

0.1006 g Subst.: 0.0484 g Ir, 0.0141 g Na_2SO_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. Bender¹⁾ aus dem 1-Phenyl-3-methyl-4.5-dibenzoyl-pyrazolon²⁾ 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 ließ³⁾.

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

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

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

4. durch Erhitzen mit Phosphoroxychlorid im Rohre das 1-Phenyl-3-methyl-4-benzoyl-5-chlor-pyrazol entsteht.

Größere Mengen des 4-Phenylketons waren wegen der umständlichen Darstellung und der schlechten Ausbeuten schwer zugänglich, auch konnten mit anderen Säurechloriden keine entsprechenden Ketone erhalten werden.

Es gelang nun, mit Hilfe der Friedel-Craftsschen Synthese beliebige aromatische Ketonradikale in meist guter Ausbeute einzuführen und so diese Körperklasse einer weiteren Untersuchung zu erschließen. Aliphatische Ketone jedoch konnten wir so nicht erhalten, auch stießen wir bei solchen Ketonen der aromatischen Reihe, die im Benzolkern einen stark elektronegativen Substituenten in *meta*- oder *para*-Stellung besitzen, auf erhebliche Schwierigkeiten der Darstellung. Es sank dann die Ausbeute bis auf ca. 2–5 % des angewandten Chlorpyrazols, ja von dem *m*-Bromphenylketon erhielten wir bei sechsmaliger Darstellung aus insgesamt 100 g Chlorpyrazol eine kaum zur Schmelzpunktbestimmung genügende Menge. Meist jedoch betrug die Ausbeute 60–90 %.

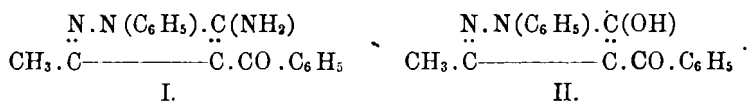
Die so erhaltenen 4-Ketoverbindungen verhalten sich durchaus wie echte aromatische Ketone, so reagiert die Carbonylgruppe, wie schon F. Bender für das 4-Benzoyl-5-chlor-pyrazol und Fel. Engelhardt für das 4-Benzoyl-5-pyrazolon¹⁾ nachwies, mit Hydrazinhydrat und Phenylhydrazin unter Bildung von Hydrazonen bzw. Phenylhydrazonen. Ein Oxim konnte bisher aus den gechlorten Ketonen nicht erhalten werden, doch erhielt F. Engelhardt²⁾ vom Benzoylpyrazolon ein solches.

Wie es scheint, drückt das *ortho*-ständige Chlor die Reaktionsfähigkeit der Ketongruppe herab, was auch dadurch bewiesen wird, daß F. Engelhardt mit Leichtigkeit das Phenylhydrazon des 4-Benzoyl-5-pyrazolons in essigsaurer Lösung auf dem Wasserbade erhielt, während sich die Kondensation bei dem 4-Benzoyl-5-chlor-pyrazol erst durch Erhitzen der Komponenten ohne Solvenzien im Rohre auf 150–160° vollzog³⁾.

Andererseits ist das Chloratom, durch die Ketongruppe in 4-Stellung, bedeutend beweglicher geworden. Während das Chlor bei nicht in 4-Stellung durch Ketonradikale substituierten Pyrazolen oder bei solchen, deren Carbonyl mit Phenylhydrazin kondensiert ist, außerordentlich fest gebunden ist und selbst durch stärkstes Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak im Rohr nicht abgespalten werden kann, läßt sich das Halogen im 4-Keto-5-chlor-pyrazol relativ leicht durch

¹⁾ ²⁾ B. 41, 2668ff. [1908]. ³⁾ B. 36, 524ff. [1903].

Erhitzen mit Ammoniak¹⁾ oder durch alkoholisches Kali²⁾ abspalten. Im ersten Fall erhält man das 4-Benzoyl-5-amino-pyrazol, im letzten das 4-Benzoyl-5-hydroxyl-pyrazol:



Ein weiterer Beweis für die Beweglichkeit des 5-Chlors wird durch die Ringbildung mittels Hydrazinhydrats erbracht.

Von den Ketonen untersuchten wir die Benzoyl-, *p*- und *o*-Toluy-, *o*-Chlorbenzoyl- und die *p*- und *m*-Brombenzoylverbindung. Vergleichlich versucht wurde die Darstellung der Acetyl-, Chloracetyl-, Propyl- und Phenylacetylverbindungen.

Die so erhaltenen Ketone sind durchweg farblose, gut krystallisierende, stabile Substanzen, die zumeist unter gewöhnlichem Druck ohne wesentliche Zersetzung destillierbar sind. Sie können stundenlang mit Natronlauge oder verdünnten Säuren gekocht werden, ohne die Ketogruppe abzuspalten.

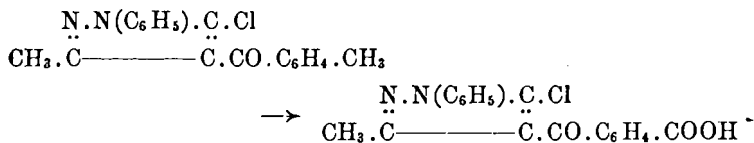
Durch Erhitzen mit Phosphorpentachlorid im Rohre wird, wie A. Michaelis und F. Bender konstatierten, das Ketonradikal durch Chlor ersetzt³⁾. Sie gelangten so zu dem 1-Phenyl-3-methyl-4.5-dichlor-pyrazol, das seinerzeit von A. Michaelis und Pasternack⁴⁾ dargestellt war.

Zu demselben Körper gelangten wir durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf die übrigen homologen Ketone.

Von dem Phenylketon wurden zur weiteren Identifizierung das Phenylhydrazon, die 5-Aminoverbindung und das Bipyrazol dargestellt, Körper, die genau mit denen von F. Bender übereinstimmten.

Ferner wurde das Hydrazon des 4-Benzoyl-5-amino-pyrazols und der β -Naphtholfarbstoff des diazotierten Benzoyl-amino-pyrazols erhalten. Alle Versuche, aus dem eben erwähnten Hydrazon durch Ammoniakabspaltung zu einem Bipyrazol zu gelangen, schlugen fehl.

Das 4-*p*-Tolylketon ließ sich in 80-prozentiger Schwefelsäure mittels einer 40—50-prozentigen Chromsäurelösung mit Leichtigkeit zu der entsprechenden Carbonsäure oxydieren:



¹⁾ ²⁾ ³⁾ B. 36, 524 ff. [1903].

⁴⁾ A. 238, 174.

Man gelangt so zu Keton säuren, die wohlcharakterisierte Na-, Ag-, Ca-, Ba-, Pb-, Cu-, Fe- und Ni-Salze bilden, die mit Ausnahme des Na-Salzes in Wasser sehr schwer löslich sind. Auch konnten leicht die Methylester der Ketocarbonsäuren erhalten werden, Substanzen, die gut krystallisieren und unzersetzt destillierbar sind.

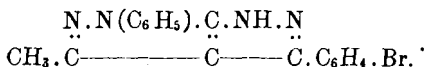
$$\begin{array}{ccc} \text{N} \cdot \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{C} \cdot \text{Cl} & \text{H}_2\text{N} \cdot \text{N} & \\ \parallel & \parallel & \parallel \\ \text{CH}_3 \cdot \text{C} \cdots \cdots \text{C} \cdots \cdots \text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 & \longrightarrow & \text{CH}_3 \cdot \overset{(3)}{\underset{\parallel}{\text{C}}} \cdots \cdots \overset{(6)}{\underset{\parallel}{\text{C}}} \cdots \cdots \overset{(4)}{\underset{\parallel}{\text{C}}} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ & & \begin{array}{ccc} \overset{(2)}{\text{N} \cdot \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{C} \cdot \text{NH} \cdot \text{N}} & \overset{(5)}{\text{N}} & \\ \parallel & \parallel & \parallel \\ & (1) & (6) \end{array} \end{array}$$

Aus den verschiedenen Ketonen erhielten wir die entsprechenden Bipyrazole, aus den Ketonensäuren aber konnten wir durch direkte Kondensation nicht die Bipyrazol-carbonsäuren erhalten; es bildeten sich unter Verharzung Gemische verschiedener Körper, deren Trennung stets mißlang. Aus den Ketonensäureestern entstanden, ebenfalls unter Verharzung, Säurehydrazide, die ebenso wenig isoliert werden konnten.

Wir versuchten auch, das aus dem 4-Tolyl-keton dargestellte TolyI-bi-pyrazol durch Oxydation direkt in die entsprechende Carbonsäure überzuführen, konnten aber nicht zu einem Erfolge gelangen, da die Substanz auch bei sehr vorsichtiger Oxydation verbrannte.

A. Michaelis und F. Bender stellten durch direkte Bromierung des 1,4-Diphenyl-3-methyl-bipyrazols in Eisessiglösung einen brom-

haltigen Körper her, dessen Schmelzpunkt bei über 300° lag¹⁾, und gaben ihm folgende Konstitution.

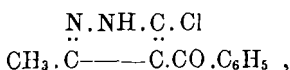


Da die Stellung des Broms in dem Benzolkern nicht ohne weiteres zu ermitteln war, beabsichtigten wir durch Kondensation des *m*- und des *p*-Bromphenylketons die bromierten Bipyrazole zu untersuchen und so durch Vergleich den Benderschen Körper zu identifizieren. Das *p*-Bromphenyl-bipyrazol vom Schmp. 246° erhielten wir, die *m*-Verbindung ließ sich, wie eingangs erwähnt, nicht erhalten. Es konnte also nur festgestellt werden, daß das Bendersche Bipyrazol nicht, wie bei einer Bromierung der 4-Stellung eigentlich zu erwarten gewesen wäre, in *para*-Stellung substituiert ist. Da erstens alle von uns erhaltenen, in 4-Stellung substituierten Bipyrazole weit unterhalb 300° schmelzen und zweitens die leichte Halogenisierung des Phenylrestes der 1-Stellung bei Pyrazolen durch die Untersuchungen von A. Michaelis und Pasternack²⁾ bereits dargetan war, nehmen wir an, daß in dem Benderschen Brom-bipyrazol das Halogen in das Aryl der 1-Stellung eingetreten ist.

Da alle bisher untersuchten Bipyrazole in 1-Stellung einen Substituenten besaßen, wäre es nicht uninteressant gewesen, einen Körper darzustellen, der weder in 1-, noch in 6-Stellung ein Radikal besitzt und mithin als die Muttersubstanz der Bipyrazole anzusprechen sein würde. Das so konstituierte Bipyrazol müßte durch die beiden Imidgruppen stark sauren Charakter haben.

Die Untersuchungen hierüber führten zwar nicht zu dem gewünschten Bipyrazol, aber zu anderen interessanten Ergebnissen.

Als Ausgangsmaterial für die Körperklasse hätte zunächst das 3-Methyl-4-benzoyl-5-chlor-pyrazol,



hergestellt werden müssen.

Wir kondensierten zunächst nach dem Verfahren von Curtius und Jay³⁾ Hydrazinhydrat mit Acetessigester und erhielten so das 3-Methyl-5-pyrazolon I und hieraus durch Behandeln mit Phosphor-

¹⁾ B. 36, 524 ff. [1903].

²⁾ B. 32, 2398—2412 [1899].

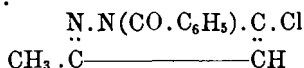
³⁾ J. pr. [2] 39, 52.

oxychlorid im Rohre das 3-Methyl-5-chlorpyrazol II, das zuerst von A. Michaelis und A. Lachwitz¹⁾ erhalten wurde.



Dieses Chlorpyrazol wurde mit 1 Mol. Benzoylchlorid der Friedel-Craftsschen Synthese unterworfen in der Erwartung, das 4-Benzoylketon zu bekommen.

Wir erhielten jedoch unter den üblichen Bedingungen bei der Ätherausschüttelung ein fast farbloses Öl, das bei gewöhnlichem Druck unzersetzt destillierbar war, in der Kälte zu farblosen Nadeln erstarrte, und dessen Analyse dem erwarteten Keton entsprach. Da sich aus diesem Körper durch Erwärmen mit Lauge und Säure der Benzoylrest leicht herauspalten ließ, was bei den 4-Ketoverbindungen nicht der Fall sein dürfte, mußte angenommen werden, daß eine *N*-Benzoylverbindung:



vorlag, was sich auch als richtig erwies.

In ganz analoger Weise erhielten wir die 1-Acetylverbindung als ein bei gewöhnlicher Temperatur flüssiges Öl. Dieselben Körper erhielten wir auch in noch besserer, fast quantitativer Ausbeute durch Erhitzen der ätherischen Lösung des Natriumsalzes vom 3-Methyl-5-chlor-pyrazol mit 1 Mol. Säurechlorid am Rückflußkühler bezw. im Rohre.

Mit den Experimenten hierüber beschäftigt, fanden wir in der Literatur Angaben von L. Knorr²⁾, E. Buchner³⁾ und Sjollem⁴⁾, die aus dem 5-Phenyl-pyrazol durch Benzoylieren in alkalischer Lösung und durch Kochen mit Säurechloriden ein Benzoylderivat vom Schmp. 59—60° erhielten. Auf diese Weise konnten wir jedoch von dem 3-Methyl-5-chlor-pyrazol keine derartigen Derivate erhalten.

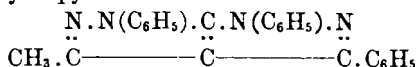
In der Annahme, daß bei Anwendung von 2 Mol. Säurechlorid bei der Friedelschen Synthese auch das Wasserstoffatom der 4-Stellung durch den Ketonrest ersetzt würde und man so zu dem 1.4-Dibenzoyl-3-methyl-5-chlorpyrazol gelangen würde, aus dem wahrscheinlich der 1-Benzoylrest ebenso leicht abgespalten werden könnte, gingen wir bei den weiteren Versuchen von der doppelten Menge Säurechlorid aus, erhielten aber unter den verschiedensten Bedingungen stets nur die 1-Benzoylverbindung. In keinem Falle konnten wir auch nur Spuren eines zweifach benzoylierten Körpers bekommen, auch dann nicht, wenn wir bei der Friedel-Craftsschen Synthese von dem reinen 1-Benzoyl-3-methyl-5-chlor-pyrazol ausgingen.

¹⁾ B. 43, 2106 ff. [1910].

²⁾ B. 28, 716 [1895]. ³⁾ B. 26, 258 [1893]. ⁴⁾ A. 279, 255 [1894].

Dieser Weg zur Darstellung der Bipyrazol-Muttersubstanz war also verschlossen.

Da die Versuche, Bipyrazole zu erhalten, die an den kopfständigen Stickstoffatomen keine Alkyle besitzen, fehlgeschlagen waren, lag es nahe, solche Doppelpyrazole zur Untersuchung zu ziehen, die in 1- und 6-Stellung gleichartig substituiert waren, z. B. das 1.4.6-Triphenyl-3-methyl-bipyrazol:



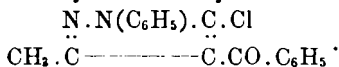
Man müßte dann von dem Phenylhydrazon des 1-Phenyl-3-methyl-4-benzoyl-5-chlor-pyrazols ausgehen und hier durch Salzsäure-Abspaltung Ringschluß bewerkstelligen.

Wir knüpften hier an die vergeblichen Versuche von F. Bender¹⁾ an, der fand, daß sich aus dem Phenylhydrazon das Chlor nicht herauspalten ließ. Wir versuchten es mit alkoholischem Ammoniak, Pyridin und verschiedenen Katalysatoren, aber stets mit demselben negativen Erfolg. Es mußten daher auch die Versuche in dieser Richtung aufgegeben werden.

Über weitere Versuche zur Darstellung der Bipyrazol-Muttersubstanz, die von Rojahn in Angriff genommen sind, aber aus äußeren Gründen einige Zeit unterbrochen werden müssen, wird derselbe demnächst berichten. Die Bearbeitung dieses Gebietes möchte er sich deshalb vorbehalten.

Experimentelles.

1-Phenyl-3-methyl-4-benzoyl-5-chlor-pyrazol,



In einem 250 ccm fassenden Rundkolben wurden 25 g frisch destilliertes 1-Phenyl-3-methyl-5-chlor-pyrazol mit 25.0 g Benzoylchlorid und 75 ccm ebenfalls frisch destilliertem und getrocknetem Schwefelkohlenstoff gemischt und hierzu unter stetem Umschwenken und Kühlen 25.0 g gepulvertes, möglichst kurz vorher sublimiertes Aluminiumchlorid gegeben. Vor jedesmaligem Zusatz von AlCl_3 muß man sich überzeugen, daß die vorher zugefügte Menge gelöst ist. Nun wurde der Kolben am Rückflußkühler mit aufgesetztem Chlorcalciumrohr im Wasserbade von 50—55° unter recht häufigem Umschwenken etwa 8 Std. erwärmt. Nach beendeter Reaktion wurde das noch warme Gemisch in 500 ccm Eiswasser gegossen, nach einiger Zeit mit Natronlauge stark alkalisch gemacht und das nicht umgesetzte Säurechlorid durch mehrstündiges Rühren mit der Turbine und Erwärmen auf ca. 40° in das entsprechende Natriumsalz übergeführt. Auch

¹⁾ loc. cit.

wurde hierdurch der Schwefelkohlenstoff verjagt. Durch drei- bis viermaliges Ausäthern entzieht man der Flüssigkeit das Keton und das nicht in Reaktion getretene Chlorpyrazol.

Die ätherische Lösung wurde mehrmals mit verdünnter Natronlauge, dann mit Wasser ausgeschüttelt und schließlich mit Chlorcalcium getrocknet. Nach dem Verdunsten des Äthers hinterblieb ein schwach gelblich gefärbtes Öl, aus dem sich bei gut gelungener Synthese bald reichlich Krystalle des 4-Benzoylketons ausschieden. Zur vollständigeren Trennung unterwarfen wir aber das Öl der Vakuumdestillation, wobei zuerst 1-Phenyl-3-methyl-5-chlor-pyrazol und bei 245° und 15 mm die Benzoylverbindung als farbloses Öl übergang, das in der Vorlage zu Krystallen erstarrte.

Ausbeute 60—75 % vom angewandten Chlorpyrazol. Aus verdünntem Alkohol, Aceton oder Eisessig umkrystallisiert, zeigten die Nadeln den Schmp. 87—88°.

0.1692 g Sbst.: 13.9 ccm N (17°, 754 mm). — 0.1542 g Sbst.: 0.0734 g AgCl.

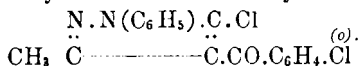
$C_{17}H_{13}N_2OCl$. Ber. Cl 11.97, N 9.45.

Gef. » 11.776, » 9.479.

Sowohl durch die Analyse, als auch durch die Darstellung einiger schon bekannter Derivate wurde die Identität mit dem von A. Michaelis und F. Bender dargestellten Körper bewiesen.

So wurden erhalten: das Phenylhydrazon des Ketons, $C_{23}H_{19}N_4Cl$, vom Schmp. 176°, das 1,4-Diphenyl-3-methyl-bipyrazol, $C_{17}H_{14}N_4$, vom Schmp. 232° und das 1-Phenyl-3-methyl-4-benzoyl-5-amino-pyrazol, $C_{17}H_{15}N_3O$, vom Schmp. 153°, die bereits früher beschrieben¹⁾.

1-Phenyl-3-methyl-4-o-chlorbenzoyl-5-chlor-pyrazol,



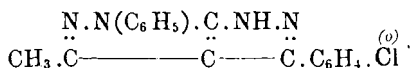
Das o-Chlorbenzoylketon erhielten wir ebenfalls mit Hilfe der Friedel-Craftsschen Synthese aus gleichen Gewichtsmengen o-Chlorbenzoylchlorid, 1-Phenyl-3-methyl-5-chlor-pyrazol und $AlCl_3$ unter Zusatz von CS_2 . Das ausgeätherte Öl erstarrte zu einem Krystallkuchen, der auf Ton abgepreßt und aus verdünntem Alkohol krystallisiert derbe, stark lichtbrechende, farblose Krystalle vom Schmp. 110° ergab. Ausbeute ca. 90 % vom angewandten Chlorpyrazol. Der Körper ist in fast allen gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht löslich und unlöslich in Wasser.

0.1744 g Sbst.: 0.1485 g AgCl.

$C_{17}H_{12}N_2OCl_2$. Ber. Cl 21.423. Gef. Cl 21.064.

Ein Phenylhydrazon ließ sich nicht erhalten, wir erhielten das Ausgangsmaterial zurück, oder es trat Verharzung ein. Die Ketonnatur wird aber durch den folgenden Körper bewiesen.

¹⁾ B. 36, 524 ff. [1903].

1-Phenyl-3-methyl-4-*o*-chlorphenyl-bipyrazol,

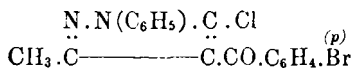
Durch 12-stündiges Erhitzen von 2.0 g 4-*o*-Chlorphenylketon mit 5.0 g 50-prozentiger Hydrazinhydratlösung im Rohre auf 180—200° erhielten wir ein Reaktionsprodukt, das aus einer schwach gelblich gefärbten klümprigen Masse und einer wäßrigen, auf Chlor reagierenden Flüssigkeit bestand. Der feste Körper wurde nach dem Auswaschen mit Wasser und Abpressen auf Ton aus verdünntem Eisessig umkrystallisiert und bildete so farblose, seidenglanzende Blättchen oder Nadeln vom Schmp. 251°. Ausbeute quantitativ.

Das Bipyrazol ist wie die meisten noch dargestellten Bipyrazole ziemlich schwer löslich in Alkohol, Eisessig, Benzol, Aceton und Ligroin, unlöslich in Wasser und Äther.

0.1084 g Sbst. : 16.4 ccm N (11°, 767 mm). — 0.1160 g Sbst. : 0.0525 g AgCl.

C₁₇H₁₃N₄Cl. Ber. N 18.16, Cl 11.49.

Gef. » 18.209, » 11.169.

1-Phenyl-3-methyl-4-*p*-brombenzoyl-5-chlor-pyrazol,

Genau wie die übrigen Ketone wurde aus 1-Phenyl-3-methyl-5-chlor-pyrazol und *p*-Brombenzoylchlorid das *p*-Brombenzoylketon dargestellt. Das Keton ist selbst im Vakuum nicht ganz unzersetzt destillierbar. Wir verfahren daher zur Trennung und Reinigung in der Weise, daß wir im Vakuum das unveränderte 1-Phenyl-3-methyl-5-chlor-pyrazol abdestillierten (bei 145—150° und 12 mm Druck), den Rückstand mit Alkohol aufnahmen, mit Tierkohle entfärbten und durch Zusatz von Wasser krystallisierten. Die abgenutzten Krystallnadeln kochten wir zur Entfernung der noch beigemengten *p*-Brombenzoesäure entweder mehrmals mit Wasser oder Natriumcarbonatlösung aus oder krystallisierten sie aus schwach alkalischem Alkohol um. Man erhält so das Keton in farblosen Nadeln vom Schmp. 124°.

Ausbeute nur etwa 5—10% vom Chlorpyrazol.

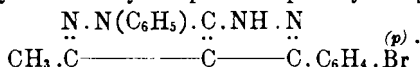
Das Keton ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln etwas schwerer löslich als das Benzoylketon.

Wesentlich bei der Darstellung ist frisch sublimiertes Aluminiumchlorid.

0.2250 g Sbst.: 0.1972 g AgCl + AgBr, hieraus 0.0852 g AgCl und 0.1120 g AgBr.

C₁₇H₁₂N₂OClBr. Ber. Cl 9.418, Br 21.227.

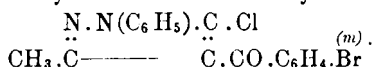
Gef. » 9.367, » 21.183.

1-Phenyl-3-methyl-4-*p*-bromphenyl-bipyrazol,

Das *p*-Bromphenylketon ergab mit Hydrazinhydrat 12 Stdn. im Schießrohr auf 160—180° erhitzt das aus einem Gemisch von Eisessig, Aceton und Wasser in farblosen, verfilzten Nadelchen krystallisierende 1-Phenyl-3-methyl-4-*p*-bromphenyl-bipyrazol vom Schmp. 246°. Ausbeute quantitativ.

0.0949 g Sbst.: 0.0501 g AgBr.

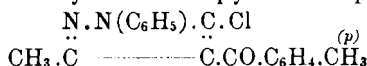
$\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{N}_4\text{Br}$. Ber. Br 22.636. Gef. Br 22.466.

1-Phenyl-3-methyl-4-*m*-brombenzoyl-5-chlor-pyrazol,

Das *m*-Bromphenylketon konnte nicht in nennenswerter Menge erhalten werden, trotzdem der Versuch sechsmal unter den verschiedensten Bedingungen, selbst im Vakuum angestellt und von insgesamt ungefähr 100 g Chlorpyrazol ausgegangen wurde. Wir erhielten stets das Ausgangsmaterial zurück und eine kleine Menge eines braunen Harzes, das sich bei der gewöhnlichen Vakuumdestillation unter Verkohlungen zersetzte.

Das Harz von drei Darstellungen unterwarfen wir im Hochvakuum bei 1/4 mm Druck der Destillation und bekamen wenige Milligramme eines zwischen 220—250° fast farblos übergehenden festen Körpers, der mehrmals aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, den Schmp. 70° zeigte.

Wenn auch die Menge der Substanz nicht zu einer Analyse reichte, so glauben wir doch die Verbindung als das *m*-Bromphenylketon ansprechen zu dürfen.

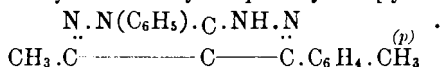
1-Phenyl-3-methyl-5-chlor-pyrazol-4-*p*-tolylketon,

Analog den vorgenannten Ketonen wurde mit Hilfe des *p*-Toluylsäurechlorids das 4-*p*-Tolylketon in einer Ausbeute von 60—80 % in Gestalt farbloser, bis 2 cm langer Nadeln vom Schmp. 86° erhalten (aus verdünntem Aceton-Alkohol). Siedepunkt über 300° bei gewöhnlichem Druck (fast unzersetzt), unzersetzt bei ca. 220° und 100 mm. Die Löslichkeitsverhältnisse sind fast dieselben wie bei den anderen Ketonen.

0.1542 g Sbst.: 12 cm N (15°, 761 mm). — 0.1324 g Sbst.: 0.0606 g AgCl.

$\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{N}_2\text{OCl}$. Ber. Cl 11.41, N 9.02.

Gef. » 11.323, » 9.139.

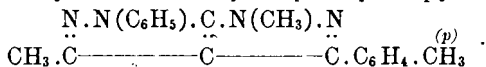
1-Phenyl-3-methyl-4-*p*-tolyl-bipyrazol,

Wie üblich im Rohre durch 12-stündiges Erhitzen mit Hydrazin auf 180—200° erhalten. Aus verdünntem Eisessig krystallisiert bildet es kleine, farblose Krystalle vom Schmp. 226°. Ausbeute quantitativ.

0.0984 g Sbst.: 17.2 ccm N (20°, 760 mm).

$C_{18}H_{16}N_4$. Ber. N 19.9. Gef. N 20.06.

1-Phenyl-3.6-dimethyl-4-*p*-tolyl-bipyrazol,

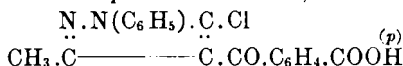


1 Mol. 1-Phenyl-3-methyl-4-*p*-tolyl-bipyrazol (2.0 g) lösten wir in 30 ccm absolutem Alkohol, versetzten die Lösung mit 1 Atom Natrium (0.16 g) und 1 Mol. Jodmethyl (1.0 g) und ließen 12 Stdn. in der Kälte stehen. Nach dieser Zeit hatten sich lange, farblose, stark lichtbrechende Nadeln ausgeschieden, die abgesaugt und aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert wurden. Durch Einengen des Filtrats erhielten wir noch eine weitere Menge des Körpers. Die Verbindung schmilzt bei 167° und ist in Alkohol, Eisessig und Aceton löslich, unlöslich in Wasser. Ausbeute fast quantitativ.

0.1208 g Sbst.: 16 ccm N (15°, 752 mm).

$C_{19}H_{18}N_4$. Ber. N 15.546. Gef. N 15.726.

1-Phenyl-3-methyl-5-chlor-pyrazol-4-ketophenyl-
p-carbonsäure,



Zur Oxydation des 4-*p*-Tolylketons löst man 15.0 g in 300.0 g konzentrierter Schwefelsäure und fügt tropfenweise unter Abkühlen 60 g Wasser hinzu. Nun wird ebenfalls unter Kühlung in einer Kältemischung durch langsames Zugeben einer 40—45-prozentigen Chromsäurelösung (2 CrO₃ auf 1 Mol.) oxydiert, bis die grüne Färbung in Kaffeebraun übergeht, und die letztere sich auch bei längerem Stehen nicht wieder in Grün verwandelt. Nach einigen Stunden wird das Ganze in Eiswasser gegossen und bleibt so über Nacht stehen. Am anderen Morgen hat sich ein weißes Pulver abgesetzt, das abgenutscht, mit Wasser gewaschen und aus einem Gemisch von Eisessig, Alkohol und Wasser umkrystallisiert wird. Durch mehrmaliges Ausäthern der Chromlösung erhält man noch ca. 10 % Ketonsäure. Nach öfterem Umkrystallisieren stellt die Säure kleine, weiße Nadeln vom Schmp. 195° dar. Bei höherem Erhitzen zersetzt sich der Körper. Leicht löslich ist er in Alkohol, Eisessig, Natronlauge, schwer in heißem Wasser. Ausbeute quantitativ.

Falls bei der Oxydation zu hohe Temperatur herrscht, ist die Säure oft gelb gefärbt. Man reinigt sie am besten in der Weise, daß man sie in möglichst wenig Natronlauge löst und die Lösung stark abkühlt, wodurch sich das rein weiße Natriumsalz in perlmutterglänzenden Schuppen abscheidet, die schnell abgesogen, mit wenig Eiswasser gewaschen und auf Ton abgepreßt werden. Durch verdünnte Schwefelsäure erhält man daraus die Keton-säure rein.

0.1446 g Sbst.: 10.8 ccm N (20°, 758 mm). — 0.1235 g Sbst.: 0.0514 g AgCl.

$C_{18}H_{13}N_2O_3\text{Cl}$. Ber. Cl 10.412, N 8.227.

Gef. » 10.296, » 8.552.

Natriumsalz der 1-Phenyl-3-methyl-5-chlor-pyrazol-4-ketophenyl-*p*-carbonsäure.

Wie schon bei der Darstellung der freien Säure ausgeführt, bildet diese ein in der Kälte verhältnismäßig schwer lösliches Natriumsalz, das zur Bildung des Silbersalzes und des Methylesters in der Weise gereinigt wurde, daß das Natriumsalz in möglichst wenig absolutem Alkohol gelöst und mit einer größeren Menge wasserfreiem Äther versetzt wurde. Nach mehreren Tagen war das rein weiße Natriumsalz in kleinen Schuppen auskrystallisiert. Diese wurden abgenutscht, mit Äther gewaschen und auf Ton getrocknet. Der Körper schmilzt unter Zersetzung bei über 300°; er ist löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther, in Wasser jedoch leichter als das Salz der *o*-Ketonsäure. Ausbeute sehr gut.

0.1792 g Subst.: 0.0343 g Na₂SO₄.

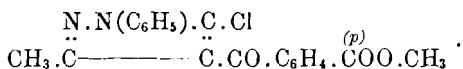
C₁₈H₁₂N₂O₃ClNa. Ber. Na 6.3436. Gef. Na 6.1974.

Die neutrale Natriumsalzlösung liefert mit AgNO₃, CaCl₂, BaCl₂, CuSO₄, Pb(NO₃)₂, NiSO₄, Co(NO₃)₂, FeSO₄ und FeCl₃, charakteristische Fällungen, von denen die des Silbersalzes analysiert wurde.

0.1560 g Subst.: 0.0486 g AgCl.

C₁₈H₁₂N₂O₃ClAg. Ber. Cl 7.925. Gef. Cl 7.707.

1-Phenyl-3-methyl-5-chlor-pyrazol-4-ketophenyl-*p*-carbonsäure-methylester,



I. Methode.

3.0 g des Silbersalzes der Ketophenyl-*p*-carbonsäure wurden mit 20 ccm wasserfreiem Äther und 1½ Mol. (ca. 1.5 g) Jodmethyl 12 Stunden lang im Bombenrohre im Wasserbade erhitzt. Der Äther wurde filtriert, der Rückstand wiederholt mit warmem Äther-Alkohol ausgezogen und die vereinigten Filtrate eingeeengt. Es schieden sich bald weiße Krystallnadeln des Esters ab, die, aus heißem Alkohol umkrystallisiert, den Schmp. 162° zeigten. Ausbeute quantitativ.

Der Ester ist in Äther leicht, in Alkohol jedoch schwer löslich.

Durch Kochen mit Alkali wird er leicht verseift.

II. Methode.

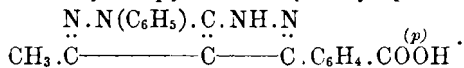
Genau denselben Ester erhielten wir durch Einleiten von trockenem Salzsäuregas in die warme methylalkoholische Lösung der Ketonsäure. Nach 2-stündigem Durchleiten wurde die Lösung in kaltes Wasser gegossen, der Niederschlag abgesaugt und zur Entfernung der unveresterten Säure mit warmer 10-prozentiger Natriumcarbonatlösung mehrmals ausgezogen. Der Rückstand wurde unter Zugabe von etwas Tierkohle aus heißem, unverdünnten Alkohol umkrystallisiert und stellte so ebenfalls farblose Nadeln vom Schmp. 162° dar.

Der Mischschmelzpunkt zeigte keine Depression. Ausbeute gut.

0.2015 g Sbst.: 0.0812 g AgCl.

$C_{19}H_{15}N_2O_3Cl$. Ber. Cl 10.00. Gef. Cl 9.969.

1-Phenyl-3-methyl-bipyrazol-4-phenyl-*p*-carbonsäure,



2.5 g gereinigtes Natriumsalz der *p*-Ketonsäure wurden mit 5.0 g 50-prozentiger Hydrazinhydratlösung 12 Stdn. im Bombenrohr auf 140—150° erhitzt. Der Rohrinhalt, der ein wesentlich anderes Aussehen hatte als das Reaktionsprodukt der *o*-Bipyrazol-carbonsäure, löste sich bis auf geringe harzige Verunreinigungen in 10-prozentiger Natriumcarbonatlösung. Die Bildung eines Hydrazids (siehe Bipyrazol-*o*-carbonsäure) konnte also nicht wahrgenommen werden.

Die Natriumcarbonatlösung gab mit HCl angesäuert einen fast weißen Niederschlag der chlorfreien Bipyrazol-carbonsäure. Mit Tierkohle gereinigt und aus Eisessig kristallisiert stellte die Säure kleine verfilzte Nadelchen dar, die unter Zersetzung bei über 300° schmolzen.

Der Körper ist in heißem Wasser sehr wenig, in Xylol, Benzol, Äther schwer, in Alkohol und Eisessig leichter löslich. Ausbeute mäßig.

Das Natriumsalz ist wasserlöslich.

0.1420 g Sbst.: 21.5 ccm N (12°, 758.4 mm).

$C_{18}H_{14}N_4O_2$. Ber. N 17.612. Gef. N 17.945.

1-Phenyl-3-methyl-5-chlor-pyrazol-4-*o*-tolylketon

(Formel siehe bei der *p*-Verbindung).

In gewohnter Weise wurde mit Hilfe des *o*-Toluylsäurechlorids das 4-*o*-Tolylketon in einer Ausbeute von oftmals 90—95% vom Gewichte des Chlorpyrazols erhalten.

Das Keton kristallisiert aus einem Gemisch von 2 Tln. Alkohol, 2 Tln. Aceton und 1 Tl. Wasser in derben, farblosen, stark lichtbrechenden Kristallen vom Schmp. 84° und Sdp. 243—245° unter 12 mm Druck.

Die Charakteristika sind dieselben wie bei der *para*-Verbindung.

0.1264 g Sbst.: 0.3221 g CO₂, 0.0566 g H₂O. — 0.2068 g Sbst.: 0.0939 g AgCl.

$C_{18}H_{15}N_2OCl$. Ber. C 69.543, H 4.868, Cl 11.41.

Gef. » 69.498, » 5.011, » 11.233.

Das

1-Phenyl-3-methyl-4-*o*-tolyl-bipyrazol

(Formel siehe bei der *p*-Verbindung)

wurde aus dem 4-*o*-Tolylketon in gewohnter Weise bei 180—200° erhalten. Aus verdünntem Eisessig kristallisiert bildet es farblose Blättchen vom Schmp. 217°.

0.1016 g Sbst.: 17.5 ccm N (21°, 761 mm).

$C_{18}H_{16}N_4$. Ber. N 19.44. Gef. N 19.73.

1-Phenyl-3-methyl-5-chlor-pyrazol-4-ketophenyl-*o*-carbonsäure (Formel siehe bei der *p*-Verbindung).

Versuche, diese Ketonsäure analog der *p*-Säure durch Oxydation des *o*-Tolylketons darzustellen, ergaben eine schlechte Ausbeute, da in konzentriert-schwefelsaurer Lösung die Oxydation zu heftig vor sich ging und ein großer Teil verbrannte. Wir verfahren deshalb in der Weise, daß wir 10 g 4-*o*-Tolylketon in 50 g Eisessig lösten, 50 g konzentrierte Schwefelsäure zfügten und auf 0° abkühlten. Alsdann wurde langsam im Verlaufe von 5 Stunden durch eine 40-prozentige wäßrige Chromsäurelösung oxydiert, indem peinlichst darauf geachtet wurde, daß die Temperatur nicht über 20° stieg. Nach beendigter Reaktion wurde das Gemisch in Eiswasser gegossen und die ausgeschiedene Säure am folgenden Tage abfiltriert. Das Filtrat wurde ungefähr neutralisiert und mit Äther ausgeschüttelt, wodurch man eine weitere Menge der Säure erhielt. Die Substanz wurde schließlich über das Natriumsalz gereinigt. Ausbeute fast quantitativ.

0.1240 g Sbst.: 9 ccm N (18°, 745 mm). — 0.1820 g Sbst.: 0.0763 g AgCl.

$C_{18}H_{13}N_2O_3Cl$. Ber. Cl 10.412, N 8.227.

Gef. „ 10.371, „ 8.24.

Das Natrium- und Silbersalz und der Methylester der *o*-Ketonsäure wurden wie die entsprechenden Salze der *p*-Säure erhalten. Das Verhalten ist diesen analog.

Der *o*-Methylester krystallisiert in zentimeterlangen, stark lichtbrechenden Nadeln vom Schmp. 122°.

0.2015 g Sbst.: 0.0812 g AgCl.

$C_{19}H_{15}N_2O_3Cl$. Ber. Cl 10.00. Gef. Cl 9.69.

1-Phenyl-3-methyl-bipyrazol-4-phenyl-*o*-carbonsäure
(Formel siehe bei der *p*-Verbindung).

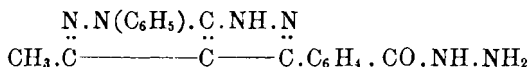
Genau wie bei der Bipyrazol-*p*-carbonsäure wurde zur Darstellung der *o*-Säure verfahren. Das Reaktionsprodukt in den Schießröhren bestand hingegen aus einer gelblich weißen, geschmolzenen Masse, citronengelben harten, bis 2 cm langen Krystallnadeln und überschüssiger Hydrazinhydratlösung. Das Gemisch der festen Körper wurde auf dem Wasserbade 1/2 Stunde mit 100 ccm 10-prozentiger Natriumcarbonatlösung erwärmt, wodurch der geschmolzene Körper in Lösung ging und die gelben Nadeln unverändert zurückblieben. Durch die Analyse wurden sie als das Hydrazid der Bipyrazol-carbonsäure identifiziert. Die Natriumcarbonatlösung gab in der Kälte, mit verdünnter Salzsäure angesäuert, einen dicken, fast weißen Niederschlag der Bipyrazol-carbonsäure, der, aus verdünntem Eisessig-Alkohol krystallisiert, farblose, kleine Nadeln vom Schmp. 232° (u. Z.) bildete. Die Lösungsverhält-

nisse sind wie bei der *p*-Säure. Ausbeute quantitativ, etwa gleiche Teile Säure und Hydrazid.

0.1637 g Sbst.: 25.5 ccm N (17°, 749.5 mm).

$C_{18}H_{14}N_4O_2$. Ber. N 17.612. Gef. N 17.868.

1-Phenyl-3-methyl-bipyrazol-4-phenyl-o-carbonsäure-hydrazid,



Das bei der Darstellung des vorigen Körpers als Nebenprodukt erhaltene Hydrazid wurde zwecks Entfärbung längere Zeit in verdünnter alkoholischer Lösung mit Tierkohle erhitzt und dann mehrmals umkrystallisiert. Die Gelbfärbung ließ sich nicht ganz entfernen.

Der Schmelz- resp. Zersetzungspunkt der Substanz blieb konstant bei 233°. Da der Schmelzpunkt fast derselbe wie der der Säure ist, wurde der Mischschmelzpunkt bestimmt. Dieser lag bei 209°.

Das Hydrazid wird durch Kochen mit alkoholischem Kali verseift, und man erhält die Carbonsäure mit allen ihr zukommenden Eigenschaften.

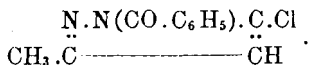
Der Körper löst sich in Alkohol und Eisessig ziemlich leicht, in Benzol äußerst schwer und ist unlöslich in Wasser.

0.1572 g Sbst.: 33 ccm N (11.5°, 756 mm).

$C_{18}H_{16}N_6O$. Ber. N 25.3. Gef. N 24.9.

(Analyse des Rohproduktes.)

1-Benzoyl-3-methyl-5-chlor-pyrazol,



I. Darstellungsweise.

Zur Darstellung der 1-Benzoylverbindung wurde genau so verfahren wie bei der Synthese der 4-Ketoverbindungen nach der Friedel-Craftsschen Reaktion.

Der ölige Ätherrückstand wurde auf dem Drahtnetz dreimal mit je 500 ccm Wasser, dem einige Tropfen Natronlauge beigegeben waren, ausgekocht und durch ein nasses Filter filtriert. In der wäßrigen Flüssigkeit war das unveränderte 3-Methyl-5-chlor-pyrazol gelöst, das nach dem Neutralisieren auskrystallisierte. Der auf dem Filter verbliebene ölige Rückstand wurde mit Äther aufgenommen, dieser mit Chlorcalcium getrocknet, filtriert, abgedunstet und das Öl der Vakuumdestillation unterworfen. Die Benzoylverbindung geht hierbei unter 60 mm Druck bei 218—220° als farbloses, eigenartig riechendes schweres Öl über, das in einer Kältemischung zu langen Krystallnadeln erstarrt, die den Schmp. 36° zeigen. Wegen seines niedrigen Schmelzpunktes gelang eine Umkrystallisation nicht gut, daher wurde der Körper durch mehrmalige Destillation gereinigt. Die Verbindung ist in allen ge-

bräuchlichen Lösungsmitteln leicht löslich, unlöslich jedoch in Wasser. Sie siedet unzersetzt bei 302° unter Atmosphärendruck.

Durch einstündiges Kochen mit Wasser wurden 5%, durch verdünnte Salzsäure 25% der Benzoylverbindung in Benzoesäure und 3-Methyl-5-chlorpyrazol gespalten; mit Natronlauge erwärmt trat bald vollständige Zerlegung in die Komponenten ein. Die Ausbeute bei der Darstellung betrug 50–60% des angewandten Chlorpyrazols.

II. Darstellungsart.

In quantitativer Ausbeute erhielten wir dieselbe 1-Benzoylverbindung dadurch, daß wir 5 g 3-Methyl-5-chlor-pyrazol in 30 ccm absolutem Äther lösten, reines drahtförmiges, metallisches Natrium in geringem Überschuß (1.2 g) zugeben und nach beendeter Wasserstoffentwicklung und nach dem Filtrieren am Rückflußkühler mit der berechneten Menge Benzoylchlorid (9.36 g) 5 Stunden auf dem Wasserbade erwärmen. (Chlorcalciumrohr auf dem Kühler!) Schon bald nach Beginn des Erwärmens bemerkt man Abscheidung von Natriumchlorid. Nach Beendigung der Reaktion wird das ätherische Filtrat mit Chlorcalcium getrocknet und der Destillation unterworfen.

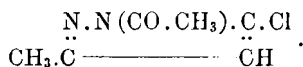
Bei 300–305° geht die Benzoylverbindung über, die durch mehrmalige Destillation gereinigt wird.

0.1250 g Sbst.: 0.2733 g CO₂, 0.0494 g H₂O. — 0.1307 g Sbst.: 14.7 ccm N (19°, 760 mm). — 0.1498 g Sbst.: 0.0976 g AgCl.

C₁₁H₉N₂OCl. Ber. C 59.85, H 4.112, N 12.705, Cl 16.078.

Gef. » 59.63, » 4.422, » 12.975, » 16.118.

1-Acetyl-3-methyl-5-chlor-pyrazol,



Da wegen des leicht siedenden Acetylchlorids die Reaktionstemperatur zu niedrig ist, mußte die Acetylierung in einem Gemisch von Benzol und Äther durch 18-stündiges Erhitzen im Rohr bei 100° vorgenommen werden.

Das Filtrat wurde unter gewöhnlichem Druck der fraktionierten Destillation unterworfen. Bei 201–202° ging die Acetylverbindung als ein farbloses Öl über, das in einer Kältemischung zu farblosen Krystallen erstarrte, bei gewöhnlicher Temperatur jedoch flüssig war. Der Körper schmilzt bei +15° und besitzt einen süßlichen, brennenden Geschmack und eigenartigen Geruch. Er löst sich in den meisten gebräuchlichen Lösungsmitteln, außer in Wasser.

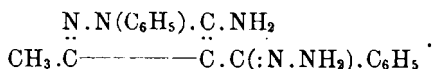
Durch verdünnte Säuren und Alkalien wird die Verbindung noch bedeutend leichter in die Komponenten gespalten als die Benzoylverbindung.

0.1442 g Sbst.: 22.2 ccm N (14°, 750 mm). — 0.2648 g Sbst.: 0.2369 g AgCl.

C₆H₇N₂OCl. Ber. N 17.674, Cl 22.365.

Gef. » 17.902, » 22.133.

Hydrazon des 1-Phenyl-3-methyl-4-benzoyl-5-amino-pyrazols,



Dieses wurde durch 24-stündiges Erhitzen des 5-Aminopyrazols (B. 36, 524 ff. [1903]) mit überschüssiger Hydrazinhydratlösung im Rohre bei 140—150° als eine glasige, geschmolzene Masse erhalten, die, aus verdünntem Eisessig krystallisiert, gelbe Nadeln vom Schmp. 276—277° darstellte. Das Hydrazon ist löslich in Eisessig, Alkohol, Benzol, unlöslich in Wasser. Ausbeute quantitativ.

0.1470 g Sbst.: 0.3760 g CO₂, 0.0746 g H₂O. — 0.1442 g Sbst.: 30.7 ccm N (21°, 760.5 mm).

C₁₇H₁₇N₅. Ber. C 70.06, H 5.886, N 24.05.

Gef. » 69.76, » 5.68, » 24.36.

β-Naphthol-Farbstoff des 1-Phenyl-3-methyl-4-benzoyl-5-amino-pyrazols.

Die diazotierte, stark salzsaure Lösung des 1-Phenyl-3-methyl-4-benzoyl-5-amino-pyrazols gibt mit einer alkalischen β-Naphthollösung einen dunkelroten, krystallinischen Farbstoff, der, aus einem Benzol-Petroläther-Gemisch krystallisiert, rote, grünlich schillernde Nadeln vom Schmp. 164° darstellt, die in heißem Alkohol, Äther, Chloroform und Eisessig löslich und in Wasser unlöslich sind.

0.0744 g Sbst.: 8.3 ccm N (10°, 748 mm).

C₂₇H₂₀N₄O₂. Ber. N 12.95. Gef. N 13.745.

109. Otto Diels: Zur Kenntnis des Kohlensuboxyds.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Kiel.]

(Eingegangen am 24. April 1917.)

Zu der soeben erschienenen Mitteilung der HHrn. Alfred Stock und Hugo Stoltzenberg¹⁾: »Über die Darstellung des Kohlensuboxyds aus Malonsäure und Phosphorpentoxyd« möchte ich mir einige kurze Bemerkungen gestatten.

Zweifelloos ist es erstrebenswert, bei sehr einfach gebauten und darum besonders interessanten Verbindungen die physikalischen Konstanten mit einem möglichst hohen Grad von Genauigkeit zu bestimmen, und ich will gerne anerkennen, daß die von den erwähnten Autoren nach einem neuen originellen Verfahren gefundene Zahl von

¹⁾ B. 50, 498 [1917].