

das aus Diäthylendiamin und Benzolsulfochlorid entsteht. Zu dem Behufe wurden 2 g der Verbindung in 90 g siedendem Amylalkohol gelöst und in die Lösung 3.5 g metallisches Natrium eingebracht. Nach beendigter Reaction wurde die Lösung mit Wasser geschüttelt und die beiden Flüssigkeitsschichten getrennt. Da eine Probe des Amylalkohols sich fast ohne Rückstand verflüchtigte, so konnte das Dibenzolsulfodiäthylendiamin nicht entstanden sein, welches sich in der amyalkoholischen Lösung hätte vorfinden müssen. Es blieb aber noch die Möglichkeit, dass die Benzolsulfogruppen abgespalten waren, indem sich freies Diäthylendiamin gebildet hatte. Daher wurde in der wässrigen Lösung nach dieser Base gesucht und dieselbe auch aufgefunden. Bei der Destillation der Lösung ging eine alkalisch reagirende Flüssigkeit über, die den Geruch des Diäthylendiamins besass.

Das Thermometer stieg anfangs langsam von 100—130°, dann schnell bis gegen 180°. Das Destillat gab mit Jodwismuthjodkalium den charakteristischen, scharlachrothen, krystallinischen Niederschlag, mit Platinchlorid aus verdünnter Lösung die vierseitigen, gelben Blättchen ganz so, wie sie A. W. v. Hofmann <sup>1)</sup> beschreibt. Zur Identificirung wurde endlich noch die Dibenzoylverbindung durch Schütteln mit Benzoylchlorid und Natronlauge dargestellt, die nach dem Umkrystallisiren ans Alkohol bei 190—191° schmolz. Das Platinsalz wurde analysirt und gab:

Ber. für  $C_4H_{10}N_2 \cdot H_2PtCl_6$  Proc: 39.27; gef. Proc.: 39.22.

Zur technischen Gewinnung des Diäthylendiamins (Piperazins) ist der vorstehend skizzirte Weg durchaus ungeeignet.

## 20. L. Knorr: Notiz über die Pyrazolinreaction.

[Vorläufige Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Jena.]  
(Eingegangen am 2. Januar.)

Pyrazolinbasen, welche vom Phenylhydrazin abstammen, zeigen eine charakteristische Reaction, auf welche ich früher wiederholt aufmerksam gemacht habe.

Sie verwandeln sich in saurer Lösung unter dem Einfluss oxydirender Mittel, wie Chromsäure, salpetrige Säure, Eisenchlorid, Wasserstoffsuperoxyd u. s. w. in fuchsinrothe bis blaue Farbstoffe.

»Diese »Pyrazolinreaction« gestattet die Erkennung sehr geringer Mengen der betreffenden Pyrazoline.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 23, 3301.

Die Reaction wird am besten in der Weise ausgeführt, dass man eine Spur<sup>1)</sup> der Base in ziemlich starker Schwefelsäure auflöst und zu dieser Lösung einen Tropfen Natriumnitrit- oder Natriumdichromatlösung zufügt.

Die Reaction lässt sich bekanntlich auch gut zur Erkennung der vom Phenylhydrazin abstammenden Pyrazole verwerthen, da diese sich leicht durch Reduction mit Natrium und Alkohol in Pyrazoline überführen lassen.

Die Ausführung dieser »Pyrazolreaction« geschieht zweckmässig in folgender Weise:

Ein Pröbchen der Pyrazolbase wird im Reagirglas in Alkohol gelöst und in die siedende Lösung ein Stückchen Natrium geworfen.

Nach der Auflösung des Metalls verdünnt man mit Wasser, verjagt den Alkohol, sammelt die Pyrazolinbase durch Ausäthern und nimmt mit dem Aetherrückstand die oben beschriebene Pyrazolinreaction vor.

Diese einfache Reaction lässt an Empfindlichkeit nichts zu wünschen übrig.

Sie leistet daher bei den Arbeiten in der Pyrazolreihe ganz vorzügliche Dienste.

Ich habe mir deshalb die Aufgabe gestellt, die Grenzen der Anwendbarkeit dieser Reaction und die Natur der Pyrazolinfarbstoffe zu ermitteln.

Es hat sich bis jetzt Folgendes ergeben:

1. Die Pyrazolreaction scheint allgemein anwendbar zur Erkennung der sauerstofffreien Pyrazolbasen, die sich vom Phenylhydrazin ableiten, also bei den Derivaten des 1-Phenylpyrazols.

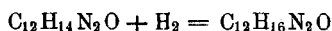
2. Die Pyrazolone, welche vom Phenylhydrazin abstammen, zeigen die Reaction nur ausnahmsweise.

1-Phenyl-3-methylpyrazolon und Antipyrin z. B. zeigen sie nicht, dagegen tritt sie in ausgezeichneter Weise ein beim 1:Phenyl-3-4-Tri-methylpyrazolon<sup>2)</sup>.

<sup>1)</sup> Oxydirt man die Pyrazoline in concentrirteren Lösungen, so erhält man meist Niederschläge von schmutzigem Aussehen.

<sup>2)</sup> Das Phenyltrimethylpyrazolon wird bei der Reduction mit Natrium und Alkohol nicht in eine sauerstofffreie Pyrazolinbase verwandelt.

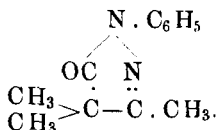
Es entsteht nach der Gleichung



ein Reductionsproduct, das sich oxydirenden Mitteln gegenüber wie ein Pyrazolin verhält.

Die Untersuchung dieser Verbindung ist noch nicht abgeschlossen.

Die Bildung dieses Reductionsproductes hat, wie mir Hr. Dr. Von gerichten mittheilt, auch Hr. Dr. Merling in den Laboratorien der Farbwerke in Höchst beobachtet.



3. Gänzlich versagt die Pyrazolreaction bei allen Pyrazolen, welche sich aus dem Hydrazinhydrat gewinnen lassen, selbst wenn sie im Pyrazolkern durch Benzolreste substituiert sind.

Es sind solche Pyrazole in grösserer Zahl in meinem Laboratorium dargestellt und in dieser Hinsicht untersucht worden.

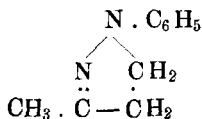
Das Pyrazol selbst und seine Homologen, das Phenylmethylpyrazol<sup>1)</sup> (dargestellt aus Benzoylacetone und Hydrazinhydrat), das 3-5-Diphenylpyrazol (dargestellt aus Dibenzoylmethan und Diamid) und eine Reihe weiterer aus dem Diamid dargestellter Pyrazole, sie alle zeigen die Pyrazolreaction nicht.

Es scheint demnach, dass das Eintreten der Reaction von der Anwesenheit des Benzolrestes in der Stellung 1 bedingt ist.

Gemeinschaftlich mit Hrn. Grenzfelder bin ich bemüht, die unbeständigen Pyrazolinfarbstoffe zu isoliren, um ihre Natur aufzuklären. Unsere Untersuchungen haben bis jetzt folgendes Resultat ergeben:

Die fraglichen Farbstoffe scheinen Salze von Basen zu sein, welche durch Verkettung zweier Pyrazolinreste entstehen.

So zum Beispiel gewinnt man leicht aus dem 1-Phenyl-3-methylpyrazolin

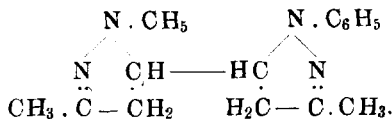


durch vorsichtige Oxydation eine Base vom Schmelzpunkt 275—278°, welche aus Eisessig in charakteristischen silberglänzenden Blättchen krystallisirt und sich in Mineralsäuren mit fuchsinrother Farbe auflöst.

Die Salze der Base dissociiren leicht. Auf Zusatz von viel Wasser verschwindet die rothe Farbe und erscheint wieder beim Zufügen concentrirter Säure.

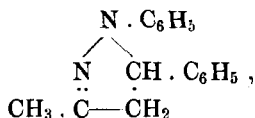
Es erklärt sich so die oft beobachtete Unbeständigkeit der Pyrazolinfarbstoffe.

Die Base besitzt wahrscheinlich folgende Constitution:



<sup>1)</sup> Ueber diese Base und ihre Derivate wird Hr. Sjollemas an anderem Orte Mittheilung machen.

Es spricht dafür der Umstand, dass die gleiche Verbindung auch bei der Oxydation des 1.5-Diphenyl-3-methylpyrazolins,



gewonnen wird.

In diesem Falle erfolgt die Verkettung der Pyrazolinkerne unter Eliminirung des in der Stellung 5 fixirten Benzolrestes.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{N}_4$  Proc.: C 75.42, H 6.92, N 17.67; gef. Proc.: C 75.24, H 6.87, N 17.89.

Wir hoffen bald weitere Mittheilungen über diese eigenthümliche Klasse der Pyrazolinfarbstoffe machen zu können.

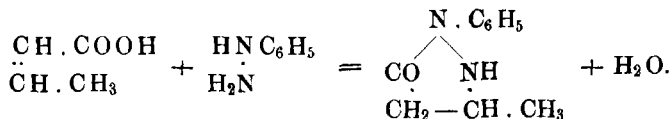
## 21. L. Knorr und P. Duden: Pyrazolderivate aus ungesättigten Säuren und Hydrazinen.

(II. Mittheilung.)

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Jena.]

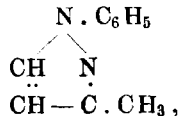
(Eingegangen am 2. Januar.)

In unserer ersten Mittheilung<sup>1)</sup> haben wir gezeigt, dass die Krotonsäure mit Phenylhydrazin nach folgender Gleichung reagirt:



Das erhaltene Kondensationsprodukt<sup>2)</sup> wurde als 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolidon aufgefasst, da es sich durch Oxydationsmittel glatt in das bekannte 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon überführen liess.

Durch Einwirkung von Phosphorpentasulfid in der Wärme entsteht aus dem 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolidon das 1-Phenyl-3-methylpyrazol



welches Knorr zuerst bei der Destillation des 1-Phenyl-3-methyl-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 25, 75.

<sup>2)</sup> Diese Verbindung ist auch, wie uns Hr. Dr. Vongerichten mittheilt, in den Laboratorien der Farbwerke zu Höchst von Hrn. Dr. Merling dargestellt und von Hrn. Dr. Stolz weiter bearbeitet worden.