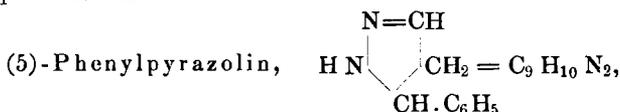


## 141. R. v. Rothenburg: Ueber (5)-Phenylpyrazolin.

(Eingegangen am 5. März.)

Der Umstand, dass aus Akrolein und Hydrazinhydrat Pyrazolin<sup>1)</sup> und aus Akrolein und Phenylhydrazin (1)-Phenylpyrazolin<sup>2)</sup> entsteht, hatte mich veranlasst, gelegentlich die Einwirkung von überschüssigem Hydrazinhydrat auf Zimmtaldehyd zu studiren, da es mir wahrscheinlich erschien, dass das Cinnamylidenazin<sup>3)</sup>  $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH : CH : N : N : CH \cdot CH : CH \cdot CH \cdot C_6H_5$  nicht das einzige Einwirkungsproduct des Hydrazins auf Zimmtaldehyd war. Dieses ist in der That der Fall, denn während in der Kälte immer nur das Azin entsteht, geht dasselbe quantitativ in



über, wenn man es mit überschüssigem Hydrazinhydrat im Rohr einige Stunden auf  $120^\circ$  erhitzt. Das Pyrazolin schwimmt als Oel auf der wässrigen Hydrazinlösung; da es sich nicht unzersetzt destilliren liess, habe ich es mit viel Wasser gewaschen und im Exsiccator getrocknet. Es war ganz frei von Zimmtaldehyd und zeigte wie das Pyrazolin einen eigenthümlichen Pilzgeruch. Nach der Synthese muss die Substanz (5)-Phenylpyrazolin sein. Sie giebt eine gelbrothe Nitroverbindung, ein gelbbraunes Benzaldehydderivat und einen blutrothen basischen Azokörper.

Analyse: Ber. für  $C_9H_{10}N_2$ .

Procente: C 79.0, H 6.8, N 19.2.

Gef. » » 76.6, » 7.5, » 19.6.

Da es mir nicht gelang, die Substanz bei einem allerdings nur mit geringer Menge ausgeführten Oxydationsversuch in Buchner's<sup>4)</sup> Phenylpyrazol, Schmp.  $228^\circ$ , überzuführen, so dürfte diesem wohl nicht die Constitution als (5)-Phenylpyrazol, sondern als (3)-Phenylpyrazol zuzuschreiben sein. Da sich mein Phenylpyrazolin auch insofern von dem Buchner's unterscheidet, dass es beim Erwärmen mit reducirter Salzsäure in ein in derben Prismen krystallisirendes Chlorhydrat eines Bis(5)-Phenylpyrazolins übergeht, das mit Soda die freie Base als gelbliche Flocken abscheidet, die sich in Salzsäure mit orangegelber Farbe wieder lösen; da dieselben keine Garantie der Reinheit boten und keinen scharfen Schmelzpunkt zeigten, wurde nur ihr Platinsalz analysirt.

<sup>1)</sup> F. Wirsing, Dissertation, Kiel 1893.<sup>2)</sup> E. Fischer und O. Knoevenagel, Ann. 239, 194.<sup>3)</sup> R. Curtius und R. Jay, Journ. f. pract. Chem. [2], 39, 118.<sup>4)</sup> E. Buchner und H. Dessauer, Ber. 26, 259.

**Bis-(5)-Phenylpyrazolin-Chloroplatinat,**  
 $2 [2(C_9H_{10}N_2)HCl] PtCl_4 + 7 H_2O.$

Sehr schwer löslich; verliert Salzsäure unter Zersetzung schon unter  $100^0$ , weshalb directe Krystallwasserbestimmung unmöglich. Gelbe körnige Krystallaggregate.

Analyse: Ber. für  $C_{36}H_{58}N_8O_7PtCl_6$ .

Procente: Pt 17.5,           N 16.0.

Gef.           »           » 17.2, 17.3,   » 10.2.

Um Collisionen zu vermeiden, habe ich diese Versuche abgebrochen, doch gelegentlich revidirt, um mir die Priorität für Ueberführung eines Azins in ein Pyrazolin zu sichern.

Das Studium der Pyrazolone aus Acetessigester und Benzoyl- essigester und Hydrazinhydrat veranlasste mich auch, die Einwirkung von Acetessigaldehyd und Benzoylaldehyd auf Diammoniumhydrat zu studiren, die zu einem Methyl- resp. Phenylpyrazol führten, die beide jedenfalls gleichzeitig als (3)- und (5)-Derivate auftreten.

Benzoylaldehyd reagirt sehr heftig mit Hydrazinhydrat. Dem Gemisch entzog ich die Basen mit Salzsäure; aus der salzsauren Lösung erhielt ich mit Soda ein Phenylpyrazol vom Schmp.  $228^0$  neben niedriger schmelzenden Krystallaggregaten, die wohl ein Gemisch von Buchner's Phenylpyrazol mit dem Isomeren waren.

Das schöne hellgelbe bis orangegelbe

Phenylpyrazol-Chloroplatinat  $2 [C_9H_8N_2, HCl] PtCl_4$  (bei  $110^0$ ) zeigte alle von Buchner angegebenen Eigenschaften.

Analyse: Ber. für  $C_{18}H_{18}N_4PtCl_6$ .

Procente: Pt 28.1.

Gef.           »           » 27.6.

Analog liefert Acetessigaldehydnatrium mit Hydrazinacetat Methylpyrazol, welche ebenfalls ein gelbes, körnigkrystallinisches

Methylpyrazol-Chloroplatinat  $2 [C_4H_6N_2, HCl] PtCl_4$  liefert.

Analyse: Ber. für  $C_8H_{18}N_4PtCl_6O_2$ .

Procente: P 32.8.

Gef.           »           » 32.9.

Auch diese Versuche, die zum Theil in Kiel, zum Theil in Mannheim ausgeführt wurden, habe ich schon vor längerer Zeit eingestellt.

Das Hydrazinhydrat zu vielen Versuchen habe ich in der Weise erhalten, dass ich eine siedende Hydrazinsulfatlösung mit einer eben solchen Baryhydratlösung fällte und das Filtrat fractionirte. Ausbeute an absolutem Hydrazinhydrat 70 — 80 pCt. der Theorie. Den Rest

gewann ich quantitativ wieder als Sulfat durch Eindampfen des mit Schwefelsäure angesäuerten Destillationsvorlaufs. Hierbei umgeht man eine Silberretorte und das sonst leicht mögliche Auftreten von Schwefelammonium und wahrscheinlich auch Hydrazinsulfid.

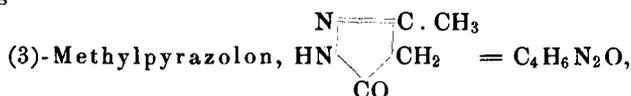
Berlin, im März 1894.

#### 142. R. v. Rothenburg: Pyrazolonderivate aus Dehydracetsäure und Cumalinsäure.

(Eingegangen am 7. März.)

Da die Dehydracetsäure und Dehydrobenzoylessigsäure durch Condensation von je 2 Molekülen Acetessigester resp. Benzoylessigester entstehen, so lag der Gedanke nahe, dass sie, wenn auch nicht in jene selbst, so doch in Derivate derselben überführbar sein würden. Dieses ist, wie ich unten zeige, nun in der That der Fall bei der Einwirkung von Hydrazin und sprechen diese Reactionen durchaus für Feist's <sup>1)</sup> Auffassung der Constitution beider Säuren.

Lässt man Hydrazinhydrat (2 Mol.) energisch auf Dehydracetsäure (1 Mol.) einwirken, und zwar erhitzt man hierbei am besten mit wenig Alkohol im Druckrohr einige Stunden auf 120°, so erfolgt quantitative Bildung von



welches Curtius und Jay aus Acetessigester und Hydrazinhydrat erhielten<sup>2)</sup>. Schmp. 215°.

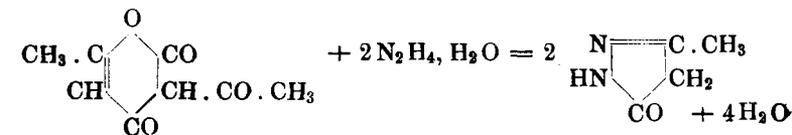
Analyse: Ber. für C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>N<sub>2</sub>O.

Procente: N 28.6.  
Gef. » » 28.7.

Dasselbe wurde noch identificirt durch Ueberführung in (3)-Methyl-(4)-isonitrosopyrazolon, seideglänzende, gelbe Nadeln.

(3)-Methylpyrazolon-(4)-azobenzol, rothe, flache Nadeln mit metallischem Glanz. Schmp. 197°.

Reactionsverlauf:



<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 257, 253, diese Berichte 25, 340.

<sup>2)</sup> Journ. für prakt. Chem. [2], 33, 121.