

Bei nachstehend angeführten Resultaten sind nur die Gewichtsbestimmungen berücksichtigt.

Berechnet		Gefunden			
nach der Formel $\text{KHO} + 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$		I.	II.	III.	IV.
K	38.6	38.4	38.5	37.6	38.2 pCt.
H ₂ O	44.5	—	—	—	— »

Dieses Hydrat, welches schon unter 50° C. zu schmelzen beginnt, enthielt in frisch bereitetem Zustande meist nur Spuren von Kohlensäure. Bei der quantitativen Bestimmung der letzteren erhielt ich bei zwei Versuchen 0.2 und 0.5 pCt.

Im Exsiccator über Schwefelsäure hatte es nach 6 Tagen 25.7 pCt. Krystallwasser, entsprechend etwa $1\frac{1}{2}$ Molekülen, abgegeben, so dass die Verbindung $\text{KHO} + \text{H}_2\text{O}$ zurückblieb.

Bringt man die Substanz in frisch getrocknetem Zustande in kleinen Particelchen mit Wasser in Berührung, so rotirt sie auf dessen Oberfläche und löst sich dabei schnell auf.

Ich beabsichtige, weitere derartige Versuche auch mit anderen Substanzen auszuführen.

Berlin, den 30. März 1887.

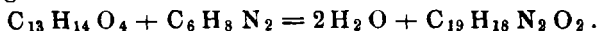
232. Ludwig Knorr: Ueber die Isomerie der aus Benzoylacetessigester und Benzalacetessigester gewonnenen Pyrazol-derivate.

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 18. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Vor längerer Zeit habe ich mit Herrn A. Blank in diesen Berichten XVIII, 311, 932 einige Abkömmlinge des Pyrazolkerns $\text{C}_3\text{N}_2\text{H}_4$ beschrieben, welche wir bei der Einwirkung des Phenylhydrazins auf Benzoylacetessigester und Benzalacetessigester erhalten haben.

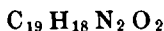
Benzoylacetessigester und Phenylhydrazin reagiren nach der Gleichung:



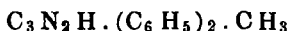
Benzalacetessigester und Phenylhydrazin vereinigen sich im Sinne der Gleichung:



Die beiden Reactionsproducte der Formel:



stellen die Carbonsäureester isomerer tertiärer Basen von der aufgelösten Formel:

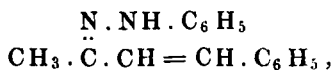


dar, welche wir mit den Namen Diphenylmethylpyrazol und Isodiphenylmethylpyrazol bezeichnet haben.

Das Diphenylmethylpyrazol ist seither von den Herren E. Fischer und C. Bülow direct aus dem Benzoylacetone gewonnen worden; das Isodiphenylmethylpyrazol habe ich durch Einwirkung des Phenylhydrazins auf das Benzalacetone darstellen können.

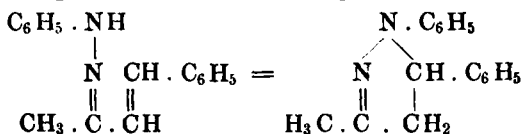
Diese Reaction verläuft in 2 Phasen, die sich genau verfolgen lassen.

Die Componenten treten zunächst unter Wasseraustritt glatt zu dem Phenylhydrazinbenzalacetone zusammen:



welches bei der Destillation 2 Atome Wasserstoff verliert unter Bildung des Isodiphenylmethylpyrazols.

Daneben findet in reichlicher Menge die Bildung des mit dem Phenylhydrazinbenzalacetone isomeren Isodiphenylmethylpyrazolins¹⁾ statt, welches durch einfache Umlagerung²⁾ des Phenylhydrazinbenzalacetons in folgender Weise entstanden gedacht werden muss.



Dem Isodiphenylmethylpyrazol kann gemäss seiner Bildung aus dem Phenylhydrazinbenzalacetone nur die Formel des 1.5-Diphenyl-3-methylpyrazols³⁾

¹⁾ Die Dihydropyrazole bezeichne ich mit dem Namen Pyrazoline, da sie sich zum Pyrazol verhalten, wie Pyrrolin zum Pyrrol. Vide Nomenklatur der Pyrazolderivate, Ann. Chem. Pharm. 238, 144.

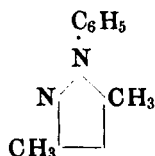
²⁾ Eine solche Umlagerung unter Pyrazolinbildung ist zuerst im hiesigen Laboratorium von den Herren Professor E. Fischer und O. Knövenagel bei dem Studium der Phenylhydrazinderivate des Acroleins und Mesitylrids beobachtet worden.

³⁾ Die Stellung der substituierenden Gruppen im Pyrazolkern bezeichne ich mit den Zahlen 1—5 im Sinne folgenden Schemas:



Vide Nomenklatur der Pyrazolderivate, Ann. Chem. Pharm. 238, 144.

Beruhete die Verschiedenheit der beiden Diphenylmethylpyrazole auf Stellungsisomerie, so musste hier in beiden Fällen dasselbe Phenylmethylpyrazol



erhalten werden; lag dagegen eine Kernisomerie der beiden Diphenylmethylpyrazole vor, so mussten auch die beiden Phenylmethylpyrazole verschieden sein.

Das Experiment hat in ersterem Sinne entschieden. Es entstehen auch hier zunächst Phenylmethylpyrazolcarbonsäureester, aus denen sich durch Verseifung die Phenylmethylpyrazolcarbonsäuren und aus diesen durch Kohlensäureabspaltung die Phenylmethylpyrazole gewinnen lassen. Der Vergleich dieser 3 Verbindungen und verschiedener ihrer Derivate hat mit Sicherheit die Identität beider Reihen darge-
gethan.

Es ist somit für das Diphenylmethylpyrazol aus Benzoylaceton die Formel des 1.3 Diphenyl-5-methylpyrazols erwiesen.

Im Folgenden gebe ich kurz das experimentelle Material dieser Arbeit.

Phenylhydrazinbenzalaceton.

Das Phenylhydrazinbenzalaceton erhält man beim Vermischen äquivalenter Mengen von Phenylhydrazin und Benzalaceton als krystallinische Masse.

Am besten verfährt man in der Weise, dass man die alkoholischen Lösungen beider Componenten vermischt und die Reaction durch Erwärmen auf dem Wasserbade vollendet.

Nach kurzer Zeit erstarrt die Reaktionsmasse unter Ausscheidung gelber, flacher Nadeln, die nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol den Schmelzpunkt 156° und die Zusammensetzung des Phenylhydrazinbenzalacetons besitzen.

Ber. für $C_{16}H_{16}N_2$	Gefunden
C 81.4	81.1 pCt.
H 6.7	6.9 „

Das Phenylhydrazinbenzalaceton ist unlöslich in Wasser und Alkali, schwer löslich in Aether und kaltem Alkohol, leicht löslich in heissem Alkohol und Eisessig. In Mineralsäuren löst es sich etwas mit gelber Farbe.

Umwandlung des Phenylhydrazinbenzalacetons bei der Destillation.

In kleinen Mengen erhitzt scheint das Phenylhydrazinbenzalacetone unzersetzt zu destilliren; es verwandelt sich aber dabei in ein Gemenge des 1. 5-Diphenyl-3-methylpyrazols und 1. 5-Diphenyl-3-methylpyrazolins.

Erhitzt man eine grössere Menge im Destillirkölbchen, so tritt plötzlich Reaction ein, die Masse bleibt ohne äussere Wärmezufuhr im Sieden und nach beendigter Reaction destillirt unter geringer Zersetzung ein dickes, hellgelbes, grün fluorescirendes Oel über, das in der Vorlage nach einiger Zeit Krystalle abscheidet. Die Hauptmenge des Oeles ging bei 760 mm Druck zwischen 345 und 355° über (Thermometer ganz im Dampf). Die Analyse des rohen Oeles zeigte, dass es ein Gemenge des Pyrazolderivates mit dem Pyrazolinderivat darstellt.

	Berechnet		Gefunden
	für $C_{16}H_{14}N_2$	für $C_{16}H_{16}N_2$	
C	82.1	81.4	82.3 pCt.
H	6.0	6.8	6.6 »

Die Isolirung der beiden Bestandtheile des Oeles gelingt leicht.

Löst man das frisch destillirte Oel in Aether, so krystallisirt aus dieser Lösung das Diphenylmethylpyrazolin nach kurzer Zeit in grossen derben Prismen, welche nach dem Waschen mit Aether den Schmelzpunkt 114° zeigen und die Zusammensetzung $C_{16}H_{16}N_2$ besitzen:

	Berechnet	Gefunden
C	81.4	81.4 pCt.
H	6.8	6.8 »

Das Diphenylmethylpyrazolin ist eine schwache Base, deren Salze durch Wasser zerlegt werden; es gleicht seinem Isomeren, das ich mit Herrn Blank früher bei der Reduction des 1. 3-Diphenyl-5-methylpyrazols mit Natrium und Alkohol gewonnen habe im gesammten Verhalten, unterscheidet sich aber von diesem durch den Schmelzpunkt 114° (die isomere Base schmilzt bei 109°) und die blaue Fluorescenz seiner Lösungen.

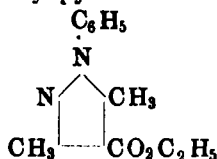
Saure Oxydationsmittel, wie Eisenchlorid, Chromsäure, salpetrige Säure verwandeln das 1. 5-Diphenyl-3-methylpyrazolin in einen violett-rothen unbeständigen Farbstoff (Pyrazolinreaction).

Aus den letzten Mutterlaugen der Pyrazolinbasen wurde das 1. 5-Diphenyl-3-methylpyrazol isolirt und durch seinen Siedepunkt und den Schmelzpunkt des Jodmethyldates mit der früher als Isodiphenylmethylpyrazol bezeichneten Base identificirt.

Die Isolirung der Pyrazolbase gelingt am besten in folgender Weise: das Basengemisch wird in starker überschüssiger Schwefelsäure gelöst und zur warmen Lösung Natriumnitrit zugefügt, bis die

anfangs auftretende Rothfärbung wieder verschwunden ist. Die Pyrazolinbase wird dabei vollständig zerstört und in ein schmieriges Harz verwandelt. Aus der von dem Harz abgegossenen schwefelsauren Lösung wird das Diphenylmethylpyrazol durch Wasser gefällt, durch Aufnehmen mit Aether isolirt und durch Destillation gereinigt.

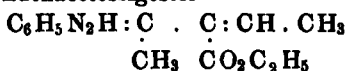
1-Phenyl-3.5-dimethylpyrazol-4-carbonsäureester.



1. Darstellung aus Aethylidenacetessigester.

30 Theile Aethylidenacetessigester wurden mit 20 Theilen Phenylhydrazin unter guter Kühlung gemischt.

Es resultirte ein dickes, hellgelbes Oel, das wahrscheinlich den Phenylhydrazinäthylidenacetessigester

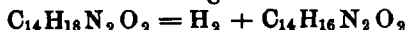


darstellt.

Das Oel wurde durch Aufnehmen in Aether vom ausgeschiedenen Wasser befreit und im Vacuum der fractionirten Destillation unterworfen. Beim Erhitzen trat plötzlich lebhaft Wasserstoffentwicklung ein und die Masse blieb ohne Wärmezufuhr im Sieden. Nach beendeter Reaction destillirte das dunkelgefärbte Oel nahezu constant bei 286° (bei 260 mm Druck) über. Das hellgelb gefärbte Destillat erstarrte nach einiger Zeit zu farblosen Krystallen, die zwischen Filtrirpapier abgepresst den Schmelzpunkt 68° zeigten und nach dem Ergebniss der Analyse ziemlich reinen Phenyltrimethylpyrazolcarbon säureester darstellen.

Ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2$	Gefunden
C 68.8	68.2 pCt.
H 6.6	6.5 „

Die Entstehung des Esters aus dem Phenylhydrazinäthylidenacetessigester wird durch die Gleichung



illustrirt.

2. Darstellung aus Acetylacetessigester.

Acetylacetessigester und Phenylhydrazin in äquivalenten Mengen gemischt, reagiren mit grosser Heftigkeit.

Dabei wird der Acetylacetessigester zum grössten Theil zerlegt und aus der Reaktionsmasse krystallisirt nach Zusatz von Aether Acetylphenylhydrazin in grosser Menge.

Mässigt man dagegen die Reaction durch vorsichtiges Kühlen, so kann die Bildung des Acetylphenylhydrazins fast völlig vermieden werden.

17 Theile sorgfältig gereinigten Acetylacetessigesters und 11 Theile Phenylhydrazin wurden unter sehr sorgfältiger Kühlung allmählich gemischt und die Reaction dann durch Erwärmen auf dem Wasserbade beendet. Die Reaktionsmasse wurde sodann direct der Destillation unter vermindertem Druck unterworfen. Bei 250^{mm} Druck destillirte die Hauptmenge zwischen 260 und 280°. Dieser Theil enthält den Phenyl dimethylpyrazolcarbonsäureester, der bei diesem Verfahren nicht so rein gewonnen wird, wie bei der Darstellung aus Aethylidenacetessigesters.

Die nach beiden Methoden bereiteten Ester liefern bei der Verseifung mit alkoholischem Kali dieselbe Phenyl dimethylpyrazolcarbonsäure, aus deren Silbersalz durch Erhitzen mit Jodäthyl der Ester leicht regenerirt wurde. Ein so vorbereitetes Präparat vom Schmelzpunkt 70° zeigte den der Formel $C_{14}H_{16}N_2O_2$ entsprechenden Stickstoffgehalt

Ber. für $C_{14}H_{16}N_2O_2$	Gefunden
N 11.5	11.9 pCt.

Mit Wasserdämpfen ist der Phenyl dimethylpyrazolcarbonsäureester nur wenig flüchtig; er löst sich kaum in Wasser, dagegen leicht in Alkohol, Aether und Chloroform. Die Pyrazolreaction (siehe Annalen Chem. Pharm. 238, p. 200) zeigt er in ausgezeichneter Weise.

1 - Phenyl - 3.5 - dimethylpyrazol - 4 - carbonsäure.

Kocht man den Phenyl dimethylpyrazolcarbonsäureester mit überschüssigem alkoholischem Kali bis sich eine Probe auf Wasserzusatz nicht mehr trübt, so scheidet sich beim Erkalten der Reaktionsmasse das Kalisalz der Phenyl dimethylpyrazolcarbonsäure in verfilzten Nadeln aus.

Mit Alkohol gewaschen und in vacuo getrocknet, entspricht das Salz der Zusammensetzung $C_{13}H_{11}N_2O_2K$.

Berechnet	Gefunden
K 15.4	15.0 pCt.

Aus der wässrigen Lösung des Salzes, sowie aus der mit Wasser versetzten und durch Eindampfen vom Alkohol befreiten Mutterlauge desselben, fällt verdünnte Schwefelsäure die Phenyl dimethylpyrazolcarbonsäure als harzige Masse aus, die sich zu festen Klumpen zusammenballen lässt. Beim Erwärmen mit Essigsäure wird das Harz sofort krystallinisch und erscheint aus starker Essigsäure oder verdünntem Alkohol umkrystallisirt in hübschen Nadeln vom Schmelzpunkt 197° und der Zusammensetzung $C_{13}H_{13}N_2O_2$.

	Berechnet	Gefunden ¹⁾	
		I	II
C	66.7	66.5	66.3 pCt.
H	5.6	5.7	5.9 „
N	13.0	13.1	—

Die Phenyldimethylpyrazolcarbonsäure ist nahezu unlöslich in Wasser und verdünnten Säuren, schwer löslich in Aether und Ligroin, leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Chloroform. Sie krystallisirt am besten aus verdünntem Alkohol oder Eisessig. Aus der alkalischen Lösung wird sie durch Kohlensäure gefällt; ihr Ammoniaksalz zersetzt sich beim Kochen. Aus der Lösung des Kali- oder Ammoniaksalzes fallen Silber-, Kupfer-, Quecksilber- und Bleisalze amorphe, unlösliche Niederschläge.

Das Silbersalz zeigte bei der Analyse die Zusammensetzung $C_{13}H_{11}N_2O_2Ag$.

	Berechnet	Gefunden
Ag	33.4	33.1 pCt.

Durch Erhitzen desselben mit Jodäthyl bei 100° konnte, wie oben schon erwähnt, der Phenyldimethylpyrazolcarbonsäureester regenerirt werden.

1-Phenyl-3,5-dimethylpyrazol.

Die Phenyldimethylpyrazolcarbonsäure giebt beim Erhitzen über den Schmelzpunkt stürmisch ein Molekül Kohlensäure ab und verwandelt sich in das Phenyldimethylpyrazol, ein Oel, das bei 754 mm Druck bei 273° destillirt (Thermometer ganz im Dampf).

	Berechnet	Gefunden	
	für $C_{11}H_{12}N_2$	I.	II.
C	76.7	76.5	76.8 pCt.
H	7.0	7.0	7.0 „

Die Substanz der Analyse I stammt vom Acetylacetessigester, die der Analyse II vom Aethylidenacetessigester ab.

Die Dampfdichtebestimmung nach Victor Meyer ergab:

Gefunden	Berechnet als Mittel zweier Versuche
5.95	5.95

Das Phenyldimethylpyrazol stellt eine schwache tertiäre Base dar, die sich leicht mit Wasserdämpfen verflüchtigt und denselben einen stechenden und zum Niessen reizenden Geruch ertheilt. Die Base ist unlöslich in Wasser und Alkali, leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol und Schwefelkohlenstoff; sie löst sich in starken Säuren und wird daraus durch Wasser wieder gefällt.

¹⁾ Analyse I wurde mit der aus Acetylacetessigester, Analyse II mit der aus Aethylidenacetessigester bereiteten Säure ausgeführt.

Von ihren Salzen ist das Chloroplatinat besonders charakteristisch. Man erhält es als krystallinische Masse vom Zersetzungspunkte 186° , wenn man die Base mit Platinchloridlösung digerirt. Aus der concentrirten, wässrigen Lösung erscheint das Salz in Prismen. Im Vacuum getrocknet enthält es 4 Moleküle Krystallwasser, von denen es bei 100° 3 Moleküle abgiebt, während das 4. Molekül erst bei 130 bis 140° entweicht¹⁾.

Berechnet		Gefunden		
für $(C_{11}H_{13}N_2Cl)_2PtCl_4 \cdot 4aq$		I.	II.	III.
Pt	23.5	23.2	23.3	—
H ₂ O	8.7	9.1	—	—
Wasserverlust bei 100°	6.7	—	—	6.8

Als tertiäre Base ist das Phenyltrimethylpyrazol indifferent gegen salpetrige Säure und bildet ein Jodmethylat von der Formel $C_{12}H_{15}N_2J$. Bei der Reduction mit Natrium und Alkohol verwandelt es sich in das Phenyltrimethylpyrazolin.

Darstellung des Phenyltrimethylpyrazols aus dem Acetylaceton.

In analoger Weise wie Diphenyltrimethylpyrazol aus Benzoylaceton erhalten wird, entsteht das Phenyltrimethylpyrazol, wenn man Acetylaceton mit Phenylhydrazin reagiren lässt.

Eine Probe des nach dem Verfahren von Combes bereiteten Acetylacetons²⁾ wurde mit überschüssigem Phenylhydrazin auf dem Wasserbade erwärmt.

Aus der mit Schwefelsäure angesäuerten Reaktionsmasse konnte durch Abblasen mit Wasserdampf ein Oel isolirt werden, das sich durch die Pyrazolreaction und die Eigenschaften des Platinsalzes als das Phenyltrimethylpyrazol zu erkennen gab.

Die Einwirkung des Phenylhydrazins auf das Aethylidenaceton führte, wie später gezeigt werden soll, nicht zum Phenyltrimethylpyrazol, sondern zum Phenyltrimethylpyrazolin.

Jodmethylat des Phenyltrimethylpyrazols.

Das Phenyltrimethylpyrazol wurde mit überschüssigem Jodmethyl und Methylalkohol 4 Stunden auf 110° erhitzt; die rothgefärbte Reaktionsmasse wurde durch Kochen mit schwefliger Säure entfärbt und nach dem Wegkochen des Methylalkohols mit Alkali versetzt. Chloroform entzog der alkalischen Lösung das Jodmethylat als ein Oel, das beim Uebgiessen mit Aether sofort krystallinisch erstarrte.

¹⁾ Ein ähnliches Verhalten zeigt das Chloroplatinat des 1, 3-Diphenyl-5-methylpyrazols von der Formel $(C_{16}H_{14}N_2)_2PtCl_6 \cdot aq$, welches sein Krystallwasser ebenfalls erst bei 130 — 140° abgiebt.

²⁾ Compt. rend. 103, 814—817.

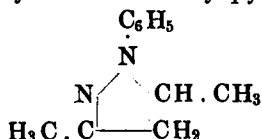
Durch Fällen aus Alkohol mit Aether wurde ein Präparat vom Schmelzpunkt 190° und der Zusammensetzung $C_{12}H_{15}N_2J$ gewonnen.

	Berechnet	Gefunden
N	8.9	9.0 pCt.

Das Jodmethylat löst sich ziemlich leicht in Wasser, schwieriger in starkem Alkali, leicht in Alkohol und Chloroform; in Aether ist es unlöslich; beim Schmelzen zerfällt es in die Componenten; durch Silberoxyd wird es in wässriger Lösung in die entsprechende Ammoniumbase übergeführt. Das Chloroplatinat dieser Base besitzt den Zersetzungspunkt 220° und die Zusammensetzung $(C_{12}H_{15}N_2Cl)_2PtCl_4$.

	Berechnet	Gefunden
Pt	24.8	24.7 pCt.

1-Phenyl-3.5-Dimethylpyrazolin,



Fügt man zur siedenden alkoholischen Lösung des Phenyl dimethylpyrazols allmählig einen grossen Ueberschuss von metallischem Natrium hinzu, so verwandelt sich die Pyrazolbase in die um 2 Wasserstoffatome reichere Pyrazolinbase, welche nach dem Verjagen des Alkohols leicht durch Uebertreiben mit Wasserdampf isolirt werden kann. Sie siedet bei 760 mm Druck gegen 290° (Thermometer ganz im Dampf).

Nach dem Ergebniss der Analyse ist die so erhaltene Base nicht völlig rein.

	Ber. für $C_{11}H_{14}N_2$	Gefunden
C	75.9	75.6 pCt.
H	8.0	7.7 „

Das Phenyl dimethylpyrazolin theilt den schwach basischen Charakter des Phenyl dimethylpyrazols, unterscheidet sich aber von diesem durch seine Empfindlichkeit gegen oxydirende Mittel (Pyrazolinreaction) sowie durch seinen eigenthümlichen Geruch, der an den Duft von halbwelken Rosenblättern erinnert und besonders deutlich an der stark verdünnten wässrigen Lösung der Base wahrgenommen werden kann.

Darstellung des 1-Phenyl-3.5-Dimethylpyrazolins aus dem Aethylidenaceton (Crotonsäureketon).

Ebenso wie Diphenylmethylpyrazolin aus dem Benzalaceton, so liess sich das Phenyl dimethylpyrazolin aus dem Aethylidenaceton durch Einwirkung des Phenylhydrazins gewinnen. Die Bildung des 1-Phenyl-3.5-Dimethylpyrazols konnte dabei nicht beobachtet werden.

Das Aethylidenaceton entsteht nach den Versuchen von C. Beyer¹⁾ in reichlicher Menge, wenn man ein Gemisch äquivalenter Mengen von Paraldehyd und Aceton mit gasförmiger Salzsäure sättigt.

Die so gewonnene Reaktionsmasse liefert mit Phenylhydrazin und überschüssiger starker Salzsäure auf dem Wasserbade erwärmt direct das Phenyltrimethylpyrazolin.

Bessere Ausbeuten erzielte ich nach folgendem Verfahren: das rohe Condensationsproduct von Paraldehyd und Aceton wurde in Aether aufgenommen, durch Schütteln mit Alkali von der Salzsäure befreit und dann im Vacuum destillirt. Das Destillat wurde unter sorgfältigem Kühlen mit überschüssigem Phenylhydrazin vermischt und die Reaction auf dem Wasserbad beendet. Die Reaktionsmasse wurde dann in überschüssiger starker Schwefelsäure gelöst und diese Lösung mit Wasser stark verdünnt. Es liess sich dann das Phenyltrimethylpyrazolin leicht aus der sauren Lösung durch Abblasen mit Wasserdampf isoliren. Die so bereitete Base zeigt den charakteristischen Rosenblättergeruch und den Siedepunkt des oben beschriebenen Phenyltrimethylpyrazolins. Sie siedet bei 760 mm Druck gegen 290° unter geringer Zersetzung (Thermometer ganz im Dampf). Es empfiehlt sich daher, die Base durch Destillation unter vermindertem Druck zu reinigen.

Die Analyse gab auf die Formel $C_{11}H_{14}N_2$ stimmende Zahlen.

	Ber. für $C_{11}H_{14}N_2$	Gefunden
C	75.9	75.5
H	8.0	8.1
N	16.1	16.2

Die Base scheint nach dem Ergebniss der Analyse frei zu sein von ihren Homologen, die bei der Einwirkung von Phenylhydrazin auf Crotonaldehyd und Mesityloxyd entstehen müssen. Das Aethylidenaceton scheint demnach in der That das Hauptproduct der Condensation von Paraldehyd mit Aceton darzustellen, was mit den Erfahrungen C. Beyer's gut übereinstimmt.

Meinem Assistenten, Herrn Max Wenzing, spreche ich für seine werthvolle Hülfe meinen herzlichsten Dank aus.

Diese Untersuchungen werden fortgesetzt.

¹⁾ Journal f. pr. Chem. 32, 125—128. Referat: diese Berichte XVIII, 559.