

HEINZ PAUL, INGEBORG LANGE<sup>1)</sup> und AXEL KAUSMANN<sup>2)</sup>

## Zur Pyrazolinsynthese aus Cyclenen und Diazoalkanen<sup>3)</sup>

Aus dem II. Chemischen Institut der Humboldt-Universität Berlin

(Eingegangen am 14. Dezember 1964)

Die Tendenz zur Bildung von bicyclischen Pyrazolinen aus Cyclenen und einfachen Diazoalkanen ist von der Ringspannung abhängig und nimmt vom Cyclohexen zum Cyclobuten hin zu. Die gespannte Doppelbindung des Dicyclopentadiens addiert selektiv Diazoalkan unter Bildung tricyclischer  $\Delta^1$ -Pyrazoline. Die Lage der Doppelbindung in den Pyrazolinen wird mit Hilfe der Infrarotspektren festgestellt.

1905 hat E. AZARELLO<sup>4)</sup> Äthylen sowie Diallyl mit Diazomethan umgesetzt und lediglich die Existenz dabei entstehender Pyrazoline nachweisen können. M. MOUSSERON und G. MANON<sup>5)</sup> erhielten aus Cyclohexen und Diazomethan in sehr geringer Ausbeute eine kristalline Verbindung vom Schmelzpunkt 165–166°, der sie die Struktur eines Pyrazolins zuschreiben.

Diese Versuche hatten zu der Ansicht geführt<sup>6,7)</sup>, daß unkonjugierte und sterisch nicht beeinflusste Olefine mit Diazoalkanen nicht reagieren, zumal die Reaktion nur schwierig über einen polaren Mechanismus zu formulieren ist<sup>8)</sup>. Nach A. P. MESCHTSCHERJAKOW und I. E. DOLGI<sup>9)</sup> setzen sich auch Tetramethyläthylen, Hexen-(1) und 2.3-Dimethyl-buten-(1) mit Diazomethan nicht um. Dagegen reagieren phenylsubstituierte Olefine, wie Phenyläthylen<sup>10)</sup> und 1.1-Diphenyl-äthylen<sup>11)</sup> sowie 9-Methylen-fluoren<sup>12)</sup>, zunehmend leichter, wobei die Reaktion des 9-Methylen-fluorens mit Diazomethan zunächst zum entsprechenden Pyrazolin führt, denn wir haben beim Nacharbeiten das Hydrochlorid des Pyrazolins isolieren können. WIELAND und PROBST<sup>12)</sup> erhielten dagegen aus 9-Methylen-fluoren und Diazomethan bei 0° unter Abspaltung von Stickstoff direkt 9-Cyclopropyl-fluoren.

Sehr widersprüchlich sind die Angaben über die Reaktion von 1.3-Dienen mit Diazomethan. Nach ERNST MÜLLER und O. ROSER<sup>13)</sup> reagiert Butadien-(1.3) mit einem Molekül Diazomethan zum Vinylpyrazolin und mit zwei Molekülen zum Bipyrazolin. R. KUHN und R. HENKEL<sup>14)</sup> konnten die zweifache Addition nicht wiederholen. Dagegen sollen die cyclischen Diene, Cyclopentadien, Cyclohexadien-(1.3) und 2.3-Dimethyl-cyclohexadien-(1.3), wie P. C.

1) I. LANGE, Teil der Diplomarb., Humboldt-Univ. Berlin 1961.

2) A. KAUSMANN, Teil der Diplomarb., Humboldt-Univ. Berlin 1961.

3) H. PAUL, I. LANGE und A. KAUSMANN, Z. Chem. 3, 61 [1963].

4) Atti Reale Accad. naz. Lincei, Rend. (5), 14<sup>II</sup>, 285 [1905]; Gazz. chim. ital. 36, 618 [1906].

5) Bull. Soc. chim. France 1940, 394.

6) R. HUISGEN, Angew. Chem. 67, 439 [1955].

7) R. HUISGEN, H. STANGL, H. J. STURM und H. WAGENHOFER, Angew. Chem. 73, 170 [1961].

8) B. EISTERT, Angew. Chem. 54, 99 [1941].

9) Nachr. Akad. Wiss. UdSSR, Abt. chem. Wiss. 1960, 931, C. A. 54, 24436 [1960].

10) E. OLIVERI-MANDALÀ, Gazz. chim. ital. 40, 117 [1910].

11) M. HAMADA und A. OKAMOTO, Botyu-Kagaku 18, 70 [1953], zit. nach C. A. 48, 9332 [1954].

12) H. WIELAND und O. PROBST, Liebigs Ann. Chem. 530, 277 [1927].

13) J. prakt. Chem. 133, 291 [1932].

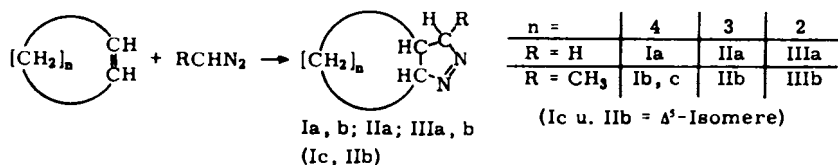
14) Liebigs Ann. Chem. 549, 279 [1941].

GUHA und G. D. HAZRA<sup>15)</sup> mitteilten, überhaupt nicht mit Diazomethan reagieren. Über unsere Versuche mit kettenförmigen und cyclischen 1.3-Dienen sowie Inden wird in Kürze berichtet werden.

ALDER und STEIN<sup>16,17)</sup> weisen gespannte Doppelbindungen durch die Reaktion mit Phenylazid nach, das sich z. B. beim Dicyclopentadien quantitativ an die gespannte Doppelbindung unter Bildung eines Triazols anlagert. Um zu beweisen, daß die Anlagerung des Phenylazids von der Ringspannung abhängt, haben sie Cyclohexen und Cyclopenten damit umgesetzt.

Es lag nun nahe, Cyclohexen, Cyclopenten und Cyclobuten sowie Dicyclopentadien mit Diazoalkanen umzusetzen.

Tatsächlich reagieren Cyclene mit Diazoalkanen, wobei die Ausbeuten an Pyrazolinen (Tab.) mit wachsender Ringspannung zunehmen. Es ist bemerkenswert, daß das basischere Diazoäthan stets besser und schneller reagiert als Diazomethan.



Ausbeuten der aus Cyclenen und Diazoalkanen erhaltenen Pyrazoline

Pyrazolin			Reaktionsdauer (Tage)	% Ausb.
Ia	n = 4	R = H	25	< 1
IIa	n = 3		20	31
IIIa	n = 2		10	42
Ib				2.2
Ic	n = 4	R = CH <sub>3</sub>	10	3.6
IIb	n = 3		6	16
IIIb	n = 2		3	61

Die Pyrazoline fielen bis auf zwei Ausnahmen in der  $\Delta^1$ -Form an. Das 5-Methyl-3.4-cyclohexano-pyrazolin (Ib, c) entstand unter den von uns gewählten Bedingungen in der  $\Delta^1$ - und  $\Delta^5$ -Form nebeneinander im Verhältnis 1:1.6. Die Siedepunkte der beiden Isomeren liegen um 90° auseinander. Wir haben es mit einer Ausnahme zu tun, denn nach v. AUWERS<sup>18)</sup> weisen strukturisomere Pyrazoline gleiche Siedepunkte auf. — Weiter wies das 5-Methyl-3.4-cyclopentano- $\Delta^5$ -pyrazolin (IIb) keine cyclische Azo-bindung auf.

Dicyclopentadien lagert Diazomethan und -äthan selektiv an der gespannten Doppelbindung an (IVa, b). Darüber hinaus ließ sich keine Addition nachweisen. Die Lage der Doppelbindung im Cyclopentenring ist hier willkürlich angenommen worden.

<sup>15)</sup> J. Indian Inst. Sci. **22A**, 263 [1939], zit. nach C. A. **34**, 2822 [1940].

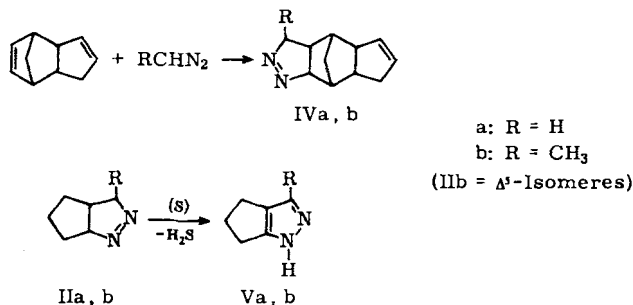
<sup>16)</sup> K. ALDER und G. STEIN, Liebigs Ann. Chem. **485**, 211 [1931].

<sup>17)</sup> K. ALDER, G. STEIN und W. FRIEDRICHSEN, Liebigs Ann. Chem. **501**, 1 [1933].

<sup>18)</sup> K. v. AUWERS und F. KÖNIG, Liebigs Ann. Chem. **485**, 211 [1931].

Die erhaltenen Pyrazoline sind farblose oder blaßgelbe Öle, die recht unbeständig sind und an der Luft verharzen. Die Darstellung von Derivaten war oft sehr mühevoll. Die Entscheidung, ob die  $\Delta^1$ - oder  $\Delta^5$ -Form der Pyrazoline vorlag, erfolgte durch die Infrarotspektren.

Die Addukte des Cyclopentens mit den Diazoalkanen (IIa, b) wurden nach KOST<sup>19)</sup> mit Schwefel zum bekannten 3,4-Cyclopenteno-pyrazol (Va) bzw. 5-Methyl-3,4-cyclopenteno-pyrazol (Vb) dehydriert. Vb wurde von D. JAHNKE<sup>20)</sup> auch aus 2-Acetyl-cyclopentanon und Hydrazinhydrat in 53-proz. Ausbeute erhalten.



Bei dem oben erwähnten, von MOUSSERON und MANON<sup>5)</sup> beschriebenen kristallinen Reaktionsprodukt aus Cyclohexen und Diazomethan wird es sich kaum um das entsprechende Pyrazolin gehandelt haben.

Bei der Reaktion von Olefinen mit Diazoalkanen handelt es sich um eine Mehrzentrenreaktion (1,3-Dipolare Addition), wie durch kinetische Messungen von R. HUISGEN<sup>21)</sup> festgestellt worden ist.

#### INFRAROTSPEKTREN DER PYRAZOLINE

Um die Zuordnung der Lage der Doppelbindungen in den erhaltenen Pyrazolinen treffen zu können, haben wir eines der wenigen beständigeren  $\Delta^1$ -Pyrazoline verwendet, das sich bequem in das konjugierte  $\Delta^2$ -Isomere umlagern läßt. Nach L. J. SMITH und W. B. PINGS<sup>22)</sup> erhält man durch Anlagerung von Diazomethan an Benzalacetophenon bei tiefen Temperaturen das farblose 4-Phenyl-3-benzoyl- $\Delta^1$ -pyrazolin, das durch Erwärmen oder längeres Stehenlassen in das gelbe  $\Delta^2$ -Isomere verwandelt wird. Diese Umlagerung erhielten wir nach v. AUWERS und KÖNIG<sup>18)</sup> durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die ätherische Lösung des  $\Delta^1$ -Produktes, aus der das farblose Hydrochlorid des 4-Phenyl-3-benzoyl- $\Delta^2$ -pyrazolins fällt, das den Chlorwasserstoff sehr locker gebunden enthält, denn bereits warmes Äthanol zerlegt es in die Komponenten.

Das Spektrum des 4-Phenyl-3-benzoyl- $\Delta^1$ -pyrazolins zeigt keine NH-Schwingung. Dagegen findet sich im Spektrum des  $\Delta^2$ -Isomeren  $\nu$ NH 3265/cm (KBr). Die C=O-

<sup>19)</sup> I. J. GRANDBERG und A. N. KOST, J. allg. Chem. (russ.) **28**, 3071 [1958], C. A. **53**, 10188 [1959].

<sup>20)</sup> Diplomarb. Humboldt-Univ. Berlin 1961.

<sup>21)</sup> Angew. Chem. **75**, 604 [1963]; Angew. Chem. internat. Edit. **2**, 565 [1963].

<sup>22)</sup> J. org. Chemistry **2**, 23 [1937].

Bande, die im  $\Delta^1$ -Produkt bei 1690/cm liegt, verschiebt sich im  $\Delta^2$ -Pyrazolin durch die konjugierte Doppelbindung nach 1613/cm ( $\nu_{C=O}$  im Benzalacetophenon 1667/cm). Die Spektren lassen im Erwartungsbereich der NH-Schwingung keine weiteren Banden erkennen. Eine bei 1540—1560/cm bei den von uns untersuchten  $\Delta^1$ -Isomeren auftretende Bande dürfte der  $-N=N-$ -Bindung zugehören.

Fräulein Dipl.-Chem. I. WENDEL möchten wir für die Beratung bei der Deutung und Frau H. HABISCH für die Aufnahme der Infrarotspektren danken.

### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE<sup>23)</sup>

*Diazomethan-* und *Diazoäthan*-Lösungen wurden in Äther nach EISTERT<sup>24)</sup> dargestellt, mit KOH mindestens 1 Stde. getrocknet, filtriert und mit den frisch dest. Kohlenwasserstoffen bei 15—20° im dunklen Abzug so lange aufbewahrt, bis sich die Lösungen fast entfärbt hatten. Von Polymethylen wurde evtl. abfiltriert, restliches Diazoalkan zusammen mit Lösungsmittel und unumgesetztem Kohlenwasserstoff auf dem Wasserbad abdestilliert und der ölige, gelbe bis braune Rückstand unter Stickstoff i. Vak. destilliert.

Die *Pyrazoline* wurden unmittelbar nach der Gewinnung analysiert, da sie sich meist unter Verfärbung veränderten. Die wäßr. Lösungen der *Pyrazoline* und ihrer Hydrochloride färben einen Fichtenholzspan oder Holzpapier kräftig gelb.

*3.4-Cyclohexano- $\Delta^1$ -pyrazolin (Ia)*: 15 g *Cyclohexen* wurden mit äther. *Diazomethan*-Lösung (aus 51 g Nitrosomethylharnstoff) gemischt. Nach 25 Tagen wurde aufgearbeitet, wobei eine sehr geringe Menge *Ia* als gelbes Öl verblieb, dessen wäßr. Lösung Papier intensiv gelb färbte und das mit Pikrinsäurelösung ein dunkelgelbes, harziges Pikrat gab.

*5-Methyl-3.4-cyclohexano- $\Delta^1$ -pyrazolin (Ib)* und *5-Methyl-3.4-cyclohexano- $\Delta^5$ -pyrazolin (Ic)*: 41 g *Cyclohexen* wurden mit einer *Diazoäthan*-Lösung aus 117 g Nitrosoäthylharnstoff in 1000 ccm Äther versetzt. Nach 10 Tagen wurde aufgearbeitet und nicht umgesetztes Cyclohexen über eine kleine Dornenkolonne abdestilliert. Der Rückstand gab eine Fraktion vom Sdp. 95—113°, Ausb. 1.5 g *Ib*, und eine zweite Fraktion vom Sdp.<sub>20</sub> 95—105°, Ausb. 2.5 g *Ic*. *Ib* und *Ic* wurden zur Analyse fraktioniert. Gesamtausb. an *Pyrazolinen* 4.0 g (5.8%). *Ib* ist eine farblose Flüssigkeit vom Sdp. 108—109°;  $n_D^{20}$  1.4360; keine  $\nu_{NH}$ -Bande;  $\nu-N=N-$  1555/cm.

$C_8H_{14}N_2$  (138.2) Ber. N 20.27 Gef. N 20.50

*Ic* ist eine blaßgelbe Flüssigkeit vom Sdp.<sub>20</sub> 90—101°,  $n_D^{20}$  1.4592,  $d_4^{22}$  0.990.  $\nu_{NH}$  3355/cm.

$C_8H_{14}N_2$  (138.2) Ber. N 20.27 Gef. N 20.01

*3.4-Cyclopentano- $\Delta^1$ -pyrazolin (IIa)*: 13.6 g *Cyclopenten* wurden mit der äther. Lösung von *Diazomethan* aus 35 g Nitrosomethylharnstoff vermischt. Nach 20 Tagen wurde aufgearbeitet, wobei man 6.8 g *IIa* als farbloses Öl vom Sdp.<sub>14</sub> 73.5° erhielt, das wenig luftempfindlich ist und sich erst nach Tagen blaßgelb färbt, Ausb. 31%,  $n_D^{20}$  1.4828,  $d_4^{20}$  1.021.  $\nu_{NH}$  —;  $\nu-N=N-$  1555/cm (in  $CCl_4$ ).

$C_6H_{10}N_2$  (110.2) Ber. C 65.42 H 9.15 N 25.43 Gef. C 65.12 H 9.08 N 25.25

*3.4-Cyclopentano- $\Delta^5$ -pyrazolin-hydrochlorid*: In die Lösung von 1 ccm *IIa* in 10 ccm absol. Äther wurde unter Eiskühlung trockener *Chlorwasserstoff* geleitet. Nach Dekantieren des

<sup>23)</sup> Schmelzpunkte wurden im Apparat nach THIELE in Schwefelsäure gemessen und sind nicht korrigiert.

<sup>24)</sup> B. EISTERT, in W. FOERST, Neuere Methoden der präparativen organischen Chemie, S. 390, Verlag Chemie, Berlin 1949.

Äthers löste man die Kristalle mehrfach aus absol. Äthanol um; Nadeln vom Schmp. 168 bis 169° (Zers.).

$C_6H_{11}N_2Cl$  (146.6) Ber. C 49.14 H 7.56 Cl 24.19 N 19.11  
Gef. C 49.47 H 7.57 Cl 24.30 N 18.98

*Pikrat von IIa*: Ein aus *IIa* mit gesätt. äther. *Pikrinsäure*-Lösung entstandenes gelbes Harz wurde mehrmals aus Wasser umkristallisiert. Das Pikrat ist in Äther und Äthanol gut, in kaltem Wasser wenig löslich. Schmp. 118–119° (Zers.).

$C_6H_{11}N_2[C_6H_2N_3O_7]$  (339.3) Ber. C 42.48 H 3.86 N 20.64 Gef. C 42.25 H 4.14 N 20.56

*3.4-Cyclopenteno-pyrazol (Va)*: 5.5 g *IIa* erwärmt man mit 1.6 g fein gepulvertem Schwefel im Metallbad auf 150° und erhitzt langsam weiter bis 190°. Nach Beendigung der Schwefelwasserstoffentwicklung (20 Min.) wird i. Vak. entgast und destilliert. Es gehen 2.71 g (50%) *Va* vom Sdp.<sub>11</sub> 132° über, die sofort in farblosen Nadeln kristallisieren; Schmp. 56–57°.

*5-Methyl-3.4-cyclopentano-Δ<sup>5</sup>-pyrazolin (IIb)*: 10 g *Cyclopenten* wurden mit äther. *Diazoäthan*-Lösung aus 25 g Nitrosoäthylharnstoff 6 Tage stehengelassen. *IIb* geht beim Sdp.<sub>20</sub> 83–85° als blaßgelbes Öl über, das nach wenigen Tagen dunkelbraun wird, Rohausb. 3.0 g (16%).  $\nu_{NH}$  3560, 3440/cm,  $\nu-N=N-$  — (in  $CCl_4$ ).  $n_D^{21}$  1.4700,  $d_4^{20}$  0.984.

$C_7H_{12}N_2$  (124.2) Ber. N 22.56 Gef. N 22.76

*5-Methyl-3.4-cyclopenteno-pyrazol (Vb)*: 1.69 g *IIb* wurden innerhalb 20 Min. im Metallbad von 150 auf 195° erhitzt, dann wurde i. Vak. entgast und destilliert. Es gehen 0.494 g fast farbloses, sofort kristallisierendes *Vb* über (30%). Aus wenig Äthanol fast farblose Kriställchen, Schmp. 135–136.5°.

$C_7H_{10}N_2$  (122.2) Ber. C 68.82 H 8.25 N 22.93 Gef. C 68.71 H 8.13 N 22.61

*3.4-Cyclobutano-Δ<sup>1</sup>-pyrazolin (IIIa)*: 2.0 g *Cyclobuten*<sup>25)</sup> wurden bei –20° in 25 ccm Äther gelöst und zur äther. *Diazomethan*-Lösung (aus 200 ccm Äther und 17.5 g Nitrosomethylharnstoff dargestellt und Konzentration durch Destillation erhöht) gegeben. Nach 10 Tagen im Kühlschrank wurde vorsichtig aufgearbeitet. Das farblose, sehr luft- und lichtempfindliche *IIIa* geht bei Sdp.<sub>14</sub> 47–50° über; Ausb. 1.5 g (42%).  $\nu_{NH}$  —;  $\nu-N=N-$  1560/cm.

$C_5H_8N_2$  (96.1) Ber. C 62.47 H 8.39 N 29.14 Gef. C 62.41 H 8.33 N 29.13

*5-Methyl-3.4-cyclobutano-Δ<sup>1</sup>-pyrazolin (IIIb)*: 2.5 g *Cyclobuten* wurden bei –20° in 25 ccm Äther gelöst und zur *Diazoäthan*-Lösung aus 19.5 g Nitrosoäthylharnstoff in 200 ccm Äther gegeben. Nach 3 Tagen wurde aufgearbeitet. *IIIb* ist ein lichtempfindliches, farbloses Öl vom Sdp.<sub>30</sub> 62–65°. Ausb. 3.06 g (61%).  $\nu_{NH}$  —;  $\nu-N=N-$  1540/cm.

$C_6H_{10}N_2$  (110.2) Ber. C 65.42 H 9.15 N 25.43 Gef. C 64.70 H 9.19 N 24.44

*5-Methyl-3.4-cyclobutano-Δ<sup>5</sup>-pyrazolin-hydrochlorid*: Aus äther. Lösung von *IIIb* fällt mit äther. *Salzsäure* ein Harz, das beim intensiven Reiben farblos kristallisiert. Es wird mit Äther säurefrei gewaschen; Schmp. 140–142° (Zers.).

$C_6H_{11}N_2Cl$  (146.6) Ber. C 49.15 H 7.56 Cl 24.18 N 19.11  
Gef. C 48.90 H 7.75 Cl 24.31 N 19.18, 19.06

*4.7-Methano-Δ<sup>3'</sup>-cyclopenteno-[2'.1':5.6]- oder -[1'.2':5.6]-Δ<sup>1</sup>-hexahydroindazol (IVa)*: Die Lösung von 10 g *Dicyclopentadien* in äther. *Diazomethan*-Lösung (aus 35 g Nitrosomethylharnstoff) wurde nach fünftägigem Stehenlassen aufgearbeitet, wobei nicht umgesetztes *Dicyclopentadien* beim Sdp.<sub>24</sub> 70° abdestillierte, während 4.0 g (28%) *IVa* als bräunliches Öl

<sup>25)</sup> J. D. ROBERTS und C. W. SAUER, J. Amer. chem. Soc. **71**, 3925 [1949].

zurückblieben. Es geht bei Sdp.<sub>1</sub> 98–103° als farbloses Öl über, das in Äther gut, in Wasser wenig löslich ist.  $\nu_{\text{NH}}$  —;  $\nu-\text{N}=\text{N}-$  1550/cm.  $n_D^{20}$  1.5433,  $d_4^{19.5}$  1.140.

$\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{N}_2$  (174.2) Ber. N 16.08 Gef. N 16.45

**4.7-Methano- $\Delta^3$ -cyclopenteno-[2'.1':5.6]- oder -[1'.2':5.6]- $\Delta^2$ -hexahydroindazol-hydrochlorid:** Das durch Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff in die Lösung von IVa in Äther gefällte Hydrochlorid wird mit absol. Äther säurefrei gewaschen und i. Vak. getrocknet. Es läßt sich aus den gebräuchlichen Lösungsmitteln nicht umlösen; Schmp. 126–130°.

$\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{N}_2\text{Cl}$  (210.7) Ber. N 13.29 Gef. N 12.96

**Pikrat von IVa:** 0.5 g IVa wurden mit einer kalten, konz. Natriumpikratlösung kräftig geschüttelt. Nach Ansäuern mit 1 n HCl verwandelt sich das abgeschiedene Öl in eine feste Kruste, die aus Wasser zu zitronengelben, in Büscheln anschließenden Nadeln vom Schmp. 160–162° (Zers.) umgelöst wurde.

$\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{N}_2[\text{C}_6\text{H}_2\text{N}_3\text{O}_7]$  (403.3) Ber. N 17.36 Gef. N 17.63

**3-Methyl-4.7-methano- $\Delta^3$ -cyclopenteno-[2'.1':5.6]- oder -[1'.2':5.6]- $\Delta^1$ -hexahydroindazol (IVb):** Die Mischung von 25 g Dicyclopentadien mit äther. Diazoäthan-Lösung (aus 45 g Nitrosoäthylharnstoff) war nach 4 Tagen nahezu entfärbt. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels und des nicht umgesetzten Dicyclopentadiens verblieben 21 g (59%) IVb als gelbes Öl. Es ging farblos mit Sdp.<sub>1</sub> 104–107° über und ist in Äther gut, in Wasser wenig löslich.  $\nu_{\text{NH}}$  —;  $\nu-\text{N}=\text{N}-$  1550/cm.  $n_D^{20}$  1.5320,  $d_4^{20}$  1.092.

$\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{N}_2$  (188.3) Ber. N 14.88 Gef. N 15.10

**Kupfer(1)-chlorid-Addukt von IVb:** Beim Schütteln von IVb in warmem Wasser mit einem geringen Überschuß Kupfer(1)-chlorid schied sich eine hellrote Substanz ab, die aus viel Äthanol umgelöst wurde. Hellrotes Pulver, Schmp. 174–175° (Zers.).

$\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{ClCuN}_2$  (287.3) Ber. N 9.75 Gef. N 9.47

**4-Phenyl-3-benzoyl- $\Delta^2$ -pyrazolin-hydrochlorid:** Aus der äther. Lösung von 1.0 g 4-Phenyl-3-benzoyl- $\Delta^1$ -pyrazolin<sup>22)</sup> wurde mit trockenem Chlorwasserstoff ein farbloses Pulver gefällt und nach Absaugen mit Äther gewaschen, Schmp. 152–153° (Zers.), Ausb. 1.1 g (97%).

$\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}[\text{Cl}]$  (287.7) Ber. C 66.78 H 5.60 Cl 12.33 N 9.73

Gef. C 67.00 H 5.58 Cl 12.35 N 9.72

Beim Umkristallisieren aus Äthanol geht das Hydrochlorid mit gelber Farbe in Lösung, und beim Abkühlen scheiden sich gelbe Kristalle vom Schmp. 126–128° aus, deren Mischprobe mit 4-Phenyl-3-benzoyl- $\Delta^2$ -pyrazolin keine Depression ergibt.