Ueber die Einwirkung von Hydrazin und von Phenylhydrazin auf 1,4-Diketone;

von *Alex. Smith.*

Die Thatsache, dass die 1,4-Diketone mit Phenylhydrazin, resp. mit Hydroxylamin, unter Wasserabspaltung reagiren, wurde dahin gedeutet, dass in denselben wirklich Carbonyle vorhanden seien, und die entstandenen Producte wurden für Hydrazone, resp. Oxime gehalten. Experimentelle Beweise für diese Annahme sind aber überhaupt nicht vorhanden. Zur Erklärung aller anderen bekannten Reactionen der 1,4-Diketone, so z. B. die Ueberführung derselben in Producte des Furfurans, Thiophens und Pyrrols, ist die Hydroxylformel $R-C(OH)=CH-CH=C(OH)-R$ (sogenannte Pseudo- oder Labilformel) absolut erforderlich, z. B.

Dass diese Körper auch mit den oben erwähnten Reagentien sich als hydroxylhaltige Substanzen verhalten, ist deshalb nicht ausgeschlossen und ist sogar viel wahrscheinlicher als die ältere Annahme, welche jeder Rechtfertigung entbehrt. Es ist wohl der Beweis experimentell erbracht worden, dass die Verbindungen von Phenylhydrazin mit Acetessigäther¹⁾ und Phloroglucin Hydrazide und nicht Hydrazone sind, und büsst somit das Phenylhydrazin seine Rolle als entscheidendes Reagens auf Ketongruppen

¹⁾ Diese Annalen **266**, 14.

ein. Auch muss die Bildung von einem Anilidopyrrol²⁾ bzw. je nach den Umständen von Bisphenylmethylpyrazolon³⁾ aus Phenylhydrazin und Diacetbernsteinsäureester als eine kräftige Stütze dieser Ansicht betrachtet werden:

Für die Ansicht, dass die 1,4-Diketone mit den Hydrazinen unter Hydrazidbildung reagiren, bietet die folgende Abhandlung weitere experimentelle Belege⁴⁾.

²⁾ Diese Annalen **236**, 295.

³⁾ Diese Annalen **266**, 130.

⁴⁾ Herr F. E. Goodell, der unter meiner Leitung Versuche mit dem Acetylaceton angestellt hat, findet, dass dasselbe sehr heftig mit Brom reagirt. Das Diphenylhydrazid, welches von Paal aufgefunden, aber von ihm nicht eingehend untersucht worden ist, hat er auch in Betracht gezogen. Dasselbe verliert spontan Phenylhydrazin; diese Zersetzung geht noch leichter und viel schneller von statten bei Anwesenheit von verdünnten Säuren, selbst Essigsäure, dabei entsteht sehr glatt das Anilidopyrrol. Die Reaction kann nur unter Zugrundelegung der Hydroxylformel wie folgt repräsentirt werden:

Bei Benutzung der Hydrazoneformel ist eine glatte Abspaltung von Phenylhydrazin undenkbar. Die sämtlichen Eigenschaften des

Es ist klar, dass jedes 1,4-Diketon mit Phenylhydrazin unter Bildung eines Monohydrazids

oder eines Dihydrazids

reagiren kann.

Es werden hier die Hydroxylformeln benutzt, weil dieselben aus den schon erwähnten Gründen die grössere Wahrscheinlichkeit für sich haben. Die Monohydrazide ihrerseits können aber durch Wasserverlust leicht eine weitere Veränderung erfahren und zwar in zwei verschiedenen Richtungen. Es kann nämlich das OH sich entweder mit dem β - oder mit dem α -Wasserstoff vereinigen:

Mono- und Dihydrazide der 1,4-Diketone sind mehrfach dargestellt worden. Auch haben wir einzelne Anilidopyrrole durch die Arbeiten von Knorr⁵⁾, Japp und Klingemann⁶⁾ und Klingemann⁷⁾ kennen gelernt. Die Glieder dieser vier Körperklassen sind jedoch nicht so eingehend untersucht worden, als dass wir ihre Constitution für ausser allen Zweifel gestellt ansehen könnten. So sind die Glieder der beiden ersten Gruppen immer Phenylhydrazone genannt worden, ohne dass eine einzelne Thatsache angeführt wird, welche ihre Constitution genau feststellt. Es gilt Aehnliches betreffs der Constitution der dritten Gruppe;

Acetonylacetons begünstigen also die Hydroxylformel und sind mit der Ketonformel unvereinbar. Diese Untersuchung wird fortgesetzt.

⁵⁾ Diese Annalen **236**, 295.

⁶⁾ Journ. chem. Soc. **57**, 582.

⁷⁾ Diese Annalen **269**, 112.

was die vierte Gruppe anbetrifft, so ist die Existenz des Sechsringes, welcher zwei Stickstoff- und vier Kohlenstoffatome enthält, bei einigen Körpern angenommen worden, welche aus 1,4-Diketonen entstanden sind, ohne dass jedoch die gleichwahrscheinliche Anilidopyrrolformel durch beweiskräftige Experimente ausgeschlossen ist. Beispiele sind die Phenylhydrazinderivate aus Acetophenon-aceton⁸⁾ und Desylacetophenon⁹⁾.

Die einigen Benzopyridazinen sowie auch vieler aus 1,4- Ketsäuren entstandenen Ketopyridazinen (Pyridazolonen) und Ketophthalazinen verliehene Constitution darf wohl als richtig angesehen werden.

Unter diesen Umständen schien es wohl der Mühe werth, die Frage der Constitution der Hydrazinderivate der 1,4-Diketone aufzunehmen, um womöglich etwas Gewisses darüber zu ermitteln, besonders weil, wie aus den ersten Sätzen dieser Mittheilung hervorgeht, die Resultate eine wichtige Rolle bei der Feststellung der Constitution der 1,4-Diketone selbst spielen müssten.

In den folgenden Zeilen finden sich die Ergebnisse der Untersuchung der Producte, welche aus Desylacetophenon und engverwandten Körpern durch die Einwirkung von Hydrazin und Phenylhydrazin entstehen. Versuche mit anderen 1,4-Diketonen sind im Gange.

Das Desylacetophenon¹⁰⁾ ist von mir schon vor mehreren Jahren durch Einwirkung von wenig Cyankalium auf eine verdünnte alkoholische Lösung von molekularen Mengen Acetophenon und Benzoin dargestellt worden. Seine Entstehung kann durch folgende Gleichung erklärt werden:

⁸⁾ Paal, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **17**, 914; vergl. Ber. d. deutsch. chem. Ges. **18**, 305 und diese Annalen **236**, 148.

⁹⁾ Smith, Journ. chem. Soc. **57**, 647.

¹⁰⁾ Journ. chem. Soc. **57**, 647.

Phenylhydrazin wirkte auf dasselbe unter Wasserabspaltung ein nach der Gleichung:

Es wurde dieser Substanz, welche als ein Anhydrid des Phenylhydrazids anzusehen ist, vorläufig eine von dem Pyridazin (IV) abgeleitete Constitution zugeschrieben, ohne dass jedoch diese Ansicht durch weitere Versuche streng begründet wurde.

Bei dem entsprechenden Derivat aus Hydrazin ist nun der Beweis, dass dasselbe ein wahres Pyridazinderivat ist, scharf erbracht worden. Auch ist es mir jetzt ebenfalls gelungen, in Gemeinschaft mit Herrn J. H. Ransom für das obige Phenylhydrazinderivat sowie für entsprechende Derivate aus anderen 1,4-Diketonen die analoge Constitution festzustellen.

Da mehrere Derivate des Sechsrings

beschrieben werden sollen, seien hier einige Vorschläge über ihre Nomenclatur erlaubt, da die Litteratur eine streng systematische Benennung vermissen lässt.

Nennt man mit Täuber die Substanz von der Formel

Pyridazin, da sie zum Pyridin in ähnlichem Verhältniss steht wie Pyrazol zum Pyrrol, so kann man die hydrirten Derivate derselben in Dihydro-, Tetrahydro- und Hexahydropyridazine eintheilen. Die Stellung der doppelten Bindungen in den möglichen isomeren Dihydro- und Tetrahydropyridazinen wäre dann wo nöthig einfach nach den Vorschlägen Baeyer's zu bezeichnen.

Bei den CO-haltigen Pyridazinen, welche aus 1,4-Ketosäuren entstehen, wäre die Constitution am klarsten auszudrücken durch die Namen Ketodihydro-, Këtotetrahydro- und Ketohexahydro-pyridazin¹¹⁾. Bei den Benzoderivaten

dürfte das Einfachste wie jetzt Phthalazin heissen. Es wären dann die anderen abgeleiteten Substanzen Dihydrophthalazine bezw. Ketodihydrophthalazine u. s. w.¹²⁾.

¹¹⁾ Die Endung -on wird am besten fallen gelassen, da z. B. der Name Dihydropyridazon, welcher einem Derivat des Dihydropyridazins zukommen sollte, leicht missverstanden werden und auf ein Derivat des Tetrahydropyridazins bezogen werden könnte.

¹²⁾ Curtius bezeichnet die Ketoderivate des Tetrahydropyridazins durch den Namen Pyridazinon, während Rothenburg ähnliche Körper Pyridazolone nennt. Keine der beiden Benennungsweisen fügt sich in irgend ein System, denn sie können unmöglich modificirt werden, um die wasserstoffärmeren Gruppen systematisch zu bezeichnen. Auch ist für ein Ketoderivat desselben Typus schon früher von Paal (Ber. d. deutsch. chem. Ges. **22**, 3230) der Name Pyridazon gebraucht worden und soll nach ihm also die sauerstofffreie Verbindung ein Pyridazin sein. Die Benennung hat er angeblich von Ach (diese Annalen **253**, 46) entliehen, ohne dabei bemerkt zu haben, dass dieser den Namen für ein Ketoderivat des Dihydropyridazins benutzt hat! Endlich hat Täuber (Ber. d. deutsch. chem. Ges. **28**, 451) vor kurzem die Stammsubstanz dargestellt und ist dieselbe von ihm ebenfalls Pyridazin getauft worden! Es ist also nach verschiedenen Autoren der Name „Pyridazin“ auf drei ungleichartige Kerne gleich gut verwendbar! Die Benzopyridazine sind mit ähnlicher Rücksichtslosigkeit benannt worden.

Experimenteller Theil.**I. Einwirkung von Hydrazin auf Desylacetophenon.**

Wie in der Einleitung erklärt, war durch die Einwirkung von Hydrazin auf Desylacetophenon die Entstehung von vier verschiedenen Producten denkbar. In der That bilden sich aber nur ein Monohydrazid und ein Pyridazin neben einem Oxydationsproducte des letzteren.

3,4,6-Triphenyldihydropyridazin,

Das Desylacetophenon (ein Molekül) wird in viel Eisessig gebracht, der kochenden Lösung wird Hydrazinsulfat ($1\frac{1}{2}$ Molekül) und die äquivalente Menge Kaliumhydroxyd in Wasser gelöst hinzugefügt und das Ganze eine Stunde am Rückflusskühler im Sieden erhalten. Die Mischung wird sehr bald gelb und kleine gelbe Nadeln scheiden sich in der kochenden Lösung aus. Die Lösung erstarrt beim Stehen zu einem dicken Brei und sobald sie so kalt geworden, dass sie mit der Hand bequem berührt werden kann, werden die gelben Krystalle abgesaugt. Die Substanz wird aus Alkohol und dann aus Eisessig umkrystallisirt, darf aber in letzterem nicht gekocht werden, weil dabei in einigen Minuten vollständige Zersetzung in das Monohydrazid stattfindet. In der, bei der Darstellung gebrauchten, etwas verdünnten Essigsäure ist die Substanz viel beständiger. Der Schmelzpunkt ist etwas schwer zu bestimmen. Bei langsamem Erhitzen lag er ungenau zwischen 178° und 186° und weiteres Umkrystallisiren besserte ihn um nichts. Rasches Erhitzen steigerte den Schmelzpunkt auf $186\text{--}188^\circ$. Bei 190° fängt die Substanz an sich zu zersetzen.

Die Substanz krystallisirt in gelben Nadeln und ist dem Phenylhydrazinderivat sehr ähnlich. Sie ist aus dem Keton unter Verlust von zwei Molekülen Wasser entstanden.

0,2145 g gaben 17,2 ccm Stickgas bei 15° und 738,5 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{N}_2$	
N	9,03	9,23

Die Substanz ist in kaltem Alkohol, Benzol und Eisessig nur spurenweise löslich. In siedendem Alkohol löst sie sich mässig; in siedendem Benzol und Eisessig ist sie löslich, unlöslich in Ligroin. Sie ist in verdünnten Mineralsäuren unlöslich, und reducirt Fehling'sche Lösung nicht.

Ein Versuch, fussend auf der Erfahrung bei dem Phenylhydrazinderivat (siehe unten), durch trockne Zersetzung ein 3,4- oder 3,5-Diphenylpyrazol zu bekommen, schlug fehl. Es wurde eine kleine, zu einer Analyse nicht hinreichende Menge einer bei 181° schmelzenden in kleinen weissen Nadeln krystallisirenden Substanz gewonnen. Das Hauptproduct war aber das durch Oxydation entstandene Triphenylpyridazin (Schmelzp. 171°).

Dass die Substanz die angegebene Constitution besitzt, und nicht etwa ein Aminopyrrol der Formel

ist, wird zur Genüge dadurch bewiesen dass sie bei der Oxydation mit verschiedenen Mitteln (Luft, Chromsäure und Salpetrigsäure) zwei Atome Wasserstoff verliert und das unten beschriebene Triphenylpyridazin liefert. Dieses Verhalten kann unmöglich mit einer Aminopyrrolformel in Einklang gebracht

werden. Die Substanz zeigt auch die Fichtenspahnreaction nicht — eine Reaction, welche Aminopyrrole mit anderen Pyrrolen gemein haben.

Es ist somit zum ersten Male gezeigt, dass ein Repräsentant des vierten (Pyridazin) der in der Einleitung besprochenen vier Typen von Hydrazinderivaten der 1,4-Diketone wirklich erhalten werden kann.

Aus der Mutterlauge von dem obigen Triphenyldihydropyridazin wurden durch allmählichen Zusatz von Wasser bis zu beginnender Trübung kleine Mengen von weissen Substanzen gewonnen. Die ersten Fractionen bestanden aus einem Monohydrazid, die späteren aus dem oben erwähnten, bei 171° schmelzenden Triphenylpyridazin.

Als man genau äquivalente Mengen von Desylacetophenon und Hydrazinsulfat benutzte und das Kochen etwas länger dauern liess, wurde die Ausbeute an der bei 186—188° schmelzenden gelben Verbindung sehr beeinträchtigt. Aus der Mutterlauge gewann man dagegen durch fractionirte Fällung grössere Mengen des Monohydrazids und des Triphenylpyridazins neben etwas unverändertem Desylacetophenon. In zwei Fällen fand sich auch eine kleine Menge einer sehr langsam aber vollständig bei 208—209° schmelzenden stickstoffhaltigen Substanz vor. Dieselbe bildete kleine weisse Krystalle, welche in kochendem Alkohol unlöslich waren und aus Eisessig krystallisirt wurden. Die Menge reichte zu einer Analyse nicht, und trotz wiederholter Versuche unter denselben Bedingungen konnte die Substanz nicht wieder dargestellt werden. Sie ist wahrscheinlich ein Zersetzungsproduct, denn sie entsteht aus dem Triphenyldihydropyridazin durch längeres Kochen mit alkoholischer Salzsäure.

Da das Phenylhydrazinderivat durch Kochen mit überschüssigem Phenylhydrazin in essigsaurer Lösung durch Abspaltung von NH Tetraphenylpyrrol allerdings in untergeordneter Menge geliefert hat¹³⁾, war hier die Entstehung von Triphenyl-

¹³⁾ Journ. chem. Soc. **57**, 649.

pyrrol zu erwarten. Eine sorgfältige Untersuchung der Mutterlauge, welche die Auffindung dieser Substanz bezweckte, gab aber nur ein negatives Resultat.

Monohydrazid des Desylacetophenons, $C_{22}H_{17}O.N_2H_3$.

Nach dem Abfiltriren von dem Triphenyldihydropyridazin wurde das Monohydrazid durch Wasser gefällt. Auch durch Kochen des gelben Triphenyldihydropyridazins in Eisessig während einer Viertelstunde schlug die Farbe von Gelb ins Röthliche um, und es schied sich alsdann beim Erkalten nichts aus. Durch Hinzufügen von Wasser wurde das weisse Monohydrazid gefällt. Eine ähnliche Sprengung des Pyridazinringes ist von Ach¹⁴⁾ beobachtet worden. Nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bildete es feine verfilzte Nadeln, welche bei 168° schmolzen.

0,1864 g gaben 13,7 ccm Stickgas bei 25° und 738 mm Druck (corr.).

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{22}H_{20}N_2O$	
N	8,23	8,21

Die Substanz ist in siedendem Alkohol mässig löslich; aus siedendem Eisessig scheidet sie sich beim Erkalten in dicken unregelmässigen Nadeln aus. Sie löste sich in Benzol, aber nicht in Ligroin.

3,4,6-Triphenylpyridazin,

Die letzten durch Wasser ausgefällten Fractionen bestanden aus einer in weissen glänzenden Tafeln oder flachen Nadeln krystallisirenden Substanz, welche bei 171° schmolz. Derselbe

¹⁴⁾ Diese Annalen **253**, 48.

Körper wurde auch bei der Destillation des Triphenyldihydropyridazins gebildet. Wie es sich später herausstellte, entsteht er sehr leicht bei der Oxydation des Dihydropyridazinderivats. Am besten wird er dargestellt durch Lösen von Triphenyldihydropyridazin in Eisessig und Hinzufügen einer Lösung von Chromsäure in Essigsäure zu der kalten Lösung, bis die rothe Farbe permanent wird und nicht mehr sofort ins Grüne umschlägt. Die Substanz wird durch Zugabe von Wasser gefällt und aus Alkohol umkrystallisirt. Sie bildete sich auch quantitativ, als man, um ein Nitrosoderivat zu gewinnen, Kaliumnitrit zu der kalten essigsäuren Lösung hinzugab.

- I. 0,2002 g gaben 0,6293 CO_2 und 0,0980 H_2O .
 II. 0,4625 g „ 37,2 ccm Stickgas bei $13,4^\circ$ und 741 mm Druck (corr.).
 III. 0,2502 g gaben 20,4 ccm Stickgas bei 21° und 748 mm Druck (corr.).

	Berechnet für $\text{C}_{22}\text{H}_{10}\text{N}_2$	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	85,71	85,72	—	—
H	5,19	5,43	—	—
N	9,09	—	9,36	9,35

Die Substanz löst sich in der Kälte sehr leicht in Benzol, erheblich in Eisessig, sehr wenig in Alkohol und gar nicht in Ligroin. Sie löst sich nur spurenweise in verdünnten Mineralsäuren und wird in Form einer schwachen Trübung durch Natronlauge wieder gefällt. Sie ist in concentrirter Schwefelsäure löslich und die Lösung besitzt eine chromgelbe Farbe, welche durch Stehen oder mässiges Erhitzen nicht verändert wird. Durch Wasser wird die Substanz wieder unverändert ausgefällt.

II. Darstellung von Phenacyldesoxyzuminoïn und Phenacyldesoxyperonoïn.

(Bearbeitet zum Theil in Gemeinschaft mit *J. H. Ransom*.)

Angesichts des verschiedenen Verlaufes der Einwirkung von Phenylhydrazin auf verschiedene 1,4-Diketone schien es vor allem nöthig, einige andere, dem Desylacetophenon ähnliche Diketone mittelst der Cyankaliumsynthese darzustellen, um ihr Verhalten gegen Phenylhydrazin zu prüfen, und dann erst die Untersuchung der Constitution der Phenylhydrazidanhydride in Angriff zu nehmen. Zu diesem Zweck wurde Cuminoïn und Piperonoïn mit Acetophenon bei Anwesenheit von Cyankalium condensirt und die Producte, Phenacyldesoxyzuminoïn und Phenacyldesoxyperonoïn, der Einwirkung von Phenylhydrazin unterworfen. In beiden Fällen wurde nur ein Product erhalten, welches gelb gefärbt war und die Zusammensetzung eines Anhydrids des Monophenylhydrazids besass. Es war somit bewiesen, dass die dem Desylacetophenon ähnlichen Ketone sich auch gegen Phenylhydrazin gleich verhalten.

Der Einfachheit wegen sind in dieser Abtheilung die Ketonformeln beibehalten worden, Es ist aber dabei zu bemerken, dass die hier beschriebenen Eigenschaften nur mit Hülfe der Hydroxylformeln erklärt werden können.

Phenacyldesoxyzuminoïn ¹⁵⁾,

Zur Darstellung des Phenacyldesoxyzuminoïns wurde dieselbe Methode benutzt, wie bei der des Desylacetophenons ¹⁶⁾. Es wurden 3 g Cuminoïn mit 1,3 g Acetophenon und 0,5 g Cyankalium in einer Mischung von 12 g Alkohol mit 6 g Wasser drei bis vier Stunden am Rückflusskühler gekocht. Die Lösung

¹⁵⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **26**, 63.

¹⁶⁾ Journ. chem. Soc. (1890) **57**, 644.

färbte sich dunkelgelb und schliesslich schied sich ein Niederschlag aus, der beim Erkalten halbfest wurde. Beim Kochen des letzteren mit Alkohol ging die Substanz nebst etwas Oel in Lösung und schied sich nach dem Filtriren in federartigen, weissen Nadeln wieder aus. Nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol schmolzen dieselben bei 145° und gaben bei der Analyse folgende Zahlen:

0,1524 g gaben 0,4728 CO_2 und 0,1015 H_2O .

	Berechnet für $\text{C}_{28}\text{H}_{30}\text{O}_2$	Gefunden
C	84,42	84,58
H	7,53	7,40

Die Reaction verläuft nach der Gleichung:

Nach dem Auskochen mit Alkohol hinterblieb ein unlöslicher Rückstand, welcher aus einer grossen Menge Essigsäure umkrystallisirt werden konnte und vorläufig nicht weiter untersucht wurde. Er entspricht dem unlöslichen Rückstande aus Benzoin und Acetophenon, welcher ursprünglich neben dem Desylacetophenon ¹⁷⁾ gefunden wurde und dessen Untersuchung aufgegeben werden musste, weil die Schwerlöslichkeit des Körpers keine befriedigende Reinigung zulies. Die Substanz scheint eine Mischung verschiedener, hochschmelzender Verbindungen zu sein.

Das Phenacyldesoxycuminoïn ist in kaltem Benzol und Aether ziemlich löslich. In kochendem Eisessig ist es leicht löslich und beim Erkalten scheidet es sich in weissen Nadeln aus.

Seiner Constitution als 1,4-Diketon gemäss konnte es sehr leicht in ein Furfuranderivat übergeführt werden. Dagegen schien Anilin selbst im Einschmelzrohre keine Einwirkung darauf zu haben.

¹⁷⁾ a. a. O.

α - β -Dicumyl- α' -phenylfurfuran,

Etwas Phenacyldesoxycuminoin wurde in concentrirter Schwefelsäure gelöst und die Mischung einige Stunden stehen gelassen. Beim Eingiessen in kaltes Wasser schied sich eine weisse Masse aus, die, aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, dünne, weisse Tafeln bildete, welche bei 85° schmolzen.

0,2073 g gaben 0,6747 CO₂ und 0,1364 H₂O.

	Berechnet für C ₂₈ H ₂₈ O	Gefunden
C	88,42	88,76
H	7,36	7,31

Die Umwandlung war also unter Wasserverlust regelmässig verlaufen. Das Dicumylphenylfurfuran ist in warmem Aether, Benzol, Eisessig und Alkohol leicht löslich.

Einwirkung von Phenylhydrazin.

Etwas Phenyldesoxycuminoin wurde mit überschüssigem Phenylhydrazin in Eisessig gelöst und das Ganze zwei bis drei Minuten in gelindem Sieden erhalten. Beim Abkühlen fielen kleine Nadeln in reichlicher Menge aus. Aus Alkohol umkrystallisirt bildeten sie Büschel von feinen gelben Nadeln, die bei 162—163° schmolzen. Die Reaction verlief, wie beim Desylacetophenon unter Verlust von zwei Molekülen Wasser.

0,1542 g gaben 8,4 ccm Stickgas bei 23° und 738 mm Druck.

	Berechnet für C ₃₄ H ₃₄ N ₂	Gefunden
N	5,96	6,11

Wie aus den im dritten Theile angeführten Thatsachen hervorgeht, ist diese Substanz unzweifelhaft als Dicumyldiphenyl-dihydropyridazin aufzufassen.

Die Darstellung dieser Verbindung war auch unternommen worden in der Hoffnung, durch Destillation derselben einen

Einblick auf den Gang der trocknen Zersetzung des Phenylhydrazinderivats aus Desylacetophenon (s. u.) zu gewinnen. Leider schien die zu der Zersetzung nöthige sehr hohe Temperatur nachtheilig zu wirken. Im Gegensatz zu der beim Desylacetophenon gemachten Erfahrung trat hier viel Verkohlung ein und konnte aus dem Destillat keine krystallinische Substanz gewonnen werden.

Phenacyldesoxypiperonoïn,

Wie Perkin¹⁸⁾ gezeigt hat, geht das Piperonal, wenn es in verdünntem Alkohol mit etwas Cyankalium gekocht wird, sehr leicht in Piperonoïn über. Das Kochen wird sechs bis acht Stunden fortgesetzt und die Mischung nach dem Erkalten heftig geschüttelt, wobei das Piperonoïn in beinahe quantitativer Ausbeute in Form von kleinen, weissen Nadeln ausfällt. Nach zweimaligem Umkrystallisiren schmilzt die Substanz bei 118°.

Es wurden 8 g Piperonoïn, 3,2 g Acetophenon und 1 g Cyankalium in einer Mischung von 40 g Alkohol und 25 g Wasser gelöst und das Ganze 2½ Stunden unter Rückfluss gekocht. Nach dem Erkalten schied sich eine feste Substanz aus. Die Flüssigkeit wurde von derselben abgegossen und der Rückstand mit Alkohol mehrmals ausgekocht. Es blieb noch eine relativ grosse Menge der unlöslichen Körper (Schmelzp. 235—255°), welche stets bei dieser Reaction auftreten, zurück. Aus dem Alkohol schieden sich beim Stehen braune Warzen ab, welche nach dem Umkrystallisiren aus Eisessig Büschel von weissen Nadeln lieferten, die bei 156° schmolzen.

0,4130 g gaben 1,0815 CO₂ und 0,1592 H₂O.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₂₄ H ₁₈ O ₆	
C	71,64	71,41
H	4,47	4,28

¹⁸⁾ Journ. chem. Soc. **59**, 164.

Das Phenacyldesoxypiperonoin ist in kaltem Alkohol und Aether unlöslich, in kaltem Eisessig und Benzol etwas löslich, in warmem Eisessig sehr löslich.

Einwirkung von Phenylhydrazin.

Etwas Phenacyldesoxypiperonoin wurde mit überschüssigem Phenylhydrazin in starker Essigsäure eben zum Kochen gebracht. Beim Erkalten erstarrte die Lösung zu einem Brei von kleinen Krystallen, welche in siedendem Alkohol wenig löslich waren und aus Eisessig umkrystallisirt wurden. Die Substanz bildete kleine, gelbe Nadeln, welche bei 166° schmolzen.

Die Reaction war, wie in früheren Fällen, unter Verlust von zwei Molekülen Wasser verlaufen. Das Product ist als ein Dihydropyridazinderivat anzusehen.

0,2184 g gaben 11,5 ccm Stickgas bei 22° und 737 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{30}H_{28}O_4N_2$	
N	5,90	5,93

III. Constitution des Phenylhydrazinderivats aus Desylacetophenon.

(Bearbeitet zum Theil in Gemeinschaft mit *J. H. Ransom*.)

Dieses Derivat, welches unter Verlust von zwei Molekülen Wasser entstand, ist von dem Einen von uns schon vor mehreren Jahren dargestellt worden¹⁹⁾. Es wurde dem Derivat damals

¹⁹⁾ Journ. chem. Soc. **57**, 647. Bei diesen früheren Versuchen konnte das Pyridazinderivat nur in essigsaurer Lösung gewonnen werden. Als das Diketon mit Phenylhydrazin entweder für sich oder in alkoholischer Lösung erhitzt wurde, bekam man nur ein nicht krystallisirbares Oel neben unverändertem Desylacetophenon. Dieses Verhalten ist wohl dadurch zu erklären, dass damals ein altes Präparat von Phenylhydrazin, welches vielleicht zum Theil zersetzt war, benutzt wurde. Wie wir jetzt finden, wird das Pyridazinderivat zwar am bequemsten dargestellt, wenn die beiden Substanzen in essigsaurer Lösung einige Minuten auf dem

eine von dem Pyridazin (Oiazin, o-Diazin) abgeleitete Constitution zugeschrieben:

In einer später von Klingemann²⁰⁾ veröffentlichten Abhandlung wurde die Meinung ausgesprochen, dass die Substanz eher als ein Anilidopyrrol anzusehen sei:

Als einzige Stütze dieser abweichenden Ansicht, welche übrigens ohne experimentelle Begründung war, hat er auf die Bildung eines wahren Anilidopyrrols durch Einwirkung von Phenylhydrazin auf α - β -Dibenzoylstilben

Wasserbade erwärmt werden; es wird aber dasselbe Resultat erreicht, wenn man das Desylacetophenon sechs bis sieben Stunden mit überschüssigem Phenylhydrazin in alkoholischer Lösung kocht, oder auch ohne Lösungsmittel im Oelbade auf 150—160° erhitzt, bis das Entweichen von Wasserdämpfen aufhört. Es muss daher die frühere darauf bezügliche Angabe corrigirt werden.

Dasselbe gelbe bei 149° schmelzende Pyridazinderivat, welches unter allen Umständen das einzige Product ist, entsteht auch bei einstündigem Erhitzen von molekularen Mengen von Acetophenonphenylhydrazon und Desylacetophenon in einer Mischung von Eisessig und Alkohol, — eine Methode, welche nach Fischer und Ach (diese *Annalen* **253**, 63) zur Bereitung sonst vergeblich gesuchter Phenylhydrazone dienen kann.

²⁰⁾ Diese *Annalen* **269**, 106.

ein ungesättigtes 1,4-Diketon, hingewiesen. Das Product, dem er den Namen Anilidotetraphenylpyrrol beilegt, geht durch trockne Destillation in Tetraphenylpyrrol über:

eine Thatsache, welche die angegebene Formel genügend stützt. Unsere Substanz verhält sich aber in Bezug auf trockne Zersetzung sowie auch in anderen Beziehungen ganz anders.

Nachstehende gründlichere Untersuchung hat in der That die frühere Ansicht vollständig aufrecht erhalten. Für die Pyridazinconstitution sind jetzt mehrere unanfechtbare Beweise erbracht worden und ist somit bewiesen, dass die vier möglichen in der Einleitung besprochenen Typen von Hydrazin-derivaten auch betreffs Phenylhydrazin selbst wirklich realisirt werden können²¹⁾.

In Analogie mit der Hydrazinverbindung wäre die Reaction folgendermassen zu schreiben:

Das im Nachfolgenden beschriebene Verhalten der Verbindung steht mit dieser Formel im Einklang. Die Ausdehnung der Untersuchung auf die Dihydropyridazine aus Phenacyldesoxy-

²¹⁾ Merkwürdigerweise reagiren Bidesyl, Diphenacylmalonsäureester und Triphenylbenzoylpropionsäure mit Phenylhydrazin überhaupt nicht. Diese Sachlage ist wohl auf die Grösse der betreffenden Moleküle und ihre daraus folgende Trägheit zurückzuführen.

cuminoïn und Phenacyldesoxypiperonoïn wurde für unnöthig gehalten, da die Reactionen analog und die Producte offenbar ähnlich waren.

Die physikalischen Eigenschaften des 1,3,4,6-Tetraphenyldihydropyridazins sind in der früheren Mittheilung angegeben.

Einwirkung von Benzoylchlorid.

Das Pyridazin wurde in Eisessig gelöst und mit der molekularen Menge Benzoylchlorid auf dem Wasserbade unter Rückfluss erwärmt. Es fand eine ziemlich heftige Einwirkung statt, wobei Salzsäuregas entwich. Das Erwärmen wurde einige Minuten fortgesetzt, dann unter Entfernung des Kühlers die Hälfte des Lösungsmittels abgetrieben und der Rückstand in Wasser gegossen, wobei das Benzoylderivat zum Theil fest abgeschieden wurde. Das Ganze wurde mit Aether geschüttelt, die ätherische Schicht abgehoben und verdunstet. Das zurückbleibende Benzoylderivat bildet nach dem Umkrystallisiren aus Eisessig weisse Nadelchen, welche bei $139 - 140^{\circ}$ schmelzen. Eine Stickstoffbestimmung zeigte, dass ein Monobenzoylderivat vorlag.

0,0608 g gaben 3,2 ccm Stickgas bei 20° und 736 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{35}H_{28}N_2O$	
N	5,70	5,96

Die Substanz wird durch Kochen mit alkoholischem Kali oder wässriger Salzsäure nicht verändert. Phenylhydrazin wirkt auf dieselbe nicht ein. Sie löst sich in concentrirter Schwefelsäure und wird durch Wasser wieder unverändert ausgefällt.

Einwirkung von salpetriger Säure.

Das Pyridazin wurde in soviel Eisessig gelöst, dass es beim Erkalten noch in Lösung blieb, und unter Wasserkühlung überschüssiges Kaliumnitrit in concentrirter, wässriger Lösung tropfenweise zugelassen. Nach einigen Minuten wurde die Lösung in viel Wasser gegossen. Nach 12stündigem Stehen

hatte sich eine neue Verbindung in schwachgelben Prismen ausgeschieden. Nach dreimaligem Umkrystallisiren aus Alkohol war die Substanz nur noch sehr schwach gelb gefärbt und bildete Nadeln, welche bei 262° unter Zersetzung schmolzen.

0,2652 g gaben 0,7510 CO₂ und 0,1296 H₂O.

0,2534 g „ 22,2 ccm Stickgas bei 28,5° und 739 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₂₀ H ₂₂ N ₂ O ₂	
C	77,59	77,23
H	5,31	5,42
N	9,70	9,69

Die Analyse zeigte, dass sich ein Additionsproduct gebildet hatte.

Das Derivat löste sich sehr leicht in Eisessig; in Alkohol war es sehr wenig löslich; Benzol nahm dasselbe nur spurenweise, Ligroin gar nicht auf. Es war in wässrigen Alkalien unlöslich.

Durch kurzes Kochen mit alkoholischem Kali wurde die Verbindung in eine weisse Substanz verwandelt, welche in rhomboëderähnlichen Gebilden auskrystallisirte. Dieselben schmolzen bei 133°. Eine mit dieser wahrscheinlich identische Substanz wurde durch Einwirkung von Acetylchlorid auf Triphenyldihydropyridazin in essigsaurer Lösung erhalten. Dieselbe war chlorfrei und zeigte dieselben Eigenschaften. Es liegt hier ein Zersetzungsproduct des Pyridazins vor.

Mit concentrirter Schwefelsäure zusammengebracht wurde die Verbindung zersetzt unter Abgabe von rothen Dämpfen (salpetrige Säure) und aus dem Rückstande konnte nichts Krystallisirbares isolirt werden. Durch Einwirkung von Salpetersäure entsteht derselbe bei 255° schmelzende Körper, welcher mittelst dieses Reagens aus dem Pyridazin selbst erhalten wird (siehe unten).

Die Substanz ist entweder ein Additionsproduct, welches durch Sättigung einer der doppelten Bindungen durch HNO₂ entstanden ist, oder eine Isonitroverbindung, deren Bildung durch die Gleichung

zu erklären wäre. Die Unlöslichkeit in Alkalien wäre angesichts der Grösse des Moleküls und daraus folgender Trägheit der Substanz leicht verständlich.

Das Verhalten gegen diese zwei Reagentien ist also, was die NH-Gruppe betrifft, mit der angegebenen Constitution vereinbar. Die weiteren Versuche hatten den Zweck, die Anwesenheit von zwei Stickstoffatomen im Ringe (Pyridazin-kern) gegenüber der Anilidopyrrolformel zu beweisen.

Reduction des Pyridazins.

In absolutem Aethylalkohol gelöst, wird das Pyridazin von Natrium nicht reducirt; man gewann die Substanz unverändert zurück. Sie wurde daher in Amylalkohol gelöst und das Natrium in die siedende Lösung geworfen. Nach dem Verschwinden des Metalls wurde der Alkohol in vacuo abdestillirt. Der Rückstand wurde zunächst mit Salzsäure behandelt, um Basen zu entfernen. In diesem Auszuge war nur eine minimale Menge von basischem Material vorhanden. Anilin konnte darin nicht nachgewiesen werden. Der in Säuren unlösliche Theil war in siedendem Alkohol oder Eisessig wenig löslich, wurde daher in wenig Benzol gelöst und diese Lösung in Eisessig gegossen. Zwei Arten weisser Krystalle fielen nacheinander aus. Dieselben wurden getrennt auf dieselbe Weise gereinigt. Die erste Ernte lieferte anscheinend monokline Tafeln, welche bei 212° schmolzen. Eine Stickstoffbestimmung zeigte, dass die Substanz ungefähr denselben Procentgehalt an Stickstoff enthielt, wie das Ausgangsmaterial. Sie war wahrscheinlich ein einfaches Reductionsproduct mit einem Mehrgehalt von zwei oder vier Atomen Wasserstoff. Die vorhandene Menge war zu einer Verbrennung nicht hinreichend.

0,1993 g gaben 13,2 ccm Stickgas bei 27° und 745 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	das Ausgangsmaterial $C_{18}H_{22}N_2$	
N	7,25	7,37

Die zweite Ernte bildete, nach ähnlicher Reinigung, weisse, anscheinend monokline Tafeln rhombischer Gestalt, welche von den anderen ganz verschieden aussahen und bei 157° schmolzen. Eine Analyse zeigte, dass sie 8,14 pC. Stickstoff enthielten.

Die Bildung dieser Substanzen, bei der offenbar kein Stickstoff eliminirt worden war, zeigt ganz deutlich, dass hier kein Anilidopyrrol vorlag, denn in diesem Falle wäre, wie Klingemann²²⁾ gezeigt hat, ein Atom Stickstoff in Form von Anilin verloren gegangen und es hätte sich Triphenylpyrrol gebildet.

Einwirkung von Salpetersäure auf das Pyridazin.

Da Anilidopyrrole oxydirenden Reagentien gegenüber voraussichtlich weniger beständig als Pyridazine sein müssen, wurde eine Menge des Pyridazinderivats in verdünnte Salpetersäure (spec. Gew. 1,4 + 1 Volumen Wasser) gebracht und das Ganze einige Minuten gekocht. Unter ziemlich heftiger Abgabe von rothen Dämpfen schien die Substanz anfangs zu schmelzen und später wieder fest zu werden. Die feste Substanz wurde zunächst mit Wasser gewaschen und dann mit kaltem Benzol behandelt, welches einen rothen amorphen Bestandtheil entfernte. Der gelbgefärbte Rückstand wurde aus Alkohol umkrystallisirt und bildete in reinem Zustande bräunlich-gelbe Nadeln, welche bei 255° unter Zersetzung schmolzen. Die Analyse zeigte, dass keine Spaltung stattgefunden hat und bestärkte somit den Schluss, dass beide Stickstoffatome sich in Ringe befanden.

0,2354 g gaben 0,6470 CO_2 und 0,1069 H_2O .

0,1596 g „ 14,2 ccm Stickgas bei $24,5^{\circ}$ und 742,5 mm Druck.

	Berechnet für $\text{C}_{28}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{O}_3$	Gefunden
C	75,16	75,00
H	4,70	5,01
N	9,41	10,02

²²⁾ Diese Annalen **269**, 139.

Die Analyse stimmte ziemlich gut mit der Zusammensetzung $C_{28}H_{21}N_3O_3$ überein. Bei der Bestimmung des Molekulargewichts nach Raoult erniedrigten 0,2480 g in 31,6037 g Eisessig gelöst den Gefrierpunkt um $0,10^0$, woraus sich das Molekulargewicht 306 ergab. Das für obige Formel berechnete beträgt 446. Ob man es hier mit einer Mischung zu thun hat, oder ob das niedrige Molekulargewicht durch Dissociation zu erklären ist, kann ohne eingehendere Untersuchung nicht ermittelt werden. Der Versuch fiel wenigstens zu Gunsten der Pyridazinformel aus. Die Substanz konnte einige Zeit in alcoholischem Kali ohne Zersetzung gekocht werden. Mit kalter concentrirter Schwefelsäure lieferte sie eine purpurfarbige Lösung, welche später roth und zuletzt braun wurde.

Trockne Zersetzung des Pyridazinderivats.

In der Hoffnung, durch ein Studium der Spaltungsproducte des Pyridazins Licht auf die Constitution desselben zu werfen, wurde die Substanz der trocknen Destillation unterworfen. Kurz nach dem Schmelzen, und zwar bei ungefähr 250^0 , fand heftige Zersetzung unter Abgabe von Gasen statt. Dann ging die Destillation ruhig weiter, bis beinahe das Ganze übergegangen war. Das Destillat erstarrte zu einem Brei von feinen Krystallen, welche mit Alkohol von dem anhängenden Oel freigewaschen wurden. Aus dem Waschalkohol schied sich eine weitere Menge derselben Substanz beim Stehen aus. Es war dieses das einzig fassbare Product. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Eisessig bildete die Substanz kleine weisse, flache Prismen, welche bei 185^0 schmolzen. Die Analyse zeigte, dass eine Verbindung der Zusammensetzung $C_{21}H_{16}N_2$ vorlag, welche als 1,3,4-Triphenylpyrazol²³⁾ anzusehen ist.

²³⁾ In einer Privatmittheilung hat Herr Professor Japp die Meinung ausgesprochen, dass die Substanz entweder 1,3,4- oder 1,4,5-Triphenylpyrazol sei. Bei der Einwirkung von Phenylhydrazin auf Dibenzoylstyrol haben Japp und Huntly (Journ. chem. Soc. **53**, 184) einen Körper isolirt, der die Zusammensetzung $C_{28}H_{22}N_2$,

Das eliminierte C_6H_5CH , welches sich in den gasförmigen Producten befand, bildete beim Contact mit der Luft Benzaldehyd, dessen Geruch bei der Destillation wahrgenommen wurde.

0,1696 g gaben 0,5298 CO_2 und 0,0815 H_2O .

0,1969 g „ 16,75 ccm Stickgas bei 22° und 738 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{21}H_{16}N_2$	
C	85,13	85,08
H	5,40	5,34
N	9,45	9,56

Bei einer Molekulargewichtsbestimmung nach Raoult gaben 0,1874 g in 21,39 g Benzol gelöst eine Gefrierpunkts-erniedrigung von $0,15^\circ$. Das gefundene Molekulargewicht war also 286, das berechnete 296.

Das Triphenylpyrazol löst sich sehr leicht in Benzol; von Alkohol und Ligroin wird es selbst beim Sieden nur spurenweise aufgenommen. In siedendem Eisessig ist es ziemlich, in kaltem wenig löslich. In Benzol gelöst und mit Ligroin gefällt, bildet es zusammengesetzte Gruppen von kleinen Nadeln. Aus Alkohol giebt es feine, manchmal gekreuzte Nadeln. Aus Aethylacetat

also dieselbe wie das hier untersuchte Pyridazin, besass. Die beiden Verbindungen sind aber vollkommen verschieden, wie aus den veröffentlichten Angaben zu ersehen ist, sowie aus einem von uns ausgeführten Vergleich, dessen Ausführung die Uebersendung einer Probe ermöglicht hat. Wir möchten hier an Herrn Professor Japp unsern besten Dank abstaten für seine Freundlichkeit in dieser und in anderen Beziehungen. Klingemann (diese Annalen **269**, 109) meint, dass die Formel der von Japp dargestellten Substanz verdoppelt werden sollte.

Aus der erwähnten Privatmittheilung erfahren wir, dass bei der trocknen Destillation seiner Verbindung $C_{23}H_{22}N_2$ Professor Japp ebenfalls eine Substanz der Formel $C_{21}H_{16}N_2$ erhalten hat, aber in sehr untergeordneter Ausbeute, welche bei 183° schmolz. Die an unserer Substanz beobachteten Eigenschaften stimmen bis aufs Kleinste mit den von Professor Japp angegebenen überein. Die kleine Abweichung in den Schmelzpunkten ist der einzige Unterschied.

und Ligroin durch freiwillige Verdunstung wurden etwas schiefe Tafeln oder flache Nadeln erhalten. Es ist in verdünnten Mineralsäuren unlöslich. Es löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit schwach gelber Färbung und wird durch Wasser wieder ausgefällt. Es giebt mit Eisenchlorid keine Färbung und nimmt in Chloroform kein Brom auf. Es zeigt die Fichten-spahnreaction auf Pyrrol nicht.

Zwei andere Triphenylpyrazole sind schon bekannt. Das 1,3,5-Triphenylpyrazol vom Schmelzp. 137—138° wurde von Knorr und Laubmann²⁴⁾ aus Phenylhydrazin und Dibenzoylmethan dargestellt, und das 1,4,5-Triphenylpyrazol vom Schmelzp. 212° ist von Bischler und Oser²⁵⁾ beschrieben worden. Letzteres ist wahrscheinlich mit dem Triphenylpyrazol identisch, welches von Japp und Klingemann²⁶⁾ aus den Producten der Einwirkung von Phenylhydrazin auf Dibenzoylstyrol isolirt wurde. Sie gaben den Schmelzp. bei 206° an und, da dieser von dem der Knorr und Laubmann'schen (dem damals einzig bekannten Isomeren) Verbindung ganz verschieden war, haben sie die Ansicht ausgesprochen, dass hier entweder 1,3,4- oder 1,4,5-Triphenylpyrazol vorlag. Nach der Darstellung des 1,4,5-Triphenylpyrazols von Bischler und Oser und der Uebereinstimmung der Eigenschaften ist an der Identität der Verbindungen nicht mehr zu zweifeln. Unser Körper muss also das 1,3,4-Triphenylpyrazol sein.

Da die Ausbeute, obschon gut, allerdings nicht quantitativ war, so könnte vielleicht der Einwand erhoben werden, dass diese Substanz möglicherweise selbst aus einer Anilidopyrrolverbindung in untergeordneter Menge durch eine weitgehende molekulare Umlagerung entstanden sei. Es wurde daher in dem Destillat sorgfältig nach etwa nebenbei entstandenen Zer-setzungsproducten gesucht. Es konnte aber weder Triphenyl-

²⁴⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **21**, 1206.

²⁵⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **26**, 1889.

²⁶⁾ Journ. chem. Soc. **57**, 672 und 709.

pyrrol noch Anilin nachgewiesen werden. Es war in der That so gut wie nichts Basisches vorhanden.

Von dem Gedanken geleitet, dass bei der Destillation eines Anilidopyrrols ungefähr die Hälfte des Stickstoffs in den Dämpfen entweder frei oder in der Form leichtflüchtiger Verbindungen mitgerissen werden müsste, habe ich die anfangs entweichenden Dämpfe genauer untersucht. Es wurde schon beim ersten Versuche bemerkt, dass kein Geruch von Ammoniak zu verspüren war, und eine Messung des ganzen Stickstoffgehaltes der Dämpfe zeigte, dass sie nur wenig Stickstoff enthielten. Eine abgewogene Menge der Verbindung wurde in einem U-förmigen Rohre erhitzt, bis die Abgabe von Gasen beendet war. Zugleich wurden die Gase von einem Kohlensäurestrom durch ein Verbrunnungsrohr mit vorgelegter Kupferspirale geleitet und der entweichende Stickstoff aufgefangen.

Aus 1,169 g der Substanz wurden nur 2,4 ccm Stickstoff bei 23° und 741 mm Druck erhalten — eine Menge, welche nur 0,23 pC. Stickstoff entspricht, während die Substanz 7,25 pC. desselben enthielt. Es konnte also auf diese Weise nur ein Dreissigstel des vorhandenen Stickstoffs verloren gegangen sein.

In der früheren Mittheilung wird erwähnt, dass das Pyridazin durch Kochen in Eisessig mit überschüssigem Phenylhydrazin zersetzt wird und dass dabei Tetraphenylpyrrol entsteht. Nun sind die beiden Spaltungen des Ringes unter Zugrundelegung des Pyridazinkerns leicht erklärlich, wie aus den folgenden Formeln ersichtlich:

Bei der trocknen Zersetzung wird $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}$ eliminirt, während die Entstehung des Tetraphenylpyrrols durch Verlust

von NH zu erklären ist. Es findet wohl zuerst Oeffnung des Ringes statt. Der Erläuterung dieser Reactionen mittelst der Anilidopyrrolformel stehen grosse Schwierigkeiten im Wege. Wenn man zudem die Resultate der Reductionsversuche in Betracht zieht, sowie die Thatsache, dass bei Anilidopyrrolen die Fichtenspahnreaction auf Pyrrole leicht erhalten wird, während unsere Substanz dieselbe nicht zeigt, und dass die Anilidopyrrole weiss, während unsere Dihydropyridazine sämmtlich schön gelb gefärbt sind, so darf der Schluss ohne Rückhalt gezogen werden, dass hier nichts anderes als ein Pyridazin vorliegt.

Die Thatsache, dass die entsprechende Reaction zwischen Hydrazin und Desylacetophenon auch ein unzweifelhaftes Pyridazinderivat liefert (siehe oben im zweiten Theile), ist für den hier gezogenen Schluss eine weitere kräftige Stütze.

Die hierin beschriebenen Pyridazinderivate aus Desylacetophenon und die zwei anderen im zweiten Theile beschriebenen Diketone sind die einzigen bekannten aus 1,4-Diketonen entstandenen Hydrazinderivate, deren Constitution festgestellt ist. Es ist zwar für ein gelbes, unter Verlust von zwei Molekülen Wasser gebildetes Phenylhydrazinderivat aus Phenacylacetone $C_6H_5.CO.CH_2.CH_2.CO.CH_3$ ²⁷⁾ eine von dem Pyridazin abgeleitete Constitution vermuthet. Fischer²⁸⁾ hat diesen Vorschlag gemacht wegen angeblicher Aehnlichkeit mit einem Ketopyridazin aus Lävulinsäure. Experimentelle Stützen dieser Ansicht waren aber bis jetzt nicht vorhanden. Aus Analogie darf man aber nun diese Vermuthung bestätigen.

Es ist sehr zu wünschen, dass die für Anilidopyrrole gehaltenen Producte aus Acetonylacetone²⁹⁾ und Diacethbernsteinsäureester³⁰⁾ genauer untersucht werden, denn es sind eine

²⁷⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **17**, 974 und 2763.

²⁸⁾ Diese Annalen **236**, 148.

²⁹⁾ Paal, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **18**, 60.

³⁰⁾ Knorr und Bülow, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **17**, 2057; Knorr **18**, 304 und 1568.

äussere Aehnlichkeit mit gewissen Pyrrolderivaten und die Erhaltung der Fichtenspahnreaction bislang die einzigen Gründe dieser Annahme ³¹⁾).

Zur Kenntniss der Terpene und der
ätherischen Oele;
von O. Wallach.

[Sechszunddreissigste Abhandlung.]

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Göttingen.]

(Eingelaufen am 2. December 1895.)

Ueber Pulegon.

Abschnitt I.

Bereits 1892 habe ich eine kurze Mittheilung¹⁾ über ein Verhalten des Pulegons gemacht, das geeignet war, über die Natur dieses Ketons nähere Aufklärung zu bringen. Während nämlich alle bis dahin untersuchten Ketone bei geeigneter Behandlung mit Ammoniumformiat Basen mit gleichem Kohlenstoffgehalt liefern, wird das Pulegon unter denselben Bedingungen *gespalten* und giebt ein Product, welches nur noch sieben Kohlenstoffatome enthält. Dasselbe stellt eine Base dar, deren nähere Untersuchung lehrte, dass man es mit einem cyclischen *Hep-tylenamin*, $C_7H_{13}NH_2$, zu thun habe (siehe unten). Nach diesem Ergebniss lag es nahe, den Versuch zu machen, unter Anwendung *stickstofffreier* Reagentien und *Vermeidung oxydirend* wirkender Mittel das Pulegon-Molekül in analoger Weise, wie es durch das Ammoniumsalz geschehen war, in eine

³¹⁾ Die hier beschriebenen Versuche wurden vor drei bis vier Jahren im Laboratorium des Wabash College ausgeführt. Anderweitige dringende Beschäftigung ist daran schuld, dass dieselben erst jetzt zur Veröffentlichung gelangen.

¹⁾ Diese Annalen **272**, 122.