

Es wurde gefunden:

- für 5.5'-Dibrom-indigo: $\lambda = 601.6$,
 für 5.7.5'-Tribrom-indigo: $\lambda = 608.7$,
 für 5.7.5'.7'-Tetrabrom-indigo: $\lambda = 611.7$.

Das Leukoprodukt des Tetrabrom-indigos läßt sich nach der Methode des Verfassers¹⁾ durch Reduktion in alkoholischer Suspension mit Natriumhydrosulfit leicht und glatt erhalten.

Es löst sich in Alkalien mit gelber Farbe. Aus dieser Küpe kann Baumwolle in schönen, blauen, sehr echten Tönen gefärbt werden.

Bemerkenswert ist die Tatsache, daß die größte Lebhaftigkeit des Tones erst beim Seifen erhalten wird (5 g Seife und 5 g Soda pro Liter kochend).

Dank der Liebenswürdigkeit von Hrn. E. Noelting konnte die vorstehende Untersuchung im Laboratorium der Chemie-Schule, Mülhausen i. E., ausgeführt werden.

Der Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel bin ich endlich für Überlassung von Versuchsmaterial zu großem Dank verpflichtet.

Malmerspach i. E., Oktober 1909.

643. K. Auwers und H. Voss:

Über den Einfluß der Konstitution auf die Umwandlung von Phenylhydrazonen ungesättigter Verbindungen in Pyrazoline.

(Eingegangen am 9. November 1909.)

Einleitung.

Vor einiger Zeit wurde mitgeteilt²⁾, daß die Phenylhydrazone ungesättigter Aldehyde und Ketone mit α -ständiger Doppelbindung durch kochenden Eisessig mit besonderer Leichtigkeit in die isomeren Pyrazoline umgewandelt werden können. Die Reaktion verläuft meist ohne wesentliche Bildung von Nebenprodukten und läßt sich auch auf empfindliche Hydrazone anwenden, die beim Erhitzen für sich keine glatte Umlagerung, sondern tiefer gehende Zersetzung erleiden. Da mithin die neue Methode ein etwas genaueres Studium jener interessanten molekularen Umwandlung gestattet, haben wir sie dazu benutzt, um festzustellen, ob zwischen der Konstitution jener Hydrazone

¹⁾ Eug. Grandmougin, Verwendung von Natriumhydrosulfit als Reduktionsmittel für organische Substanzen: Journ. f. prakt. Chem. [2] **76**, 142 [1907].

²⁾ K. Auwers und K. Müller, diese Berichte **41**, 4230 [1908].

und ihrer Neigung, sich in Pyrazoline zu verwandeln, gesetzmäßige Beziehungen irgend welcher Art bestehen.

Ein anscheinend grundsätzlicher Unterschied fällt bereits bei der Durchsicht der früheren Beobachtungen ohne weiteres auf. Phenylhydrazene von Verbindungen des Typus $R.CH:CH.CO.R'$ sind bisher nur isoliert worden, wenn R ein aromatisches Radikal war, während die Derivate der rein aliphatischen ungesättigten Aldehyde und Ketone sich sofort in die entsprechenden Pyrazoline umlagerten. Beispiele hier für sind das 1-Phenyl-pyrazolin und das 3.5.5-Trimethyl-1-phenyl-pyrazolin, die bei der Einwirkung von Phenylhydrazin auf Acrolein und Mesityloxyd entstehen¹⁾.

Ob diese Umlagerung bei den betreffenden aliphatischen Substanzen ausnahmslos eintritt, oder ob bestimmte strukturelle Einflüsse sie verhindern können, scheint noch nicht geprüft worden zu sein. Wir haben uns mit dieser Frage vorläufig nicht beschäftigt, sondern zunächst die Verhältnisse bei den Phenylhydrazonen ungesättigter aromatischer Aldehyde und Ketone untersucht.

Hier lag folgender Gegensatz vor: Die Phenylhydrazone des Zimtaldehyds und des Benzalacetons sind existenzfähig und gehen erst bei höherer Temperatur oder unter dem Einfluß des siedenden Eisessigs in Pyrazoline über; das Phenylhydrazon des Benzalacetophenons lagert sich dagegen, wie besondere Versuche zeigten, selbst bei niedriger Temperatur so rasch in das bekannte 1.3.5-Triphenylpyrazolin um, daß seine Isolierung bis jetzt nicht geglückt ist. Die Natur des Radikals R' muß also einen bestimmenden Einfluß auf die Beständigkeit dieser Hydrazone ausüben.

Wir haben daraufhin diesen Punkt näher untersucht und konnten feststellen, daß in erster Linie nicht die Schwere, sondern die Struktur von R' den Ausschlag gibt. Unter gewöhnlichen Bedingungen beständig sind nämlich außer den beiden genannten die Phenylhydrazone der Benzalverbindungen folgender Ketone: Methyläthylketon, Methyl-n-propylketon, Methyl-n-butylketon und Methyl-n-nonylketon; unbeständig sind dagegen die entsprechenden Derivate des Methylisopropylketons und besonders des Methyl-tert.-butylketons.

Solange also R' einen primären aliphatischen Rest von der Form $-CH_2-C\dots\dots$ darstellt, ist die Neigung der Hydrazone zur Umlagerung gering. Allerdings lieferten in manchen Fällen die bei der Darstellung dieser Hydrazone abfallenden Mutterlaugen die Knorr'sche Pyrazolin-Reaktion, ein Beweis dafür, daß ein Teil des Materials

¹⁾ E. Fischer und O. Knoevenagel, Ann. d. Chem. **239**, 194 [1887].

Umlagerung erlitten hatte; doch handelte es sich in den von uns untersuchten Fällen stets um sehr geringe Mengen, denn diese Nebenprodukte konnten nur an der äußerst empfindlichen Farbreaktion erkannt, nicht aber in reinem Zustand isoliert werden.

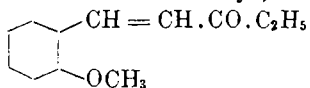
Ist dagegen mit dem Carbonyl ein sekundäres oder tertiäres Alkyl verbunden, so bewirkt dieses, wie ein aromatischer Rest, alsbald Umwandlung des Hydrazons in ein Pyrazolin. Eine gewisse Wahrscheinlichkeit spricht dafür, daß alle tertiären Reste in derselben Weise, wie das allein untersuchte tertiäre Butyl wirken werden; während uns dies für die sekundären Radikale weniger sicher erscheint. Denn einmal stehen diese Reste den aromatischen ferner; zweitens aber haben wir bei einem Versuch, das Phenylhydrazon des Benzal-methyl-isopropyl-ketons darzustellen, eine Substanz erhalten, die keine Pyrazolin-Reaktion gab, also vielleicht das normale Reaktionsprodukt darstellte. Die geringe Menge reichte jedoch zu einer genaueren Untersuchung nicht aus, und bei späteren Versuchen sind wir diesem Körper nicht wieder begegnet.

Ob der Ersatz des in der Formel $R.CH:CH^*.CO.R'$ mit einem Stern bezeichneten Wasserstoffatoms durch Kohlenwasserstoffreste von Bedeutung für die Beständigkeit der Hydrazone ist, bleibt noch zu ermitteln. In einem Einzelfalle haben wir nur festgestellt, daß eine Methylgruppe an jener Stelle keine sonderliche Wirkung hervorruft.

Dagegen üben Substituenten, die in einem der beiden Benzolkerne eingetreten sind, zum Teil einen recht kräftigen und unerwarteten Einfluß aus.

So verstärkt z. B. ein *ortho*-ständiges Hydroxyl im Benzylidenrest die Umlagerungsfähigkeit der Phenylhydrazone ganz bedeutend. Vom *o*-Oxybenzal-aceton kann allerdings das — bereits bekannte — Phenylhydrazon ohne Schwierigkeit dargestellt werden und wird, wie früher mitgeteilt, erst durch Kochen mit Eisessig in das zugehörige Pyrazolin umgewandelt. Schon beim nächsten Glied der Reihe, dem *o*-Oxybenzal-methyl-äthyl-keton, haben wir dagegen bei mehrfachen Versuchen stets an Stelle des Hydrazons das Pyrazolin erhalten, und das Gleiche war bei dem Derivat des Methyl-propyl-ketons der Fall. Beiläufig geht daraus hervor, daß neben der Struktur doch auch die Schwere des am Carbonyl haftenden Radikals von einer gewissen Bedeutung für die Stabilitätsverhältnisse dieser Moleküle ist.

Wie Hydroxyl wirkt auch Methoxyl; wenigstens entsteht aus



und Phenylhydrazin gleichfalls direkt ein Pyrazolin.

unter diesem Gesichtspunkt, so versteht man, daß die Pyrazolinbildung im allgemeinen leichter vor sich gehen wird, wenn R ein aliphatisches, als wenn es ein aromatisches Radikal ist, da in letzterem Falle zwei umfangreiche cyclische Gebilde in Nachbarschaft zu einander treten müssen. Auch der Einfluß der Natur des Radikals R' wird dann bis zu einem gewissen Grade verständlich, da man sich ohne Zwang vorstellen kann, daß ein aromatischer und ebenso ein sekundärer oder tertiärer aliphatischer Rest durch die Art ihrer Raumerfüllung das Phenyl des Hydrazinrestes von sich wegdrängen und dadurch die Schließung des Pyrazolinringes erleichtern. Nach Analogie wäre dann zu erwarten, daß auch ein tertiäres Radikal nicht wie ein Alkyl, sondern wie ein Aryl wirken wird, beispielsweise also die Verbindung $(\text{CH}_3)_3\text{C} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ mit Phenylhydrazin nicht wie andere rein aliphatische Ketone sofort ein Pyrazolin, sondern zunächst ein Hydrazon liefern wird. Die experimentelle Prüfung dieser Frage steht noch aus.

Eine Reihe weiterer Folgerungen, die sich aus diesen räumlichen Anschauungen ergeben, mag unerwähnt bleiben, da die erforderlichen Versuche gleichfalls noch nicht ausgeführt worden sind.

Unverständlich bleibt dagegen vorläufig der verschiedenartige Einfluß von Substituenten in den Benzolkernen auf die Leichtigkeit der Pyrazolinbildung. Es wäre verfrüht, über die Ursache der beobachteten Erscheinungen bestimmte Vermutungen äußern zu wollen. Auffallend ist besonders die Tatsache, daß orthoständiges Hydroxyl oder Methoxyl im Benzylidenrest den Ringschluß fördert, da dies mit der oben entwickelten sterischen Auffassung nicht ohne weiteres in Einklang zu bringen ist.

Für die Praxis geben die festgestellten Regelmäßigkeiten Fingerzeige dafür, in welchen Fällen Hydrazone und in welchen Pyrazoline zu erwarten sind, und können entsprechend zur Berichtigung von irrthümlichen Angaben, die sich in der Literatur finden, dienen.

So konnten wir z. B. nachweisen (s. exp. Teil), daß die vermeintlichen Phenylhydrazone des *o*-Propyl-cumarketons und des *o*-Phenyl-cumarketons¹⁾ in Wirklichkeit Pyrazolinderivate sind.

Das Gleiche wird zweifellos für das von Hanzlík und Bianchi²⁾ beschriebene *p*-Toluylyden-acetophenon-phenylhydrazon gelten, zumal angegeben wird, daß sich die Verbindung mit bläulicher Fluorescenz löst, was sehr häufig bei Pyrazolinen beobachtet wird.

Als Beispiel aus neuester Zeit sei endlich noch das von Straus und Ackermann³⁾ dargestellte »Phenylhydrazon« des *p,p*-Di-

¹⁾ Harries und Busse, diese Berichte **29**, 376, 378 [1896].

²⁾ Diese Berichte **32**, 2284 [1899]. ³⁾ Diese Berichte **42**, 1813 [1909].

chlor-benzalacetophenons erwähnt. Auch diese Verbindung, deren Lösungen intensiv hellblau fluorescieren, wird sich bei näherer Untersuchung als ein Pyrazolinderivat erweisen.

Experimenteller Teil.

Allgemeines.

Die als Ausgangsmaterialien verwendeten ungesättigten Aldehyde und Ketone waren zum größten Teil bekannt und wurden nach den vorhandenen Vorschriften dargestellt. Einige neue Verbindungen dieser Art gewannen wir nach analogen Methoden. Angaben hierüber finden sich bei den einzelnen Körpern.

Für die Darstellung der Phenylhydrazone wurde in den meisten Fällen folgende Arbeitsweise eingehalten:

1—2 g Aldehyd oder Keton löste man in möglichst wenig 96-prozentigem Alkohol und fügte allmählich die berechnete Menge frisch destilliertes Phenylhydrazin hinzu, das gleichfalls mit etwas Alkohol verdünnt und mit Eisessig — je 1 ccm für je 1 g Hydrazin — versetzt war. Trat beim Vermischen der Lösungen Erwärmung auf, so wurde gekühlt. In den meisten Fällen färbte sich das Gemisch rasch dunkelrot und begann nach kürzerer oder längerer Zeit Krystalle abzuscheiden. Blieb die Krystallisation aus, so ließ man die Flüssigkeit freiwillig verdunsten und verrieb den Rückstand, falls er noch schmierig war, mit etwas Methylalkohol. Nur in wenigen Fällen glückte es überhaupt nicht, das Reaktionsprodukt in festem Zustand zu erhalten.

Wurde an Stelle des Hydrazons sogleich ein Pyrazolin gewonnen, oder war dem Hydrazon Pyrazolin beigelegt, so konnte dies möglicherweise der umlagernden Wirkung des Eisessigs zuzuschreiben sein. Wir haben daher in einzelnen Fällen die Kondensation des Ketons mit Phenylhydrazin in rein alkoholischer Lösung durchgeführt. Meist war es jedoch nicht möglich, auf diese Weise krystallisierte Reaktionsprodukte zu gewinnen; wo es gelang, waren die Ergebnisse genau die gleichen, wie bei Gegenwart von Essigsäure. Da überdies erfahrungsgemäß kalter Eisessig beispielsweise das fertige Zimtaldehyd-phenylhydrazon auch bei längerem Stehen nicht merklich verändert, so ist nicht anzunehmen, daß die kleine Menge Essigsäure den Verlauf der Kondensationen wesentlich beeinflußt habe. Doch wurde stets vermieden, das essigsäurehaltige Gemisch zu erwärmen.

Bemerkt sei noch, daß Lösungsmittel wie Benzol, Toluol und Chloroform sich im allgemeinen bei dieser Reaktion als unvorteilhaft erwiesen, da die Produkte leicht verschmierten.

Ob der bei der Kondensation entstandene Körper ein Hydrazon oder ein Pyrazolin war, wurde stets in folgender Weise festgestellt:

In der Regel gab schon die Knorr'sche Pyrazolin-Reaktion Aufschluß über die Natur des Körpers. Man löste eine Spur der Substanz in konzentrierter Schwefelsäure und fügte einen Tropfen einer Lösung von Eisenchlorid oder Natriumnitrit hinzu; eine sofort auftretende, intensive, blauviolette, seltener grünstichig blaue Färbung zeigte an, daß ein Pyrazolin vorlag.

Übrigens kann man schon an der Art und Weise, wie sich die Substanz in der Schwefelsäure auflöst, mit ziemlicher Sicherheit ihren Charakter erkennen, denn die Pyrazoline werden von der Säure leicht und ohne eine Spur von Färbung aufgenommen, während die Hydrazone viel langsamer in die Säure gehen und sie gelb bis orangerot färben.

So bequem die Knorr'sche Reaktion ist, so ist sie doch im vorliegenden Fall nicht absolut sicher. Einmal stört ihre allzu große Empfindlichkeit, denn ein Hydrazon, dem vielleicht nur eine winzige Menge Pyrazolin beigemischt ist, kann unter Umständen eine so kräftige Farbreaktion geben, daß man glauben könnte, ein wirkliches Pyrazolin vor sich zu haben. Und andererseits geben auch manche Phenylhydrazone mit dem Knorr'schen Reagens — allerdings meist erst nach einigen Sekunden — blaugrüne Färbungen, die denen sehr ähneln, die man mit gewissen Pyrazolinen erhält. Es bleibt daher eine gewisse Unsicherheit bei der Beurteilung zurück.

Wir haben daher, ganz gleich wie die Pyrazolinprobe ausgefallen war, in sämtlichen Fällen die Kondensationsprodukte zu reduzieren versucht, in der Voraussetzung, daß bei passender Wahl der Mittel die Pyrazoline unverändert bleiben, die Hydrazone dagegen in Amine und Anilin gespalten werden würden.

Eine große Zahl von Versuchen, die mit reinen Phenylhydrazonen und Pyrazolinen unter Anwendung verschiedener Reduktionsmethoden angestellt wurden, führte schließlich zu dem folgenden Verfahren, das sich in allen Fällen bewährt hat.

1 g des zu untersuchenden Körpers löste man in einem Gemisch von 10 g absolutem Alkohol und 2 g Eisessig und fügte unter dauerndem Schütteln bei einer Temperatur von 40—50° 30 g 2½-prozentiges Natriumamalgam hinzu. Alsdann wurde die Flüssigkeit mit Natronlauge übersättigt und mit Wasserdampf behandelt. Alle Hydrazone lieferten bei dieser Behandlung reichliche Mengen von Anilin, das in üblicher Weise im Destillat nachgewiesen werden konnte, während aus den Pyrazolinen keine Spur von Anilin entstand.

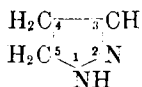
Handelte es sich nicht um ein einfaches Phenylhydrazon, sondern um ein Derivat eines Brom- oder Nitrophenylhydrazins, so wurden

entsprechend größere Mengen Amalgam für die Reduktion verwendet. Im ersten Falle wurde dann wie sonst Anilin erhalten, im anderen ein Phenylendiamin, das gleichfalls leicht zu erkennen war.

Eine dritte, ebensichere Probe bestand endlich darin, daß die Kondensationsprodukte 1 Stunde mit Eisessig unter Rückfluß gekocht wurden. Waren sie bereits Pyrazoline gewesen, so wurden sie unverändert zurückgewonnen. Nur in einem Fall fand anscheinend während des Kochens Oxydation zu dem entsprechenden Pyrazol statt, denn es wurde ein neues Produkt erhalten, das nicht mehr die Pyrazolin-Reaktion zeigte, durch kurzes Kochen mit Alkohol und Natrium jedoch in ein Pyrazolin zurückverwandelt werden konnte.

Dagegen wurden sämtliche Phenylhydrazone — mit Ausnahme eines Derivats des *p*-Nitrophenylhydrazins — durch diese Behandlung in Pyrazoline umgewandelt. Die Flüssigkeit färbte sich während des Prozesses oft tief dunkelgrün. In vielen Fällen krystallisierte das Pyrazolin beim Erkalten der Lösung direkt aus; in anderen wurde es krystallinisch gewonnen, wenn man die Flüssigkeit im Vakuum über Kalk eindunsten ließ. Wieder in anderen Fällen blieb der Rückstand ein Sirup und wurde dann in diesem Zustand untersucht¹⁾. Stets zeigten die Reaktionsprodukte in schönster Weise die Pyrazolin-Reaktion und lieferten bei der Behandlung mit Natriumamalgam nicht die geringste Menge von Anilin; die Umwandlung war also in jedem Falle vollständig gewesen.

Im Folgenden stellen wir die Ergebnisse der einzelnen Versuche, nach den Ausgangsmaterialien geordnet, kurz zusammen. Der Benennung der Pyrazolinderivate liegt das bekannte Schema



zugrunde.

1. Zimtaldehyd, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}:\text{CH} \cdot \text{CHO}$.

Über die Umlagerung des Zimtaldehyd-phenylhydrazons in 1,5-Diphenyl-pyrazolin durch kochenden Eisessig ist bereits früher berichtet worden²⁾.

Das *p*-Bromphenyl-hydrazon des Aldehyds krystallisiert aus Methylalkohol in gelben Nadeln und schmilzt bei 139—140°.

¹⁾ Da es uns nur darauf ankam, festzustellen, ob Umlagerung in ein Pyrazolin stattgefunden hatte oder nicht, haben wir uns nicht besonders bemüht, derartige Produkte durch Anwendung aller Mittel vielleicht doch noch zum Krystallisieren zu bringen.

²⁾ Diese Berichte **41**, 4231 [1908].

0.1359 g Sbst.: 0.0885 g AgBr.

$C_{15}H_{13}N_2Br$. Ber. Br 26.6. Gef. Br 26.8.

Kochen mit Eisessig lieferte einen Körper, der nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol wie das Ausgangsmaterial bei 140° schmolz und mit Eisenchlorid nicht die charakteristische Pyrazolin-Reaktion, sondern nur eine grüne Färbung gab. Trotzdem war die Substanz mit dem ursprünglichen Hydrazon nicht identisch, denn ein Gemisch von beiden schmolz bereits bei ungefähr 120° , und bei kräftiger Behandlung mit Natriumamalgam und Eisessig lieferte die Verbindung im Gegensatz zum Ausgangsprodukt kein Anilin.

Es ist danach anzunehmen, daß der Körper das 1-*p*-Bromphenyl-5-phenyl-pyrazolin darstellt.

0.1706 g Sbst.: 14.2 ccm N (19° , 760 mm).

$C_{15}H_{13}N_2Br$. Ber. N 9.5. Gef. N 9.3.

Lange, glasglänzende, gelbliche Nadeln; leicht löslich in Methyl- und Äthylalkohol.

Das *p*-Nitrophenyl-hydrazon wurde nach der Vorschrift von Hyde¹⁾ dargestellt und schmolz, wie angegeben, bei 195° .

Kochender Eisessig ließ den Körper gänzlich unverändert, mithin war entweder ausnahmsweise keine Umlagerung eingetreten, oder die Verbindung war von vornherein ein Pyrazolin.

Aus dem Verhalten der Substanz gegen Schwefelsäure und Eisenchlorid war nichts zu entnehmen, da schon die reine schwefelsaure Lösung stark gefärbt war und sich auf Zusatz des Chlorids nicht wesentlich änderte. Bei der Reduktion mit Natriumamalgam entstand *p*-Phenylendiamin, das an der Überführung in Lauthsches Violett und Chinon erkannt wurde.

Danach ist das Kondensationsprodukt ein Hydrazon, das unter den üblichen Bedingungen nicht umgelagert wird.

2. Benzal-aceton, $C_6H_5.CH:CH.CO.CH_3$.

Das nach E. Fischer²⁾ dargestellte Phenylhydrazon schmolz bei 157° und war völlig frei vom isomeren Pyrazolinderivat. Die Umlagerung erfolgte sehr glatt beim Erwärmen mit Eisessig, denn das 3-Methyl-1.5-diphenyl-pyrazolin krystallisierte direkt in hübschen Blättchen aus und schmolz nach einmaligem Umkrystallisieren konstant bei $115-116^\circ$. Knorr³⁾, der die Verbindung durch Reduktion des entsprechenden Pyrazols gewann, fand den Schmelzpunkt bei 109° .

¹⁾ Diese Berichte **32**, 1814 [1899]. ²⁾ Diese Berichte **17**, 576 [1884].

³⁾ Diese Berichte **18**, 316 [1885].

3. α -Benzal-Methyl-äthyl-keton, $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3$.

Das Keton und sein Phenylhydrazon stellten wir nach den Angaben von Harries und Müller¹⁾ dar.

Den Schmelzpunkt des Ketons fanden wir, wie angegeben, bei 38—39°; den Siedepunkt unter 11 mm Druck bei 130—134° (Harries und Müller: Sdp.₁₂ = 142°). Das Hydrazon schmolz bei 104—105° (Harries und Müller: 101°).

Eine Lösung des umkrystallisierten Hydrazons in konzentrierter Schwefelsäure färbte sich auf Zusatz von Eisenchlorid schwach violett, während das in der Mutterlauge befindliche Produkt eine starke violette Färbung hervorrief. Es war mithin ein wenig des isomeren Pyrazolins entstanden.

Als die Darstellung des Hydrazons unter starker Kühlung wiederholt wurde, beobachtete man die gleichen Erscheinungen.

Das durch Unlagerung entstandene Pyrazolinderivat blieb ölig.

4. γ -Benzal-Methyl-äthyl-keton, $C_6H_5 \cdot CH : C \cdot CO \cdot CH_3$.

Das Keton schmolz richtig bei 38° und siedete bei 135—136° unter 14 mm Druck (Harries und Müller²⁾: Sdp.₁₂ = 127—130°). Das Phenylhydrazon besaß den angegebenen Schmp. 104—105°. Ein Gemisch der beiden isomeren Hydrazone schmolz bei etwa 80°.

Nach dem Kochen des Hydrazons mit Eisessig krystallisierte beim Erkalten das 3,4-Dimethyl-1,5-diphenyl-pyrazolin in dicken, breiten Nadeln aus, die aus Methylalkohol bequem umkrystallisiert werden konnten.

Schmp. 82—83°. Leicht löslich in Äthylalkohol. Knorr'sche Reaktion: intensiv blau-violett.

0.1795 g Subst.: 18.0 ccm N (20°, 751 mm).

$C_{17}H_{15}N_2$. Ber. N 11.2. Gef. N 11.3.

5. α -Benzal-Methyl-*n*-propyl-keton, $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot C_3H_7$.

Harries und Bromberger³⁾ geben den Siedepunkt des Ketons zu 155° unter 20 mm Druck an; den Schmelzpunkt des Phenylhydrazons zu 99—100°. Das von uns dargestellte Keton siedete bei der gleichen Temperatur, das Hydrazon schmolz 1° tiefer.

Das umkrystallisierte Hydrazon und seine Mutterlauge verhielten sich bei der Knorr'schen Probe ebenso wie das Derivat des α -Benzal-methyläthylketons. Die reichliche Bildung von Anilin bei der Reduktion bewies, daß der Körper tatsächlich ein Hydrazon war.

¹⁾ Diese Berichte **35**, 968 [1902].

²⁾ a. a. O., S. 970.

³⁾ Diese Berichte **35**, 3089 [1902].

Durch Kochen mit Eisessig entstand eine Substanz von unzweifelhaftem Pyrazolin-Charakter, die jedoch nicht in krystallisiertem Zustand erhalten werden konnte.

6. α -Benzal-Methyl-isopropyl-keton, $C_6H_5.CH:CH.CO.CH(CH_3)_2$.

6 g Methylisopropylketon, 8 g Benzaldehyd und 6 g 10-prozentige Natronlauge wurden in 50 ccm Alkohol gelöst. Nach 8 Tagen goß man das Gemisch in Wasser, nahm das Reaktionsprodukt in Äther auf, trocknete die Lösung über Chlorcalcium und destillierte nach dem Verjagen des Äthers den Rückstand im Vakuum.

Das Keton ging unter 11 mm Druck bei 147° über und bildete ein gelbliches Öl, das keine Neigung zum Erstarren zeigte.

Ein Vorversuch zur Darstellung des Phenylhydrazons lieferte ein Produkt, das bei 155° schmolz und die Knorr'sche Pyrazolin-Reaktion nicht gab.

Als der Versuch mit größeren Mengen wiederholt wurde, entstand dagegen eine Verbindung, die nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Alkohol konstant bei 88.5° schmolz, und deren schwefelsaure Lösung durch Eisenchlorid intensiv violett gefärbt wurde. Da der Körper mit Natriumamalgam und Essigsäure kein Anilin lieferte und beim Kochen mit Eisessig unverändert blieb, lag in ihm ohne Zweifel das 3-Isopropyl-1.5-diphenyl-pyrazolin vor.

Schöne, weiße Nadeln. Leicht löslich in Methyl- und Äthylalkohol; sehr leicht in Benzol und Äther.

0.1938 g Sbst.: 18.1 ccm N (20° , 755 mm).

$C_{18}H_{20}N_2$. Ber. N 10.6. Gef. N 10.6.

Bei späteren Versuchen wurde regelmäßig dieses Pyrazolin erhalten, auch wenn besonders vorsichtig gearbeitet wurde. Eine Erklärung für den abweichenden Verlauf des ersten Versuchs fehlt.

7. α -Benzal-Methyl-*n*-butyl-keton, $C_6H_5.CH:CH.CO.C_4H_9$.

Ein Gemisch von 10 g Methylbutylketon, 13 g Benzaldehyd, 5 g 10-prozentiger Natronlauge und 150 ccm Wasser wurde 8 Tage geschüttelt.

Das in üblicher Weise isolierte und gereinigte Keton siedete unter 11 mm Druck zwischen 159° und 167° . In der Vorlage erstarrte es zu einer weißen Krystallmasse, die nach dem Waschen mit gekühltem Petroläther bei 38 – 39° schmolz.

Sein Phenylhydrazon krystallisiert aus Alkohol in schönen, gelblichen, derben Platten und dicken Nadeln. Im allgemeinen leicht löslich. Schmp. 97.5 – 98.5° .

0.2052 g Sbst.: 18.3 ccm N (17° , 753 mm).

$C_{19}H_{22}N_2$. Ber. N 10.1. Gef. N 10.2

Das gänzliche Ausbleiben der Pyrazolin-Reaktion zeigte an, daß das Hydrazon völlig rein war.

Kochender Eisessig verwandelte es in ein Pyrazolin, das ölig blieb.

8. α -Benzal-Methyl-*tert.*-butyl-keton, $C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot C(CH_3)_3$.

Das nach der Vorschrift von Vorländer und Kalkow¹⁾ aus Pinakolin und Benzaldehyd dargestellte Keton besaß den angegebenen Schmp. 41°.

Mit Phenylhydrazin entstand ein Produkt, das aus Alkohol in glänzenden Nadeln krystallisierte und sich bei der Untersuchung in jeder Beziehung als ein Pyrazolin, das 3-*tert.*-Butyl-1.5-diphenylpyrazolin, erwies. Schmp. 108—108.5°. Knorr'sche Reaktion: tief blauviolett. Bleibt beim Kochen mit Eisessig unverändert.

0.1726 g Subst.: 15.8 ccm N (22°, 749 mm).

$C_{19}H_{22}N_2$. Ber. N 10.1. Gef. N 10.2.

9. α -Benzal-Methyl-*n*-nonyl-keton, $C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot C_9H_{19}$.

Das bereits von Carotte²⁾ dargestellte Keton bildet weiße Blättchen, die bei 41—42° schmelzen.

Das Phenylhydrazon krystallisiert aus Alkohol in langen seidenweichen, verfilzten Nadeln vom Schmp. 76—77°.

0.1627 g Subst.: 12.0 ccm N (21°, 744 mm).

$C_{24}H_{32}N_2$. Ber. N 8.0. Gef. N 8.2.

Das reine Hydrazon zeigte keine Pyrazolin-Reaktion, dagegen trat diese bei den Produkten der Mutterlauge auf.

Kochender Eisessig verwandelte das Hydrazon in ein Pyrazolin, das sich aus Methylalkohol in ziemlich dunklen, braunen Krystallen ausschied und bei 60° schmolz. Die Pyrazolin-Reaktion war stark; Anilin wurde bei der Behandlung mit Natriumamalgam nicht gebildet.

Zur Analyse reichte die Menge nicht aus. Ob das 3-Nonyl-1.5-diphenylpyrazolin in reinem Zustand vorlag, ist fraglich.

10. Benzal-acetophenon, $C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot C_6H_5$.

Daß beim Kochen einer alkoholischen Lösung von Benzalacetophenon und Phenylhydrazin nicht das Hydrazon des Ketons, sondern das 1.3.5-Triphenylpyrazolin entsteht, haben Knorr und Laubmann³⁾ bereits vor 20 Jahren beobachtet.

¹⁾ Diese Berichte **30**, 2269 [1897]. ²⁾ Compt. rend. **131**, 1226 [1900].

³⁾ Diese Berichte **21**, 1210 [1888].

Wir können hinzufügen, daß die Reaktion den gleichen Verlauf nimmt, wenn man die Substanzen unter starker Kühlung auf einander einwirken läßt.

11. *o*-Oxybenzal-aceton, $\text{HO}\cdot\overset{2}{\text{C}_6\text{H}_4}\cdot\overset{1}{\text{CH}}:\text{CH}\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$.

Die Umwandlung des Phenylhydrazons dieses Ketons durch Eisessig in das 3-Methyl-1-phenyl-5-*o*-oxyphenyl-pyrazolin ist bereits beschrieben worden¹⁾.

Mehrfach wiederholte Darstellungen des Hydrazons, dessen Schmelzpunkt wir bei 158—159° fanden — Harries²⁾ 159—160° — lehrten, daß es verhältnismäßig wenig Neigung zur Umlagerung besitzt, denn es wurde bei allen Versuchen, auch wenn ohne besondere Vorsicht gearbeitet wurde, frei von Pyrazolin erhalten.

12. *α-o*-Oxybenzal-Methyl-äthyl-keton,
 $\text{HO}\cdot\overset{2}{\text{C}_6\text{H}_4}\cdot\overset{1}{\text{CH}}:\text{CH}\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_2\text{H}_5$.

Zur Darstellung dieses damals noch nicht bekannten Ketons wurden zu einer Lösung von 30 g Salicylaldehyd in 84 g 10-prozentiger Natronlauge unter beständigem Schütteln abwechselnd in kleinen Portionen 30 g Methyläthylketon und 150 ccm der gleichen Lauge hinzugefügt. Zum Schluß wurde das Ganze mit Wasser auf 1200 ccm aufgefüllt und blieb darauf 8 Tage bei Zimmertemperatur stehen. Auf Zusatz von Salzsäure schieden sich reichlich Krystalle ab, die nach dem Umkrystallisieren aus Benzol rein weiß waren und bei 118—119° schmolzen.

Im Laufe unserer Arbeit ist diese Verbindung auch von Decker und v. Fellenberg³⁾ nach einem ähnlichen Verfahren gewonnen worden, jedoch weniger glatt, denn es entstanden daneben dunkelrote, harzige Substanzen, und das Keton selbst blieb gelb gefärbt und schmolz bereits bei 101°.

Bei allen Versuchen, das Phenylhydrazon dieses Körpers darzustellen, entstand sofort ausschließlich das isomere 3-Äthyl-1-phenyl-5-*o*-oxyphenyl-pyrazolin, denn das Reaktionsprodukt gab bei einem Reduktionsversuch keine Spur von Anilin und wurde von kochendem Eisessig nicht verändert.

Kleine, weiße Nadeln aus 50-prozentigem Alkohol. Im allgemeinen leicht löslich. Schmp. 134°. Knorr'sche Reaktion: tief violett.

0.1400 g Sbst.: 13.2 ccm N (18°, 750 mm).

$\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{ON}_2$. Ber. N 10.5. Gef. N 10.7.

¹⁾ Auwers und Müller, diese Berichte **41**, 4231 [1908].

²⁾ Diese Berichte **24**, 3182 [1891]. ³⁾ Ann. d. Chem. **364**, 24 [1909].

13. *o*-Oxybenzal-Methyl-*n*-propyl-keton,

Das Keton wurde nach der Vorschrift von Harries und Busse¹⁾ gewonnen und entsprach in seinen Eigenschaften der gegebenen Beschreibung.

Auch die Einwirkung von Phenylhydrazin auf das Keton haben bereits die genannten Autoren studiert. Sie erhielten einen Körper vom Schmp. 119°, den sie nach naheliegenden Analogien als das erwartete Phenylhydrazon ansahen.

In Wirklichkeit ist die Substanz, deren Schmelzpunkt wir bestätigen können, jedoch das 3-Propyl-1-phenyl-5-*o*-oxyphenyl-pyrazolin, denn sie löst sich leicht und farblos in konzentrierter Schwefelsäure, gibt auch nach wiederholtem Umkrystallisieren die Knorr'sche Reaktion in ausgezeichneter Weise und läßt sich nicht zu Amin und Anilin reduzieren.

Eine kleine Abweichung von den anderen, hier beschriebenen Pyrazolinen weist der Körper in seinem Verhalten gegen heißen Eisessig auf. Statt unverändert zu bleiben, geht er in eine Verbindung vom Schmp. 98--99° über, die keine Pyrazolin-Reaktion zeigt, dies jedoch tut, wenn man sie kurz mit Natrium und Alkohol erhitzt. Anscheinend oxydiert sich also das ursprüngliche Pyrazolin beim Kochen mit der Säure zu dem entsprechenden Pyrazol.

14. *o*-Oxybenzal-acetophenon, $\overset{2}{\text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4} \cdot \overset{1}{\text{CH}} : \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5.$

Auch dieses Keton haben schon Harries und Busse²⁾ mit Phenylhydrazin kondensiert. Das bei 136° schmelzende vermeintliche Phenylhydrazon ist das 1.3-Diphenyl-5-*o*-oxyphenyl-pyrazolin. Der Körper gibt die Knorr'sche Reaktion, liefert bei Reduktionsversuchen kein Anilin und bleibt beim Kochen mit Eisessig unverändert. Auch die von Harries und Busse erwähnte blaue Fluorescenz seiner Lösungen ist charakteristisch für Pyrazolinderivate.

Entsprechend ihrer Konstitution kann die Verbindung nur einen Säurerest aufnehmen. So erhält man z. B. das Benzoylderivat des Pyrazolins, wenn man es in Pyridinlösung mit der dreifach-molekularen Menge Benzoylchlorid einige Zeit stehen läßt.

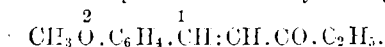
Weißer Krystalle aus Alkohol. Schmp. 172°.

0.1500 g Subst.: 9.5 ccm N (24°, 752 mm).

$\text{C}_{28}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{N}_2$. Ber. N 6.7. Gef. N 7.0.

¹⁾ Diese Berichte **29**, 376 [1896].

²⁾ a. a. O. 378.

15. *o*-Methoxybenzal-Methyl-äthyl-keton,

Das oben erwähnte Oxybenzal-methyläthylketon wurde in alkalischer Lösung mit Dimethylsulfat behandelt und das Reaktionsgemisch in üblicher Weise aufgearbeitet. Der erhaltene Methyläther stellte ein gelbliches Öl dar.

Phenylhydrazin lieferte ein Produkt, das alle charakteristischen Eigenschaften eines Pyrazolins zeigte, mithin als 3-Methyl-1-phenyl-5-*o*-methoxyphenyl-pyrazolin aufzufassen ist.

Glasglänzende, gelbliche Nadeln aus Methylalkohol. Leicht löslich in Methyl- und Äthylalkohol, sehr leicht in Benzol und Ligroin. Schmp. 87—88°.

0.1589 g Subst.: 14.1 ccm N (20°, 755 mm).

$\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{ON}_2$. Ber. N 10.0. Gef. N 10.0.

16. *p*-Nitrobenzal-aceton, $\overset{4}{\text{O}_2\text{N}} \cdot \overset{1}{\text{C}_6\text{H}_4} \cdot \overset{1}{\text{CH}}:\text{CH}:\text{CO} \cdot \text{CH}_3$.

Das Kondensationsprodukt dieses Ketons mit Phenylhydrazin ist ein Hydrazon, da es bei der Reduktion Anilin lieferte und durch Eisessig in das unten beschriebene Pyrazolin umgewandelt wurde.

Rote Krystalle aus Alkohol. Schmp. 195—196°.

0.1886 g Subst.: 24.6 ccm N (17°, 753 mm).

$\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_2\text{N}_3$. Ber. N 15.0. Gef. N 15.0.

Das 3-Methyl-1-phenyl-5-*p*-nitrophenyl-pyrazolin bildet goldgelbe, feine Nadelchen vom Schmp. 112—113°. Krystallisationsmittel: Alkohol. Knorr'sche Reaktion: blauviolett.

0.1608 g Subst.: 21.6 ccm N (21°, 744 mm).

$\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}_3$. Ber. N 15.0. Gef. N 15.0.

17. *m*-Nitrobenzal-acetophenon, $\overset{3}{\text{O}_2\text{N}} \cdot \overset{1}{\text{C}_6\text{H}_4} \cdot \overset{1}{\text{CH}}:\text{CH}:\text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$.

Das Keton schmolz, wie Sorge¹⁾ angibt, bei 145—146°. Da die Verbindung schwer löslich in Alkohol ist, wurde die Kondensation mit Phenylhydrazin in einer Mischung von Chloroform und Eisessig ausgeführt. Nach mehrtägigem Stehen hatte sich das Phenylhydrazon ausgeschieden und wurde darauf aus Alkohol umkrystallisiert.

Kleine, gelbe Krystalle vom Schmp. 101—103°. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure wird durch Eisenchlorid grün gefärbt. Spaltet bei der Reduktion Anilin ab.

0.1524 g Subst.: 16.5 ccm N (18°, 761 mm).

$\text{C}_{21}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{N}_3$. Ber. N 12.3. Gef. N 12.4

¹⁾ Diese Berichte **35**, 1068 [1902].

Kochender Eisessig verwandelte die Substanz in das 1.3-Diphenyl-5-*m*-nitrophenyl-pyrazolin.

Bräunlich-gelbe, feine Nadeln aus Alkohol. Schmp. 122—123°. Knorr'sche Reaktion: tief blauviolett¹⁾.

0.0650 g Subst.: 7.1 ccm N (25°, 756 mm).

$C_{21}H_{17}O_2N_3$. Ber. N 12.3. Gef. N 12.1.

18. *p*-Nitrobenzal-acetophenon, $O_2N.C_6H_4.C^1H:CH.CO.C_6H_5$.

Dargestellt nach Sorge (a. a. O.); der Schmelzpunkt lag, wie angegeben, bei 164°.

Das Phenylhydrazon wurde in derselben Weise gewonnen, wie die *m*-Verbindung.

Feine, verfilzte, leuchtend rote Nadeln aus Alkohol. Die schwefelsaure Lösung färbt sich, wie die des Isomeren, auf Zusatz von Eisenchlorid grün. Schmp. 138—139°.

0.1989 g Subst.: 21.2 ccm N (18°, 761 mm).

$C_{21}H_{17}O_2N_3$. Ber. N 12.3. Gef. N 12.2.

Das durch Kochen mit Eisessig gewonnene 1.3-Diphenyl-5-*p*-nitrophenyl-pyrazolin krystallisiert aus Alkohol in bräunlich-gelben, feinen Nadeln, schmilzt bei 113—114° und gibt mit Eisenchlorid in Schwefelsäure eine blauviolette Färbung.

0.1721 g Subst.: 19.3 ccm N (22°, 741 mm).

$C_{21}H_{17}O_2N_3$. Ber. N 12.3. Gef. N 12.4.

19. Furfural-aceton, $C_4H_3O.CH:CH.CO.CH_3$.

Die Eigenschaften des Ketons entsprachen der von Claisen und Ponder²⁾ gegebenen Beschreibung. $Sd_{p,10} = 112—115°$.

Das Phenylhydrazon krystallisiert aus Alkohol in derben, gelben Nadeln und schmilzt bei 131—132°.

0.2340 g Subst.: 26.0 ccm N (22°, 749 mm).

$C_{14}H_{14}ON_2$. Ber. N 12.4. Gef. N 12.4.

Das durch Umlagerung entstandene 3-Methyl-1-phenyl-5-furyl-pyrazolin bildet große, derbe, weiße Nadeln (aus Alkohol). Sehr leicht löslich in Benzol und Äther, leicht in Alkohol, mäßig in Ligroin, schwer in Petroläther. Schmp. 102—103°. Gibt die Pyrazolin-Reaktion in der gewöhnlichen Weise. Mit Wasserdämpfen ist die Verbindung leicht flüchtig.

¹⁾ Bei einer späteren Wiederholung des Versuches wurde statt des Körpers vom Schmp. 122—123° eine rot gefärbte Verbindung erhalten, die bedeutend höher schmolz. Näher untersucht ist dieses Produkt noch nicht.

²⁾ Ann. d. Chem. **223**, 144 [1884].

0.2375 g Sbst.: 26.5 ccm N (21°, 757 mm).

$C_{14}H_{14}ON_2$. Ber. N 12.4. Gef. N 12.7.

20. Cinnamylen-acetophenon, $C_6H_5 \cdot CH:CH:CH:CH \cdot CO \cdot C_6H_5$.

Sorge¹⁾ hat ein Phenylhydrazon dieses Ketons beschrieben, dessen Schmelzpunkt bei 125—126° lag. Unser, in der üblichen Weise erhaltenes, Präparat schmolz dagegen nach dem Umkrystallisieren aus Ligroin unter vorübergehendem Erweichen bei 156—158°.

0.2000 g Sbst.: 14.6 ccm N (15°, 764 mm).

$C_{23}H_{20}N_2$. Ber. N 8.6. Gef. N 8.6.

Gelbe, glänzende, büschelförmig verwachsene Nadeln. Sehr leicht löslich in Chloroform, ziemlich leicht in Äther, Benzol und Ligroin, schwer in Methylalkohol und Petroläther. Zeigt die Pyrazolin-Reaktion nicht. Gibt bei der Reduktion Anilin.

Durch einstündiges Kochen mit Eisessig wurde die Verbindung in eine Substanz verwandelt, die bei der Behandlung mit Natrium-amalgam und Essigsäure kein Anilin mehr abspaltete, aber auch nicht die Knorr'sche Reaktion gab. Weiteres dreistündiges Kochen mit Eisessig änderte daran nichts. Die Konstitution dieses Produktes bleibt vorläufig fraglich.

Greifswald, Chemisches Institut.

644. K. Auwers: Zur Richtigstellung.

(Eingegangen am 9. November 1909.)

Da ich voraussichtlich erst nach längerer Zeit in der Lage sein werde, Weiteres über das von F. von der Heyden und mir aus α -Kresol synthetisch dargestellte α -Terpinen mitzuteilen, möchte ich vorweg einige Angaben richtig stellen, die sich in der soeben (S. 4171) erschienenen Arbeit von Semmler: »Zur Kenntnis der Bestandteile ätherischer Öle. (Über Carvenen, $C_{10}H_{16}$, und über »Terpinen«)« über diesen Kohlenwasserstoff finden und zu Mißverständnissen Anlaß geben könnten.

1. Die mittlere Exaltation unseres Kohlenwasserstoffs beträgt für M_D nicht 0.7, sondern 0.9 (S. 2410), entspricht also der bei verschiedenen ähnlich konstituierten Verbindungen gefundenen Exaltation.

2. Daß der Kohlenwasserstoff beim Abbau in wenig befriedigender Weise das charakteristische Oxydationsprodukt des α -Terpinens,

¹⁾ Diese Berichte **35**, 1066 [1902].