iridium, das sie in Form des verdünnten Hydrosols durch Reduktion von Ammonium-Iridiumchloridlösungen mit Hydrazinhydrat erhielten. Durch Zusatz eines sehr großen Überschusses von arabischem Gummi als Schutzkolloid gelang es den beiden Forschern, das empfindliche Iridiumhydrosol soweit zu stabilisieren, daß es sich in ein festes Produkt überführen ließ, das sich wenigstens teilweise noch kolloidal löste. In dem so erhaltenen festen Produkt war jedoch das Schutzkolloid in sehr großem Überschuß vorhanden, 1 Tl. Iridium auf 230 Tle. arab. Gummi, entsprechend 0.44% Iridium auf die feste Substanz bezogen.

Nach dem Kuzelschen Peptisationsverfahren<sup>2)</sup> konnte feinverteiltes Iridium ebenfalls in ein unbeständiges Hydrosol umgewandelt werden. Auch ein Organosol des Iridiums wurde nach der Methode der Elektroden-Zerstäubung im Isobutylalkohol von Svedberg<sup>3)</sup> gewonnen.

In der angeführten Mitteilung von Paal und Amberger (l. c.) findet sich die Angabe, daß sich Iridiumhydrosole nicht nur durch Reduktion mit Natriumamalgam, sondern auch durch Einleiten von Wasserstoff in die erwärmte Mischung von Lösungen des Iridiumchlorids und lysalbinsauren Natriums mit Natronlauge erhalten lassen, während die Verwendung von Hydrazinhydrat damals zu keinem befriedigenden Resultat geführt hatte.

Vor einigen Jahren wurden diese Versuche in Gemeinschaft mit Ferd. Biehler wieder aufgenommen und in neuerer Zeit mit Herm. Steyer fortgesetzt. Unter Einhaltung bestimmter Versuchsbedingungen gelang bei Verwendung von protalbinsaurem und lysalbinsaurem Natrium als Schutzkolloide die Darstellung haltbarer, in feste Form überführbarer Iridiumhydrosole sowohl durch Reduktion mit gasförmigem Wasserstoff, als auch mit Hydrazinhydrat, Natriumformiat und Formaldehyd.

<sup>1)</sup> J. pr. N. F. 71, 363 [1905].

<sup>2)</sup> D. R.-P. 186980.

<sup>3)</sup> B. 39, 1705 [1906].

Als Ausgangsmaterialien zur Darstellung der kolloidalen Iridium-Präparate verwendeten wir verdünnte wäßrige Lösungen des käuflichen Iridiumchlorids und ebensolche von protalbinsaurem bzw. lysalbinsaurem Natrium. Werden die Lösungen von Chlorid und Schutzkolloid gemischt, so fällt das Iridiumsalz der Protalbinsäure bzw. Lysalbinsäure als voluminöser, flockiger, amorpher Niederschlag aus, der entweder olivfarbig oder von dunkelrostbrauner Farbe ist. Die Bedingungen, unter denen die eine oder die andere Modifikation entsteht, konnten wir nicht sicher feststellen. Es scheint der Salzsäuregehalt der Iridiumchloridlösung von Einfluß darauf zu sein.

Das käufliche Iridiumchlorid, dessen Zusammensetzung zwischen der des Tri- und Tetrachlorids, aber meist näher an letzterem liegt, ist in Wasser nicht vollständig löslich. Es entstehen beim Lösen stets infolge Hydrolyse schwerlösliche, basische Chloride, die erst auf Zusatz von etwas Salzsäure in Lösung gehen. Es scheint nun, daß Lösungen, denen möglichst wenig Salzsäure zugesetzt worden war, zur Entstehung des olivgrünen, die etwas mehr Salzsäure enthaltenden zu der des rostfarbigen Salzes Veranlassung geben.

Setzt man dann zu der die Fällungen enthaltenden Flüssigkeit Natronlauge zu, so tritt kolloidale Lösung der Fällungen ein unter Bildung von protalbinsaurem, bzw. lysalbinsaurem Natrium und von Iridiumhydroxyd, das, durch das organische Kolloid geschützt, als Hydrosol in Lösung geht. Sowohl die grünen, als auch die rostbraunen Fällungen werden durch Alkali in der Regel mit rotbrauner Farbe gelöst, die beim Erwärmen sich in ein leuchtendes Rot von der Farbe des venösen Blutes verwandelt. Ausnahmsweise wurde beim Lösen des grünen Niederschlags in Alkali auch die Bildung eines grünen Hydrosols beobachtet, dessen Farbe beim Erwärmen aber gleichfalls in rot umschlägt.

Wie schon L. Wöhler und W. Witzmann in ihrer schönen Untersuchung über »die Oxyde des Iridiums«<sup>1)</sup> festgestellt haben, wird aus der Lösung des Iridiumtetrachlorids (als NaCl-Doppelsalz) durch Alkali Chlor abgespalten und das intermediär entstandene Trichlorid durch überschüssiges Alkali zum Trihydroxyd umgesetzt. Da das käufliche Iridiumchlorid aus viel Tetra- mit wenig Trichlorid besteht, so sind die durch Wechselwirkung des Chlorids auf die Natriumsalze der beiden Eiweiß-Spaltungsprodukte entstehenden oliv- oder rostfarbigen Fällungen als Verbindungen des dreiwertigen

<sup>1)</sup> Z. a. Ch. 57, 323 [1908]; s. a. W. Witzmann: Die Oxyde des Iridiums; Dissertat., Techn. Hochschule Karlsruhe, 1907.

Iridiums aufzufassen, die durch Alkali in das rote Hydrosol des Iridiumtrihydroxyds übergeführt werden. In Gegenwart von überschüssigem Ätzalkali tritt dann mehr oder minder rasch, je nach der Hydroxyl-Ionen-Konzentration durch den Luftsauerstoff Oxydation zum blauen Hydrosol des Iridiumtetrahydroxyds ein.

Diese roten und blauen Hydrosole der beiden Iridiumhydroxyde werden leicht durch die oben angeführten Reduktionsmittel zum kolloidalen Iridium reduziert, wobei die Farbe von rot bzw. blau über hellgelbbraun, schließlich in dunkelgelbbraun, die Farbe des Iridiumhydrosols, übergeht. Die vorerwähnten Farben sind jedoch, der Kolloidnatur der Lösungen entsprechend, nur im durchfallenden Licht wahrnehmbar, im reflektierten erscheinen konzentriertere Lösungen undurchsichtig schwarz. Als die in Gegenwart überschüssiger Natronlauge dargestellten Hydrosole des elementaren Iridiums zwecks Reinigung einer länger dauernden Dialyse gegen Wasser unterworfen wurden, zeigte sich, daß auch das Iridiumhydrosol infolge seiner großen Oberflächen-Entwicklung in Gegenwart von Ätzalkali durch den Luftsauerstoff zum blauen Tetrahydroxyd-Hydrosol reoxydiert wird. Erst durch nochmalige Reduktion dieser von Alkali- und sonstigen Nebenprodukten befreiten Hydrosole mit Wasserstoff, Formaldehyd oder Hydrazinhydrat resultierten dann sauerstoffbeständige Hydrosole von elementarem Iridium, die sich durch Eindampfen in feste, kolloidallösliche Form überführen ließen.

Im weiteren Verlauf der Untersuchung hat sich dann ergeben, daß sowohl die Oxydation des Iridium-Hydrosols, als auch die des noch viel leichter oxydierbaren Iridiumtrihydroxyd-Sols durch den Luftsauerstoff auch bei mehrtägiger Dialyse vermieden werden kann, wenn man zum Lösen der durch Wechselwirkung zwischen Iridiumchlorid und protalbinsaurem bzw. lysalbinsaurem Natrium entstehenden Fällungen nicht ätzende, sondern kohlensaure Alkalien verwendet. Da die Carbonate der Platinmetalle nicht existenzfähig sind, sondern in Gegenwart von Wasser in die entsprechenden Platinmetallhydroxyde und Kohlendioxyd gespalten werden, so resultiert auch im vorliegenden Falle bei der Umsetzung des als Gel ausfallenden protalbinsauren oder lysalbinsauren Iridiums mit Alkalicarbonat<sup>1)</sup> das rote Hydrosol des Iridiumtrihydroxyds<sup>2)</sup>.

<sup>1)</sup> Die Verwendung von Ammoniumcarbonat ist ausgeschlossen, da es zur Entstehung von Komplexverbindungen führen würde.

<sup>2)</sup> Über die kolloidalen Hydroxyde des Iridiums soll später berichtet werden.

Die zur Darstellung des Iridiumhydrosols verwendbaren Reduktionsmittel Natriumformiat, Formaldehyd, Hydrazinhydrat und Wasserstoff sind von verschiedenem Einfluß auf die Elektrolyt-Empfindlichkeit der hierbei entstehenden Iridiumhydrosole. So lassen sich die durch Umsetzung zwischen protalbinsaurem oder lysalbinsaurem Natrium und Iridiumchlorid entstandenen, als Gele abgeschiedenen Salze des dreiwertigen Iridiums, nachdem sie durch überschüssiges Alkali ( $\text{NaOH}$  oder  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) in das Hydroxyd-Hydrosol übergeführt worden waren, mit Natriumformiat oder Formaldehyd zum Iridiumhydrosol reduzieren, ohne daß hierbei während des ungefähr 1 Stunde dauernden Erwärmens auf dem Wasserbade Ausflockung stattfindet. Dagegen muß, wenn es sich um die Darstellung höherprozentiger Präparate unter Verwendung von Wasserstoff als Reduktionsmittel handelt, die Lösung dialysiert werden, bevor das Gas in die auf  $60-80^\circ$  erwärmte Flüssigkeit eingeleitet wird. Unumgänglich erforderlich ist dies bei Benutzung von Hydrazinhydrat.

Bekanntlich werden durch protalbinsaures oder lysalbinsaures Natrium geschützte anorganische Hydrosole durch Säuren gefällt. Die Fällungen enthalten das anorganische Hydrosol, sofern es von der Säure nicht angegriffen wird, adsorbiert von der ausfallenden freien Protalbinsäure bzw. Lysalbinsäure. Erstere Säure ist in Wasser sehr schwer löslich, von sauren Flüssigkeiten wird sie infolge Salzbildung etwas mehr gelöst. Von der in Wasser leicht löslichen Lysalbinsäure bleibt bei der Fällung ein erheblicher Teil unadsorbiert in Lösung, und es gelingt daher auf diese Weise, die ausfallenden Adsorptionsprodukte an anorganischem Kolloid anzureichern. Da die durch Ansäuern erzeugten Niederschläge sich in Alkalien wieder zu den entsprechenden Hydrosolen mit den ursprünglichen Eigenschaften lösen, lassen sich auf diesem Wege, insbesondere durch wiederholte Fällung und Lösung, hochprozentige Hydrosole erhalten<sup>1)</sup>. Nach diesem Verfahren gelang es durch einmalige Fällung eines Präparates, das in festem Zustande aus 46 % Iridium und 54 % lysalbinsaurem Natrium bestand, ein Produkt zu gewinnen, das nun über 70 % Iridium enthielt.

#### Experimenteller Teil.

Da zur Darstellung von Präparaten mit im voraus bestimmtem Gehalt an kolloidalem Iridium die Zusammensetzung des als Ausgangs-

<sup>1)</sup> B. 35, 2224, 2236 [1902]; 37, 124, 132 [1904]; 38, 526, 534 [1905]; 39, 1550 [1906].

material dienenden käuflichen Iridiumchlorids bekannt sein mußte, haben wir die für die Versuche verwendeten Produkte analysiert.

Die Chloride waren wasserhaltig. Beim Erhitzen machte sich Chlorgeruch bemerkbar. Zur Bestimmung des Wassergehalts wurde daher die Substanz nur wiederholt auf 60° erwärmt und im evakuierten Exsiccator bis zur Gewichtskonstanz aufbewahrt.

0.5792 g Sbst.: 0.091 g Gewichtsverlust. Gef. 15.71 %  $\text{H}_2\text{O}$ .

Als Ausgangsmaterial dienten 3 verschiedene Präparate. Die Ir- und Cl-Bestimmung geschah mit den nicht getrockneten Chloriden. Das Iridium wurde entweder durch Glühen im Wasserstoffstrom, oder, wenn auch der Chlorgehalt ermittelt werden sollte, durch Fällung des Metalls mittels Natriumformiat bestimmt. Das Filtrat diente zur Chlorbestimmung. Die Analyse der vorher nicht getrockneten, käuflichen Präparate ergab folgendes Resultat:

Präparat I: 0.1306 g Sbst.: 0.068 g Ir, 0.1922 g Ag Cl. — 0.1505 g Sbst.: 0.0782 g Ir.

Präparat II: 0.063 g Sbst.: 0.0361 g Ir.

Präparat III: 0.697 g Sbst.: 0.367 g Ir. — 0.2046 g Sbst.: 0.1076 g Ir, 0.2976 g Ag Cl.

|         | I             | II     | III           |
|---------|---------------|--------|---------------|
| Gef. Ir | 52.06, 51.96. | 57.30. | 52.65, 52.59. |
| » Cl    | 36.41, —      | —      | — 35.98.      |

Das vor 6 Jahren bezogene Präparat I besaß fast genau dieselbe Zusammensetzung wie das vor ungefähr 2 Jahren gekaufte Präparat III. Aus den analytischen Daten dieser beiden Produkte berechnet sich das Atomverhältnis 1 Ir: 3.8 Cl. Beide Präparate bestehen also aus einem Gemisch von viel  $\text{IrCl}_4$  mit wenig  $\text{IrCl}_3$ . Eine davon abweichende Zusammensetzung zeigte das Präparat II, dessen Iridiumgehalt dem Tetrachlorid entsprechen würde, das theoretisch 57.6% Ir enthält. Leider wurde versäumt, eine Chlorbestimmung auszuführen. Im Hinblick auf den Wassergehalt der Präparate ist jedoch anzunehmen, daß im Präparat II ebenfalls ein Gemisch vorliegt, in welchem jedoch, im Gegensatz zu den beiden anderen Produkten, die Menge des Trichlorids überwiegt.

Zur Darstellung der nach vier verschiedenen Reduktionsverfahren gewonnenen kolloidalen Iridiumpräparate dienten, mit Ausnahme der vor 6 Jahren dargestellten Hydrosole I, II und IV, bei denen mit konzentrierteren Lösungen gearbeitet wurde (s. u.), ausschließlich wäßrige Iridiumchlorid-Lösungen, die 1% Iridium enthielten. Ebenso wurden auch die beiden Schutzkolloide, protalbinsaures und lysalbinsaures Natrium, in 1-prozentigen Lösungen angewandt.

Die Reinigung der durch Reduktion gewonnenen Iridiumhydrosole geschieht durch Dialyse gegen Wasser, wodurch das bei der Umsetzung entstandene Chlornatrium, sowie der Überschuß an Alkali und Reduktionsmittel beseitigt werden. Hierbei wurde die Beobachtung gemacht, daß stets geringe Verluste an Iridium durch Diffusion ent-

stehen, eine Erscheinung, die bisher nur bei der Dialyse der kolloidalen Hydroxyde der Platinmetalle<sup>1)</sup> in Gegenwart ätzender Alkalien aufgetreten war. Die Menge des wegdiffundierenden Iridiums beträgt manchmal kaum nachweisbare Spuren, ein andermal zeigt das Diffusionswasser in dicker Schicht deutlich gelbliche Färbung. Dieser Übergang einer diffusiblen Iridiumverbindung macht sich jedoch nur am Anfang der Dialyse bemerkbar. Nach 2—3-maligem Wechsel des Außenwassers ist Iridium nicht mehr darin nachweisbar. Wahrscheinlich findet, solange noch überschüssiges Alkalicarbonat vorhanden ist, durch den Luftsauerstoff eine geringfügige Reoxydation des Iridiumhydrosols zum Hydroxyd statt, das mit dem Alkali ein diffusibles Salz bildet.

Die als Schutzkolloide dienenden Alkalisalze der Aminosäure-Charakter zeigenden Protalbin- und Lysalbinsäure sind in wäßriger Lösung ziemlich weitgehend hydrolysiert. Bei der Dialyse diffundiert daher ein Teil des hydrolytisch abgespaltenen Alkalis weg unter Bildung alkaliärmerer, saurer Salze, die in fester Form Neigung zum Übergang in irreversible Gele zeigen. Die Adhäsionsverbindungen dieser weitgehend dialysierten, alkaliarmen Eiweißspaltungsprodukte mit anorganischen Hydrosolen gehen daher häufig beim Überführen in die feste Form in Gele über. Um das zu verhüten, empfiehlt es sich, den durch Diffusion gereinigten Hydrosolen vor dem Eindampfen etwas Alkali zuzufügen, um so die Schutzkolloide wieder in die normalen Salze zu verwandeln.

Mit Ausnahme der Präparate I, II und IV, die durch Eindunsten auf dem Wasserbade erhalten worden waren (s. u.), wurden in der Folge die gereinigten Iridiumhydrosole in flachen Retorten im luftverdünnten Raum der Destillation unterworfen und die eingedampften Flüssigkeiten im evakuierten Exsiccator zur Trockne gebracht.

### **Darstellung der flüssigen und festen Iridium-Hydrosole.**

#### **A. Durch Reduktion mit Natriumformiat.**

(In Gemeinschaft mit Ferd. Biehler und Hermann Steyer.)

##### **a) Mit protalbinsaurem Natrium als Schutzkolloid.**

I. Zur Darstellung eines 50% Iridium in festem Zustande enthaltenden Präparats wurden 0.3846 g Iridiumchlorid (käuflisches Präparat 1, s. o.) = 0.2 g Iridium, unter Zusatz von ein paar Tropfen Salzsäure in wenig warmem Wasser gelöst, auf 100 ccm verdünnt und mit einer Lösung von 0.2 g protalbinsaurem Natrium in 50 ccm Wasser gemischt.

<sup>1)</sup> B. 37, 138 [1904]; 40, 1392 [1907].

Durch Zusatz von Sodalösung brachte man den amorphen, rotbraunen Niederschlag unter schwachem Erwärmen wieder in Lösung. Die so erhaltene Flüssigkeit, die nun das Iridium als Trihydroxyd-Sol enthält, wurde mit 2 ccm einer 10-prozentigen wäßrigen Natriumformiatlösung im Kölbchen auf dem Wasserbade vorsichtig erwärmt, wobei sich die Mischung erst rot, dann hellbraun und schließlich schwarzbraun — die Farbe des Iridiumhydrosols —, färbte. Die im reflektierten Licht undurchsichtig schwarze Flüssigkeit wurde der Dialyse gegen Wasser unterworfen. Die ersten Diffusate waren in dicker Schicht schwach gelblich gefärbt und enthielten geringe Mengen Iridium. In den folgenden Diffusaten war es nicht mehr nachweisbar. Die Dialyse ist beendet, wenn das mit Salpetersäure angesäuerte Diffusat auf Zusatz von Silbernitrat klar bleibt. Das so gereinigte Hydrosol wurde auf dem Wasserbade eingeeengt und schließlich nach Zusatz eines Tropfens Natronlauge in vacuo zur Trockne gebracht.

Das Präparat bildete schwarze, glänzende, spröde Lamellen, die sich luftdicht verschlossen nach dreijähriger Aufbewahrung in Wasser mit den ursprünglichen Eigenschaften kolloidal lösten.

Die Analyse dieses und aller folgenden Präparate geschah durch vorsichtiges Verkohlen und Ausziehen des Alkalis mit Wasser. Der Rückstand wurde zuerst bei Luftzutritt und dann im Wasserstoffstrom gegläht.

0.1111 g Subst.: 0.0531 g Ir, 0.0066 g  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

Gef. Ir 47.80, Na 1.94.

II. 0.9651 g Iridiumchlorid (Präparat I) = 0.5 g Ir, und 0.5 g protalbinsaures Natrium wurden in den oben angegebenen Mengen Wasser gelöst, gemischt, die entstandene Fällung durch Natriumcarbonat wieder in Lösung gebracht und mit 2 ccm der 10-prozentigen Natriumformiatlösung reduziert. Um ein möglichst haltbares Hydrosol zu gewinnen, das für katalytische Versuche<sup>1)</sup> dienen sollte, wurden dann noch 0.5 g protalbinsaures Natrium zugegeben, die Lösung durch Dialyse gereinigt und in der angegebenen Art unter Zusatz von wenig Natronlauge in feste Form übergeführt. Das Präparat besaß die oben mitgeteilten Eigenschaften.

0.1012 g Subst.: 0.0302 g Ir, 0.0215 g  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

Gef. Ir 29.84, Na 6.87.

Wie das 1. Präparat zeigte auch dieses infolge von Diffusionsverlusten einen unter der theoretischen Menge (33.33 %) liegenden Iridiumgehalt.

Da sich im Laufe der Versuche ergeben hatte, daß bei Anwendung konzentrierter Lösungen während der Reduktion, wenn nicht sehr vorsichtig erhitzt wurde, eine teilweise Ausflockung des Iridiums stattfand (s. Präparat IV), so haben wir in der Folge mit Lösungen, die 1% Iridium als Iridiumchlorid und 1% der Schutzkolloide enthielten, gearbeitet.

<sup>1)</sup> B. 49, 548 [1916].

III. 20 ccm der Iridiumchloridlösung (Nr. II) = 0.2 g Iridium, wurden mit 6 ccm einer 2-prozentigen Natriumacetatlösung vermischt, wobei die rotbraune Farbe des Chlorids in olivgrün überging. Diese Flüssigkeit wurde in eine Mischung von 20 ccm der Lösung von protalbinsaurem Natrium (= 0.2 g) und 10 ccm einer 2-prozentigen, wäßrigen Sodalösung eingetragen. Da überschüssiges Natriumcarbonat vorhanden ist, tritt keine Fällung ein, sondern es entsteht ein im durchfallenden Licht olivfarbiges Hydrosol. Beim Erwärmen des Hydrosols mit 3 ccm einer 5-prozentigen Natriumformiatlösung im Wasserbade auf 60° wird die grüne Farbe der Flüssigkeit allmählich unrein dunkelviolet, ein Farbenumschlag, der in der Folge in sodaalkalischen Lösungen nie wieder beobachtet wurde. Bei weiterem Erwärmen ging die violette Farbe in olivbraun zurück, worauf wie immer der Übergang in hellgelbbraun und schließlich, bei beendeter Reduktion, in dunkelgelbbraun stattfand. Während der Dialyse war in den ersten Diffusaten Iridium deutlich nachweisbar. Das gereinigte Hydrosol wurde dann in einer flachen Retorte, die in 60° warmes Wasser getaucht war, bei 25 mm Druck vom größten Teil des Wassers befreit, 0.008 g Ätznatron zugegeben und in vacuo eingetrocknet. Ausbeute 0.3992 g von schwarzen, glänzenden, in Wasser kolloidal löslichen Lamellen.

0.05 g Subst.: 0.021 g Ir, 0.007 g  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

Gef. Ir 42.0, Na 4.53.

Das Präparat wies einen um 8% zu niedrigen Iridiumgehalt auf infolge von Diffusionsverlusten.

#### b. Mit lysalbinsaurem Natrium.

IV. Die Substanz wurde wie Präparat I und II aus 0.577 g Iridiumchlorid = 0.3 g Ir und 0.3 g lysalbinsaurem Natrium dargestellt. Während des Erwärmens mit Natriumformiat auf dem Wasserbade schieden sich infolge der geringeren Schutzwirkung des Lysalbinats feine, schwarze Flocken von irreversiblen Iridium-Gel aus. Die Reinigung und Überführung in feste Form geschah wie bei Präparat I angegeben. Das trockne Produkt war in Wasser kolloidal löslich, hatte jedoch nach dreijähriger Aufbewahrung seine Löslichkeit zum größten Teil eingebüßt.

0.1504 g Subst.: 0.0464 g Ir 0.02 g  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

Gef. Ir 30.85, Na 4.31.

Da gleiche Mengen Iridium und Schutzkolloid zur Darstellung des Präparats angewandt worden waren, hätte unter Berücksichtigung des Diffusionsverlustes ein annähernd 50-prozentiges Produkt entstehen sollen, wenn nicht infolge von Elektrolytwirkung während der Reduktion ein Teil des Iridiumhydrosols durch Ausflockung verloren gegangen wäre.

Wie der folgende Versuch zeigt, läßt sich diese teilweise Ausflockung durch Verwendung 1-prozentiger Lösungen vermeiden.

V. Wie zur Darstellung von Präparat III wurden 20 ccm Iridiumchloridlösung = 0.2 g Ir, 6 ccm Natriumacetatlösung (2%), 20 ccm protalbinsaure Natriumlösung = 0.2 g und 14 ccm Sodalösung (2%) gemischt. Während

bei Versuch III ein olivgrünes Iridiumhydroxyd-Hydrosol entstanden war, hatte sich im vorliegenden Falle ein im durchfallenden Licht rotbraunes Hydrosol gebildet, das durch eine feine Suspension getrübt war, die nach Zusatz von 10 ccm Wasser und schwachem Erwärmen in kolloidale Lösung ging. Nach Zusatz des Reduktionsmittels, 3 ccm der 5-prozentigen Natriumformiatlösung, wurde  $\frac{5}{4}$  Stunden auf  $75^{\circ}$  erhitzt. Die Reinigung des so erhaltenen Iridiumhydrosols und seine Überführung in feste Form geschah wie schon angegeben. Ausbeute 0.3852 g. Das Präparat besaß dieselben Eigenschaften wie die verstehend beschriebenen Produkte.

0.0947 g Sbst: 0.0364 g Ir, 0.0133 g  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

Gef. Ir 38.44, Na 4.55

Es hatte somit auch bei diesem Präparat ein erheblicher Diffusionsverlust an Iridium stattgefunden.

Nach fast einjähriger Aufbewahrung lösten sich die Präparate Nr. III und V in warmem Wasser fast vollständig mit den ursprünglichen Eigenschaften. Auf Zusatz eines Tropfens verdünnter Natronlauge verschwanden auch die wenigen ungelöst gebliebenen Teilchen. Während die rein wäßrigen Hydrosole die Farbe des kolloidalen Iridiums bewahrten, färbten sich die alkalihaltigen infolge Oxydation durch den Luftsauerstoff unter Übergang in das Tetrahydroxyd-Hydrosol schon nach einer Stunde tiefblau.

## B. Reduktion mit Formaldehyd.

(Mit Herm. Steyer.)

Während die durch Reduktion mit Natriumformiat oder Wasserstoff (s. u.) erhaltenen Iridiumhydrosole in Gegenwart von ätzendem Alkali während der längere Zeit dauernden Dialyse durch den Luftsauerstoff zum blauen Tetrahydroxyd-Hydrosol oxydiert werden, tritt diese Reoxydation bei Verwendung von Formaldehyd dann nicht ein, wenn ein größerer Überschuß von Natronlauge vermieden wird, und nach beendigter Reduktion noch etwas Aldehyd vorhanden ist, da dieser schon in der Kälte reduzierend wirkt und dadurch die Oxydation durch den Luftsauerstoff verhindert.

### a) Mit protalbinsaurem Natrium.

VI. Werden 10 ccm Iridiumchloridlösung = 0.1 g Iridium, mit 20 ccm der Lösung von protalbinsaurem Natrium = 0.2 g, gemischt und 3 ccm *n*-Natronlauge zugegeben, so wird der entstandene, rotbraune, flockige Niederschlag von Iridiumprotalbinat mit derselben Farbe zum Iridiumtrihydroxyd-Hydrosol gelöst. Nach Zusatz von 2 ccm zehnfach verdünntem, käuflichen Formaldehyd wurde eine halbe Stunde auf  $60^{\circ}$  erwärmt. Die Flüssigkeit färbte sich blutrot, um dann über hellgelb in die dunkelgelbbraune Farbe des Iridium-Hydrosols überzugehen. Während der Dialyse war nur im ersten

Diffusat wenig Iridium nachweisbar. Nach Überführung in die feste Form wurden 0.2961 g des Präparats erhalten.

0.05 g Subst.: 0.0141 g Ir, 0.007 g  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

Gef. Ir 28.2, Na 4.53.

VII. Um zu einem Produkt mit höherem Iridiumgehalt zu gelangen, wurden je 15 ccm der Lösungen von Iridiumchlorid = 0.15 g Iridium, und protalbinsaurem Natrium = 0.15 g, gemischt, 6 ccm *n*-Natronlauge zugegeben und das Hydrosol mit 1 ccm einer zehnfach verdünnten Formaldehydlösung reduziert. Die hierbei stattfindenden Vorgänge verliefen in der vorstehend angegebenen Weise. Die Ausbeute an dem durch Dialyse gereinigten und unter Zusatz von 0.02 g Natronlauge zur Trockne gebrachten Präparat betrug 0.2963 g.

0.0902 g Subst.: 0.044 g Ir, 0.0192 g  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

Gef. Ir 48.88, Na 6.89.

Auffallend gering war bei diesem Versuche der Diffusionsverlust an Iridium (1.12 %).

#### b) Mit lysalbinsaurem Natrium.

VIII. 20 ccm Iridiumchloridlösung = 0.2 g Ir, wurden zu einer Mischung von 20 ccm protalbinsaurer Natriumlösung = 0.2 g, und 20 ccm 2-prozentiger Sodalösung gegeben und das so entstandene braunrote Hydrosol mit 2.4 ccm einer zehnfach verdünnten Formaldehydlösung versetzt. Während in Gegenwart von Natronlauge die Reduktion durch den Aldehyd schon in der Kälte einsetzt, mußte diesmal, obwohl ein reichlicher Überschuß von Natriumcarbonat vorhanden war, 1 Stunde auf 75–80° bis zur vollständigen Reduktion erwärmt werden. Infolge von Elektrolytwirkung während des 1-stündigen Erhitzens zeigte das Iridiumhydrosol eine Trübung, die sich während des Dialysierens als feiner Schlamm auf der Membran absetzte. Im Diffusat war diesmal Iridium in kaum nachweisbarer Menge vorhanden. Die dialysierte Flüssigkeit zeigte eine im durchfallenden Licht bläulich braune Farbe, ein Zeichen, daß ausnahmsweise eine geringfügige Reoxydation durch den Luftsauerstoff eingetreten war. Die dialysierte Lösung wurde daher nochmals mit 3 Tropfen der verdünnten Formaldehydlösung auf 65° erwärmt, worauf die braune Farbe des Iridium-Hydrosols hervortrat. Nach Zusatz von 0.008 g Natronlauge wurde es in feste Form übergeführt. Ausbeute 0.3526 g. Schwarze, glänzende, spröde Lamellen, die sich in Wasser leicht zum Hydrosol lösten.

0.123 g Subst.: 0.0464 g Ir, 0.0124 g  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

Gef. Ir 38.6, Na 3.34.

Der Verlust an Iridium war durch die während der Reduktion stattfindende Ausflockung bedingt.

Die Präparate Nr. VI, VII und VIII erwiesen sich nach zehnmonatlicher Aufbewahrung auf Zusatz einer Spur Natronlauge bei schwachem Erwärmen als kolloidal löslich. Infolge des Alkaligehalts färbten sich die Lösungen der Präparate Nr. VI und VIII nach 1–2

Stunden blau, während die Lösung des Präparates Nr. VII auch nach 2-tägigem Stehen seine Farbe nicht veränderte.

### C. Reduktion mit Hydrazinhydrat.

(Mit Hermann Steyer.)

Die durch Reduktion mit Hydrazinhydrat erhaltenen Iridiumhydrosole zeigen eine besonders große Elektrolytempfindlichkeit. Arbeitet man unter den vorstehend für die Reduktion mit Natriumformiat und Formaldehyd angegebenen Versuchsbedingungen, so findet entweder schon während der Reduktion, oder nachträglich während der Dialyse eine mehr oder minder vollständige Ausflockung des Iridiumhydrosols in Form einer Adhäsionsverbindung des irreversiblen Iridiumgels mit einem Teil des Schutzkolloids statt. Um der Ausflockung vorzubeugen, haben wir daher entweder die roten Iridiumtrihydroxyd-Hydrosole, wie sie durch Zusatz von Sodalösung zur Mischung von Iridiumchlorid und Schutzkolloid entstehen, oder die blauen Tetrahydroxyd-Hydrosole, die sich auf analoge Weise bei Verwendung von Natronlauge infolge von Oxydation durch den Luftsauerstoff bilden, vorerst durch Dialyse von anorganischer Substanz befreit und dann erst die Reduktion mit Hydrazinhydrat vorgenommen. Eine nochmalige Dialyse war überflüssig, da ein Überschuß des Reduktionsmittels durch das Iridium katalytisch unter Gasentwicklung zersetzt wird. Aus diesem Grunde werden daher auch Iridiumhydrosole, die freie Natronlauge enthalten, beim Stehen an der Luft zum blauen Tetrahydroxyd-Hydrosol oxydiert, auch wenn nach erfolgter Reduktion noch unverbrauchtes Hydrazinhydrat vorhanden ist, da es bald katalytisch zersetzt wird und der Oxydation durch den Sauerstoff nicht mehr entgegenwirken kann.

#### a) Mit protalbinsaurem Natrium.

IX. Für den Versuch diente ein durch die oxydierende Wirkung des Luftsauerstoffes während der Dialyse entstandenes blaues Iridiumtetrahydroxyd-Sol, das durch Umsetzung von 10 ccm Iridiumchloridlösung (Nr. 2) = 0.1 g Iridium, mit 20 ccm Natriumprotalbinatlösung = 0.2 g, unter Zusatz von 3 ccm *n*-NaOH erhalten worden war. Nach beendigter Dialyse wurde das Hydrosol mit 1 Tropfen Hydrazinhydrat, der mit 5 ccm Wasser verdünnt worden war, versetzt und schwach erwärmt. Unter Gasentwicklung trat der Farbumschlag von hellgelbbraun zu dunkelgelbbraun ein, worauf das Iridium-Hydrosol unter Zusatz von 0.008 g NaOH zur Trockne gebracht wurde. Während des Eintrocknens im Exsiccator zeigte sich schwache Gasentwicklung infolge katalytischer Zersetzung des unverbrauchten Hydrazins durch das Iridium. Ausbeute 0.2992 g. Das Präparat besaß die schon angegebenen Eigenschaften.

0.05 g Subst.: 0.0133 g Ir, 0.007 g  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

Gef. Ir 26.6, Na 4.53.

X. Das Hydrosol wurde aus dem roten Iridiumtrihydroxyd-Hydrosol in folgender Weise dargestellt: Je 30 ccm Iridiumchlorid- und Natriumprotalbinatlösung (je 0.3 g Iridium und Schutzkolloid) wurden gemischt und durch Zusatz von 40 ccm 2-prozentiger Sodalösung der entstandene rotbraune Niederschlag von Iridiumprotalbinat zum roten Trihydroxyd-Hydrosol gelöst. Nach 3-tägiger Dialyse, wobei in den drei ersten Diffusaten etwas Iridium nachgewiesen werden konnte, wurde das Hydrosol mit 2 Tropfen Hydrazinhydrat, die mit 8 ccm Wasser verdünnt worden waren, durch Erwärmen auf 50–60° zum Iridiumsol reduziert und dieses in feste Form gebracht. Ausbeute 0.5812 g.

0.05 g Subst.: 0.021 g Ir, 0.007 g  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

Gef. Ir 42.0, Na 4.53.

#### b) Mit lysalbinsaurem Natrium.

XI. Das Präparat wurde aus einem mit Formaldehyd reduzierten Iridiumhydrosol gewonnen, das infolge Anwesenheit von Natronlauge durch Oxydation während der Dialyse in das blaue Tetrahydroxyd-Hydrosol übergegangen war. Als Ausgangsmaterialien hatten je 30 ccm der Iridiumchlorid- und Natriumlysalbuminat-Lösung gedient, aus denen sich ausnahmsweise ein grünes Iridiumsalz niedergeschlagen hatte, das auf Zusatz von 10 ccm  $n\text{-NaOH}$  wieder das rote Trihydroxyd-Sol geliefert hatte und dann mit Formaldehyd reduziert und dialysiert worden war. Das entstandene blaue Sol wurde hierauf mit 1 Tropfen Hydrazinhydrat, mit 6 ccm Wasser verdünnt, erwärmt und das Reduktionsprodukt in festen Zustand übergeführt. Ausbeute 0.5701 g.

0.05 g Subst.: 0.023 g Ir, 0.007 g  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

Gef. Ir 46.0, Na 4.53.

XII. 40 ccm Iridiumchloridlösung (Nr. 2) = 0.4 g Iridium, wurden mit 12 ccm einer 2-prozentigen Natriumacetatlösung versetzt und die so erhaltene grüne Flüssigkeit zu 40 ccm Natriumlysalbuminat-Lösung = 0.4 g, der 28 ccm 2-prozentiger Sodalösung zugesetzt worden waren, gegeben. Nach Zusatz von 25 ccm der Iridiumchlorid-Mischung begann die Ausscheidung eines olivgrünen, flockigen Niederschlages, der sich nach weiterer Zugabe stetig vermehrte. Bei gelindem Erwärmen ging der Niederschlag in Lösung, wobei sich die Flüssigkeit erst braunrot färbte und schließlich die blutrote Farbe des Trihydroxyd-Sols annahm, das durch Dialyse gereinigt, mit 1 Tropfen verdünnten Hydrazinhydrats reduziert und dann in feste Form gebracht wurde.

0.05 g Subst.: 0.0212 g Ir, 0.007 g  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

Gef. Ir 42.4, Na 4.53.

Wie verschieden die bei der Umsetzung von Iridiumchlorid mit dem Schutzkolloid auftretenden, äußerlich wahrnehmbaren Vorgänge unter anscheinend gleichen Versuchsbedingungen sein können, zeigt der folgende Versuch im Vergleich zum vorhergehenden.

XIII. 15 ccm Iridiumchloridlösung (Nr. 3) = 0.15 g Iridium, wurden mit 5 ccm der 2-prozentigen Natriumacetatlösung versetzt und die Mischung zu 15 ccm Natriumlysalsinatlösung = 0.15 g, die 10 ccm 2-prozentige Sodalösung enthielt, gegeben. Im Gegensatz zum vorhergehenden Versuche trat diesmal kein Niederschlag auf, und die Flüssigkeit war nicht grün, sondern rotbraun. Die Darstellung des festen Iridiumpräparates geschah in der schon angegebenen Art.

0.1137 g Sbst.: 0.0532 g Ir, 0.0163 g  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

Gef. Ir 46.79, Na 4.64.

#### Darstellung eines hochprozentigen Iridium-Hydrosols.

Wie eingangs erwähnt, lassen sich Metall-Hydrosole, die lysalbinsaures Natrium als Schutzkolloid enthalten, durch Fällen mit verdünnten Säuren und Lösen des Niederschlages in Alkali in höherprozentige Hydrosole überführen, weil beim Ansäuern nur das Metallsol vollständig abgeschieden wird, während ein erheblicher Teil der freien Lysalbinsäure in Lösung bleibt.

XIV. Für den Versuch diente das 46.0% Iridium enthaltende Präparat Nr. XI, von dem 0.3 g in 15 ccm Wasser zum Hydrosol gelöst wurden. Nach Zusatz von 10 Tropfen 25-prozentiger Essigsäure war die Fällung vollständig. Der feinflockige, schwarzbraune, aus der Adhäsionsverbindung von kolloidalem Iridium mit freier Lysalbinsäure bestehende Niederschlag wurde nach dem Abfiltrieren und Auswaschen mit schwach essigsäurehaltigem Wasser durch Zusatz von *n*-Natronlauge zum Hydrosol gelöst, wozu infolge des Gehalts an teils adsorbierter, teils an Lysalbinsäure gebundener Essigsäure erheblich mehr als die theoretisch erforderliche Menge von Alkali verbraucht wurde. Um das Hydrosol von überschüssigem Alkali und Natriumacetat zu befreien, wurde es der Dialyse unterworfen, während welcher es sich teilweise zum blauen Tetrahydroxyd-Sol oxydierte, das durch Hydrazinhydrat wieder in das Iridiumhydrosol zurückgeführt wurde. In feste Form übergeführt, bildete es in Wasser kolloidal lösliche, schwarze, glänzende Lamellen. Ausbeute 0.211 g.

0.096 g Sbst.: 0.0702 g Ir, 0.022 g  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

Gef. Ir 73.13, Na 7.42.

Der hohe Alkaligehalt des Präparates weist darauf hin, daß die Dialyse etwas zu früh abgebrochen worden war.

Nach fast einjähriger Aufbewahrung waren die Präparate Nr. IX—XII auf Zusatz von ein paar Tropfen verdünnter Natronlauge nach schwachem Erwärmen kolloidal löslich, während die Präparate Nr. XIII und XIV auch ohne Alkalizusatz Hydrosole bildeten. Nach einigen Stunden färbten sich alle so erhaltenen Lösungen unter Übergang in das Tetrahydroxyd-Sol blau.

## D. Reduktion mit gasförmigem Wasserstoff.

(Mit Hermann Steyer.)

Werden die nicht durch Dialyse gereinigten roten und blauen Iridiumhydroxyd-Hydrosole durch Einleiten von Wasserstoff in der Wärme zum Iridiumsol reduziert, so findet fast regelmäßig eine teilweise Gelbfärbung des reduzierten Iridiums in Gestalt feiner, schwarzer Flocken statt, die etwas Schutzkolloid adsorbiert enthalten. Nur in stärkerer Verdünnung läßt sich die Ausflockung vermeiden oder auf ein Minimum herabsetzen. Vorteilhafter ist es, die Iridiumhydroxyd-Sole vorher durch Dialyse zu reinigen und dann erst mit Wasserstoff zu reduzieren. Da die so erhaltenen Hydrosole frei von überschüssigem Alkali sind, wird auf diese Weise auch die Reoxydation durch den Luftsauerstoff vermieden.

## a) Mit protalbinsaurem Natrium.

XV. 20 ccm Iridiumchloridlösung (Nr. 3) = 0.2 g Iridium, wurden zu einer Mischung von 20 ccm Natriumprotalbinatlösung = 0.2 g, und 11 ccm 2-prozentiger Sodalösung gegeben, wodurch eine im durchfallenden Licht grüne, schwach getrübbte Flüssigkeit entstand. Beim Erwärmen auf 50° war das Hydrosol noch grün, bei 65° wurde es rotbraun und ging bei 75° in blutrot über. Es wurde dialysiert. Iridium war nur im ersten Diffusat in geringer Menge nachweisbar. Die Reduktion durch Einleiten von Wasserstoff in das so gereinigte Trihydroxyd-Sol geschah in einem mit doppelt durchbohrtem Kork verschlossenen Kölbchen, durch dessen eine Bohrung das bis an den Boden reichende Zuleitungsrohr geführt wurde, während sich in der anderen Bohrung ein kurzes, knieförmig nach abwärts gebogenes Rohr befand, zwecks Abhaltung der Luft während der Reduktion. Nach einstündigem Einleiten des Gases in die auf 75° erwärmte Flüssigkeit war die Reduktion beendet, während welcher wieder der Farbenwechsel von Rot über hellgelbbraun in dunkelgelbbraun, sichtbar im durchfallenden Licht, stattgefunden hatte. Die Überführung des Hydrosols in die feste Form geschah in der schon beschriebenen Art. Das Produkt besaß die angegebenen Eigenschaften. Ausbeute 0.3793 g.

0.1139 g Sbst.: 0.0542 g Ir, 0.016 g  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

Gef. Ir 47.58, Na 4.5.

## b) Mit lysalbinsaurem Natrium.

XVI. 30 ccm Iridiumchloridlösung = 0.3 g Iridium, wurden mit 9 ccm einer 2-prozentigen Natriumacetatlösung versetzt und die Mischung zu 30 ccm Natriumlysalbinatlösung = 0.3 g, gegeben, die vorher mit 21 ccm 2-prozentiger Sodalösung alkalisch gemacht worden war. In der rotbraunen Flüssigkeit war ein geringer Niederschlag vorhanden, der beim Erwärmen auf 70° verschwand. Das so entstandene rote, durch Dialyse gereinigte Trihydroxyd-Hydrosol wurde in der vorstehend angegebenen Weise mit Wasserstoff reduziert und in feste Form übergeführt. Ausbeute 0.5871 g.

0.1006 g Sbst.: 0.0484 g Ir, 0.0141 g  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

Gef. Ir 48.12, Na 4.53.

Nach einjähriger Aufbewahrung lösten sich die Präparate Nr. XV und XVI bei schwachem Erwärmen in alkalisch gemachtem Wasser zum Iridium-Sol, das sich nach einigem Stehen zum blauen Tetrahydroxyd-Hydrosol oxydierte.

### 108. A. Michaelis† und C. A. Rojahn: Die Übertragung der Friedel-Craftsschen Keton-Synthese auf Pyrazole.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Rostock.]

(Eingegangen am 26. März 1917.)

Das 4-Phenylketon des 1-Phenyl-3-methyl-5-chlor-pyrazols wurde zuerst von A. Michaelis und Friedr. Bender<sup>1)</sup> aus dem 1-Phenyl-3-methyl-4.5-dibenzoyl-pyrazolon<sup>2)</sup> erhalten und zwar durch Abspalten des Benzoylrestes in der 5-Stellung und Behandeln des so gewonnenen 4-Benzoyl-pyrazolons mit Phosphoroxychlorid im Rohr. Dieses Keton erwies sich als ein sehr reaktionsfähiger Körper, der sich vor allen Dingen mit Hydrazinhydrat unter Wasser- und Salzsäure-Austritt zu einem neuen Ringsystem, dem sogenannten Bipyrazol kondensieren ließ<sup>3)</sup>.

Es gelang damals nicht, weitere homologe Ketone und hieraus entsprechende Bipyrazole darzustellen.

Da es nicht uninteressant war, diese Körperklassen einer eingehenderen Untersuchung zu unterziehen, haben wir uns mit diesen Verbindungen näher befaßt.

Die Synthese der 4-Aryl-ketone verlief, wie schon kurz angedeutet, in folgenden Phasen:

1. Durch Schütteln einer alkalischen Lösung des 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolons mit überschüssigem Benzoylchlorid wird das 5-Benzoyl-pyrazolon gebildet.

2. Durch starkes Erhitzen der bei 1 erhaltenen 5-Benzoylverbindung mit Benzoylchlorid entsteht das 4.5-Dibenzoyl-pyrazolon.

3. Durch Behandeln mit alkoholischem Kali wird in der Dibenzoylverbindung der Benzoylrest der 5-Stellung herausgeworfen, und man erhält das 1-Phenyl-3-methyl-4-benzoyl-5-hydroxyl-pyrazol, woraus

<sup>1)</sup> Inaug.-Dissert., Rostock 1903; B. 36, 524 ff. [1903].

<sup>2)</sup> Nef, A. 266, 125 ff. [1891].    <sup>3)</sup> B. 36, 524 [1903].