

862. K. v. Auwers und A. Kreuder: Ueber den Einfluß der Konstitution auf die Umwandlung von Phenyl-hydrazonen ungesättigter Verbindungen in Pyrazoline (II).

(Eingegangen am 25. Juli 1925.)

Arbeiten über die Isomerieverhältnisse in der Pyrazol-Reihe, die seit einigen Jahren im hiesigen Laboratorium im Gange sind, machten es wünschenswert, auch die Pyrazoline nach bestimmten Richtungen hin zu untersuchen. Dies gab Anlaß, das Studium der Umwandlung von Hydrazonen ungesättigter Aldehyde und Ketone in Pyrazoline wieder aufzunehmen, und wir berichten im Folgenden über die bisher dabei erzielten Ergebnisse.

Zu den früheren Versuchen¹⁾ hatten fast ausschließlich die Phenyl-hydrzone von Verbindungen des Typus $R \cdot CH:CH \cdot CO \cdot R'$ gedient, in denen R ein aromatischer Rest war, während R' Wasserstoff, Alkyl oder Aryl sein konnte. Die wenigen damals in der Literatur vorliegenden Angaben über die Einwirkung von Phenyl-hydrazin auf rein aliphatische ungesättigte Aldehyde und Ketone erweckten den Eindruck, daß die Phenyl-hydrzone dieser Substanzen sofort freiwillig in die entsprechenden Pyrazoline übergehen, jedoch wurde die Frage, ob dies tatsächlich eine allgemein gültige Regel sei, offen gelassen.

Wir haben jetzt gefunden, daß zwischen Aldehyden und Ketonen jener Art ein wesentlicher Unterschied besteht, wie die folgende Übersicht zeigt.

Phenyl-hydrzone liefern:	Pyrazoline liefern:
$CH_3 \cdot CH:CH \cdot CHO$	$CH_3 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot CH_3$
$CH_3 \cdot CH:C(CH_3) \cdot CHO$	$(CH_3)_2C:CH \cdot CO \cdot CH_3$
$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH:C(CH_3) \cdot CHO$	$(CH_3)_2C:CH \cdot CO \cdot CH:C(CH_3)_2$

In der Regel erhält man also aus einem ungesättigten aliphatischen Aldehyd sein Phenyl-hydrazon, während diese Abkömmlinge der ungesättigten Ketone so unbeständig sind, daß sie sich schon während des Versuchs in die isomeren Pyrazoline umlagern. Dieser Unterschied liegt auf der gleichen Linie, die man im Verhalten der Phenyl-hydrzone aromatischer ungesättigter Aldehyde und Ketone beobachtet hat; denn je komplizierter R' bei diesen Substanzen gebaut ist, umso leichter wandeln sich ihre Phenyl-hydrzone in Pyrazoline um.

Ein grundsätzlicher Gegensatz scheint allerdings zwischen den Phenyl-hydrazonen aliphatischer Aldehyde und Ketone in dieser Hinsicht nicht zu bestehen. Auf der einen Seite ist schon lange bekannt, daß bei der Einwirkung von Phenyl-hydrazin auf Acrolein sofort Phenyl-pyrazolin entsteht. Diese Ausnahmestellung des einfachsten ungesättigten Aldehyds ist verständlich; im übrigen lagert sich keineswegs die ganze Menge des primären Reaktionsproduktes um; denn wir erhielten, ähnlich wie E. Fischer und O. Knoevenagel²⁾, nur etwa ein Viertel der theoretischen Ausbeute an Phenyl-pyrazolin und konnten im Reaktionsgemisch beträchtliche Mengen unveränderten Hydrazons nachweisen.

Auf der anderen Seite entsteht aus Önanthyliden-aceton und Phenyl-hydrazin eine Substanz, die wahrscheinlich ein Phenyl-hydrazon ist;

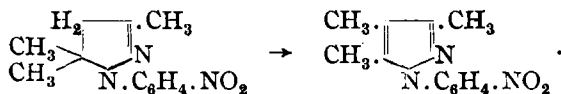
¹⁾ Auwers und Voß, B. 42, 4411 [1909]. ²⁾ A. 239, 196 [1887].

es hat also den Anschein, als ob die Phenyl-hydrzone ungesättigter aliphatischer Ketone mit wachsender Größe des Alkyls R beständiger werden. Die Natur des fraglichen Körpers und sein Verhalten gegen Eisessig sind jedoch noch nicht einwandfrei festgestellt worden; die vorstehende Vermutung muß daher durch weitere Versuche auf ihre Richtigkeit geprüft werden.

Im Gegensatz zu den Phenyl-hydrazonen aromatischer ungesättigter Aldehyde lassen sich nach unseren Erfahrungen die Derivate der aliphatischen Aldehyde im allgemeinen nicht glatt in Pyrazoline verwandeln; denn bei der Destillation unter vermindertem Druck pflegen diese Phenyl-hydrzone unverändert überzugehen, und beim Erhitzen mit Eisessig werden sie, meist unter teilweiser Verharzung, der Hauptsache nach hydrolytisch gespalten. Allerdings soll nach Trener³⁾ bei der Destillation des Reaktionsproduktes aus Crotonaldehyd und Phenyl-hydrazin Methyl-phenyl-pyrazolin entstehen, und zwar anscheinend als Hauptprodukt; wir können jedoch auf Grund unserer Versuche diese Angabe nicht bestätigen; auch Wegscheider und Späth⁴⁾ erhielten, bei etwas abweichender Arbeitsweise, im wesentlichen nur das Phenyl-hydrazon des Crotonaldehyds. Übrigens ist dieser Körper entgegen den Literaturangaben kein Öl, sondern eine feste Substanz⁵⁾.

Die früheren Untersuchungen hatten u. a. ergeben, daß eine *para*-ständige Nitrogruppe im Phenylhydrazin-Rest die Umwandlung eines Hydrazons in ein Pyrazolin verhindern kann; denn im Gegensatz zum Zimtaldehyd-phenylhydrazon läßt sich das *p*-Nitrophenyl-hydrazon des Aldehyds durch kochenden Eisessig nicht umlagern. Diese vereinzelte Beobachtung ist inzwischen von Straus⁶⁾ durch ein weiteres Beispiel bestätigt worden. Auch bei den aliphatischen Verbindungen gilt die Regel; denn während es trotz aller Vorsichtsmaßregeln bis jetzt nicht gelungen ist, das Phenyl-hydrazon des Mesityloxyds zu fassen, bietet die Darstellung seines *p*-Nitrophenyl-hydrazons keine Schwierigkeit; erst beim Kochen mit Eisessig erfolgt die Umlagerung zum Pyrazolin.

Einiges Interesse bietet die Oxydation dieses 1-[*p*-Nitro-phenyl]-3.5.5-trimethyl-pyrazolins, da sie nur unter gleichzeitiger Verschiebung eines Methyls stattfinden kann, indem das 1-[*p*-Nitro-phenyl]-3.4.5-trimethyl-pyrazol entsteht:



Daß die *p*-Nitrophenyl-hydrzone des Benzal-acetons und des *o*-Oxybenzal-acetons erhältlich sein würden, war mit Sicherheit zu erwarten, da schon die einfachen Phenyl-hydrzone dieser Ketone beständige Verbindungen sind. Dagegen ließ sich im Hinblick auf das Verhalten des Zimtaldehyd-*p*-nitrophenyl-hydrazons nicht voraussagen, ob jene nitrierten Hydrzone sich in Pyrazoline überführen lassen würden. Die Versuche ergaben, daß die Umlagerung durch siedenden Eisessig glatt bewirkt werden kann. Man findet also wieder, daß die Derivate von Ketonen leichter in Pyrazoline übergehen als die entsprechenden Abkömmlinge von Aldehyden.

³⁾ M. 21, 1115 [1900]. ⁴⁾ M. 31, 1024 [1910].

⁵⁾ Die Verbindung wurde zuerst von Hrn. H. Broche völlig rein erhalten.

⁶⁾ B. 51, 1457 [1918].

Nicht in allen Fällen vermag die *para*-ständige Nitrogruppe ein stark zur Umlagerung neigendes Phenyl-hydrason genügend beständig zu machen. Benzal-acetophenon und Phenyl-hydrazin liefern auch bei tiefer Temperatur ausschließlich Triphenyl-pyrazolin. Bei unseren Versuchen mit *p*-Nitrophenyl-hydrazin erhielten wir regelmäßig Gemische von Hydrason und Pyrazolin; der Einfluß der Nitrogruppe macht sich also wiederum geltend, kann sich aber in diesem Fall nicht völlig durchsetzen.

Einige Versuche mit den *o*- und *p*-Tolyl-hydrasonen des Benzal- und des *o*-Chlorbenzal-acetons, sowie dem Phenyl-hydrason des letztgenannten Ketons verliefen nach dem üblichen Schema. Alle diese Verbindungen sind an sich beständig, werden aber durch heißen Eisessig in die entsprechenden Pyrazoline verwandelt. Die *ortho*- und *para*-ständigen Substituenten üben also keinen merklichen Einfluß aus; für *para*-ständiges Brom hat dies bereits Straus (a. a. O.) festgestellt.

Endlich sei noch erwähnt, daß alle Versuche, das Methyl-hydrason des Benzal-acetons darzustellen, vergeblich blieben, da regelmäßig sofort das entsprechende Dimethyl-phenyl-pyrazolin entstand. Das aliphatische Hydrason ist also, wie zu erwarten war, weit unbeständiger als das aromatische.

Der Beschreibung der einzelnen Versuche seien noch einige allgemeine Bemerkungen vorausgeschickt. Schon früher wurde darauf hingewiesen, daß die Knorr'sche Reaktion keine sichere Entscheidung darüber gestattet, ob in einer Substanz ein Phenyl-hydrason oder ein Pyrazolin vorliegt. Die weitere Untersuchung hat diese Überzeugung verstärkt. Allerdings gibt es gewisse Unterschiede zwischen den Farbreaktionen von Pyrazolinen, Phenyl-hydrasonen und Phenyl-hydraziden; beispielsweise geben die Hydrasone im Gegensatz zu den Pyrazolinen keine Färbung, wenn man zu einer verd. alkoholischen Lösung der Substanz tropfenweise Eisenchlorid und Schwefelsäure fügt, jedoch versagt unter diesen Umständen die Reaktion mitunter auch bei Pyrazolinen. Ferner zeichnet sich zwar die Knorr'sche Farbreaktion, wie Gläsel⁷⁾ feststellte, vor der Bülow'schen durch große Beständigkeit aus, aber es handelt sich auch hierbei nur um einen Gradunterschied.

Es empfiehlt sich daher stets, mit der fraglichen Substanz einen Reduktionsversuch anzustellen. Man verfährt dabei in der früher angegebenen Weise, nur nimmt man statt absoluten Alkohols zweckmäßig gewöhnlichen und gibt zum Schluß noch etwas Wasser oder Essigsäure hinzu. Die Ausbeuten an Anilin aus den Hydrasonen sind sehr wechselnd; bei einigen vergleichenden Versuchen wurden in den günstigsten Fällen 40% d. Th. erhalten, in anderen, namentlich bei den Phenyl-hydrasonen von Aldehyden, sank sie unter 10% herab. Da aber die Pyrazoline überhaupt kein Anilin liefern, darf die Probe bei einfachen Phenyl-hydrasonen doch als sicher angesehen werden.

Etwas schwieriger gestaltet sich mitunter der Konstitutionsbeweis bei substituierten Hydrasonen, z. B. bei Bromphenyl-hydrasonen. Will man sich nicht damit begnügen, daß die Pyrazoline ausgesprochen basischen Charakter besitzen und in saurer Lösung durch Permanganat unter Stickstoff-Entwicklung zerstört werden, so muß man prüfen, ob sich die Substanz

⁷⁾ Dissertat., Jena 1909.

hydrolytisch spalten läßt, wozu in der Regel etwas größere Mengen erforderlich sind als für die Reduktion.

Sehr bequem lassen sich dagegen *p*-Nitrophenyl-hydrzone von den entsprechenden Nitrophenyl-pyrazolinen unterscheiden, da sie sich in alkoholischer Lauge mit intensiv roter oder violetter Farbe lösen, während bei den Pyrazolinen keine Färbung eintritt. Die Spaltung von Nitrophenyl-hydrazonen gelingt bei den Derivaten gesättigter Aldehyde und Ketone, wenn man sie einige Stunden mit dem von Schlenk⁸⁾ für andere Zwecke verwendeten Gemisch von 3 Tln. Eisessig und 1 Tl. 60-proz. Schwefelsäure kocht.

Die Übertragung dieses Verfahrens auf die Abkömmlinge ungesättigter Verbindungen wird dagegen meist daran scheitern, daß diese Nitrophenyl-hydrzone von dem Gemisch rascher umgelagert als gespalten werden.

Beschreibung der Versuche.

Acrolein und Phenyl-hydrazin.

4.9 g Acrolein in 10 g Äther versetzte man in einer Kältemischung allmählich mit 12 g Phenyl-hydrazin, verdünnte darauf mit Äther und schüttelte die Lösung 25-mal mit 2-proz. Schwefelsäure durch, bis alles unverbrauchte Phenyl-hydrazin entzogen war. Dabei ging auch ein Teil des entstandenen Phenyl-pyrazolins in die Säure. Die ätherische Lösung trocknete man über Natriumsulfat, saugte den Äther im Vakuum ab und reduzierte den Rückstand mit Natrium-amalgam. Es entstand in verhältnismäßig reichlicher Menge Anilin — nachgewiesen durch die Chlorkalk-Reaktion und durch Überführung in Benzanilid —, das nur dem in dem Reaktionsgemisch enthaltenen Acrolein-phenylhydrazon entstammen konnte. Daneben wurde 1-Phenyl-pyrazolin (Schmp. 51—52⁰) isoliert.

Ließ man das ursprüngliche, von Phenyl-hydrazin völlig befreite Reaktionsprodukt über Nacht mit 33-proz. Schwefelsäure stehen, so reduzierte es von neuem Fehlingsche Lösung, enthielt also wieder Phenyl-hydrazin, das durch Verseifung des Hydrazons entstanden war, denn das Pyrazolin lieferte auch bei längerem Kochen mit 20-proz. Schwefelsäure kein Phenyl-hydrazin.

Bei einem in ähnlicher Weise angesetzten Versuch bemühte man sich, Hydrazon und Pyrazolin durch Destillation unter vermindertem Druck voneinander zu trennen. Man gewann 22% d. Th. an Phenyl-pyrazolin, d. h. die von E. Fischer und O. Knoevenagel (a. a. O.) erzielte Ausbeute, aber kein Phenyl-hydrazon, sondern statt seiner Anilin und große Mengen harziger Produkte.

Crotonaldehyd und Phenyl-hydrazin.

Man vermischt allmählich molekulare Mengen von Crotonaldehyd und Phenyl-hydrazin, preßt die entstandene gelbgefärbte Krystallmasse auf Ton ab und krystallisiert sie vorsichtig aus Leichtbenzin um. Farblose Prismen vom Schmp. 56—57⁰. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Benzol, schwer in Leichtbenzin. Gibt in Schwefelsäure mit Eisenchlorid keine Pyrazolin-Reaktion.

o.1601 g Sbst.: 24.9 ccm N (19⁰, 751 mm). — C₁₀H₁₂N₂. Ber. N 17.5. Gef. N 17.6⁹⁾.

⁸⁾ A. 368, 294 [1909].

⁹⁾ Analyse von Hrn. H. Broche.

Der Siedepunkt wurde etwas schwankend gefunden, da sich der Körper bei der Destillation ein wenig verändert. Beispielsweise wurden beobachtet: Sdp.₁₃ 165°, Sdp.₁₄ 167°, Sdp.₁₈₋₁₉ 167–170°; Wegscheider und Späth¹⁰⁾ fanden Sdp.₁₁ 156–158° und Sdp.₂₅ 169–171°. An der Luft färbt sich die Substanz rasch dunkel und zersetzt sich; unter Wasser läßt sie sich dagegen längere Zeit aufbewahren. Da der Körper sehr luft-empfindlich ist, muß man bei seiner Darstellung jede überflüssige Einwirkung der Luft vermeiden. Schüttelt man z. B. eine Lösung des rohen Hydrazons in Chloroform mit verd. Essigsäure, um beigemengtes Phenyl-hydrazin zu entfernen, so erstarrt das Hydrazon nicht mehr, offenbar weil es beim Schütteln mit zuviel Luft in Berührung gekommen ist. Vermutlich aus diesem Grunde konnten Wegscheider und Späth die Verbindung nicht in festem Zustand erhalten.

Trener¹¹⁾ hat aus Aldol und Phenyl-hydrazin 40–50% 1-Phenyl-5-methyl-pyrazolin vom Sdp.₁₈ 130–132° erhalten; über seine Ausbeuten am gleichen Körper aus Crotonaldehyd und Phenyl-hydrazin gibt er nichts an. Wegscheider und Späth, die die Komponenten in Lösungsmitteln aufeinander einwirken ließen, gewannen dagegen als Hauptprodukte die Phenyl-hydrazone des Aldols und des Crotonaldehyds. Nach unseren Versuchen ist dies auch der Fall, wenn man Aldehyd oder Aldol und Phenyl-hydrazin ohne Verdünnungsmittel zur Umsetzung bringt; Methyl-phenyl-pyrazolin haben wir, wie die genannten Autoren, stets nur in geringer Menge erhalten. Ob bei den Trenerschen Versuchen etwa irgendwelche katalytische Einflüsse eine Rolle gespielt haben, muß dahingestellt bleiben.

Ebensowenig wie durch Destillation konnte das Crotonaldehyd-phenyl-hydrazon durch Eisessig in das Pyrazolin umgelagert werden. Unsere Versuche bestätigten im wesentlichen die Beobachtungen von Wegscheider und Späth.

Tiglininaldehyd und Phenyl-hydrazin.

Als man 2 g Tiglininaldehyd und 2.6 g Phenyl-hydrazin in einer Kältemischung zusammengab, erstarrte das Ganze unter starker Erwärmung zu einem gelben Krystallbrei, den man auf Ton abpreßte und erst mit Alkohol, dann mit Äther wusch, bis er weiß war. Zur weiteren Reinigung destillierte man einen Teil im Vakuum und krystallisierte ihn darauf aus Petroläther um; der andere wurde ohne Destillation mehrfach aus Schwerbenzin umkrystallisiert. Beide Proben schmolzen bei 92–94°. Sdp.₉ 155–160°; Sdp.₁₇ 163–168°. Das Tiglininaldehyd-phenylhydrazon bildet weiße, verfilzte Nadeln, die in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol sehr leicht löslich sind, weniger in Benzin und Petroläther.

0.1587 g Sbst.: 0.4434 g CO₂, 0.1189 g H₂O. — 0.2413 g Sbst.: 32.95 ccm N (15°, 743.5 mm).

C₁₁H₁₄N₂. Ber. C 75.8, H 8.1, N 16.1. Gef. C 76.2, H 8.4, N 15.6.

An der Luft färbt sich der Körper gelblich, ist aber wesentlich haltbarer als das Phenyl-hydrazon des Crotonaldehyds. 20-proz. Schwefelsäure verseift die Substanz in der Kälte langsam, auf dem Wasserbad rascher. Ein-stündiges Erwärmen mit Eisessig auf dem Wasserbad läßt das Hydrazon im wesentlichen unverändert, doch bildet sich etwas Harz. Die Bülowische Reaktion trat bei den einzelnen Versuchen entweder sehr schwach oder gar nicht ein.

¹⁰⁾ a. a. O., S. 1025.

¹¹⁾ a. a. O., S. 1113.

α -Methyl- β -äthyl-acrolein und Phenyl-hydrazin.

Vermischt man äquimolekulare Mengen von Methyl-äthyl-acrolein und Phenyl-hydrazin entweder für sich oder verdünnt mit Alkohol oder Äther oder Eisessig, so entsteht ein Brei gelbgefärbter Krystalle, die man auf Ton mit Alkohol wäscht. Unter einem Druck von 10.5 mm destilliert der Körper bei 171—175°, erstarrt sofort und ist dann rein. Durch schnelles Waschen auf Ton mit Alkohol und Äther erhält man die Substanz in feinen, weißen Nadeln, die bei 60° schmelzen. Umkrystallisieren hat wenig Zweck, da die Substanz sich in feuchtem Zustand an der Luft rasch verfärbt. Eine Probe schmolz unmittelbar nach dem Umkrystallisieren aus Petroläther bei 58—60°, 5 Min. später schon bei 54°.

0.2525 g Sbst.: 0.7029 g CO₂, 0.1919 g H₂O.

C₁₂H₁₈N₂. Ber. C 76.5, H 8.6. Gef. C 75.9, H 8.5.

Durch 20-proz. Schwefelsäure wurde die Verbindung verseift; mit Natrium-amalgam lieferte sie Anilin. Es lag also das Phenyl-hydrazon des Aldehyds vor. Auch durch kochenden Eisessig wurde der Körper gespalten; denn es ließ sich Phenyl-hydrazin isolieren und Methyl-äthyl-acrolein durch den Geruch nachweisen. Hydrazon war nicht mehr vorhanden.

An der Luft färbt sich das Hydrazon im Laufe einiger Stunden rotbraun und verflüssigt sich dabei zum Teil; später wird das Ganze ein sehr zähflüssiges Harz. Ein solches Produkt — aus 7 g Methyl-äthyl-acrolein und 9 g Phenyl-hydrazin —, das 5 Monate in einer offenen Schale gestanden hatte, hinterließ beim Verreiben mit Äther 3 g eines bräunlichen Krystallpulvers; aus dem Waschäther ließ sich keine einheitliche Substanz isolieren. Der feste Körper schmolz anfangs bei 135—139°, nach 2-maligem Umkrystallisieren aus heißem Wasser bei 141—142° und bildete farblose, schimmernde Blättchen. Sein Verhalten ließ auf *symm.* Formyl-phenyl-hydrazin schließen, was durch Misch-Schmelzpunkt und mehrere Analysen (ber. für C₇H₉ON₂: C 61.7, H 5.9, N 20.6; gef. C 62.0, 62.0, H 6.1, 6.2, N 20.6, 20.6) bestätigt wurde.

Wie Busch und Dietz¹²⁾ feststellten, entstehen bei der Autoxydation von Phenyl-hydrazonen zunächst Peroxyde, die durch Säuren in die betreffenden Acyl-phenyl-hydrazine verwandelt werden können. Das normale Produkt der Einwirkung von Sauerstoff und Säure der Laboratoriumsluft auf das besprochene Hydrazon würde demnach das Phenyl-hydrazid der α -Methyl- β -äthyl-acrylsäure sein. Da statt seiner das Formylderivat auftritt, findet eine ZerreiBung der Kohlenstoffkette statt, wie sie gelegentlich auch bei anderen Phenylhydrazidverbindungen, wenn auch unter anderen Bedingungen, beobachtet worden ist¹³⁾.

Äthyliden-aceton und Phenyl-hydrazin.

Da das Äthyliden-aceton ziemlich schwer in ganz reinem Zustand zu erhalten ist, wurde die spektrochemische Untersuchung des Körpers zur Kontrolle der früheren¹⁴⁾ an einem sorgfältig gereinigten Präparat wiederholt.

¹²⁾ B. 47, 3277 [1914].

¹³⁾ Auwers und Lämmerhirt, B. 54, 1003ff. [1921].

¹⁴⁾ J. pr. [2] 82, 124 [1910], 84, 34 [1911].

$d_4^{18.6} = 0.8568$. — $d_4^{20} = 0.856$ — $n_x = 1.43710$, $n_{He} = 1.44078$, $n_B = 1.45016$,
 $n_\gamma = 1.45833$ bei 18.6° . — $n_{He}^{20} = 1.4402$ *).

*) Bestimmungen von Hrn. Dr. Krollpfeiffer.

	M_x	M_D	$M_B - M_a$	$M_\gamma - M_x$
Ber. für C_8H_8O'' (84.06)	24.68	24.83	0.50	0.79
Gef.	25.71	25.93	0.66	1.08
EM	+ 1.03	+ 1.10	+ 0.16	+ 0.29
EM'	+ 1.23	+ 1.31	+ 32 %	+ 37 %

Abgesehen davon, daß die Exaltation des Brechungsvermögens ein wenig höher gefunden wurde, stimmen die neuen Beobachtungen mit den alten im wesentlichen überein.

Als man Äthyliden-aceton unter Wasserkühlung mit der berechneten Menge Phenyl-hydrazin in einem Gemisch von absol. Alkohol und Eisessig zusammenbrachte, erhielt man nach dem Aufarbeiten ein gelbliches Öl, das unter 25 mm Druck bei $173-175^\circ$ siedete und bei der Knorr'schen Reaktion eine tief blauviolette Färbung gab. Der Körper war das bereits von Knorr¹⁵⁾ auf ähnliche Weise gewonnene 1-Phenyl-3.5-dimethyl-pyrazolin.

Da bei diesem Versuch der Eisessig und später die hohe Temperatur bei der Destillation das primär entstehende Phenyl-hydrazon umgelagert haben konnten, ließ man Keton und freies Phenyl-hydrazin ohne Lösungsmittel aufeinander einwirken und sorgte dafür, daß die Temperatur nicht über 25° stieg. Nach 4 Stdn. nahm man in Äther auf, schüttelte zur Entfernung noch vorhandenen Phenyl-hydrazins mehrfach mit 2-proz. Schwefelsäure durch, trocknete über Natriumsulfat und dunstete im Vakuum ein. Die Behandlung des Rückstandes mit Natrium-amalgam ergab, daß wiederum nur das Pyrazolin vorlag. Als man es mit Wasserdampf übertrieb, trat der von Knorr als charakteristisch hervorgehobene Geruch nach welken Rosenblättern auf.

Mesityloxyd und Phenyl-hydrazin.

Je 2 g Mesityloxyd und 2.2 g Phenyl-hydrazin gab man teils bei Zimmer-temperatur, teils in einer Eis-Kochsalz-Mischung in Alkohol-Eisessig zusammen. Die Lösungen färbten sich tiefrot; Krystallisation trat auch bei langem Stehen nicht ein. Die Rohprodukte gaben sämtlich stark die Pyrazolin-Reaktion. Die Aufarbeitung geschah teils ähnlich wie bei dem oben beschriebenen Versuch, teils in der von E. Fischer und O. Knoevenagel¹⁶⁾ angegebenen Weise. Bei den Reduktionsversuchen mit Natrium-amalgam entstand keine Spur von Anilin; es hatte sich also in allen Fällen ausschließlich das 1-Phenyl-3.5.5-trimethyl-pyrazolin gebildet. Die Ausbeute an reiner Substanz betrug etwa 60% d. Th. Den Siedepunkt fanden wir unter 16.5 mm Druck bei $152-153^\circ$ (Faden im Dampf).

Mesityloxyd und *p*-Nitrophenyl-hydrazin.

Vermischt man eine alkoholische Lösung von Mesityloxyd mit einer wäßrigen von salzsaurem *p*-Nitrophenyl-hydrazin, so scheidet sich ein gelber Niederschlag aus. Sobald seine Menge nicht mehr zunimmt, saugt man ab, wäscht mit Alkohol und krystallisiert 1-2-mal aus Alkohol um. Dieses *p*-Nitrophenyl-hydrazon bildet orangegelbe Nadeln und schmilzt bei

¹⁵⁾ B. 20, 1105 [1887]. ¹⁶⁾ A. 239, 202 [1887].

132—134°; in Aceton und Chloroform ist es sehr leicht löslich, leicht in Äther, Eisessig und Benzol, mäßig in Alkohol, wenig in Benzin. Alkali färbt die acetonische Lösung purpurrot.

0.1136 g Sbst.: 18.4 ccm N (20°, 749 mm). — $C_{12}H_{16}O_2N_3$. Ber. N 18.0. Gef. N 18.2.

Kocht man das Hydrazon 1 Stde. mit der 3-fachen Menge Eisessig, so wird es glatt in das 1-[*p*-Nitro-phenyl]-3.5.5-trimethyl-pyrazolin umgelagert. Unmittelbar erhält man diesen Körper, wenn man eine wäßrig-methylalkoholische Lösung von Mesityloxyd und salzsaurem *p*-Nitrophenylhydrazin 3 Stdn. unter Rückfluß kocht. Die Ausbeute ist fast quantitativ. Tiefgelbe, feine Nadeln aus Benzol oder Eisessig. Schmp. 205—208°. Leicht löslich in Chloroform, ziemlich leicht in Aceton und Benzol, mäßig in Methyl- und Äthylalkohol, wenig in Äther und Ligroin.

0.2154 g Sbst.: 0.4874 g CO_2 , 0.1217 g H_2O . — 0.1400 g Sbst.: 22.8 ccm N (17.5°, 733 mm).

$C_{12}H_{16}O_2N_3$. Ber. C 61.8, H 6.5, N 18.0. Gef. C 61.7, H 6.3, N 18.0.

Bei 12-stdg. Kochen mit Eisessig blieb der Körper unverändert, ebenso bei 4-stdg. Erhitzen mit alkoholischer Salz- oder Schwefelsäure im Rohr auf Temperaturen zwischen 160° und 240°. Als man ihn aber 50—60 Stdn. mit einer Mischung von 3 Tln. Eisessig und 1 Tl. 60-proz. Schwefelsäure oder von 15 Tln. Eisessig und 1 Tl. konz. Schwefelsäure unter Rückfluß kochte, fand Oxydation und Umlagerung zum 1-[*p*-Nitro-phenyl]-3.4.5-trimethyl-pyrazol statt. Man fällte das Reaktionsprodukt durch überschüssige Natronlauge, schüttelte das Filtrat mit Chloroform aus, vereinigte den Verdunstungsrückstand mit dem Niederschlag und krystallisierte die Substanz erst aus Methylalkohol, dann aus Äthylalkohol unter Zusatz von Tierkohle um. Blaß grünstichig-gelbe Nadeln vom Schmp. 116—116.5°; sehr leicht löslich in Chloroform und Aceton, leicht in Alkohol und Benzol, mäßig in Äther, schwer in Ligroin.

0.1847 g Sbst.: 0.4229 g CO_2 , 0.0910 g H_2O . — 0.1277 g Sbst.: 0.2932 g CO_2 ; 0.0705 g H_2O . — 0.1519 g Sbst.: 0.3490 g CO_2 , 0.0820 g H_2O . — 0.1252 g Sbst., 0.2882 g CO_2 , 0.0626 g H_2O . — 0.1563 g Sbst.: 24.77 ccm N (15.5°, 755 mm). — 0.1642 g Sbst.: 26.2 ccm N (15°, 754 mm).

$C_{12}H_{16}O_2N_3$. Ber. C 62.3,

H 5.7,

N 18.2.

Gef. „ 62.4, 62.6, 62.7, 62.8, „ 5.5, 6.2, 6.0, 5.6, „ 18.3, 18.4.

Der gleiche Körper entstand, als man 1 g *p*-Nitrophenyl-trimethyl-pyrazolin in 30 ccm Eisessig kochte und eine Lösung von 0.7 g Brom in 20 ccm Eisessig zutropfen ließ. Nach 1 Stde. arbeitete man in der angegebenen Weise auf und gewann das Pyrazol in einer Ausbeute von 66% der Theorie.

Als Vorversuche zur Darstellung eines Vergleichspräparates kondensierte man zunächst Acetyl-aceton mit *p*-Nitrophenyl-hydrazin-Chlorhydrat. Beim Zusammengeben der wäßrigen Lösungen beider Stoffe fiel sofort ein gelber Niederschlag aus, der beim Schütteln krystallinisch wurde. Aus dem Filtrat gewann man beim Einengen noch eine weitere Menge des Körpers, so daß die Gesamtausbeute 86% d. Th. betrug. Das 1-[*p*-Nitro-phenyl]-3.5-dimethyl-pyrazol krystallisiert aus verd. Alkohol in feinen, verfilzten, gelben Nadeln, aus Schwerbenzin in tiefgelben Blättchen und schmilzt bei 99.5—100.5°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig und Benzol, schwer in Benzin.

0.1069 g Sbst.: 18.7 ccm N (20°, 749 mm). — $C_{11}H_{11}O_2N_3$. Ber. N 19.4. Gef. N 19.6.

Die Kondensation von Methyl-acetyl-aceton mit salzsaurem *p*-Nitrophenyl-hydrazin verlief in gleicher Weise und lieferte in 80-proz. Ausbeute den oben beschriebenen Körper vom Schmp. 116—117°. Die Identität wurde durch Misch-Schmelzpunkt festgestellt.

Phoron und Phenyl-hydrazin.

Äquimolekulare Mengen Phoron und Phenyl-hydrazin wurden in alkoholisch-eisessigsaurer Lösung 6 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Als man das Reaktionsprodukt aus 2-proz. Schwefelsäure mit Wasserdampf destillierte, ging langsam ein gelbes Öl über, das in Methylalkohol mit Schwefelsäure und Eisenchlorid die Knorr'sche Pyrazolin-Reaktion zeigte. Bei einem zweiten Versuch ließ man die Komponenten längere Zeit in alkoholischer Lösung bei Zimmertemperatur stehen und arbeitete in derselben Weise auf. Zunächst ging unverändertes Phoron über, dann folgte wieder das Pyrazolin.

Die Wasserdampf-Destillate beider Versuche schüttelte man mit α, β -Dichlor-äthylen aus, verjagte das Lösungsmittel und behandelte den Rückstand mit Natrium-amalgam und Essigsäure. Anilin wurde nicht gebildet.

Das 1-Phenyl-3-isobutenyl-5,5-dimethyl-pyrazolin ist ein gelbliches Öl, das unter 17 mm Druck bei 186—189° siedet und sich beim Aufbewahren dunkelbraunrot färbt. An der Luft verharzt es.

0.1481 g Sbst.: 0.4285 g CO₂, 0.1212 g H₂O.

C₁₆H₂₀N₂. Ber. C 78.9, H 8.8. Gef. C 78.9, H 9.2.

Benzal-aceton und Methyl-hydrazin.

25 g Benzal-aceton, 25 g schwefelsaures Methyl-hydrazin und 50 g Natriumacetat wurden in wäßrig-alkoholischer Lösung etwa 9 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Man gab darauf Natronlauge im Überschuß zu, trieb das Reaktionsprodukt mit Wasserdampf über, machte das Destillat durch konz. Schwefelsäure stark sauer, schüttelte mit Chloroform durch, setzte durch Lauge die Base wieder in Freiheit, nahm sie in Äther auf, trocknete, verjagte den Äther und rektifizierte den Rückstand im Vakuum. Die Hauptmenge — 19 g — ging unter 18 mm Druck bei 131—132° über, die Menge des Vorlaufs betrug 2.5 g, die des Nachlaufs 2.4 g. Bei erneuter Destillation siedete die Hauptfraktion, das 1,3-Dimethyl-5-phenyl-pyrazolin, ein farbloses Öl, unter 12 mm Druck bei 123—124°. Unter Atmosphärendruck lag der Siedepunkt bei 243—245°, doch zersetzte sich der Körper dabei etwas.

0.1199 g Sbst.: 0.3353 g CO₂, 0.0902 g H₂O. — 0.1865 g Sbst.: 26.1 ccm N (16.5°, 755 mm).

C₁₁H₁₄N₂. Ber. C 75.8, H 8.1, N 16.1. Gef. C 76.3, H 8.4, N 16.1.

Das Pikrat der Verbindung schmilzt bei 128—130°.

Zahlreiche Versuche unter wechselnden Bedingungen mit und ohne Essigsäure lieferten stets die gleiche Verbindung; in manchen Fällen war etwas Benzal-aceton unverändert geblieben und konnte durch sein Phenyl-hydrazon vom Schmp. 156—157° identifiziert werden.

Benzal-aceton und *o*-Tolyl-hydrazin.

Benzal-aceton und essigsäures *o*-Tolyl-hydrazin setzen sich in lauwarmer alkoholisch-wäßriger Lösung rasch um. Das ausgeschiedene Rohprodukt wird aus Alkohol umkrystallisiert. Das Hydrazon bildet kleine, gelbe Nadeln vom Schmp. 176—178°. Mäßig löslich in Äther, schwer in Alkohol. Seine Lösung in konz. Schwefelsäure gibt mit Eisenchlorid eine schnell vor-

übergehende Rotfärbung; bei unvorsichtigem Zusatz beobachtet man überhaupt keine Farbreaktion.

0.0958 g Sbst.: 0.2845 g CO₂, 0.0658 g H₂O. — 0.0976 g Sbst.: 9.5 ccm N (15.5°, 752 mm).

C₁₇H₁₈N₂. Ber. C 81.5, H 7.3, N 11.2. Gef. C 81.0, H 7.7, N 11.2.

Das durch Kochen mit Eisessig entstandene 1-*o*-Tolyl-3-methyl-5-phenyl-pyrazolin war anfangs ölig, erstarrte aber beim Verreiben mit Methylalkohol und ließ sich aus Alkohol umkrystallisieren. Gibt mit Eisenchlorid in Schwefelsäure eine etwas beständigere Rotfärbung. Kleine, gelbe Krystalle. Schmp. 82—83°. Sehr leicht löslich in Chloroform, leicht in Alkohol, Äther und Benzin.

0.0708 g Sbst.: 7.15 ccm N (18.5°, 751 mm). — C₁₇H₁₈N₂. Ber. N 11.2. Gef. N 11.4.

Benzal-aceton und *p*-Tolyl-hydrazin.

Die Ausbeute an Hydrazon war am besten, wenn die Umsetzung in alkoholisch-eisessigsaurer Lösung bei Zimmertemperatur vor sich ging. Gelbe, körnige Krystalle aus Alkohol. Schmp. 120—121°. Leicht löslich in Äther, mäßig in Alkohol und Schwerbenzin. Gibt in Schwefelsäure mit Eisenchlorid eine schwache, schnell verschwindende Grünfärbung. Konnte durch Natrium-amalgam und Essigsäure unter den gewöhnlichen Bedingungen nicht reduziert werden.

0.1113 g Sbst.: 11.25 ccm N (21°, 751 mm). — C₁₇H₁₈N₂. Ber. N 11.2. Gef. N 11.3.

Durch Kochen mit Eisessig erhielt man das 1-*p*-Tolyl-3-methyl-5-phenyl-pyrazolin als zähes, gelbes Öl. Auch bei der Vakuum-Destillation lagerte sich das Hydrazon teilweise in das Pyrazolin um. Krystallisationsversuche waren vergeblich. Der Körper siedet unter 26 mm Druck bei 215—219° und gibt mit Eisenchlorid in Schwefelsäure eine prachtvolle Violettfärbung.

0.1225 g Sbst.: 12.05 ccm N (19°, 750 mm). — C₁₇H₁₈N₂. Ber. N 11.2. Gef. N 11.1.

Das Pikrat schmilzt bei 111—112°. Leicht löslich in Benzol und Chloroform, mäßig in Äther und Alkohol. Gibt die Knorr'sche Reaktion ebenso intensiv wie die freie Base.

0.1045 g Sbst.: 13.1 ccm N (14°, 750 mm). — C₂₃H₂₁O₇N₆. Ber. N 14.6. Gef. N 14.5.

Benzal-aceton und *p*-Nitrophenyl-hydrazin¹⁷⁾.

Beim Zusammenbringen des Ketons mit dem salzsauren Hydrazin in passenden Lösungsmitteln scheidet sich fast augenblicklich das *p*-Nitrophenyl-hydrazon in zinnoberroten Krystallen aus, die sich aus Alkohol oder Essigester umkrystallisieren lassen. Schmp. 165—167°. In Äther und Benzol sehr schwer löslich.

0.1039 g Sbst.: 14.0 ccm N (18°, 752 mm). — C₁₆H₁₅O₂N₃. Ber. N 15.0. Gef. N 15.3.

Kochte man eine wäßrig-alkoholische Lösung von Benzal-aceton und *p*-Nitrophenyl-hydrazin, so ging der rote Niederschlag allmählich in Lösung. Nach 1-stdg. Erhitzen schied sich beim Erkalten ein Gemisch von roten und eigelben Krystallen aus; auch nach 3 Stdn. waren noch beide Arten von Krystallen vorhanden; nach 8 Stdn. war jedoch alles in die gelbe Substanz umgewandelt. Beim Kochen in Benzol und Toluol blieb das Hydrazon unverändert; in Eisessig lagerte es sich dagegen auf dem Wasserbade rasch

¹⁷⁾ Diese Versuche wurden von Fr. Dr. Lämmerhirt ausgeführt.

in das gelbe 1-[*p*-Nitro-phenyl]-3-methyl-5-phenyl-pyrazolin um. Feine Nadelchen aus Alkohol. Schmp. 149°. In heißem Alkohol und Benzol leicht löslich, schwer in Äther.

0.2025 g Sbst.: 27.4 ccm N (20°, 750 mm). — $C_{16}H_{16}O_2N_3$. Ber. N 15.0. Gef. N 15.2.

o-Chlorbenzal-aceton und Phenyl-hydrazin.

Das *o*-Chlorbenzal-aceton wurde nach Vorländer¹⁸⁾ dargestellt und siedete unter 17 mm Druck bei 154—155°. Eine Mischung von 1.37 g des Ketons, 0.82 g Phenyl-hydrazin, 3 ccm Alkohol und 0.8 ccm Eisessig ließ man über Nacht stehen, brachte das ausgeschiedene Öl durch Abkühlen und Verreiben mit Alkohol zum Erstarren und krystallisierte die Substanz 3-mal aus Alkohol um. Dieses Phenyl-hydrazon ist gelb gefärbt und schmilzt bei 92—93°; in Äther und Benzol ist es leicht löslich, in Alkohol ziemlich leicht, in Ligroin mäßig. Von konz. Schwefelsäure wird es langsam mit brauner Farbe aufgenommen. Eisenchlorid ruft eine schnell vorübergehende Grünfärbung hervor.

0.1065 g Sbst.: 9.8 ccm N (18°, 750 mm). — $C_{16}H_{15}N_2Cl$. Ber. N 10.4. Gef. N 10.4.

Das beim Kochen mit Eisessig entstehende 1-Phenyl-3-methyl-5-[*o*-chlor-phenyl]-pyrazolin scheidet sich aus Alkohol in hell-ockerfarbenen kleinen Kryställchen ab, die bei 87° schmelzen. Misch-Schmelzpunkt mit dem Hydrazon: ungefähr 70°. Leicht löslich in Äther, Benzol und Chloroform, schwer in Benzin und kaltem Alkohol. Knorr'sche Reaktion: intensiv violett, dann burgunderrot; in alkoholischer Lösung von rotviolett über blau nach grün verblassend.

0.0800 g Sbst.: 7.6 ccm N (22°, 747.5 mm). — $C_{16}H_{15}N_2Cl$. Ber. N 10.4. Gef. N 10.5.

o-Chlorbenzal-aceton und *o*-Tolyl-hydrazin.

Das Hydrazon kam aus der alkoholisch-eisessigsäuren Lösung erst ölig heraus, konnte aber zum Erstarren gebracht werden und wurde aus Alkohol umkrystallisiert. Hellgelbe, warzenförmige Krystalle vom Schmp. 92—93°. Der Körper wird an der Luft dunkel und verharzt allmählich. Leicht löslich in Äther und Benzol, mäßig in Alkohol und Benzin. Wird in Schwefelsäure durch Eisenchlorid vorübergehend rot gefärbt.

0.1100 g Sbst.: 9.5 ccm N (20°, 748 mm). — $C_{17}H_{17}N_2Cl$. Ber. N 9.8. Gef. N 9.7.

Durch Kochen mit Eisessig erhielt man ein gelbes Krystallpulver, das wenig höher als das Ausgangsmaterial — bei 96° bis 98° — schmolz, aber dessen Schmelzpunkt erniedrigte und mit Eisenchlorid eine stärkere und haltbarere Rotfärbung gab, also das erwartete 1-*o*-Tolyl-3-methyl-5-[*o*-chlor-phenyl]-pyrazolin war. Wenig löslich in Alkohol, leicht in Äther, Benzin, Benzol und Chloroform. Die Lösungen in den letzten drei Mitteln fluorescieren grün, ebenso die Schmelze.

0.0995 g Sbst.: 8.3 ccm N (15°, 750 mm). — $C_{17}H_{17}N_2Cl$. Ber. N 9.8. Gef. N 9.6.

Als ein Rohprodukt des Hydrazons, das bei einem anderen Versuch gewonnen worden war und nicht erstarren wollte, unter 21—22 mm Druck destilliert wurde, ging zwischen 220° und 230° ein dunkles Öl über, aus dem sich nach einer Woche Krystalle abzuscheiden begannen. Durch mäßiges Erwärmen konnte die Krystallisation beschleunigt werden. Nach 2-maligem Umkrystallisieren aus Alkohol schmolz der Körper bei 98—99°; mit dem Hydr-

¹⁸⁾ A. 294, 291 [1897].

azon und dem Pyrazolin gemischt, gab er Schmelzpunkts-Depressionen. Die farblose Substanz gab mit Eisenchlorid und Schwefelsäure keine Färbung und wurde durch kochenden Eisessig nicht verändert. Offenbar stellte sie das 1-*o*-Tolyl-3-methyl-5-[*o*-chlor-phenyl]-pyrazol dar. Leicht löslich in Äther, Chloroform und Benzol, mäßig in Alkohol und Benzin.

0.1440 g Sbst.: 12.45 ccm N (21°, 751 mm). — $C_{17}H_{15}N_2Cl$. Ber. N 9.9. Gef. N 9.7.

o-Chlorbenzal-aceton und *p*-Tolyl-hydrazin.

Nach dem Zusammenbringen der Komponenten in alkoholisch-eisessigsaurer Lösung erstarrte das Gemisch bald zu einem Brei gelber Krystalle, die man aus Alkohol umkrystallisierte. Das Hydrazon bildet hellgelbe, feine, verfilzte Nadeln vom Schmp. 122—123°; leicht löslich in Äther und Chloroform, mäßig in Alkohol, sehr schwer in Benzin. Gibt mit Eisenchlorid in konz. Schwefelsäure eine wenig beständige dunkelgrüne Färbung.

0.0989 g Sbst.: 8.7 ccm N (20°, 751.5 mm). — $C_{17}H_{17}N_2Cl$. Ber. N 9.8. Gef. N 9.9.

Das Umlagerungsprodukt, das 1-*p*-Tolyl-3-methyl-5-[*o*-chlor-phenyl]-pyrazolin wurde zunächst als Öl erhalten, das unter 17 mm Druck zwischen 205° und 220° überging. Nach einer Woche erstarrte das Destillat zu einer gelben Masse, die beim Umkrystallisieren aus Alkohol farblos wurde. Körniges Pulver vom Schmp. 77.5—78.5°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol und Benzin, sehr leicht in Äther und Chloroform. Der Körper färbt sich in konz. Schwefelsäure mit Eisenchlorid tief blauviolett; in verd. Alkohol tritt bei der Oxydation eine grüne Färbung auf.

0.1139 g Sbst.: 9.6 ccm N (16°, 751.5 mm). — $C_{17}H_{17}N_2Cl$. Ber. N 9.8. Gef. N 9.7.

o-Oxybenzal-aceton und *p*-Nitrophenyl-hydrazin.

Auf Zusatz einer wäßrigen Lösung von salzsaurem *p*-Nitrophenyl-hydrazin zu *o*-Oxybenzal-aceton in Alkohol schied sich ein carminroter Niederschlag aus, der sich aus Alkohol oder Essigester oder Nitrobenzol umkrystallisieren ließ. Dunkelrote, fast schwarze Krystallkörner, die bei 218° bis 220° (unt. Zers.) schmelzen. In den meisten Mitteln ist das Hydrazon schwer löslich, leicht in Aceton. Die Farbe verd. Lösungen in Alkohol oder Aceton schlägt auf Zugabe von Alkali von Orange in Blaustichig-rot um.

0.1049 g Sbst.: 13.05 ccm N (18°, 748.5 mm). — $C_{16}H_{16}O_3N_2$. Ber. N 14.1. Gef. N 14.1.

Das durch Kochen des Hydrazons mit Eisessig leicht erhaltliche 1-[*p*-Nitro-phenyl]-3-methyl-5-[*o*-oxy-phenyl]-pyrazolin krystallisiert in zinnoberroten, glänzenden Nadelchen und schmilzt (unt. Zers.) bei 149—151°. Leicht löslich in Aceton, ziemlich leicht in Essigester und Eisessig, mäßig in Alkohol, Äther und Benzol.

0.0888 g Sbst.: 10.7 ccm N (15°, 748.5 mm). — $C_{16}H_{16}O_3N_2$. Ber. N 14.1. Gef. N 13.8.

Benzal-pinakolin und *o*-Tolyl-hydrazin.

Aus der alkoholisch-eisessigsaurer Lösung der Komponenten schieden sich über Nacht reichlich Krystalle aus, die mehrfach aus Alkohol umkrystallisiert wurden. Der Körper gab in konz. Schwefelsäure mit Eisenchlorid eine prächtige rotviolette Färbung, war also das 1-*o*-Tolyl-3-*tert.*-butyl-5-phenyl-pyrazolin. Kleine, farblose Prismen vom Schmp. 94—95°. Leicht löslich in Äther und Benzol, mäßig in Alkohol, schwer in Benzin.

0.0908 g Sbst.: 8.0 ccm N (24°, 751 mm). — $C_{20}H_{24}N_2$. Ber. N 9.6. Gef. N 9.7.

Benzal-pinakolin und *p*-Tolyl-hydrazin.

Der Versuch verlief ähnlich wie der vorhergehende, nur war das Reaktionsprodukt anfangs ölig. Farblose Prismen aus Alkohol. Schmp. 116° bis 117°. Löslichkeit ähnlich wie die des Isomeren. Knorr'sche Reaktion: blauviolett.

0.1010 g Sbst.: 8.85 ccm N (21°, 746 mm). — $C_{20}H_{24}N_2$. Ber. N 9.6. Gef. N 9.7.

Die Pyrazolin-Natur dieses und des vorhergehenden Körpers ergibt sich auch daraus, daß beide durch Kochen mit Eisessig nicht verändert werden.

Benzal-acetophenon und *p*-Nitrophenyl-hydrazin.

Eine Reihe von Versuchen, bei denen man das Keton und das salzsaure Hydrazin unter verschiedenen Bedingungen aufeinander einwirken ließ, lieferte Produkte, die ihren Eigenschaften nach Gemische von Hydrazon und Pyrazolin darstellten. Die Anwesenheit eines *p*-Nitrophenyl-hydrazons ergab sich aus der (in Alkohol) roten oder (in Aceton) blauen Färbung durch Alkali. Seine Abtrennung vom Pyrazolin gelang nicht. Dagegen erhielt man das 3.5-Diphenyl-1-*[p*-nitro-phenyl]-pyrazolin in reinem Zustand, als man die alkoholische Lösung von Benzal-acetophenon und *p*-Nitrophenyl-hydrazin-Chlorhydrat unter Zusatz von etwas konz. Salzsäure einige Stunden kochte und das ausgeschiedene, bräunlichgelbe Produkt mehrfach aus Alkohol umkrystallisierte. Gelbe, glänzende Nadeln vom Schmp. 177—177.5°. Leicht löslich in Aceton und Chloroform, mäßig in Eisessig und Benzol, schwer in Alkohol und Äther.

0.0721 g Sbst.: 7.8 ccm N (14°, 747 mm). — $C_{21}H_{17}O_2N_3$. Ber. N 12.2. Gef. N 12.4.

Marburg, Chemisches Institut.

363. Munenari Tanaka: Über 9.10-Anthrachinon-2.3- und -1.2-chinondiazid und ihre Derivate.

[Aus d. Organ.-chem. Institut d. Techn. Hochschule Dresden.]

(Eingegangen am 21. Juli 1925.)

Die Chinondiazide, deren Konstitution von E. Wolff¹⁾ bewiesen worden ist, entstehen bekanntlich besonders leicht aus Diazoniumsalzen, die mehrere negative Substituenten tragen²⁾. Auf einem solchen Wege habe ich bei Versuchen zur Synthese von Hystazarin aus 2-Amino-anthrachinon interessante Chinondiazide der Anthrachinon-Reihe bekommen. Zu diesem Zwecke habe ich zuerst aus 2-Amino-anthrachinon nach der Vorschrift von Schaarschmidt³⁾ 3-Nitro-2-amino-anthrachinon dargestellt und dieses diazotiert. Beim Erhitzen des Diazoniumsulfats in konz. Schwefelsäure entwickelt sich bei 120—130° Stickstoff, und es entsteht eine braunschwarze Masse. Ich erhielt aber weder ein Chinondiazid, noch 3-Nitro-2-oxy-anthrachinon, während ich unter denselben Bedingungen aus diazotiertem 2-Amino-anthrachinon glatt 2-Oxy-

¹⁾ Wolff, A. **312**, 126 [1900]; vergl. auch Morgan, Soc. **107**, 645 [1915], **111**, 497 [1917]; sowie Hantzsch, B. **45**, 3023 [1912].

²⁾ siehe Hantzsch und Reddelien, Die Diazoverbindungen [1923], S. 61.

³⁾ Schaarschmidt, A. **407**, 184 [1915].