

Beim Erhitzen auf 200° spaltet Dimethylketolsemicarbazon zwar Wasser ab, aber die zurückbleibende, blasige, gelbliche Masse, die in Wasser und Eisessig gut, in Methyl- und Äthylalkohol schwer und sonst nicht löslich war, ließ sich nicht krystallisieren oder sonstwie reinigen. Von ihrer weiteren Untersuchung wurde deshalb Abstand genommen; wahrscheinlich ist weitgehende Zersetzung eingetreten. Beim Verreiben mit konzentrierter Schwefelsäure trat Lösung ein; bei vorsichtigem Zusatze von Wasser unter Kühlung schieden sich Krystallblättchen aus, die bei etwa 270° unter Zersetzung schmolzen und wahrscheinlich Diacetylsemicarbazon sind.

Beim Kochen von 3 g Dimethylketol, 4 g Semicarbazidchlorhydrat und 10 ccm wasserfreier Essigsäure trat Zersetzung ein; beim Abkühlen schieden sich Krystalle von Ammoniumchlorid aus. Ein Dimethyldihydroxytriazin war nicht zu erhalten.

Zusammenfassend ist zu bemerken, daß unsere Versuche die Erfahrungen von Diels bestätigen. Es gelingt vor der Hand nicht, nach den in der aromatischen Reihe bewährten Methoden Oxytriazine und Dihydroxytriazine der aliphatischen Reihe zu erhalten.

Kiel, Chemisches Universitätslaboratorium.

320. Carl Bülow und Hans Filchner: Über die Einwirkung von Hydrazin auf Phenacyl-acetessigester.

[Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 23. Mai 1908.)

Curtius¹⁾, Bülow²⁾ und Paal³⁾ haben bereits früher freies Hydrazin auf 1,4-Diketone und 1,4-Diketo-2,3-dicarbonsäureester einwirken gelassen und dabei Dihydropyridazin-, Pyridazin- und *N*-Amidopyrrol-derivate als Reaktionsendprodukte erhalten.

Vor kurzem hat nun der letztgenannte Forscher in Gemeinschaft mit Kühn⁴⁾ dieselbe Base mit Phenacyl-benzoyl-essigester kombiniert und so den 3,6-Diphenyl-4,5-dihydropyridazin-4-car-

¹⁾ Curtius, Journ. für prakt. Chem. [2] 50, 519 [1894].

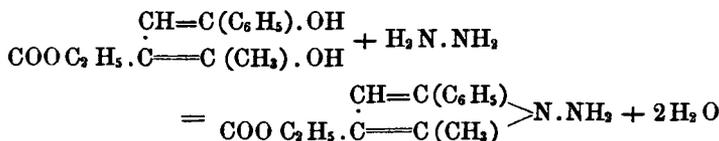
²⁾ Bülow, diese Berichte 35, 4311 [1902].

³⁾ Paal und seine Mitarbeiter, diese Berichte 36, 491, 497, 2588 [1903]; Korschun, diese Berichte 37, 2183, [1907].

⁴⁾ Paal und Kühn, diese Berichte 40, 4598 [1907].

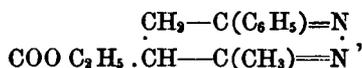
bonsäureester gewonnen, der sich in geeigneten Lösungsmitteln durch oxydierend wirkende Substanzen in das entsprechende Pyridazin überführen ließ.

Auch wir haben bereits vor länger als einem Jahre, d. h. beträchtliche Zeit vor der Paal-Kühn'schen Publikation, ein anderes Glied der 1.2-Diacyl-propionsäureester-Reihe, den Phenacyl-acetessigester¹⁾, unter wechselnden Versuchsbedingungen mit Hydrazin zusammengelegt, um im Sinne der Gleichung:



zum 1-*N*-Amido-2-methyl-5-phenyl-pyrrol-3-carbonsäureester zu gelangen. Diese Substanz sollte uns als Ausgangsmaterial für anderweitige Untersuchungen dienen.

In voller Übereinstimmung mit dem Ergebnis der Paal-Kühn'schen Untersuchung sind wir zu dem Resultat gekommen, daß auch der von uns angewandte Ester keinen Pyrrol-Abkömmling, sondern den 3-Methyl-6-phenyl-4.5-dihydropyridazin-4-carbonsäureester,



liefert. Er ist ein Homologes der oben formulierten Verbindung und des zuerst von Bülow²⁾, dann auch von Paal und Ubbelohde³⁾ beschriebenen 3.6-Dimethyl-4.5-dihydropyridazin-4-carbonsäureesters. Wäre er ein *N*-amidiertes Pyrrol, so hätte er durch salpetrige Säure in eisessigsaurer Lösung, unter Abspaltung von Stickoxydul, in 2-Methyl-5-phenyl-pyrrol-3-carbonsäureester übergehen müssen. Das geschah aber nicht; die Substanz blieb bei dieser und ähnlicher Behandlung unverändert, im Gegensatz zu den 3.6-symmetrisch substituierten 3.6-Dimethyl- und 3.6-Diphenyl-4.5-dihydropyridazin-4-carbonsäureestern, welche unter solchen Umständen in die nicht hydrierten Pyridazine übergehen.

¹⁾ Paal, diese Berichte **16**, 2865 [1883]; Wiltner, diese Berichte **17**, 66 [1884].

²⁾ Bülow, diese Berichte **35**, 4313 [1902].

³⁾ Paal und Ubbelohde, diese Berichte **36**, 501 [1903].

3-Methyl-6-phenyl-4.5-dihydropyridazin-4-carbonsäure- äthylester.

4.96 g Phenacyl-acetessigester¹⁾ und 2.0 g Hydrazinhydrat wurden jedes für sich auf unter 0° abgekühlt und die Base bei tiefer Temperatur tropfenweise zum Ester, unter tüchtigem Turbinieren, hinzugesetzt. Alsbald wird das Gemisch unter starker Wärmeentwicklung fest. Trägt man nicht für besonders gute Kühlung Sorge, so tritt unter Braunfärbung totale Verharzung des Ganzen ein. Nach einiger Zeit saugt man das Reaktionsprodukt scharf ab, löst den Rückstand unter gelindem Erwärmen in möglichst wenig Alkohol und läßt die bräunlich gefärbte Lösung über Nacht im evakuierten Exsiccator stehen. Die nach dieser Zeit ausgeschiedenen Krystallkrusten trennt man von der dunklen Mutterlauge. Beim Auflösen in heißem, hochsiedendem Ligroin bleiben harzige Beimengungen zurück, von denen man abfiltriert. Die aus dem Filtrat sich ausscheidende Substanz wird zur völligen Reinigung noch dreimal ebenso umkrystallisiert. So behandelt bildet der Dihydropyridazinester kleine, kugelige Aggregate, die aus gelblich gefärbten, radial gestellten Nadelchen bestehen.

Versucht man, die Kombination in rückfließend siedendem Eisessig zu bewerkstelligen, so erhält man nach dem Ausfällen der Kondensation mittels Wasser nur klebrige, verharzte Massen, aus denen wir ein krystallinisches Produkt nicht isolieren konnten; löst man dem entgegen 10 g Phenacylacetessigester in 20 ccm kalt gehaltenem Eisessig, fügt wiederum unter guter Kühlung langsam 6 ccm einer 50-prozentigen Hydrazinhydratlösung hinzu und läßt das Reaktionsgemisch bei einer Temperatur von etwa 5–10° stehen, so beginnt nach einiger Zeit die Abscheidung eines starken, gelben Niederschlages. Nach fünfstündigem Stehenlassen filtriert man ihn ab und krystallisiert ihn aus wenig absolutem Alkohol um. Ausbeute an reiner Substanz: 45% der Theorie.

Bringt man abgekühlte alkoholische Lösungen von Phenacylacetessigester mit überschüssigem Hydrazin zusammen, so vollzieht sich auch unter diesen Bedingungen — wenschon langsamer — die Kupplung.

Der analysenreine 3-Methyl-6-phenyl-4.5-dihydropyridazin-4-carbonsäureäthylester schmilzt bei 90–91°, löst sich leicht in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol, schwieriger in Ligroin, nicht in kaltem Wasser. Er ist gegen Hitze recht beständig; denn man kann ihn im Ölbad bis auf 160° erhitzen, ohne daß die wieder fest gewordene Masse dadurch ihren ersten Schmelzpunkt verändert hätte.

¹⁾ Borsche und Spannagel, Ann. d. Chem. **331**, 305 [1904]; Spannagel, Dissertation. Göttingen 1903.

0.1034 g Sbst.: 0.2598 g CO₂, 0.0636 g H₂O. — 0.0972 g Sbst.: 0.2456 g CO₂, 0.0598 g H₂O. — 0.1040 g Sbst.: 11 ccm N (21°, 737 mm). — 0.1062 g Sbst.: 11 ccm N (15°, 723 mm). — 0.0730 g Sbst.: 7.6 ccm N (17°, 723 mm).

C₁₄H₁₆O₂N₂. Ber. C 68.85, H 6.56, N 11.47.

Gef. » 68.52, 68.91, » 6.83, 6.83, » 11.91, 11.68, 11.66.

Jetzt, nach Jahresfrist, hat die ursprünglich schön krystallinische, reine Substanz im Präparatenglas eine durchgreifende Veränderung erfahren: sie ist in ein klares, gelbes Öl übergegangen, dessen Untersuchung noch aussteht. Wir hatten von einer eingehenderen Untersuchung dieses ganzen Gebietes, mit Rücksicht auf die Paalsche Publikation Abstand genommen.

321. P. Höring: Über Alkyl-glykolchlorhydrinäther und die Tiffeneausche »Phenylwanderung«. Entgegnung an Hrn. Houben¹⁾.

[Aus Dr. P. Hörings Privatlaboratorium, Berlin.]

(Eingegangen am 26. Mai 1908.)

Wenn der Kernpunkt der Untersuchung der HHrn. Houben und Führer nur »die Frage nach der Reaktivität des Chloratoms in Chlorhydrinäthern« gewesen wäre, hätte ich mich nicht zu einem besonderen Hinweis auf die Arbeiten veranlaßt gesehen, aus denen wir bereits wissen, daß der Einfluß des aromatischen Kerns auf die Beweglichkeit von Halogenatomen in viel stärkerem Maße hervortritt, wenn derselbe bestimmte Substituenten enthält, wie es beispielsweise bei den reaktionsfähigen Dibromiden der Propenylphenoläther und den von ihnen sich ableitenden Derivaten der Fall ist, unter welchen sich auch Alkylglykolhalohydrinäther befinden.

Da aber die Versuche des Hrn. Houben doch vor allem dazu dienen sollten, in die überraschende Tiffeneausche Reaktion, Wanderung des Phenylkerns in gewissen Alkylglykoljodhydrinäthern, die durch die mittels Silbernitrats oder Quecksilberoxyds bewirkte Abspaltung der Elemente des Jodwasserstoffs von ein und demselben Kohlenstoffatom hervorgerufen wird, Licht zu bringen, und außer der Frage, ob in Wirklichkeit überhaupt eine solche Phenylwanderung Platz greift, die Einflüsse klar legen sollten, welche ihr Zustandekommen bedingen, schien mir ein Hinweis auf diese Arbeiten aus zwei Gründen geboten, denn

¹⁾ Diese Berichte 41, 1027 [1908].