

120. R. Stollé:

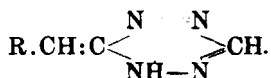
Zur Condensation von Aldehyden mit *s*-Dihydropyridazin.

(Eingegangen am 19. Februar 1906.)

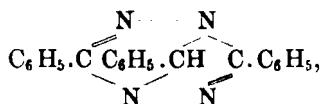
Ruhemann und Merriman<sup>1)</sup> glauben, bei Einwirkung von Aldehyden auf *s*-Dihydropyridazin in Gegenwart von Piperidin mit einer Umlagerung:



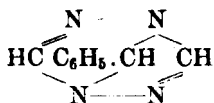
rechnen zu müssen, und geben den entstandenen Condensationsproducten die Formel:



Sie haben übersehen, dass ich schon Benzyliden-*s*-dihydropyridazin aus *s*-Dihydropyridazin in schwach saurer Lösung<sup>2)</sup>, andererseits aber auch Benzyliden-diphenyl-*s*-dihydropyridazin<sup>3)</sup>,



bei der Einwirkung von Ammoniak auf Tetrabrombenzalazin, wie auch beim Schütteln einer Lösung von Diphenyl-*s*-dihydropyridazin in verdünnter Schwefelsäure mit Benzaldehyd erhalten habe. Da bei Diphenyl-*s*-dihydropyridazin eine Umlagerung unter Bildung einer Methylengruppe ausgeschlossen ist, so dürfte die oben gegebene Formel erwiesen sein und entsprechend dem Benzyliden-*s*-dihydropyridazin die Constitution:



zukommen<sup>4)</sup>.

<sup>1)</sup> Chem. Centralbl. 1906, I, 243, 473; Proc. chem. Soc. 21, 258 und Journ. chem. Soc. 87, 1768.

<sup>2)</sup> Journ. für prakt. Chem. [2] 68, 468 [1903].

<sup>3)</sup> Journ. für prakt. Chem. [2] 71, 30 [1905].

<sup>4)</sup> womit dann auch die von Ruhemann und Merriman für die Constitution der Jodmethyl-Einwirkungsproducte  $\text{C}_3\text{H}_7\text{N}_4\text{J}$  und  $\text{C}_3\text{H}_7\text{N}_4\text{J}_3$  des *s*-Dihydropyridazins gemachten Folgerungen die Grundlage verlieren würden.

Salzsaures *s*-Dihydrotetrazin<sup>1)</sup> scheidet, in wässriger Lösung mit Benzaldehyd geschüttelt, nach einiger Zeit das Condensationsproduct ab. Weisse, verfilzte Nadeln aus Alkohol; fällt aus alkoholischer Lösung auf Zusatz von heissem Wasser in schönen, langen Nadeln aus. Schmp. 170°. Löslich in Alkohol, schwerer in Aether und Wasser.

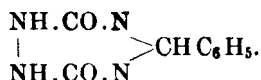
0.2672 g Sbst.: 0.6162 g CO<sub>2</sub>, 0.1125 g H<sub>2</sub>O. — 0.1290 g Sbst.: 35.3 ccm N (12.5°, 757 mm).

C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>N<sub>4</sub>. Ber. C 62.79, H 4.65, N 32.55.

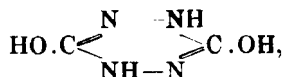
Gef. » 62.89, » 4.71, » 32.28.

Mol.-Gew. Ber. 172. Gef. 170.9.

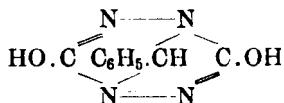
Curtius und Heidenreich<sup>2)</sup> haben schon vor Jahren die Benzaldehydverbindung des Diharnstoffs dargestellt und geben dem Benzalbishydrazicarbonyl die Formel:



Legt man dem Diharnstoff die tautomere Form des Dioxy-*s*-dihydrotetrazins,



zu Grunde, so würde die Benzylidenverbindung desselben mit der nun vielleicht wahrscheinlicheren Formel:



als erstbekannter Abkömmling dieser Reihe anzuführen sein.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.

<sup>1)</sup> Das *s*-Dihydrotetrazin wurde durch Erhitzen von Orthoameisensäureester mit Hydrazinhydrat im Bombenrohr auf 130° dargestellt.

<sup>2)</sup> Journ. für prakt. Chem. [2] 52, 485 [1895].