Derivate des Diamids mit geschlossener Atomgruppierung;

von

Th. Curtius.

II. Abhandlung.

24. Ueber das Pyrazolin und einige seiner Derivate;

von

F. Wirsing.¹⁾

Hydrazinhydrat wirkt auf Akrolein spontan in der Kälte unter Bildung von Pyrazolin ein:

Das jedenfalls zunächst nach Analogie der Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Aldehyde²⁾ entstehende Akroleinhydrazin lagert sich sofort in Pyrazolin um, wie aus den nachstehenden beiden Gleichungen ersichtlich ist.

Ebenso wenig entsteht bei der Reaction, wie man im Sinne der Gleichung:

erwarten durfte, Akrolazin.³⁾

¹⁾ F. Wirsing, Pyrazolin u. Pyrazolinderivate, Dissert. Kiel 1893, Druck von Schmidt u. Klaunig.

²⁾ Dies. Journ. [2] 44, 535.

³⁾ Das. S. 536.

Pyrazolin ist eine flüchtige, flüssige Substanz von ausgeprägt basischem Charakter. Es verbindet sich mit Mineralsäuren zu luftbeständigen Salzen. Andererseits besitzt es auch die Natur einer schwachen Säure, indem aus ihm mit Silberlösung eine Fällung entsteht. Es verbindet sich ferner mit Metallsalzen zu Doppelverbindungen. In wässriger Lösung dissociiren die Salze mit Mineralsäuren, jedenfalls in der Wärme: man kann aus schwach sauren Lösungen die Base mit Wasserdämpfen übertreiben.

Pyrazolin zeigt seine Natur als ringförmig gebundene Atomkette einerseits durch den leichten Uebergang in Pyrazol, zwar nicht an der Luft, aber bei Gegenwart von Brom, andererseits durch verhältnissmässig sehr hohe Beständigkeit gegen concentrirte Mineralsäuren. Durch concentrirte Salzsäure war z. B. bei 100° in geschlossenem Rohr nach 5stündigem Erhitzen nur $\frac{1}{10}$ der angewandten Menge unter Abspaltung von Hydrazinsalz zerlegt worden. Durch Einwirkung von heissen concentrirten Alkalien wird es leichter unter Ammoniakentwicklung angegriffen.

Bei der Zersetzung durch Säuren sollte sich im Sinne der Gleichung

Hydrazin und β -Milchsäurealdehyd bilden. Letzterer wurde aus den beim Eindampfen, vermuthlich durch Polymerisation schnell syrupartig werdenden Mutterlaugen nicht isolirt. Indessen erhält man stets geringe Mengen eines schwer löslichen Phenylhydrazons, wenn man Pyrazolinsalze mit Mineralsäuren eindampft und dann mit Phenylhydrazin behandelt. Dieses Hydrazon konnte vorläufig nicht rein dargestellt werden.

Pyrazolin siedet auch bei gewöhnlichem Luftdruck unzersetzt. Ob dasselbe durch anhaltendes Sieden unter Druck nicht schliesslich nach der Gleichung:

in Stickstoff und Propylen zerfallen kann, wie dies Buchner¹⁾ in analoger Weise z. B. bei den Pyrazolincarbonsäureestern schon beim einfachen Destilliren beobachtet hat, ist noch nicht untersucht worden. Jedenfalls ist das Pyrazolin auch in dieser Beziehung beständiger, als viele seiner Derivate.

Durch das beschriebene Verhalten gegen Mineralsäuren ist mit Sicherheit bewiesen, dass der Körper nicht Akroleinhydrazin $\text{CH}_2:\text{CH}:\text{CH}:\text{N}:\text{NH}_2$ sein kann, welches man selbst nicht kennt. Aus den Untersuchungen von Curtius und Pflug²⁾ geht hervor, dass die secundären unsymmetrischen Hydrazine äusserst empfindlich gegen Säuren, ja schon gegen Wasser sind und sofort damit in Hydrazin und Aldehyd zerfallen, resp. in Aldazine und Hydrazin übergehen.

Von Oxydationsmitteln wird Pyrazolin energisch unter Gasentwicklung angegriffen. Permanganat reagirt sofort in der Kälte. Ebenso greifen Metallsalze, wie Goldchlorid, Eisenchlorid in neutraler Lösung in der Kälte, Platinchlorid in der Wärme Pyrazolin lebhaft unter Gasentwicklung an. Fehling'sche Lösung wird von Pyrazolin auch beim Kochen nicht reducirt; es scheidet sich in der alkalischen Lösung ein weisser Niederschlag aus. Ammoniakalische Silberlösung wird von der freien Base in der Wärme allmählich, Goldsalzlösung sofort zu Metall reducirt.

Pyrazolin zeigt nicht die sogenannte Pyrazolinreaction der (1.)-phenylirten Pyrazolinderivate von Knorr (Färbung durch Oxydationsmittel in verdünnten Lösungen).

Die Pyrazolinsalze zeigen dagegen in wässriger Lösung eine sehr charakteristische Reaction, mittelst der man sie leicht von denen des Pyrazols unterscheiden kann. Sie färben Holzstoff in den allerverdünntesten Lösungen äusserst intensiv dunkelgelb.

Pyrazolin färbt sich mit salpetriger Säure dunkelgelb; eine Nitroverbindung konnte bisher nicht isolirt werden. Mit Benzaldehyd vereinigt es sich lebhaft unter Wasseraustritt. Ebenso mit Diazobenzolsalzen zu Pyrazolinazobenzolkörpern von prächtig rother Farbe. Beide Reactionen zeigt das Pyrazol

¹⁾ Ann. Chem. 273, 216.

²⁾ Dies. Journ. [2] 44, 536.

534 Wirsing: Ueb. das Pyrazolin u. einige seiner Derivate.

nicht, wohl aber das Pyrazolon, wie aus folgender Uebersicht hervorgeht.

Vergleichende Uebersicht über einige wichtige Unterschiede zwischen Pyrazol, Pyrazolin und Pyrazolon.

	Pyrazol ¹⁾	Pyrazolin	Pyrazolon ²⁾
Freie Base	$C_3H_4N_2$; fest [70°] (185°) riecht pyridinartig	$C_3H_6N_2$; flüssig [—] (144°) riecht schwach chokoladeartig	$C_3H_4N_2O$; flüssig [—] (155°—157°) intensiver Geruch
Chlorhydrat	$C_3H_4N_2 \cdot HCl$ [94°—104°] zerfliesslich dissociirt trocken	$C_3H_6N_2 \cdot HCl$ [130°] zerfliesslich trocken beständig	?
Chloroplatinat	$(C_3H_4N_2 \cdot HCl)_2PtCl_4 \cdot 2aq.$ zersetzt sich, ohne zu schmelzen	$(C_3H_6N_2 \cdot HCl)_2PtCl_4$ zersetzt sich, ohne zu schmelzen	?
Pikrat	$C_3H_4N_2 \cdot C_6H_3(NO_2)_3OH$ [159°—160°]	$C_3H_6N_2 \cdot C_6H_3(NO_2)_3OH$ [130°]	?
Azo- verbind.	—	$C_3H_5N_3 \cdot N_2 \cdot C_6H_5$ [80°] rothe Prismen	$C_3H_3N_2O \cdot N_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ roth
Mit Benz- aldehyd	—	Vereinigung in der Kälte unter H_2O -Austritt	Vereinigung beim Erwärmen
Heisse Mineral- säuren	—	allmähliche Hydrazin- abspaltung	?
Heisses conc. Alkali	—	NH_3 -Abspaltung	?
Permanganat und Soda	—	reducirt sofort	reducirt sofort
Holzstoff + HCl	—	intensiv gelb gefärbt	?

¹⁾ Ber. 22, 846, 2165; Ann. Chem. 273, 256.

²⁾ Das Pyrazolon ist in Bezug auf diese Eigenschaften bis jetzt noch wenig untersucht worden. Ber. 25, 3441; 26, 415, 868.

(3)-Methyl-(5)-dimethylpyrazolin.

habe ich durch Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Mesityloxyd leicht gewinnen können.

Die Reaction verläuft ziemlich glatt und vollständig schon in der Kälte. Derselbe Körper entsteht, wie Curtius und Foersterling¹⁾ neuerdings gefunden haben, durch Umlagerung von Bis - Dimethylazimethylen (Dimethylketazin) $(\text{CH}_3)_2\text{:C:N:N:C(CH}_3)_2$ mittelst Maleinsäure.

Die nach beiden Reactionen erhaltenen Körper erwiesen sich identisch.

(3)-Methyl-(5)-Dimethylpyrazolin bildet ein farbloses, intensiv riechendes Oel von ausgeprägt basischem Charakter. Es verbindet sich mit Säuren, Basen und Salzen. Sein salzsaures Salz ist in trockenem Zustande vollkommen haltbar.

Die Base destillirt nicht vollkommen unzersetzt, selbst unter stark vermindertem Druck nicht. Es hinterbleibt stets ein krystallisirender Rückstand, welcher noch nicht näher untersucht ist, vielleicht aber durch Stickstoffentwicklung aus der ursprünglichen Base sich bildet. Die freie Base lässt sich unter geringer Dunkelfärbung lange unverändert aufbewahren. Ihr erhitzter Dampf explodirt bei Zutritt von Luft unter Feuererscheinung. Im Gegensatz zum Pyrazolin bildet der Körper keinen Azofarbstoff mit Diazobenzolsalzen, wohl aber vereinigt er sich mit Benzaldehyd unter Erwärmen und Wasseraustritt zu einem öligen Condensationsprodukt. Seine Salze

¹⁾ Ber. 27, 770.

färben Holzstoff nicht. Trimethylpyrazolin zeigt ebenfalls die Knorr'sche Pyrazolinreaction nicht.

(3)-Methyl-(5)-Dimethylpyrazolin giebt mit den Lösungen mancher Schwermetallsalze Fällungen. Es bildet ein weisses Silbersalz, welches beim Erwärmen Reduction erleidet.

Säurechloride und Jodalkyle wirken leicht unter Bildung von Substitutionsprodukten ein, in welchen ein Wasserstoffatom durch Acetyl oder Alkyl ersetzt ist. Durch salpetrige Säure entsteht keine Nitroverbindung.

Im Verlaufe der vorstehenden Untersuchungen wurde auch das von E. Fischer und O. Knoevenagel¹⁾ schon vor längerer Zeit aus Phenylhydrazin und Akrolein gewonnene (1)-Phenylpyrazolin,

in Bezug auf einige Eigenschaften geprüft, worüber hier kurz berichtet werden soll, soweit dieselben meines Wissens bisher noch nicht bekannt geworden sind.

Bei der Einwirkung von Phenylhydrazin auf Akrolein bildet sich ausser (1)-Phenylpyrazolin in reichlichen Mengen ein zweiter Körper, welcher die empirische Formel $\text{C}_{24}\text{H}_{34}\text{N}_6\text{O}_{12}$ besitzt und demnach vermuthlich durch Vereinigung dreier Moleküle Phenylhydrazin mit 2 Mol. Akrolein unter Aufnahme von Wasser zu Stande kommt. Die Constitution dieses Nebenproduktes ist noch nicht aufgeklärt.

Benzaldehyd und (1)-Phenylpyrazolin vereinigen sich nur in äquimolekularen Mengen. Das entstehende Benzalphenylpyrazolin $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}_2\text{C}_3\text{H}_3 : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ scheint in zwei verschiedenen Modificationen auftreten zu können.

Salpetrige Säure wirkt auf (1)-Phenylpyrazolin unter Bildung einer ziegelrothen Iso-Nitroverbindung von der Formel $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}_3\text{H}_3\text{N}_2 : \text{NOH}$ ein.

Diazobenzolsalze erzeugen mit Phenylpyrazolin einen purpurrothen, basischen Farbstoff von der Zusammensetzung

¹⁾ Ann. Chem. 239, 194.

$(C_6H_5 \cdot N_2C_3H_4) \cdot N_2C_6H_5$, welcher ein dunkelstahlblaues, salzsaures Salz giebt. Die essigsaurer Farbstofflösung wird durch Zinkstaub entfärbt. Aus der alkalisch gemachten Flüssigkeit geht mit Wasserdämpfen eine farblose Base, vielleicht Amidophenylpyrazolin über, welche sich sehr rasch wieder färbt.

Sehr eigenthümlich ist das Verhalten des Phenylpyrazolins gegen Salzsäure. Es entsteht eine Verbindung von 2 Mol. Phenylpyrazolin mit 1 Mol. Salzsäure, $(C_6H_5 \cdot N_2C_3H_5)_2 \cdot HCl$, aus welcher die ursprüngliche Base nicht wieder abgeschieden werden kann. Das Produkt bildet einen Körper von total veränderten Eigenschaften, welcher als ein Bisphenylpyrazolin

aufgefasst werden kann.

Ueber die Art der Entstehung und die Constitution der Base kann bis jetzt nichts mit Sicherheit gesagt werden.¹⁾

Mit Diazobenzolsalzen, salpetriger Säure oder Brom liefert Bisphenylpyrazolin rothe Fällungen.

Allyljodid und Hydrazinhydrat wurden aufeinander einwirken gelassen, in der Hoffnung, nach der Gleichung:

zum Pyrazolidin, dem vollständig hydrirten Pyrazol, zu gelangen. Die Untersuchung hatte jedoch vorläufig nicht den erwünschten Erfolg.

Erhalten wurde ausser Diammoniumjodid als Hauptprodukt ein Körper von der Zusammensetzung $C_9H_{17}N_2 \cdot J$, welcher als ein Diallylpyrazolidinjodid, etwa von der Formel:

¹⁾ Vergl. über die muthmassliche Constitution dieser Base: Wirsing, Pyrazolin und Pyrazolinderivate, Dissert. Kiel 1893, S. 16.

aufgefasst werden kann, aber ebenso gut einem Triallylhydrazinjodid von der Formel $(C_3H_5)_2:N.NH.C_3H_5.HJ$ entsprechen könnte. Die weitere Untersuchung dieses Körpers ist noch nicht abgeschlossen.

Experimenteller Theil.

Darstellung von Pyrazolin.

Reines Akrolein reagirt auf Hydrazinhydrat mit ungemeiner Heftigkeit. Zur Abschwächung der Reaction wurde Akrolein mit der dreifachen Menge Aether verdünnt, wobei sich ein kleiner Theil des Akroleins polymerisirt ausscheidet, und in etwas mehr als die berechnete Menge Hydrazinhydrat, über welchem sich ebenfalls eine Aetherschicht befindet, unter Abkühlung des Gefässes, eingetropft. Die Reaction erfolgt unter starker Wärmeentwicklung. Es scheidet sich dabei eine käsige Emulsion aus, welche nach Beendigung der Reaction wieder verschwindet. Die Hauptmenge des Pyrazolins ist in der unteren wässrigen Schicht enthalten; in dem darüberstehenden Aether ist nur wenig Pyrazolin gelöst, welches beim Verdunsten der mit Baryumoxyd getrockneten Flüssigkeit als farbloses Oel von aminartigem Geruche zurückbleibt.

Es empfiehlt sich wenig, die Base mit Wasserdampf aus schwach saurer Lösung überzutreiben, eine Methode, welche E. Fischer zur Reinigung des Phenylpyrazolins anwandte¹⁾, da die Destillation mehrere Tage in Anspruch nimmt; ausserdem tritt beim Verdampfen des sehr verdünnten Destillats mit Salzsäure immer theilweise Zersetzung ein. Man giesst daher besser das Produkt in eine flache Schale, lässt den gelösten Aether verdunsten und übersättigt mit concentrirter Salzsäure. Das im Aether befindliche Pyrazolin kann mit Salzsäuregas gefällt werden. Die wässrige Flüssigkeit wird bei etwa 70° eingedampft, bis sie eine etwas syrupöse Beschaffenheit annehmen beginnt. Zunächst scheidet sich überschüssiges Diammoniumbichlorid aus, welches auf Glaswolle abgesaugt wird. Man erhält so etwa den vierten Theil des angewandten Hydrazinhydrates als Bichlorid zurück. Die auf diese Weise vom

¹⁾ A. a. O.

Hydrazin zum grössten Theil befreite Lösung wird weiter eingedampft. Dabei färbt sich die Lösung roth. Beim Stehen im Exsiccator über Kali scheidet sich Pyrazolinchlorhydrat in mehr als Decimeter langen, flachen, schwertförmigen Prismen ab. Dieselben werden sorgfältigst über Glaswolle durch Absaugen von dem rothen Syrup der Mutterlauge getrennt, dann mit 90procent. Alkohol in kleinen Mengen, schliesslich mit stärkerem Alkohol ausgewaschen. Bei sofortigem Auswaschen mit concentrirterem Alkohol wird eine gelbe Schmiere gleichzeitig ausgefällt. Bei geschickter Behandlung werden die beiden ersten Krystallisationen fast farblos erhalten. Je öfter man die Mutterlauge eindampft, um so syrupöser und stärker gefärbt erscheint sie. Man löst dabei die letzten Krystallisationen zweckmässig noch einmal in möglichst wenig Wasser auf und lässt wieder krystallisiren. Sind die Krystalle weiss, so löst man sie in der Wärme in möglichst wenig absolutem Alkohol, filtrirt das ungelöst gebliebene Diammoniumbichlorid ab, und fällt mit 2—3 Volumen absolutem Aether.

20 Grm. Rohprodukt gaben, 2 Mal mit Alkohol und Aether gefällt, 16 Grm. eines Produktes, welches aus 97%—98% Pyrazolinchlorid bestand; der Rest ist Diammoniumbichlorid. Nur durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol unter grossen Verlusten an Substanz kann man die letzten Spuren Hydrazinbichlorid entfernen. Man gewinnt im Ganzen nur etwa die Hälfte der Theorie an Pyrazolinchlorhydrat.

Der letzte Rest an Diammoniumbichlorid kann schneller durch Schütteln mit Benzaldehyd in saurer, wässriger Lösung als Benzalazin entfernt werden. Ueberschüssiger Benzaldehyd wird durch Ausschütteln mit Aether wieder fortgeschafft. Die Lösung zeigt hierauf keine Reactionen des Hydrazins mehr. Indessen erhält man durch Zersetzung des salzsauren Pyrazolins beim Eindampfen der verdünnten Lösung stets wieder ein Produkt, welches Spuren Hydrazin enthält, so dass die Reinigung des salzsauren Pyrazolins durch Benzaldehyd nicht vortheilhaft erscheint.

Aus dem Chlorhydrat wird die Base durch festes Kali in concentrirter, wässriger Lösung abgeschieden, mit Aether ausgezogen, über Kali getrocknet und durch Destillation gereinigt.

ist eine farblose Flüssigkeit von charakteristischem, schwach aminartigem Geruch, der etwas an Cacao erinnert. Mit Salzsäuredämpfen bildet es Nebel. Bei 144° und 760 Mm. Druck siedet es unzersetzt. Mit Wasserdämpfen und auch mit Aetherdämpfen ist es flüchtig. Es mischt sich in allen Verhältnissen mit Wasser und Alkohol. In Aether ist es etwas weniger löslich. — An der Luft färbt sich Pyrazolin gelb unter Gasentwicklung. Hierbei entsteht kein Pyrazol.

Mit Silbernitrat bildet Pyrazolin ein weisses Silbersalz, welches nur schwierig reducirt wird. Fehling'sche Lösung wird auch beim Kochen nicht reducirt.

0,1427 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,2680 Grm. CO₂ und 0,1134 Grm. H₂O; entsprechend 0,0731 Grm. C und 0,0126 Grm. H.

0,1243 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 42,1 Ccm. N bei 756 Mm. und 11°; entsprechend 0,0499 Grm. N.

	Berechnet für C ₃ N ₂ H ₆ :		Gefunden:
C ₃	36	51,43 C	51,22 % C
N ₂	28	40,00 N	40,17 „ N
H ₆	6	8,57 H	8,88 „ H
M	70	100,00	100,22 % .

Pyrazolinchlorhydrat, C₃H₆N₂.HCl.

Pyrazolinchlorhydrat krystallisirt in grossen, farblosen Prismen, welche bei 130° zu einer klaren Flüssigkeit schmelzen, die beim Erkalten wieder erstarrt. Beim Erhitzen auf etwas höhere Temperatur tritt Zersetzung unter Gasentwicklung ein. Es ist äusserst hygroskopisch. In kaltem Alkohol ist es schwer, in heissem leicht löslich. Durch Aether (1½—2 Vol.) wird die gesättigte alkoholische Lösung gefällt. In Wasser löst sich Pyrazolinchlorhydrat unter erheblicher Temperaturerniedrigung. Die wässrige Lösung ist nicht vollkommen haltbar, namentlich nicht beim Erwärmen. Es tritt stets Rothfärbung ein. Durch Zusatz von Salzsäure wird die Lösung haltbarer. Pyrazolinchlorhydrat färbt Holzstoff in den verdünntesten Lösungen intensiv gelb (charakteristische Reaction).

0,1643 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,2016 Grm. CO₂ und 0,0112 Grm. H₂O; entsprechend 0,0549 Grm. C und 0,0112 Grm. H.

0,1123 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 26,5 Ccm. N bei 758 Mm. und 23,5°; entsprechend 0,0297 Grm. N.

0,1036 Grm. gaben 0,1415 Grm. AgCl; entsprechend 0,0350 Grm. Cl.

Berechnet für C ₃ H ₆ N ₂ · HCl:			Gefunden:
C ₃	36	33,80 C	33,47 % C
H ₇	7	6,58 H	6,81 „ H
N ₂	28	26,29 N	26,45 „ N
Cl	35,5	33,33 Cl	33,78 „ Cl
M	106,5	100,00	100,51 %.

Zur Controlle wurde bei 144° destillirtes Pyrazolin in salzsaures Salz übergeführt. Das auf diesem Wege erhaltene Salz erwies sich als identisch mit dem direct gewonnenen Pyrazolinchlorid. Schmelzp. 130°.

0,0818 Grm. gaben 0,1112 Grm. AgCl; entsprechend 0,0274 Grm. Cl.

Berechnet für C ₃ H ₆ N ₂ · HCl:		Gefunden:
Cl	35,5	33,33 Cl
		33,49 % Cl.

Pyrazolinsulfat entsteht durch Auflösen von Pyrazolinchlorhydrat in der berechneten Menge Schwefelsäure. Aeusserst zerfliessliche Krystalle.

Pyrazolinchlorplatinat, (C₃H₆N₂ · HCl)₂PtCl₄.

Aus der alkoholischen Lösung des Pyrazolinchlorhydrats fällt Platinchlorid ein in gelben Nadelchen krystallisirendes Doppelsalz, welches sich, ohne zu schmelzen, zersetzt. Beim Umkrystallisiren trat Zersetzung unter Gasentwicklung ein.

0,1350 Grm. hinterliessen nach dem Glühen 0,0480 Grm. Pt.

Berechnet für (C ₃ H ₆ N ₂ · HCl) ₂ PtCl ₄ :		Gefunden:
Pt	197	35,69 Pt
		35,55 % Pt.

Pyrazolinpikrat, (C₃H₆N₂) · C₆H₂(NO₂)₃OH.

Die ätherischen Lösungen von berechneten Mengen Pikrinsäure und Pyrazolin wurden zusammengegeben. Es entsteht ein citrongelber, krystallinischer Niederschlag. Nach vorsichtigem Umkrystallisiren aus Alkohol schmelzen die schönen, gelben Nadeln bei 130°.

0,1040 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 20,2 Ccm. N bei 770 Mm. und 12°; entsprechend 0,0243 Grm. N.

Berechnet für C ₉ H ₈ N ₅ O ₇ :		Gefunden:
N ₅	70	23,41 N
		23,36 % N.

Verhalten des Pyrazolins gegen Säuren.

1. Salzsäures Pyrazolin, welches 2,7% Diammoniumbichlorid beigemischt enthielt, (als Benzalazin gewogen), wurde mit Benzaldehyd gereinigt, und die verdünnte wässrige Lösung auf dem Wasserbade eingedampft. Dieselbe färbte sich beim Concentriren rothbraun, hinterliess aber beim Verdunsten trotzdem fast reines Pyrazolinchlorhydrat, welches von wenig gefärbtem Syrup leicht gereinigt werden konnte. Die Mutterlauge ergab mit Benzaldehyd nur Spuren von Benzalazin.

2. Die Pyrazolinchlorhydratlösung wurde unter Zusatz von viel concentrirter Salzsäure eingedampft. Dieselbe färbte sich fast gar nicht dunkel und hinterliess fast reines Pyrazolinchlorhydrat, welches die Benzaldehydreaction ebenfalls nur in geringem Masse zeigte.

3. Die Pyrazolinchlorhydratlösung wurde zu $\frac{2}{3}$ abdestillirt. Das Destillat enthielt Spuren von Pyrazolin, keine Salzsäure, kein Hydrazin. Die dunkelgefärbte, rückständige Flüssigkeit zeigte Benzaldehydreaction und gab mit essigsaurem Phenylhydrazin Spuren eines alkohollöslichen, flockigen, gelben Niederschlages, enthielt im Uebrigen aber noch unverändertes salzsaures Pyrazolin.

4. Rohes Pyrazolin wurde mit verdünnter Schwefelsäure neutralisirt und mit Wasserdampf destillirt. Pyrazolin ging tagelang in kleinen Mengen über, wie man leicht durch Füllen einer Probe mit Sublimat feststellen kann. Das gesammte Destillat wurde mit Salzsäure eingedampft und hinterliess durch Hydrazin verunreinigtes salzsaures Pyrazolin. Aus 13 Grm. Akrolein wurden auf diesem Wege 6 Grm. salzsaures Pyrazolin gewonnen.

5. 0,5 Grm. salzsaures Pyrazolin wurden mit 2 Ccm. rauchender Salzsäure 5 Stunden lang auf 100° im geschlossenen Rohr erhitzt. Beim Oeffnen des Rohres zeigte sich kein Druck. Erhalten wurde aus der fast farblos gebliebenen Flüssigkeit mit Benzaldehyd 0,1157 Grm. Benzalazin, entsprechend 0,0578 Grm. Diammoniumbichlorid, wovon 0,0135 Grm. schon in dem angewandten Pyrazolinchlorhydrat enthalten waren. Hieraus berechnet sich, dass 10,8% Pyrazolinchlorhydrat unter Abspaltung von Hydrazin zersetzt wurden.

Aus diesen Versuchen geht die verhältnissmässig sehr hohe Beständigkeit des Pyrazolins gegen Mineralsäuren hervor. Es ist durch dieselben ein sicherer Beweis geliefert, dass der als Pyrazolin beschriebene Körper nicht Akroleinhydrazin, $C_3H_4:N.NH_2$, sein kann.

Verhalten des Pyrazolins gegen Alkalien.

Festes Aetzkali und Aetzbaryt greifen Pyrazolin in der Kälte kaum an. Man kann die Base damit trocknen. Aus verdünnter, wässriger Natronlauge destillirt noch unverändertes

Pyrazolin mit Wasserdampf über. Concentrirtere Alkalilaugen greifen es dagegen beim Kochen am Rückflusskühler, ohne dass Rothfärbung entsteht, unter Ammoniakentwicklung an.

0,67 Grm. salzsaures Pyrazolin gaben, 8 Stunden lang mit Natronlauge (1:4) gekocht, 0,069 Grm. Chlorammonium.

Es geht daraus hervor, dass etwa 10% vom Stickstoff des angewandten Pyrazolins bei diesem Versuche abgespalten worden sind.

0,1274 Grm. hinterliessen nach dem Glühen 0,0554 Grm. Pt.

	Berechnet für $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$:	Gefunden:
Pt	197	43,68 Pt
		43,48 % Pt.

Die übrigen Spaltungsprodukte, welche bei der Einwirkung von Säuren oder Alkalien auf Pyrazolin entstehen, wurden noch nicht näher untersucht.

Verhalten des Pyrazolins gegen Oxydationsmittel.

Pyrazolin ist gegen oxydirende Mittel sehr empfindlich. Der Sauerstoff der Luft verändert es bereits unter Stickstoffentwicklung. Permanganat in Sodalösung greift ebenfalls sofort an. (Unterschied von Pyrazol.) Eisenchlorid, Platinchlorid, Goldchlorid und feuchtes Silberoxyd erzeugen schon in der Kälte Gasentwicklung und Oxydation der Lösung. Ein weisses Quecksilberchlorid-Doppelsalz, welches auf Zusatz von Sublimat entsteht, färbt sich unter Gasentwicklung in der Kälte schon gelb.

In allen diesen Fällen scheint die Substanz energisch zerstört zu werden. Anders verhält sich Brom gegen Pyrazolin oder salzsaures Pyrazolin. Dasselbe führt Pyrazolin glatt in Pyrazol über. Die Versuche wurden nach der Methode von Buchner¹⁾ ausgeführt.

Ueberführung von Pyrazolin in Pyrazol mittelst Brom.

Der Nachweis, dass die aus Akrolein und Hydrazinhydrat entstandene Base ein hydrirtes Pyrazol ist, wurde durch Ueberführung der Base selbst, wie ihres salzsauren Salzes in Chloroformlösung mittelst Brom in Pyrazol, ferner durch Entstehung

¹⁾ Ann. Chem. 273, 228.

von Brompyrazol aus salzsaurem Pyrazolin in wässriger Lösung erbracht.

1. 1,22 Grm. Pyrazolin wurden in etwa 30 Ccm. Chloroform gelöst und mit einem Molekül Brom = 2,79 Grm. in 30 Ccm. Chloroform allmählich versetzt. Die Reaction erfolgt unter Erwärmung und Entwicklung von Bromwasserstoff. Es scheidet sich unter dem Chloroform ein rothgelbes Oel ab (bromwasserstoffsäures Pyrazol). Nach dem Verdunsten des Chloroforms wurde das zurückbleibende Oel mit überschüssiger Natronlauge (1:4) geschüttelt und 5 Mal mit Aether ausgezogen. Der Aether hinterlässt beim Eindampfen ein Oel, welches nach kurzer Zeit krystallinisch erstarrt.

Die Substanz krystallisirt aus der Schmelze in langen, farblosen Nadeln und besitzt alle charakteristischen, von Buchner¹⁾ für das Pyrazol angegebenen Eigenschaften: Schmelzp. 70°, Siedep. 185°.

Erhalten 0,5 Grm. Pyrazol.

2. 1,1 Grm. Pyrazolinchlorhydrat wurden mit Chloroform überschichtet und mit 1,65 Grm. Brom in Chloroform gelöst allmählich zusammengebracht. Es entwickelt sich reichlich Bromwasserstoff; das Pyrazolinchlorhydrat zerfliesst zu einem rothen Oel. Dasselbe wurde ebenso wie beim ersten Versuch behandelt und ergab eine gute Ausbeute von sehr reinem Pyrazol, welches durch Destillation nochmals rectificirt wurde.

0,0768 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 27,9 Ccm. N bei 756 Mm. und 22°; entsprechend 0,0314 Grm. N.

Berechnet für C ₃ H ₄ N ₂ :		Gefunden:
N ₂	28	41,18 N
		40,92 % N.

Die Ueberführung des Pyrazolins mittelst Brom in Pyrazol eignet sich zur Darstellung grösserer Mengen Pyrazol. Man muss die genau berechnete Menge Brom anwenden und darf das bromwasserstoffsäure Pyrazol nicht eher mit Natronlauge behandeln, bis alles Chloroform verdunstet ist. Chloroform

¹⁾ A. a. O.

Benzaldehyd und Pyrazolin.

Benzaldehyd verbindet sich mit Pyrazolin unter Erwärmen und Wasserausscheidung zu einem öligen Produkte, das noch nicht näher untersucht wurde. Auch in der Lösung des salzsauren Salzes erzeugt Benzaldehyd nach längerem Stehen allmählich eine ölige Fällung.

Azobenzolpyrazolin, $C_6H_5N_2:N:C_6H_5$.

Pyrazolinchlorhydrat wird in Eisessig gelöst und mit 1 Mol. Diazobenzolchlorid versetzt. Es tritt zunächst Rothfärbung ein. Auf Zusatz von Alkali entsteht ein rother Niederschlag, der aus Alkohol umkrystallisirt wird. Man erhält grosse, flache Prismen von schön ziegelrother Färbung, welche bei 80° schmelzen.

0,1069 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 30,1 Ccm. N bei 756 Mm. und 20° ; entsprechend 0,0342 Grm. N.

Berechnet für $C_{12}H_{10}N_4$:			Gefunden:
N ₄	56	32,18 N	32,04 % N.

Azobenzolpyrazolin verhält sich wie eine Base. Es löst sich in Säuren mit scharlachrother Farbe auf.

(3)-Methyl-(5)-Dimethylpyrazolin,

Aequimolekulare Mengen Mesityloxyd (44 Grm.) und Hydrazinhydrat (21,5 Grm.) wurden mit einander gemischt. Die Reaction tritt sofort unter starker Erwärmung ein. Nach einiger Zeit wurde die Flüssigkeit mit Aether überschichtet, mit viel Baryumoxyd versetzt und mehrere Tage stehen gelassen. Die filtrirte ätherische Lösung wurde unter vermindertem Druck destillirt. Bei 20 Mm. ging der Körper als farbloses Oel vom Siedep. 66° — 69° über. Es hinterbleibt eine hochsiedende Flüssigkeit, deren Dampf bei Luftzutritt mit Feuererscheinung verpuffte. Das Produkt wurde durch nochmalige Destillation unter 20 Mm. Druck gereinigt. Hierbei blieb wiederum etwa $\frac{1}{4}$ der Menge als in der Kälte krystallinisch erstarrendes Oel zurück, welches noch nicht näher unter-

sucht wurde. Erhalten wurden 21 Grm. constant siedendes Produkt (= 48% der theoretischen Ausbeute).

0,2038 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,4803 Grm. CO₂ und 0,1972 Grm. H₂O; entsprechend 0,1310 Grm. C und 0,0219 Grm. H.

0,1688 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 37,3 Ccm. N bei 760,5 Mm. und 18°; entsprechend 0,04311 Grm. N.

	Berechnet für C ₆ H ₁₂ N ₂ :			Gefunden:
C ₆	72	64,28	C	64,28 % C
H ₁₂	12	10,71	H	10,74 „ H
N ₂	28	25,01	N	25,53 „ N
M	112	100,00		100,55 % .

Trimethylpyrazolin ist dem Pyrazolin in seinen Eigenschaften sehr ähnlich. Es bildet ein farbloses Oel von basischem, charakteristischem Geruch, welches sich beim Aufbewahren bräunt, aber in geschlossenen Gefässen nicht wesentlich verändert. An der Luft wird es schneller zersetzt. Trimethylpyrazolin löst sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether. Silbernitrat giebt in der Kälte einen weissen, käsigen Niederschlag, der sich beim Erwärmen unter Zersetzung löst.

(3)-Methyl-(5)-Dimethylpyrazolinchlorhydrat, C₆H₁₂N₂ · HCl.

Beim Einleiten von Salzsäure in die ätherische Lösung von Trimethylpyrazolin fällt das salzsaure Salz als weisse krystallinische Masse aus. Es bildet, aus heissem Alkohol umkrystallisirt, farblose Prismen, welche bei 170° unter Zersetzung schmelzen. Es ist nicht so stark hygroskopisch wie Pyrazolinchlorhydrat. Aus 7 Grm. Base wurden 9 Grm. reines, salzsaures Salz gewonnen.

0,2112 Grm. gaben 0,2028 Grm. AgCl; entsprechend 0,0501 Grm. Cl.

	Berechnet für C ₆ H ₁₂ N ₂ Cl:		Gefunden:
Cl	35,5	23,90	Cl- 23,74 %

(3)-Methyl-(5)-Dimethylpyrazolinpikrat, C₆H₁₂N₂ · C₆H₂(NO₂)₃OH.

Zu der berechneten Menge Trimethylpyrazolin wird Pikrinsäure in ätherischer Lösung gegeben. Das Pikrat krystallisirt bald in gelben Nadelchen aus, die nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 138° schmelzen.

548 Wirsing: Ueb. das Pyrazolin u. einige seiner Derivate.

0,1112 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 19 Ccm. N bei 759 Mm. und 10°; entsprechend 0,0227 Grm. N.

Berechnet für $C_{12}H_{15}N_5O_7$:			Gefunden:
N ₅	70	20,52 N	20,43 % N.

(3)-Methyl-(5)-Dimethylpyrazolindimerkurichlorid.

fällt auf Zusatz von Sublimatlösung zur wässrigen Lösung der Base aus. Der farblose Niederschlag ist unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether. Er muss sofort abfiltrirt werden, da sonst Zersetzung unter Bräunung eintritt. Die trockne Substanz bräunt sich beim Erhitzen, schmilzt aber bei 300° noch nicht.

0,2722 Grm. gaben 0,1964 Grm. Hg S; entsprechend 0,1693 Grm. Hg.

0,1643 Grm. gaben 0,1426 Grm. AgCl; entsprechend 0,0352 Grm. Cl.

0,1332 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,0530 Grm. CO₂ und 0,0246 Grm. H₂O; entsprechend 0,0145 Grm. C und 0,0027 Grm. H.

0,2009 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 8 Ccm. N bei 765 Mm. und 20°; entsprechend 0,0092 Grm. N.

Berechnet für $C_6H_{12}N_2 \cdot 2HgCl_2$:			Gefunden:
Hg ₂	400	61,16 Hg	62,18 % Hg
Cl ₄	142	21,71 Cl	21,46 „ Cl
C ₆	72	11,02 C	10,88 „ C
H ₁₂	12	1,83 H	2,04 „ H
N ₂	28	4,28 N	4,58 „ N
M	654	100,00	101,14 % .

(3)-Methyl-(5)-Dimethylpyrazolinchlorplatinat.

Trimethylpyrazolinchlorhydrat und Platinchlorid wurden in concentrirten, alkoholischen Lösungen vermischt. Auf Zusatz von Aether fällt das Doppelsalz in Form kleiner goldgelber Nadeln aus, die aus Alkohol vorsichtig umkrystallisirt bei 186° schmelzen. Das Salz ist leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether.

0,1664 Grm. gaben nach dem Glühen 0,0507 Grm. Pt.

Berechnet für $C_{12}H_{26}N_4Cl_6Pt$:			Gefunden:
Pt	197	30,97 Pt	30,47 % Pt.

(1)-Benzoyl-(3)-Methyl-(5)-Dimethylpyrazolin.

Trimethylpyrazolin und Benzoylchlorid vereinigen sich unter starker Erwärmung beim Vermischen der ätherischen Lösungen

zu einer eigenthümlichen weissen, schleimigen Masse, welche aus langen, sehr feinen, biegsamen Nadeln besteht. Beim Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man farblose, filzige Nadeln vom Schmelzp. 236°.

0,1118 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 12,2 Ccm. N bei 753 Mm. und 12°; entsprechend 0,0143 Grm. N.

Berechnet für $C_{13}H_{16}N_2O$:			Gefunden:
N ₂	28	12,96 N	12,83 % N.

(1-, 3-)Methyl-(5)-Dimethylpyrazolinjodid,

Trimethylpyrazolin und Jodmethyl vereinigen sich unter starker Erwärmung zu einem dicken, rothen Syrup, der bald krystallinisch erstarrt. Man löst die abgepresste Masse in heissem Alkohol und fällt mit Aether. Feine, weisse Nadeln, welche bei 154° schmelzen. Bei langsamem Verdunsten des Alkohols erhält man farblose, grosse Prismen. Das Salz ist leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Aether.

0,1185 Grm. gaben 0,1086 Grm. AgJ; entsprechend 0,0587 Grm. J.

Berechnet für $C_7H_{15}N_2J$:			Gefunden:
J	127	50,00 J	49,52 % J.

Nebenprodukt bei der Darstellung des (1)-Phenylpyrazolins, $C_{24}H_{34}N_6O_{12}$.

Wie E. Fischer und O. Knoevenagel bei der Darstellung des (1)-Phenylpyrazolins aus Akrolein und Phenylhydrazin gefunden haben¹⁾, entsteht bei der Destillation mit Wasserdampf als Nebenprodukt ein rothes Harz. Ich erhielt unter etwas andern Umständen einen weissen, krystallinischen Körper von der Formel $C_{24}H_{34}N_6O_{12}$, dessen Constitution noch nicht aufgeklärt ist.

Akrolein wird mit Aether verdünnt und mit der ätherischen Phenylhydrazinlösung vereinigt. Lässt man das Produkt einige Tage stehen, so scheiden sich reichliche Mengen eines weissen, krystallinischen Breies aus. Das Produkt wird abge-

¹⁾ Ann. Chem. 239, 294 ff.

saugt und aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Es ist leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol, fast unlöslich in Aether und bildet kleine, farblose Krystalle, welche bei 223° schmelzen.

1. 0,1178 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,2048 Grm. CO_2 und 0,0605 Grm. H_2O ; entsprechend 0,0559 Grm. C und 0,0067 Grm. H.

0,1126 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 13,4 Ccm. N bei 769 Mm. und 15° ; entsprechend 0,0158 Grm. N.

2. 0,1010 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,1742 Grm. CO_2 und 0,0538 Grm. H_2O ; entsprechend 0,0475 Grm. C und 0,00598 Grm. H.

0,0913 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 11 Ccm. N bei 767 Mm. und 19° ; entsprechend 0,0127 Grm. N.

Berechnet für			Gefunden:	
$\text{C}_{24}\text{H}_{34}\text{N}_6\text{O}_{12}$:			1.	2.
C_{24}	288	48,16 C	47,41	47,03 % C
H_{34}	34	5,68 H	5,70	5,92 „ H
N_6	84	14,03 N	14,10	13,98 „ N
O_{12}	192	32,13 O	32,79	33,07 „ O
M	598	100,00	100,00	100,00 %

Benzal-(1)-Phenylpyrazolin, $(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}_2\text{C}_3\text{H}_3) : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$.

Gleiche Moleküle Phenylpyrazolin und Benzaldehyd wurden im Oelbad 1 Stunde lang auf 120° , hierauf 3 Stunden lang auf 200° erhitzt. Beim Erkalten scheidet sich aus dem braunen Oel ein weisser Körper aus, der in Wasser unlöslich ist, sehr schwer löslich in Alkohol und Aether, leicht in Benzol. Aus Benzol wird die Substanz als zartes, leichtes, weisses Pulver vom Schmelzp. 235° erhalten.

0,1132 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 11,2 Ccm. N bei 756 Mm. und 6° entsprechend 0,0140 Grm. N.

Berechnet für $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_2$:			Gefunden:
N_2	28	11,96 N	12,38 % N.

Beim Erhitzen von 2 Mol. Benzaldehyd mit 1 Mol. Phenylpyrazolin entsteht derselbe Körper, kein Dibenzalphenylpyrazolin. Die Ausbeuten waren sehr gering.

Ein zweite Modification des Benzalphenylpyrazolins entsteht durch Kochen gleicher Moleküle Phenylpyrazolin und Benzaldehyd am Rückflusskühler während ca. 8 Stunden. Hierbei bilden sich auch kleine Mengen des beschriebenen Benzalphenylpyrazolins, welche nach dem Erkalten abgesaugt werden.

Aus dem filtrirten schweren Oel fallen auf Zusatz von

Eisessig und Alkohol gelbbraune Flocken aus, welche in Alkohol und Aether in der Wärme leicht löslich sind. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren bildet der Körper ein ocker-gelbes Pulver, welches keinen scharfen Schmelzpunkt zeigt.

0,1226 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 12,4 Ccm. N bei 766 Mm. und 6,5°; entsprechend 0,0151 Grm. N.

	Berechnet für $C_{16}H_{14}N_2$:		Gefunden:
N ₂	28	11,96 N	12,35 % N.

Isonitroso-(1)-phenylpyrazolin, $C_6H_5 \cdot C_3N_2H_3 \cdot NOH$.

Eine gut gekühlte Lösung von Phenylpyrazolin in Eisessig wurde mit der berechneten Menge Natriumnitrit versetzt. Sofort entsteht ein rothbrauner Niederschlag, welcher in Wasser sehr schwer löslich ist, leichter in Alkohol. Aus Wasser umkrystallisirt bildet Isonitrosophenylpyrazolin ziegelrothe, kleine Nadeln vom Schmelzp. 148°.

0,1041 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,2375 Grm. CO₂ und 0,0563 Grm. H₂O; entsprechend 0,0648 Grm. C und 0,0062 Grm. H.

0,1210 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 24,8 Ccm. N bei 750 Mm. und 10°; entsprechend 0,0293 Grm. N.

	Berechnet für $C_9H_9N_3O$:		Gefunden:
C ₉	108	61,72 C	62,24 % C
H ₉	9	5,14 H	5,96 „ H
N ₃	42	24,00 N	24,22 „ N
O ₁₆	16	9,14 O	7,58 „ O
M	175	100,00	100,00 %.

Azobenzol-(1)-phenylpyrazolin, $C_6H_5 \cdot N:N \cdot (N_2C_3H_4 \cdot C_6H_5)$.

Man löst Phenylpyrazolin in Eisessig und versetzt die Flüssigkeit mit der berechneten Menge einer Diazobenzolchlorid-lösung. Zunächst färbt sich das Gemisch tiefviolett; auf Zu-satz von Natronlauge entsteht ein rother Niederschlag, der sich in Wasser schwer, leicht in Alkohol und Aether löst und sich daraus in prachtvoll purpurrothen Nadeln vom Schmelzp. 156° ausscheidet. Die Ausbeute ist fast quantitativ.

0,1076 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,2840 Grm. CO₂ und 0,0620 Grm. H₂O; entsprechend 0,0774 Grm. C und 0,0069 Grm. H.

0,1093 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 20,7 Ccm. N bei 750 Mm. und 6°; entsprechend 0,0248 Grm. N.

	Berechnet für $C_{15}H_{14}N_4$:		Gefunden:
C_{15}	180	72,00 C	71,93 % C
H_{14}	14	5,60 H	6,41 „ H
N_4	56	22,40 N	22,77 „ N
M	250	100,00	101,11 %.

Salzsaures Azobenzolphenylpyrazolin fällt als dunkelvioletter Niederschlag aus, wenn Salzsäure in die ätherische Lösung der Base eingeleitet wird. In Alkohol löst sich der Niederschlag mit tiefvioletter Farbe. Beim Umkrystallisiren und beim Stehen an der Luft tritt Zersetzung ein unter Verlust von Salzsäure. Die purpurrothen Nadeln der umkrystallisirten Base färben sich im Salzsäuredampf sofort prachtvoll stahlblau.

Azobenzolphenylpyrazolin wird in alkoholischer Lösung durch Eisessig und Zinkstaub rasch entfärbt. Ein Theil der reducirten Lösung wurde nach Entfernung des Zinks als Schwefelzink und Zusatz von Natronlauge mit Wasserdampf behandelt. Das Destillat reagirt alkalisch, färbt sich an der Luft grüngelb, mit Säuren (auch mit Eisessig) röthlich, mit Chlorkalk und mit Kaliumchromat und Schwefelsäure violett. Chloroform und alkoholisches Kali geben Isonitrilgeruch. Benzaldehyd erzeugt in dem mit Eisessig versetzten Destillat einen gelbbraunen Niederschlag. Es dürfte also eine Reduction von Azobenzolphenylpyrazolin zu Anilin und vielleicht Amidophenylpyrazolin eingetreten sein. Durch Eisenchlorid wird die reducirte Flüssigkeit braun gefärbt; auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure zu der eisenhaltigen Lösung entsteht ein prachtvoll blauer Niederschlag, der sich an der Luft rasch verändert und eisenhaltig ist.

Lässt man 2 Mol. Diazobenzolchlorid auf 1 Mol. Phenylpyrazolin einwirken, so erhält man ebenfalls nur Monoazobenzolphenylpyrazolin.

Bisphenylpyrazolinchlorhydrat, $C_{18}H_{20}N_4, HCl$, ?

entsteht durch Einleiten von Salzsäuregas in eine ätherische Phenylpyrazolinlösung. Es bildet sich zunächst eine flockige Trübung, wahrscheinlich in Folge intermediärer Bildung von gewöhnlichem Phenylpyrazolinchlorhydrat; dann scheidet sich ein grünliches Oel aus, welches bald zu grünlichweissen, kry-

stallinischen Krusten erstarrt. Aus sehr verdünnten ätherischen Lösungen erhält man feine, farblose Nadeln. Das Salz wurde auf dem Filter gut mit Aether gewaschen, abgepresst und sofort analysirt, da rasch Zersetzung eintritt.

1. 0,1937 Grm. gaben nach Carius 0,0777 Grm. AgCl; entsprechend 0,0192 Grm. Cl.

2. 0,2922 Grm. gaben, mit verdünnter Natronlauge gekocht, das angesäuerte Filtrat mit AgNO₃ gefällt, 0,1178 Grm. AgCl; entsprechend 0,02912 Grm. Cl.

3. 0,5370 Grm. gaben, ebenso behandelt, 0,2390 Grm. AgCl; entsprechend 0,0591 Grm. Cl.

0,0982 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 13,8 Ccm. N bei 770 Mm. und 5°; entsprechend 0,0170 Grm. N.

Berechnet für			Gefunden:		
C ₁₈ H ₂₀ N ₄ · HCl:			1.	2.	3.
Cl	35,5	10,80 Cl	9,92 Cl	9,99 Cl	11,00 % Cl
N ₄	56	16,99 N	—	—	17,36 „ N.

Salzsaures Bisphenylpyrazolin ist sehr unbeständig und giebt schon an der Luft reichlich Salzsäure ab. Durch Kochen mit Wasser, Alkohol oder selbst Benzol wird alle Salzsäure abgespalten. Die salzsauren Lösungen in Alkohol und Benzol erscheinen im auffallenden Licht dunkelgrün, im durchscheinenden purpurroth. Schmelzp. 175°.

Bisphenylpyrazolin, C₁₈H₂₀N₄. ?

Die Base kann aus dem salzsauren Salz durch anhaltendes Kochen mit Wasser oder mit verdünnter Natronlauge erhalten werden. Ein ganz reines Produkt entsteht nur, wenn man in die ätherische Phenylpyrazolinlösung Salzsäuregas bis zur Sättigung einleitet, den Aether nach einiger Zeit abgiesst und durch Alkohol ersetzt, wodurch die Substanz fest wird. Man kocht nun unter Zusatz von überschüssigem, gelbem, gepulvertem Bleioxyd und filtrirt heiss. Bisphenylpyrazolin scheidet sich dann aus der rein gelb gewordenen Lösung in blumenartigen, prächtig citrongelben Krystallen aus. Die Ausbeute ist quantitativ. Aus den Mutterlaugen kann der Rest der Base mit Wasser ausgefällt werden. Beim Umkrystallisiren aus Benzol bekommt man feine, gelbe Nadeln vom Schmelzp. 221°.

Bisphenylpyrazolin ist in Wasser unlöslich, schwer löslich in Aether, leichter in Alkohol, sehr leicht in heissem Benzol. Die ätherische Lösung ist gelb und zeigt blaue Fluorescenz.

554 Wirsing: Ueb. das Pyrazolin u. einige seiner Derivate.

1. 0,1120 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,3311 Grm. CO₂ und 0,0733 Grm. H₂O; entsprechend 0,0903 Grm. C und 0,0081 Grm. H.

0,1412 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 23,4 Ccm. N bei 761 Mm. und 16°; entsprechend 0,0273 Grm. N.

2. 0,1415 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 22,8 Ccm. N bei 769 Mm. und 15°; entsprechend 0,0269 Grm. N.

Berechnet für			Gefunden:	
C ₁₈ H ₂₀ N ₄ :			1.	2.
C ₁₈	216	73,97 C	74,01 % C	—
H ₂₀	20	6,85 H	6,63 „ H	—
N ₄	56	19,18 N	19,34 „ N	19,08 % N
M	292	100,00	99,98 %	—

Die Salze des Bisphenylpyrazolins sind durch prachtvolle Farben ausgezeichnet, welche aber sehr unbeständig sind, da die Verbindungen in Wasser dissociiren. Die Lösung der Base ist in Eisessig tiefkirschroth, in concentrirter Schwefelsäure kirschroth bis blau, in concentrirter Salpetersäure indigoblau, in concentrirter Salzsäure tiefgrün, im durchfallenden Lichte purpurroth.

Allyljodid und Hydrazinhydrat.

Hydrazinhydrat und in Aether gelöstes Allyljodid werden zu gleichen Molekülen zusammengegeben. Die Reaction ist ohne Verdünnung durch Aether ziemlich heftig. Nach kurzer Zeit scheidet sich eine grosse Menge Diammoniummonojodid N₂H₅.J aus. Aus dem Filtrat krystallisirt beim Verdunsten ein farbloser Körper vom Schmelzp. 102°, welcher die Formel C₉H₁₇N₂J besitzt.

1. 0,1915 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,2723 Grm. CO₂ und 0,1001 Grm. H₂O; entsprechend 0,0742 Grm. C und 0,0111 Grm. H.

0,1200 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 11,9 Ccm. N bei 752 Mm. und 10°; entsprechend 0,0141 Grm. N.

0,1890 Grm. gaben 0,1571 Grm. AgJ; entsprechend 0,0849 Grm. J.

2. 0,1684 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 11,9 Ccm. N bei 752 Mm. und 11°; entsprechend 0,0197 Grm. N.

0,2700 Grm. gaben 0,2239 Grm. AgJ; entsprechend 0,1209 Grm. J.

Berechnet für			Gefunden:	
C ₉ H ₁₇ N ₂ J:			1.	2.
C ₉	108	38,57 C	38,78 % C	—
H ₁₇	17	6,07 H	5,80 „ H	—
N ₂	28	10,00 N	11,75 „ N	11,69 % N
J	127	45,36 J	44,92 „ J	44,81 „ J
M	280	100,00	101,25 %	—

Kiel, im Juni 1893.