

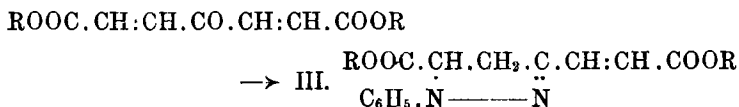
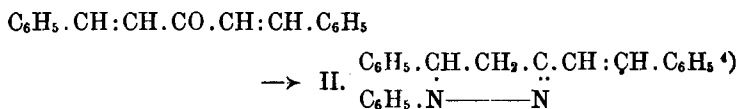
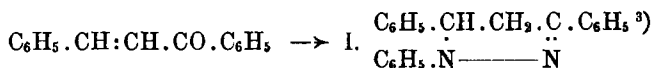
147. Fritz Straus: Über Luminiscenz-Erscheinungen bei Pyrazolin-Derivaten.

(In Gemeinschaft mit Carl Muffat † und W. Heitz¹⁾.)

[Mitteilung aus dem Chem. Institut der Universität Straßburg i. Els.]

(Eingegangen am 21. Juni 1918.)

Bei der Einwirkung von Phenylhydrazin auf Benzalacetophenon, Dibenzal-aceton und die früher²⁾ von mir beschriebenen Ester der Ketopentadien-dicarbonensäure entstehen 1-Phenyl-pyrazoline, die in 5-Stellung von Phenyl bzw. Carboxäthyl, in 3-Stellung von Phenyl, Styryl- und Carbäthoxy-vinyl substituiert sind:



Luminiscenzerscheinungen, die uns an diesen Pyrazolin-Abkömmlingen auffielen, haben uns veranlaßt, die an und für sich bekannte Reaktion auf eine Reihe substituierter Ketone und substituierter Hydrazine auszudehnen.

Unsere Erfahrungen über die auffallende Leichtigkeit, mit der die primär entstehenden Hydrazone zu Pyrazolinen umgelagert werden, bewegen sich in der gleichen Richtung wie die Beobachtungen von Auwers und Voß⁵⁾ und ergänzen sie zum Teil. Wir erhielten in allen 3 Fällen im allgemeinen direkt die gesuchten Pyrazoline. Für den Typus Benzal-acetophenon (I.) hat dies bereits Auwers festge-

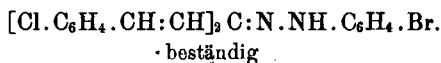
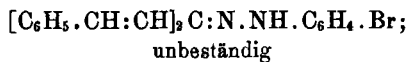
¹⁾ Vergl. die Dissertationen von Karl Muffat, Straßburg i. Els., 1910 und W. Heitz, Straßburg i. Els., 1912. Dr. Karl Muffat, der als Rittermeister d. R. in mannigfacher Verwendung, zuletzt als Flieger im Felde stand, ist am 24. Mai 1918 in Würzburg gestorben.

²⁾ B. 37, 3293 [1904]. ³⁾ B. 21, 1210 [1888].

⁴⁾ Minnuni, G. 29, II 398 [1899]. Die Verbindung ist hier als Phenylhydrazon des Dibenzal-acetons beschrieben.

⁵⁾ B. 42, 4411 [1909].

stellt¹⁾. Der Ester schließt sich den aliphatischen, ungesättigten Carbonylverbindungen an; neu ist die Beobachtung für Dibenzal-aceton. Bezieht man sie auf das von Auwers zu seiner Klassifizierung verwendete Schema $C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot R'$, so würde sich also der Rest $C_6H_5 \cdot CH:CH$ in seiner den Ringschluß fördernden Wirkung den aromatischen Resten, bzw. den sekundären oder tertiären aliphatischen anschließen. α - und β -Naphthylhydrazone schließen den Pyrazolinring eben so leicht wie die entsprechenden Phenyl-derivate. Wir stießen aber auch auf die gleichen, schwer zu deutenden Unregelmäßigkeiten unter dem Einfluß von Kernsubstituenten. Die Umlagerung wird, wie übrigens schon Auwers und Voß fanden, durch die Nitrogruppe in *para*-Stellung des Hydrazinrestes erschwert, ebenso durch Methoxyl in *ortho*-, nicht *para*-Stellung der Ketonphenyle: Das *p*-Nitro-phenylhydrazon des Dibenzal-acetons und das Phenylhydrazon des *o,o'*-Dimethoxy-dibenzalacetons sind daher leicht zu fassen und gehen erst mit siedendem Eisessig in die entsprechenden Pyrazoline über. Am merkwürdigsten verhält sich aber Halogen. Leider war die Wahl der Versuchsbedingungen durch die schwere Löslichkeit der Ketone und die Eigentümlichkeiten des *p*-Brom-phenylhydrazins etwas beengt. Halogen scheint den Pyrazolin-Ringschluß nicht merklich zu erschweren, solange nur das Keton oder nur das Hydrazin substituiert ist. Dagegen sind die *p*-Brom-phenylhydrazone halogensubstituierter Ketone recht beständig und lagern sich erst bei energischer Einwirkung um:



Solche fast sprunghaften Änderungen bei der Anhäufung ein- und desselben Substituenten mahnen vorerst bei der Voraussage des Re-

¹⁾ Die Vermutung von Auwers und Voß (a. a. O. S. 4415), daß das von Straus und Ackermann (B. 42, 1813 [1909]) beschriebene Einwirkungsprodukt von Phenylhydrazin auf *p,p'*-Dichlor-benzal-acetophenon kein Hydrazon, sondern ebenfalls ein Pyrazolin sei, hat sich bestätigt; vergl. die Dissertation von Heitz. Die Verbindung ist demnach als 1-Phenyl-3,5-*p',p'*-dichlor-phenyl-pyrazolin zu bezeichnen. Auch das in der Dissertation von Ackermann (Bern 1912) beschriebene Einwirkungsprodukt von *p*-Tolylhydrazin auf das Keton ist das entsprechende *p*-Tolyl-pyrazolin.

aktionsverlaufes zu großer Vorsicht; wir haben daher in den einzelnen Fällen die Konstitution sorgfältig geprüft. Auch für einen Erklärungsversuch wird das Bild durch unsere Beobachtungen nicht günstiger.

Die von uns näher untersuchten Pyrazolin-Abkömmlinge werden nun von Röntgen-Strahlen zu lebhaftester Fluorescenz erregt. Diese Eigenschaft ist bei organischen Verbindungen bis jetzt nicht eben häufig beobachtet worden — auf sonst beschriebene Fälle wird weiterhin noch zurückzukommen sein —, sie läßt sich hier aber besonders schön in ihrer Abhängigkeit vom chemischen Bau des Moleküls und ihrer Beziehung zu sonstigen Luminiscenzerscheinungen der gleichen Moleküle verfolgen.

Zur Untersuchung auf Fluorescenzvermögen diente uns ein stereoskopähnlicher, lichtdichter Kasten mit schrägen Wänden aus schwarzer Pappe, der durch einen geeignet geformten Ausschnitt lichtdicht an die Augen anzuschließen war. Der ebene Boden trug sechs ihn ausfüllende, niedere Pappkästchen von ca. 5 qcm Bodenfläche, in welche lose Proben der zu untersuchenden Substanz gegeben wurden. Sie waren, um gegenseitige Bestrahlung auszuschließen, durch hohe, den Seiten des Kastens parallele Pappwände von einander getrennt. Der Kasten wurde unmittelbar über die mit einem schwarzen Tuch umhüllte Röntgen-Röhre¹⁾ gestellt und senkrecht vom Boden her beleuchtet. Die Antikathode war nach oben gerichtet. Verschiedene Härte der Röhre bedingte keine wesentlichen Unterschiede. Die einfache Vorrichtung ermöglichte gleichzeitige Beobachtung verschiedener Substanzen, die sich, jede für sich, in einem abgeschlossenen Raum befanden, und ihren Vergleich unter tunlichst gleichen Bedingungen. Schließlich konnte die erregende Strahlung durch zwischengeschaltete Zinkbleche (0.2 mm) abgeblendet werden und gestattete damit festzustellen, welche Abblendung die Fluorescenz einer Substanz eben zum Verschwinden brachte, bezw. sie ungefähr auf gleiche Helligkeit mit einer Vergleichssubstanz einstellte. Die auftretenden Unterschiede wären für subjektive Schätzung deutlich genug; sämtliche Erscheinungen sind außerdem stets von zwei unabhängigen Beobachtern geprüft worden.

Die Fluorescenzerscheinungen sind zum Teil recht intensiv. Sie sind bei unseren stärksten leuchtenden Substanzen noch bei einer Ab-

¹⁾ Dem damaligen Assistenten an der chirurgischen Universitätsklinik in Straßburg i. E., Hrn. Dr. Krafft, ferner Hrn. Prof. Dr. Dietlen möchte ich auch hier für die Liebenswürdigkeit danken, mit der sie uns ihre Röntgen-Apparaturen zur Verfügung stellten.

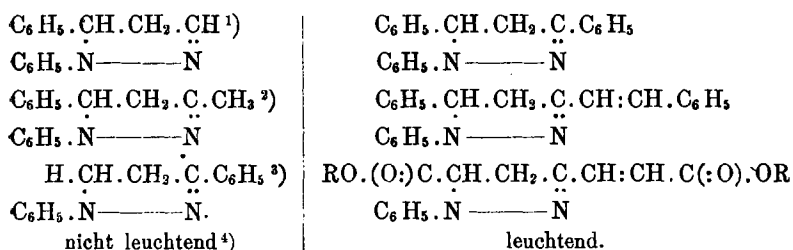
blendung der Röntgen-Strahlen durch 0.6 mm Zinkblech deutlich zu sehen gewesen. Das als Vergleichssubstanz dienende Präparat von kristallisiertem Bariumplatincyanür haben wir nicht ganz erreicht, sind ihm aber doch so nahegekommen, daß es bei einer Abblendung mit 0.2 mm Zinkblech an Helligkeit übertroffen worden ist. Physikalisch scheint uns aber vor allem eine Tatsache neu und beachtenswert. Die Fluorescenz ist nicht, wie bei dem Bariumsalz, an den kristallisierten Zustand gebunden, sondern tritt auch in Lösung auf, und zwar wird sie in ausgeprägtestem Maße von der Natur des organischen Lösungsmittels beeinflusst. Während die Lösungen in Alkohol und Eisessig nur sehr schwach leuchten und durch 0.2 mm Zink bereits verdunkelt werden, ist die Erscheinung bei Schwefelkohlenstoff, Benzol und Chloroform überraschend intensiv. Sie verschwindet erst bei Abblendung der Strahlen durch 1 mm dickes Bleiblech, und ist bei Zwischenschaltung eines Eisenbleches von 1³/₄ mm noch deutlich. Die angeführte Reihenfolge der drei Lösungsmittel entspricht abnehmender Intensität. Zur Untersuchung dienten 1-proz., in Glasröhrchen eingeschmolzene Lösungen des ungesättigten Esters (III.), der sich durch seine Löslichkeitsverhältnisse für den Versuch besonders gut eignete. Dieser Erfahrung entspricht auch, daß die mehr oder weniger grob kristallisierte Form der einzelnen Substanzen für die vergleichende Untersuchung keine Unterschiede bedingte, und daß es nicht nötig war, die Substanzen zu pulvern¹⁾.

Die Körper zeigen außerdem sehr lebhaft Fluorescenz im zerstreuten Tageslicht. Die Pyrazoline aus Benzal-acetophenon (I.) sind farblos oder schwach-gelblich gefärbt und fluorescieren violettblau bis blau. Viel intensiver ist die Erscheinung bei den gelben Abkömmlingen des Dibenzal-acetons (II.) und des ungesättigten Esters (III.), wo die prachtvolle grüne Fluorescenz häufig die Körperfarbe verdeckt. Die Verbindungen zeigen auch äußerlich Ähnlichkeit mit dem Baryumplatincyanür, nur bleibt auch diese Luminiscenzerscheinung in den Lösungen erhalten²⁾.

¹⁾ Mit Rücksicht auf den von Straub beobachteten Zusammenhang von Fluorescenz mit Autoxydationsvorgängen (vergl. Münchener Mediz. Wochenschrift 1904, 1903; A. Pth. 51, 383) haben wir auch eines der stark fluorescierenden Pyrazoline unter Sauerstoff-Ausschluß, in einer Wasserstoff-Atmosphäre eingeschlossen, untersucht, ohne einen Unterschied beobachten zu können.

²⁾ Dies scheint besonders bemerkenswert mit Hinsicht auf das kürzlich (B. 50, 519 [1917]) von Kauffmann beschriebene *p*-Dimethylamino-*a*-cyanstilben, $(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}(\text{CN}) : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, dessen Beschreibung an das Aussehen

Die Moleküle dieser 1.3.5-substituierten Pyrazoline scheinen also zunächst einfach nur auf ein sehr ausgedehntes Wellengebiet anzusprechen. Untersucht man aber die Abhängigkeit vom Bau des Moleküls, so ergibt sich für beide Erscheinungen sofort ein bemerkenswerter Unterschied, und zwar ist die Erregung durch Röntgen-Strahlen enger begrenzt und daran gebunden, daß die 3- und 5-Stellungen durch einen ungesättigten Rest substituiert sind, der nach dem Bisherigen Phenyl oder Carbonyl sein kann. Tritt in 3- oder 5-Stellung Wasserstoff oder ein aliphatischer Rest, so war nur noch im zerstreuten Tageslicht Fluoreszenz zu beobachten; bei der Bestrahlung mit Röntgen-Strahlen blieben die Substanzen vollkommen dunkel:



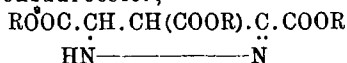
Der gleiche Fall verschiedener Abhängigkeit der beiden Fluoreszenzerscheinungen wird uns übrigens noch wiederholt begegnen.

Wo die Grenze für die Fluoreszenz unter dem Einfluß der sichtbaren Strahlen liegt, haben wir noch nicht eindeutig festgestellt; da bei einfachen Pyrazolinderivaten Fluoreszenz nirgends erwähnt wird, scheint sie vielleicht an das Vorhandensein eines Phenyls in 1-Stellung gebunden zu sein⁵⁾. Jedenfalls beweist das Verhalten des un-

manches unserer Pyrazoline erinnert, dessen Fluoreszenz aber an den festen Zustand geknüpft ist. Auch durch Röntgen-Strahlen scheint nur schwache Fluoreszenz erregt zu werden.

¹⁾ B. 41, 4231 [1908]. ²⁾ B. 42, 4419 [1909]. ³⁾ A. 401, 143 [1913].

⁴⁾ Auch der aus Fumarsäureester und Diazo-essigester dargestellte 3.4.5-Pyrazolin-tricarbonsäureester,



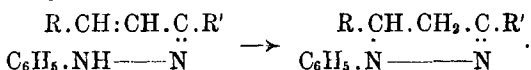
leuchtet nicht, so daß unter der Voraussetzung, daß hier wirklich ein Pyrazolinderivat vorliegt (vergl. Bülow, B. 44, 3710 [1911] und Buchner, B. 45, 117 [1912]), der Schluß dahin erweitert werden müßte, daß auch in 1-Stellung Wasserstoff das Luminiscenzvermögen vernichtet.

⁵⁾ Eine Fluoreszenz des 1-Phenyl-pyrazolins selbst ist nirgends erwähnt; doch ist darauf kein allzu großes Gewicht zu legen, da derartige Angaben in den Beschreibungen häufig fehlen. Wir selbst haben die Verbindung noch nicht prüfen können.

gesättigten Esters, daß in 3- und 5-Stellung Phenylkerne für die Fluorescenz des Moleküls nicht notwendig sind.

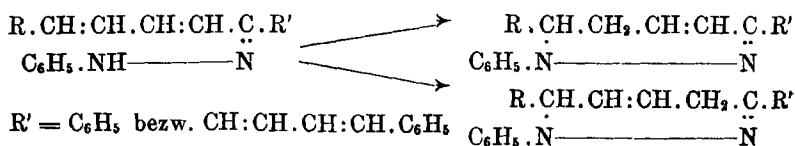
Damit wird zugleich die von Kauffmann¹⁾ gestellte Frage nach der Ursache des Fluorescenzvermögens für diese Moleküle gestreift, zu deren Beantwortung aber zunächst noch auf eine weitere Beziehung hingewiesen werden muß.

Die Phenylhydrazone der ungesättigten Ketone, die sich, wie bereits erwähnt wurde, in einzelnen Fällen haben fassen lassen, sind zwar intensiv gefärbt, sogar tiefer als die zugehörigen Pyrazoline, zeigen aber keinerlei Fluorescenz. Diese tritt erst auf, wenn das Molekül zum Pyrazolinring umgelagert ist:



Trotzdem darf der Pyrazolinring nicht ohne weiteres als Träger der Fluorescenzerscheinung angesprochen werden. Mit dem gleichen Recht kann er als Substituent des an den Stickstoff gebundenen Benzolringes betrachtet werden, der diesen zur Fluorescenz befähigt²⁾ und gleichzeitig als Auxochrom und Fluorogen wirkt. Diese Orientierung der Erscheinung nach einem Benzolkern, der an den Stickstoff eines in 3- und 5-Stellung in bestimmter Art substituierten Pyrazolinringes gebunden ist, scheint uns sogar den Beziehungen zur chemischen Konstitution am besten gerecht zu werden.

Daß ähnlich gebaute Ringsysteme an die Stelle des Pyrazolinringes treten können, läßt sich aus vorläufigen Beobachtungen schließen, obwohl systematische Untersuchungen darüber fehlen. Die Phenylhydrazone des Cinnamyliden-acetophenons und Diccinnamyliden-acetons können, wie schon Auwers und Voß beobachteten³⁾, ebenfalls in ringförmige Isomere umgelagert werden, die aber sicherlich keinen Pyrazolinring enthalten, da sie sich nicht zu einer Pyrazol-carbonsäure abbauen ließen (vergl. den Versuchs-Teil). Durch Addition in 1.4- oder 3.4-Stellung ist vermutlich ein Siebenring entstanden:



¹⁾ Über den Zusammenhang zwischen Fluorescenz und chemischer Konstitution, Ahrensche Sammlung, Stuttgart 1906.

²⁾ Vergl. Kauffmann, a. a. O. S. 83 und B. 37, 2946 [1904].

³⁾ a. a. O. S. 4414.

Beide Kerne a und b können die Wirkung auf das Molekül übertragen, b anscheinend stärker als a. Das im Kern *para*-bromsubstituierte Pyrazolin fluoresciert wesentlich intensiver als das mit chlorierten a-Kernen und kann erst durch Ablendung der erregenden Strahlung mit 0.2 mm Zink auf die Helligkeit der Muttersubstanz gedämpft werden. Auch im Triphenyl-pyrazolin (I) wird durch Einführung von Chlor in die Kerne a eine Helligkeitssteigerung über die des Pyrazolins II hinaus erreicht, und die Wirkung des Ersatzes von Phenyl durch Styryl also übertroffen. Durch die Einführung von Halogen haben wir diejenigen Pyrazoline aufgebaut, die bisher dem Bariumplatincyanür am nächsten gekommen sind. Die folgende Tabelle, in welche nur die an 1-, 3- und 5-Stellung des Pyrazolins gebundenen Gruppen aufgenommen sind, ordnet die Pyrazoline nach der Helligkeit ihrer Fluorescenz:

1-	3-	5-	Stellung
.C ₆ H ₅	.C ₆ H ₅	.C ₆ H ₅	Sämtliche Kernsubstituenten stehen in <i>para</i> -Stellung
.C ₆ H ₅	.CH:CH.C ₆ H ₄ .N(CH ₃) ₂	.C ₆ H ₄ .N(CH ₃) ₂	
.C ₆ H ₅	.CH:CH.C ₆ H ₅	.C ₆ H ₅	
.C ₆ H ₅	.C ₆ H ₄ Cl	.C ₆ H ₄ Cl	
.C ₆ H ₅	.CH:CH.C ₆ H ₄ (OCH ₃)	.C ₆ H ₄ (OCH ₃)	
.C ₆ H ₅	.CH:CH.C ₆ H ₄ Cl	.C ₆ H ₄ Cl	
.C ₆ H ₄ Br	.CH:CH.C ₆ H ₅	.C ₆ H ₅	
.C ₆ H ₄ Br	.CH:CH.C ₆ H ₄ Cl	.C ₆ H ₄ Cl	

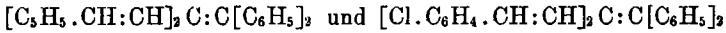
Die Nitrogruppe beeinflusst sehr einschneidend: sie löscht als Substituent von b die Fluorescenz bei Röntgen-Bestrahlung vollkommen aus, erstreckt ihre Wirkung aber nicht auf die gewöhnliche Fluorescenz, so daß das prachtvoll grün fluorescierende Pyrazolin zu den seltenen Ausnahmen fluorescierender Nitrokörper gehört¹⁾. Schließlich haben wir den Phenylkern b durch α - und β -Naphthyl ersetzt; beide 1-Naphthyl-pyrazoline fluorescieren aber schwächer als das korrespondierende Phenylderivat, und zwar ist die Helligkeit beim α -Derivat am geringsten.

Die untersuchten Pyrazoline nehmen mit diesem Fluorescenzvermögen bei der Einwirkung von Röntgen-Strahlen nicht die isolierte Stellung ein, die wir ursprünglich erhofft hatten. Wir trafen diese Eigenschaft bei näherem Zusehen verbreiteter, als gelegentliche Bemerkungen in der Literatur erwarten ließen²⁾. Sie findet sich, zum

¹⁾ Vergl. Kauffmann, a. a. O., S. 80.

²⁾ B. 37, 2948 [1904] und 50, 519 [1917].

Teil neben gewöhnlicher Fluorescenz, bei den Phenyl-substituierten Äthylenen, Butadienen und Hexatrienen, wie Stilben, Tetraphenyl-äthylen, *symm.* Di- und Tetraphenyl-butadien und den Kondensationsprodukten von Diphenyl-keten mit Dibenzal-aceton¹⁾; Diphenyl-butadien und der Staudingersche Kohlenwasserstoff erreichen an Helligkeit nicht ganz das Pyrazolin II. Gerade dieser letztere:



hat aus dem Grunde besonders interessiert, weil wir die gleiche Fluorescenz-steigernde Wirkung von *para*-ständigem Methoxyl und vor allem Chlor wiederfanden.

Nur sehr schwache Fluorescenz zeigten die phenylierten Acetylene, Tolan und Diphenyl-diacetylen, die sonst im Gegensatz zu den Äthylenen nicht fluorescieren; Triphenyl-methan leuchtet sehr hell, Tetraphenyl-methan garnicht²⁾. Andeutungen für eine ungünstige Wirkung von Anhäufung von Benzolkernen an einem Kohlenstoffatom haben wir übrigens auch bei den Phenyl-substituierten Äthylenen gefunden.

Alle Kohlenwasserstoffe mit einer chinoiden Anordnung der ungesättigten Bindungen an einem 5- oder 6-Ring, also Fulvene, Benzofulvene usw., scheidet dagegen für diese spezielle Fluorescenzerscheinung vollständig aus, selbst wenn sie, wie z. B. das Tetraphenyl-*p*-xylylen³⁾, sonst intensiv fluorescieren. Auch die Benzochinone und ihre Halogen-Substitutionsprodukte versagen, ebenso wie z. B. Diphenyl-keten.

Von den kondensierten Ringsystemen fluorescieren erst das Anthracen und Reten ganz schwach, noch nicht das Naphthalin⁴⁾. Hier tritt dann zum dritten Male die spezifische Wirkung der Halogensubstitution ganz besonders schön in Erscheinung: *ms*-Dibrom-

¹⁾ B. 41, 1493 u. f. [1908].

²⁾ Eine tabellarische Zusammenstellung der untersuchten Substanzen mit ihren Strukturformeln findet sich in der Dissertation von C. Muffat. Dort sind auch die einzelnen Substanzen nach der Intensität ihrer Fluorescenz untereinander und mit Repräsentanten der Pyrazolinreihe verglichen. Aus Gründen der Raumersparnis mußte auf die Wiedergabe hier verzichtet werden. Bei den übrigen Tabellen in der Dissertation muß berücksichtigt werden, daß die heute als Pyrazoline erkannten Verbindungen dort noch als Hydrazone aufgefaßt sind. (Vergl. hierzu die Dissertation von W. Heitz.)

³⁾ B. 37, 1469 [1904].

⁴⁾ Bromsubstitutionsprodukte des Naphthalins sind noch nicht geprüft worden.

anthracen, dessen normale blaue Fluorescenz kaum stärker hervortritt als die des Anthracens¹⁾, leuchtet mit Röntgen-Strahlen fast so intensiv wie die Brom-substituierten Pyrazolinabkömmlinge, die im vorangehenden besprochen wurden.

Schließlich haben wir noch den Hydrokollidin-dicarbonsäureester, der nach den Angaben von Kauffmann²⁾ von Röntgen-Strahlen zu sehr intensivem Leuchten erregt wird, geprüft und gefunden, daß er recht kräftig fluoresciert und sich in der früher gegebenen Tabelle etwa an 6. Stelle einordnen würde. Sonst scheint zwischen der Fluorescenzerrregung durch Radium- und Röntgen-Strahlen ebenfalls keine einfache Beziehung zu bestehen, soweit eigene Beobachtungen, die wir mit allem Vorbehalt geben möchten, uns einen Schluß gestatteten³⁾. Wir fanden zwar, daß der größte Teil der von uns untersuchten Substanzen auch auf Radiumstrahlen anspricht, aber einmal ändert sich die Reihenfolge — so tritt hier der Hydrokollidin-dicarbonsäureester mit Abstand an die Spitze —, dann aber scheint gerade die für Röntgen-Strahlen so günstige Halogensubstitution die Erregung durch Radiumstrahlen zu verhindern. Sowohl *ms*-Dibrom-anthracen, wie auch das Chlor-substituierte Pyrazolin II blieben im Gegensatz zu den Muttersubstanzen vollkommen dunkel. Auch der Körper mit ungesättigtem Ringsystem, der aus Dicinnamyliden-aceton entstand und mit Röntgenstrahlen noch deutlich fluoresciert, sprach auf Radiumstrahlung nicht an.

Versuche.

Die im Folgenden beschriebenen Hydrazone und Pyrazoline sind nach den von Auwers und Voß⁴⁾ für ihre Unterscheidung angegebenen Methoden auf ihre Konstitution geprüft worden. Bei der Spaltung mit Natriumamalgam in essigsaurer Lösung bedingte die Schwerlöslichkeit unserer Verbindungen zum Teil andere Konzentra-

¹⁾ Die intensiv gelben Krystalle fluorescieren für das Auge nicht; die blaue Fluorescenz der übrigens nur ganz schwach gelblich gefärbten Lösungen ist nur in Benzol, Chloroform und Phenetol schön zu beobachten, aber auch hier keinesfalls stärker als die reinen Anthracens. In Alkohol ist die Erscheinung nur ganz schwach, Eisessiglösungen zeigen sie gar nicht.

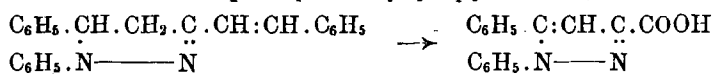
²⁾ B. 37, 2948 [1904].

³⁾ Es stand uns nur das in Glas eingeschmolzene Radiumpräparat des Instituts (5 mg) zur Verfügung; wir prüften die Substanzprobe auf schwarzem Papier, das unmittelbar über die umhüllende Glasröhre gebreitet war. Die von Kauffmann, a. a. O., angewandte Untersuchungsmethode ist viel genauer.

⁴⁾ a. a. O., S. 4417.

tionsverhältnisse, auch waren wir teilweise genötigt, aus dem gleichen Grunde den Alkohol ganz oder teilweise durch Essigester zu ersetzen; für die Einzelheiten der Versuche kann aber auf die Dissertation von Heitz verwiesen werden. Bei den Umlagerungsversuchen mit kochendem Eisessig beobachteten wir auch bei unzweifelhaften Pyrazolinen gelegentlich geringfügige Veränderungen, die sich durch eine leichte Erniedrigung des Schmelzpunkts bei der wiedergewonnenen Substanz zu erkennen gaben, die für die Verwertbarkeit der Reaktion aber ohne Bedeutung sind.

1.5-Diphenyl-3-styryl-pyrazolin,

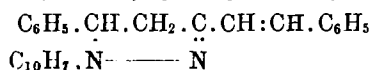


2 g der nach Minunni¹⁾ dargestellten Verbindung (Schmp. 147—148°) wurden mit 8 g Kaliumpermanganat in 2-proz wäßriger Lösung eingedampft; der Rückstand wurde mit kochendem Wasser ausgezogen und der Auszug sauer mit Dampf destilliert. Aus dem Destillat konnte mit Äther Benzoesäure isoliert werden. Schmp. 119°. Mischprobe. Der Destillationsrückstand gab an Äther 1.5-Diphenyl-pyrazol-3-carbonsäure ab, die aus Wasser in glänzenden Nadeln vom Schmp. 183° krystallisierte²⁾.

Durch diesen oxydativen Abbau sind die von Auwers und Voß angegebenen Methoden nochmals gestützt; gleichzeitig ermöglichte er uns für eine später zu beschreibende Verbindung wertvolle Schlüsse.

Bei der Reduktion mit Amalgam und beim Kochen mit Eisessig blieb das Pyrazolin unverändert. Konzentrierte Schwefelsäure löst schwer mit goldgelber Farbe; Eisenchlorid färbt die Lösung zunächst grün, dann blau.

1-Naphthyl-3-styryl-5-phenyl-pyrazoline,



α -Derivat: Die heiße Lösung von 5 g α -Naphthyl-hydrazin-Chlorhydrat und 2.7 g Kaliumacetat in 200 g absolutem Alkohol wird vom ausgeschiedenen Chlorkalium abfiltriert, mit der Lösung von 5 g Dibenzal-aceton in 100 ccm Alkohol versetzt und 1 Stunde, dann unter Zugabe von Tierkohle eine weitere $\frac{1}{2}$ Stunde gekocht. Das Gemisch färbt sich sofort dunkel und wird allmählich hellweinrot mit grüner Fluorescenz. Man filtriert, konzentriert auf die Hälfte im

¹⁾ a. a. O.

²⁾ Vergl. Cohn, Pyrazolderivate, S. 84.

Vakuum und gießt den Rest des Alkohols von der beim Erkalten ausgeschiedenen halbfesten Masse ab; sie erstarrt völlig beim Stehen im Vakuum über Schwefelsäure. Gelbe, grün fluoreszierende Nadelchen aus absolutem Alkohol, dem etwas Essigester zugesetzt ist. Schmp. 164°.

0.1840 g Sbst.: 12.25 ccm N (15°, 751 mm).

$C_{27}H_{22}N_2$. Ber. N 7.48. Gef. N 7.80.

β -Derivat: Die aus 5 g β -Naphthylhydrazin-Chlorhydrat und 2.7 g Kaliumacetat bereitete alkoholische Lösung wird filtriert und mit 5 g Dibenzal-aceton 2 Stunden gekocht. Aus der roten, im Vakuum eingeeengten Lösung fällt beim Erkalten das Pyrazolin als rotes, rasch erstarrendes Öl. Gelbe, verfilzte, schwach grün fluoreszierende Nadeln aus Essigester. Schmp. 195°.

0.1755 g Sbst.: 11.8 ccm N (16°, 752 mm).

$C_{27}H_{22}N_2$. Ber. N 7.48. Gef. N 7.76.

1-*p*-Bromphenyl-3-styryl-5-phenyl-pyrazolin,

$C_6H_5 \cdot \overset{\cdot}{C}H \cdot CH_2 \cdot \overset{\cdot}{C} \cdot CH : CH \cdot C_6H_5$

$Br \cdot C_6H_4 \cdot \overset{\cdot}{N} \text{---} \text{---} \overset{\cdot}{N}$

4 g fein gepulvertes Dibenzal-aceton bleiben mit einer Lösung von 5 g *p*-Brom-phenylhydrazin in 20 ccm Eisessig 2 Tage stehen; das Keton löst sich allmählich. Die sich dann abscheidenden Krystalle des Pyrazolins werden abgesaugt und gut mit Alkohol gewaschen. Gelbe, grün fluoreszierende Nadelchen aus Essigester. Schmp. 177°. Konzentrierte Schwefelsäure löst mit schmutzig-grüner Farbe, die auf Eisenchlorid-Zusatz tiefgrün wird. Bei der Reduktion mit Natriumamalgam und beim Kochen mit Eisessig wird der Körper nicht verändert.

0.1179 g Sbst.: 0.055 g Ag Br. — 0.1048 g Sbst.: 6.6 ccm N (16°, 715 mm).

$C_{23}H_{19}N_2Br$. Ber. Br 19.85, N 6.95.

Gef. » 19.85, » 7.00.

p-Nitro-phenylhydrazon des Dibenzal-acetons
und 1-[*p*-Nitro-phenyl]-3-styryl-5-phenyl-pyrazolin,

$C_6H_5 \cdot \overset{\cdot}{C}H : CH \cdot \overset{\cdot}{C} \cdot CH : CH \cdot C_6H_5$

$O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot \overset{\cdot}{N}$

\rightarrow $C_6H_5 \cdot \overset{\cdot}{C}H \cdot CH_2 \cdot \overset{\cdot}{C} \cdot CH : CH \cdot C_6H_5$
 $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot \overset{\cdot}{N} \text{---} \text{---} \overset{\cdot}{N}$

4.5 g Keton und 3 g *p*-Nitro-phenylhydrazin werden in alkoholischer Lösung unter Zusatz von etwas Eisessig 3 Stunden gekocht. Aus der dunkelroten Lösung scheidet sich bei mehrtägigem

Stehen das Hydrazon als gelbroter Krystallbrei ab. Gelbrote Blättchen aus Benzol. Schmp. 173°.

0.1577 g Sbst.: 15.5 ccm N (12°, 756 mm).

$C_{23}H_{19}O_2N_3$. Ber. N 11.39. Gef. N 11.70.

Bei der Reduktion von 1.7 g in 20 ccm Essigester und 10 ccm Eisessig mit 60 g Natriumamalgam entstanden 0.5 g rohes, festes *p*-Phenylendiamin. Identifiziert durch Bildung von Lauthschem Violett und durch Umwandlung in das Diacetat beim Kochen mit Essigsäureanhydrid. Schmp. 280—286°. Mischprobe.

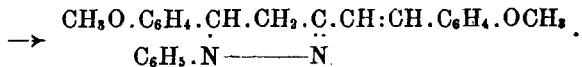
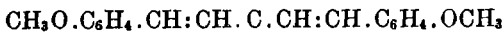
Umlagerung in das Pyrazolin erfolgt bei einstündigem Kochen des Hydrazons in der 20-fachen Menge Eisessig. Beim Abkühlen erstarrt die Masse zu einem Brei gelbroter Krystalle, die sich aus Essigester leicht krystallisieren lassen und intensiv grün fluorescieren. Schmp. 204—205°. Konzentrierte Schwefelsäure löst rotviolett; Zusatz von Eisenchlorid verändert die Farbe kaum. Das Hydrazon löst sich in der Säure rotgelb.

0.1520 g Sbst.: 0.4152 g CO_2 , 0.0720 g H_2O . — 0.1551 g Sbst.: 14.6 ccm N (13°, 759 mm).

$C_{23}H_{19}O_2N_3$. Ber. C 74.77, H 5.19, N 11.39.

Gef. • 74.51, • 5.30, • 11.23.

Phenylhydrazon des *o,o'*-Dimethoxy-dibenzalacetons und 1-Phenyl-3-[*o*-methoxy-styryl]-5-[*o*-methoxy-phenyl]-pyrazolin,



5 g Keton und 2.5 g Phenylhydrazin wurden in Alkohol unter Zusatz einiger Tropfen Eisessig 2 Stdn. gekocht. Die beim Erkalten ausgeschiedene, etwas ölige Krystallmasse wurde zuerst vorsichtig aus Eisessig, dann aus Alkohol umkrystallisiert. Braungelbe Wäzchen. Schmp. 142°.

0.2046 g Sbst.: 12.5 ccm N (11.5°, 766 mm).

$C_{25}H_{24}O_2N_2$. Ber. N 7.29. Gef. N 7.32.

Bei der Reduktion in einem Gemisch von gleichen Teilen Essigester und Alkohol mit Natriumamalgam und Eisessig entstand Anilin. Identifiziert als Benzanilid. Schmp. 161°. Mischprobe.

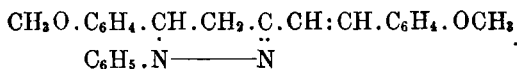
Umlagerung in das Pyrazolin erfolgte bei einstündigem Kochen des Hydrazons mit der 7-fachen Menge Eisessig. Das gebildete Pyrazolin scheidet sich aus der erkalteten Lösung sehr langsam

ab. Hellgelbe Krystalle aus Alkohol, die in Lösung grünblau fluorescieren. Schmp. 153—154.5°.

0.1131 g Sbst.: 0.3233 g CO₂, 0.0658 g H₂O.
 C₂₅H₂₄O₂N₂. Ber. C 78.08, H 6.29.
 Gef. » 77.94, » 6.50.

Die rotgelbe Lösung in konzentrierter Schwefelsäure färbt sich mit Eisenchlorid blau. Bei der Reduktion mit Natriumamalgam entstand kein Anilin.

1-Phenyl-3-[*p*-methoxy-styryl]-5-[*p*-methoxy-phenyl]-
 pyrazolin,



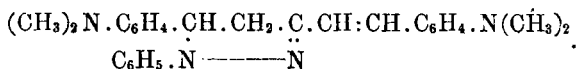
Man kocht 5 g Dianisal-aceton und 5 g Phenylhydrazin in 50 ccm Benzol 2 Stdn. Das Keton geht allmählich in Lösung; die Flüssigkeit färbt sich zuerst hell-, dann dunkelgelb und fluoresciert stark. Beim Erkalten krystallisiert das Pyrazolin in hellgelben Blättchen. Weißgelbe Blättchen aus Essigester, die durch ihre starke Fluorescenz fast grün erscheinen. Schmp. 159°. Einfacher noch erhält man das Pyrazolin, wenn man gleiche Teile Keton und Hydrazin in der 10-fachen Menge Eisessig 5 Min. auf dem Wasserbad erwärmt; die Krystallausscheidung beginnt schon in der Hitze.

0.2495 g Sbst.: 0.7110 g CO₂, 0.1405 g H₂O. — 0.1063 g Sbst.: 7.0 ccm N (17°, 722 mm).

C₂₅H₂₄O₂N₂. Ber. C 78.08, H 6.29, N 7.29.
 Gef. » 77.72, » 6.30, » 7.36.

Bei der Reduktion mit Amalgam wird der Körper nicht verändert

1-Phenyl-3-[*p*-dimethylamino-styryl]-5-[*p*-dimethylamino-
 phenyl]-pyrazolin,



5 g *p,p'*-Dimethylamino-dibenzalaceton und 2 g Phenylhydrazin werden unter Zusatz einiger Tropfen Eisessig in wenig Alkohol gelöst und 3 Stdn. gekocht; die Ausscheidung des Pyrazolins beginnt schon in der Wärme. Man filtriert nach dem Erkalten und krystallisiert öfters aus Essigester. Gelbe Nadeln, deren Eigenfarbe durch die außerordentlich starke grüne Fluorescenz fast verdeckt wird. Schmp. 192°.

0.1274 g Sbst.: 15.3 ccm N (17°, 721 mm).

C₂₇H₃₀N₄. Ber. N 13.65. Gef. N 13.72.

o,o'-Dichlor-dibenzalaceton, $[\text{Cl} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{CH}]_2 \text{C} : \text{O}$.

Die Lösung von 5 g frisch destilliertem *o*-Chlor-benzaldehyd und 1 g Aceton in 60 ccm Alkohol wird nach Zugabe von 3 ccm 5-proz. Natriummethylatlösung eine Viertelstunde gekocht. Die Ausscheidung beginnt bereits in der Wärme. Gelbe Nadeln aus wenig Methylalkohol. Schmp. 125°. Die Ausbeute ist nicht sehr gut.

0.1929 g Sbst.: 0.4734 g CO_2 , 0.0749 g H_2O . — 0.3028 g Sbst.: 0.2835 g AgCl.

$\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{OCl}_2$. Ber. C 67.33, H 3.99, Cl 23.43.
Gef. » 66.93, » 4.34, » 23.16.

Das *p*-Brom-phenylhydrazon krystallisiert bei mehrtägigem Stehen der Eisessiglösung von 2 g Keton und 1.5 g *p*-Brom-phenylhydrazin in der Kälte. Dunkelgelbe Krystalle aus Methylalkohol. Schmp. 145°.

0.2653 g Sbst.: 0.2636 g AgCl + AgBr.

$\text{C}_{23}\text{H}_{17}\text{Cl}_2\text{BrN}_2$. Ber. [Cl + Br] 31.95. Gef. [Cl + Br] 31.59.

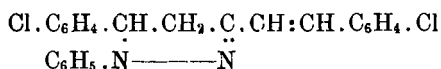
1-Phenyl-3-[*o*-chlor-styryl]-5-[*o*-chlor-phenyl]-pyrazolin: 5 g Keton und 2 g Phenylhydrazin werden in 250 ccm Alkohol unter Zusatz von 2 ccm Eisessig 3 Stdn. gekocht. Gelbe Nadeln aus Alkohol, die in Lösung grün fluorescieren. Schmp. 145°.

0.1991 g Sbst.: 0.5106 g CO_2 , 0.0851 g H_2O . — 0.1502 g Sbst.: 9.3 ccm N (14.9°, 756 mm).

$\text{C}_{23}\text{H}_{13}\text{Cl}_2\text{N}_2$. Ber. C 70.21, H 4.61, N 7.13.
Gef. » 69.94, » 4.78, » 7.30.

Eisenchlorid färbt die gelbgrüne Lösung in konzentrierter Schwefelsäure dunkel. Kochen mit Eisessig verändert das Pyrazolin nicht.

1-Phenyl-3-[*p*-chlor-styryl]-5-[*p*-chlor-phenyl]-pyrazolin,



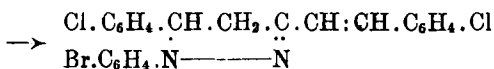
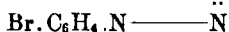
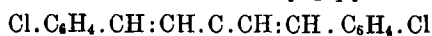
5 g *p,p'*-Dichlor-dibenzalaceton werden in Eisessig auf dem Wasserbad gelöst und nach Zugabe von 2.5 g Phenylhydrazin erwärmt. Das schwer lösliche Pyrazolin krystallisiert beim Erkalten, wird abgesaugt und mit Alkohol gewaschen. Feine, gelbe, stark grün fluorescierende Nadelchen aus Essigester. Schmp. 212°.

0.0914 g Sbst.: 5.7 ccm N (15°, 720 mm).

$\text{C}_{23}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{Cl}_2$. Ber. N 7.13. Gef. N 7.00.

Bei der Reduktion mit Natriumamalgam wird kein Anilin abgespalten. Die Eisenchlorid-Reaktion der Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist so wenig intensiv, daß man den Körper daraufhin nicht für ein Pyrazolin ansprechen würde.

p-Brom-phenylhydrazon des *p,p'*-Dichlor-dibenzalacetons und 1-[*p*-Brom phenyl]-3-[*p*-chlor-styryl]-5-[*p*-chlor-phenyl]-pyrazolin,



5 g Keton und 3.5 g *p*-Brom-phenylhydrazin in 50 ccm Eisessig werden 3 Tage auf der Schüttelmaschine unter Lichtabschluß geschüttelt. Der feinpulvrige Niederschlag wird filtiert, mit Ligroin gewaschen und mehrmals aus Benzol krystallisiert. Gelbe Nadeln, die sich an der Luft schnell bräunen und nur in einer Wasserstoff-Atmosphäre haltbar sind. Schmp. 183°. Die gelbe Lösung in konzentrierter Schwefelsäure wird mit Eisenchlorid vorübergehend grün, dann braun.

0.1957 g Sbst.: 0.4243 g CO₂, 0.0651 g H₂O.

C₂₃H₁₇N₂Cl₂Br. Ber. C 58.48, H 3.63.

Gef. » 59.13¹⁾, » 3.72.

Bei der Reduktion der alkoholischen Lösung mit Natriumamalgam und Eisessig entstand *p*-Brom-anilin, das als solches isoliert wurde. Schmp. 62.5°. Mischprobe.

Umlagerung in das Pyrazolin: 0.8 g wurden in 10 ccm Eisessig 1 Stde. gekocht; das Pyrazolin krystallisiert beim Erkalten. Gelbe, glänzende, intensiv grün fluoreszierende Nadeln aus Alkohol. Schmp. 173—174°. Konzentrierte Schwefelsäure löst gelb; Zugabe von Eisenchlorid färbt tief-grün.

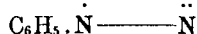
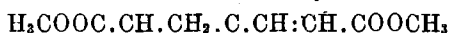
0.1123 g Sbst.: 0.2414 g CO₂, 0.0380 g H₂O. — 0.1780 g Sbst.: 9.1 ccm N (13°, 753 mm).

C₂₃H₁₇N₂Cl₂Br. Ber. C 58.48, H 3.63, N 5.93.

Gef. » 58.62, » 3.79, » 6.05.

Bei der Reduktion mit Natriumamalgam entstand kein *p*-Brom-anilin; die Substanz wurde nahezu quantitativ wieder gewonnen.

1-Phenyl-3-[β-carbomethoxy-vinyl]-pyrazolin-5-[carbonsäure-methylester],



5 g Ketopentadien-dicarbonsäure-dimethylester und 5 g Phenylhydrazin werden in 30 ccm Benzol 2 Stdn. gekocht. Unter

¹⁾ Die Substanz war wegen ihrer Zersetzlichkeit schwer von den letzten Spuren anhaltenden Benzols zu befreien.

vorübergehender Rotfärbung geht der Ester rasch in Lösung. Ohne Rücksicht auf das ausgeschiedene Wasser engt man im Vakuum auf $\frac{1}{3}$ des Volumens ein, saugt die ausgeschiedenen Krystalle nach Zugabe von Äther ab und wäscht mit gekühltem Äther nach. Stark glänzende, gelbe Blättchen aus Essigester mit auffallender grüner Fluorescenz. Schmp. 153°. Die rotgelbe Lösung in konzentrierter Schwefelsäure wird mit Eisenchlorid dunkelblau. Die Ausbeute ist nicht sehr gut.

0.1020 g Sbst.: 0.2339 g CO₂, 0.0496 g H₂O. — 0.1056 g Sbst.: 9.5 ccm N (17°, 710 mm).

C₁₅H₁₆O₄N₂. Ber. C 62.46, H 5.60, N 9.72.
Gef. » 62.55, » 5.44, » 9.89.

Der Ester wird durch einstündiges Kochen mit Eisessig nicht verändert.

Äthylester: Man behandelt den ungesättigten Diäthylester nach der für den Methylester gegebenen Vorschrift; die leichtere Löslichkeit bedingt in der Aufarbeitung kleine Unterschiede. Die Reaktionsflüssigkeit wird mit Äther verdünnt und mit verdünnter Schwefelsäure wiederholt durchgeschüttelt; die nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels im Vakuum zurückbleibende rötliche, ölige Krystallmasse wird öfters aus Alkohol krystallisiert. In den Mutterlaugen bleibt ein rotes Öl, aus dem nur höher schmelzende, farblose Krystalle, offenbar Anlagerungsprodukte des Phenylhydrazins, zu isolieren waren. Gelbe, stark grün fluorescierende Blättchen. Schmp. 92.5°.

0.0916 g Sbst.: 7.3 ccm N (16°, 713 mm).

C₁₇H₂₀O₄N₂. Ber. N 8.86. Gef. N 8.83.

Verseifung zur Dicarbonsäure: 5 g Diäthylester werden in wenig Alkohol gelöst und mit wäßriger Natronlauge auf dem Wasserbad erwärmt, bis eine Probe beim Verdünnen klar bleibt. Aus der warm angesäuerten Lösung krystallisiert beim Erkalten die Säure in schönen, glänzenden, gelben Nadeln. Zur Reinigung löst man in wenig heißem Alkohol, versetzt mit kaltem Wasser bis zur beginnenden Trübung und läßt die bis zur klaren Lösung wiedererwärmte Flüssigkeit langsam erkalten. Schmp. 204° unter Zersetzung.

0.1015 g Sbst.: 0.2236 g CO₂, 0.0458 g H₂O.

C₁₃H₁₂O₄N₂. Ber. C 59.98, H 4.65.
Gef. » 60.08, » 5.00.

Bei Zusatz von alkoholischem Bleiacetat zur alkoholischen Lösung der Säure fällt ein Bleisalz als schwerer, gelber, feinkörniger Niederschlag aus.

Phenyl-methyl-hydrazon des Ketopentadien-dicarbonsäure-dimethylesters, $[\text{H}_3\text{COOC}\cdot\text{CH}:\text{CH}]_2\text{C}:\text{N}\cdot\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CH}_3)$.

5.5 g Ester werden in 250 ccm heißem Eisessig gelöst und nach vorsichtigem Abkühlen auf 40° mit 3.5 g Phenyl-methyl-hydrazin versetzt; nach 24-stündigem Stehen verdünnt man mit Wasser bis zur beginnenden Trübung. Das Hydrazon krystallisiert langsam in derben, dunkelroten, stark lichtbrechenden Krystallen, die aus Methylalkohol umkrystalliert werden. Schmp. 105°.

0.1011 g Sbst.: 8.3 ccm N (15°, 722 mm).

$\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_4\text{N}_2$. Ber. N 9.27. Gef. N 9.24.

p-Brom-phenylhydrazon des Ketopentadien-dicarbonsäure-diäthylesters, $[\text{C}_2\text{H}_5\text{OOC}\cdot\text{CH}:\text{CH}]_2\text{C}:\text{N}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}$.

Man löst gleiche Teile Ester und *p*-Brom-phenylhydrazin in kaltem Eisessig und versetzt bis zur eben beginnenden Trübung mit Wasser; die wieder geklärte Lösung läßt bei eintägigem Stehen das Hydrazon auskrystallisieren. Tief rotgelbe Nadelchen aus Methylalkohol. Schmp. 134°.

0.2012 g Sbst.: 0.0964 g AgBr.

$\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{O}_4\text{N}_2\text{Br}$. Ber. Br. 20.25. Gef. Br 20.39.

Umlagerung der Phenylhydrazone des Cinnamyliden-acetophenons, Cinnamyliden-acetons und Dicinnamyliden-acetons¹⁾.

a) Cinnamyliden-acetophenon: 5 g des nach Auwers und Voß²⁾ dargestellten Hydrazons wurden mit 20 ccm Eisessig 1 Stde. gekocht. Die neue Verbindung schied sich aus der erkalteten Lösung nach einigem Stehen ab. Farblose Warzen ans Eisessig, die schwache Fluorescenz zeigen. Schmp. 123—124°.

0.1129 g Sbst.: 0.3510 g CO₂, 0.0647 g H₂O. — 0.1701 g Sbst.: 12.6 ccm N (12°, 745 mm).

$\text{C}_{23}\text{H}_{20}\text{N}_2$. Ber. C 85.13, H 6.21, N 8.64.

Gef. » 84.79, » 6.41, » 8.69.

Konzentrierte Schwefelsäure löst grünblau; mit Eisenchlorid schlägt die Farbe nach grün um. Das Hydrazon löst sich in der Säure mit gelber Farbe, die mit Eisenchlorid in braun übergeht. Bei

¹⁾ Über die Formeln, die für die entstehende Verbindung in Betracht kommen, vergl. den theoretischen Teil.

²⁾ B. 42, 4427 [1909]. Auch Auwers und Voß haben bereits die Umlagerung beobachtet, den Körper aber nicht näher beschrieben. Merkwürdigerweise geben sie an, mit dem Umlagerungsprodukt die Knorr'sche Reaktion nicht erhalten zu haben.

der Reduktion mit Natriumamalgam und Eisessig in Essigesterlösung wurde kein Anilin abgespalten; der Körper selbst war aber verschmiert. Unverändertes Material wurde nicht zurückgewonnen.

b) Cinnamyliden-aceton: Das nach Diehl und Einhorn¹⁾ dargestellte Phenylhydrazon gibt mit konzentrierter Schwefelsäure eine rotgelbe Lösung, die mit Eisenchlorid schmutzig-grün wird. Bei der Reduktion mit Natriumamalgam entsteht Anilin. Beim einstündigen Kochen mit Eisessig wird das Hydrazon verändert; die neue Verbindung konnte nicht fest erhalten werden. Sie hinterblieb beim Abdunsten des Eisessigs im Vakuum als Öl. Bei der Destillation im Vakuum ging nach kurzem Vorlauf eine farblose Fraktion über, die in Benzol stark fluorescierte und deren rotgelbe Lösung in konzentrierter Schwefelsäure mit Eisenchlorid blaurot wurde; bei der Reduktion mit Natriumamalgam entstand kein Anilin. Das Öl wurde nicht weiter charakterisiert.

c) Dicinnamyliden-aceton: In der Literatur²⁾ ist als Phenylhydrazon dieses Ketons ein Körper vom Schmp. 155° beschrieben. Wir erhielten nach der dort gegebenen Vorschrift aber stets einen bei 142° schmelzenden Körper, der besser nach dem folgenden, etwas abgeänderten Verfahren erhalten wird:

6 g Keton und 2,4 g Phenylhydrazin werden mit 20 ccm Eisessig 15 Min. auf dem Wasserbad erwärmt, dann fügt man 30 ccm Alkohol zu und erhitzt weitere 20—30 Min. Das Reaktionsprodukt hat sich zum Teil schon in der Wärme ausgeschieden und wird aus Alkohol und Essigester krystallisiert. Glänzende, orangegelbe Nadeln. Schmp. 142°. Konzentrierte Schwefelsäure löst zunächst orangerot, nach 10 Sekunden schlägt die Farbe in blau um; Eisenchlorid bewirkt den gleichen Umschlag.

0.1046 g Sbst.: 0.3308 g CO₂, 0.0609 g H₂O.

C₂₇H₂₄N₂. Ber. C 86.13, H 6.43.

Gef. » 86.25, » 6.51.

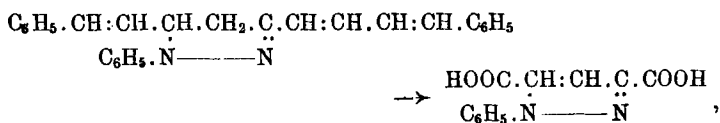
Bei der Reduktion in Eisessiglösung mit Natriumamalgam entstand kein Anilin; die Substanz war jedoch verschmiert. Kochen mit Eisessig veränderte die Verbindung nicht weiter. Offenbar liegt also kein Hydrazon vor, sondern es ist direkt eine ringförmige Verbindung entstanden.

Bei der Oxydation mit Permanganat, die in der früher für das Diphenylstyryl-pyrazolin beschriebenen Weise durchgeführt wurde, konnte nur Benzoesäure isoliert werden. Die 1-Phenyl-pyrazol-3.5-dicarbonensäure, deren

¹⁾ B. 18, 2323 [1885].

²⁾ Ebenda S. 2325.

Entstehung zu erwarten war, wenn in der Verbindung ein Pyrazolinderivat vorlag:



und die nach ihren Eigenschaften¹⁾ kaum übersehen werden kann, wurde nicht gefunden.

148. G. Bredig: Über Quecksilber als Kontaktgift.

(Eingegangen am 17. Juni 1918.)

Auf S. 715 dieses Jahrganges der »Berichte« schreiben die HHrn. Paal und Hartmann: »Über den Einfluß des metallischen Quecksilbers auf die Hydrosole der Platinmetalle in ihrer Eigenschaft als Katalysatoren ist unseres Wissens bisher nichts bekannt«. Demgegenüber sei auf eine Stelle in der Abhandlung von Bredig und Müller von Berneck²⁾ hingewiesen, wo es heißt: »Eine ähnliche Wirkung³⁾ erhielt man, als wir die Platinflüssigkeit vor dem Gebrauche mit metallischem Quecksilber schüttelten, ihre Wirksamkeit sank hierdurch ungefähr auf die Hälfte herab. Ebenso hat Hr. Ernst festgestellt, daß Berührung mit metallischem Quecksilber oder geringer Zusatz von Sublimat auch die katalytische Wirkung der Platinflüssigkeit auf Knallgas lähmt«.

Bei der Wasserstoffsperoxyd-Katalyse in Systemen, welche Spuren von Quecksilber enthalten, kommt es übrigens sehr auf einen, wenn auch äußerst geringen Alkaligehalt der Lösung an⁴⁾.

Karlsruhe i. B. Technische Hochschule.

¹⁾ B. 23, 1449 [1890].

²⁾ Ph. Ch. 31, 327 [1899].

³⁾ Gemeint war die Lähmung der Wasserstoffsperoxyd-Katalyse in nicht-alkalischer Lösung.

⁴⁾ Näheres vergl. Bredig und J. Weinmayr, Ph. Ch. 42, 610 [1903]; Boltzmann-Festschrift, Leipzig 1904, S. 839; W. Reinders, Ph. Ch. 37, 340 [1901]; A. v. Antropoff, Ph. Ch. 62, 513 [1908]; J. pr. [N. F.] 77, 273 [1908]; Bredig und E. Wilke, Verh. d. Naturhist.-med. Ver. Heidelberg, [N. F.] 8, 165 [1905]; Bredig, Z. El. Ch. 12, 585 [1906].