

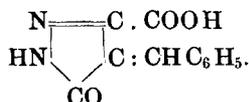
Analyse: Ber. Proc.: N 26.8; gef. Proc.: 27.0.

Silbersalz der Isonitrosocarbonsäure.

Mit Silbernitrat aus der ammoniakalischen Lösung der Carbon- säure und Neutralisiren mit Essigsäure als orangegelber, körniger Niederschlag, der erhitzt verpufft; zwei Atome Silber sind einge- treten.

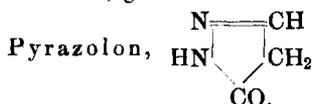
Silberbestimmung. Ber. Proc.: Ag 58.2; gef. Proc.: 57.9.

(4)-Benzal-Pyrazolon-(3)-Carbonsäure,



Aus der Carbonsäure mit Benzaldehyd bei 120—150° oder mittels concentrirter Salzsäure. Gelbes amorphes Pulver; aus Alkohol, in dem es sehr schwer löslich ist, in körnigen Massen vom Schmelz- punkt 243°.

Analyse: Ber. Proc.: N 13.0; gef. Proc.: 13.3.



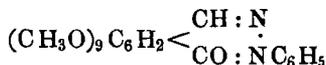
Der Siedepunkt hat sich bisher nicht bestätigt; eine genauere Un- tersuchung muss vorläufig wegen der Schwierigkeit, das Präparat in grösseren Mengen zu erhalten, noch aufgeschoben werden. Es wird darüber demnächst berichtet werden; ebenso über die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Oxaldiessigester (Ketipinsäureester).

83. R. v. Rothenburg: Ueber Benzo-(3)-Phenylpyridazon¹⁾.

[Mittheilung aus dem chem. Institut der Universität Kiel.]

(Eingegangen am 23. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Opiansäure verbindet sich mit Phenylhydrazin unter Austritt von 2 Molekülen Wasser zu einem Condensationsproduct von der Con- stitutionsformel:



welcher bereits seit geraumer Zeit bekannt ist²⁾. Bei der Nitropian- säure tritt dagegen als Zwischenproduct das Säurehydrizon auf³⁾:

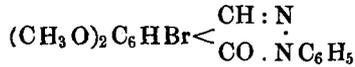
¹⁾ Nach dem Vorschlage von Hrn. Prof. Curtius nenne ich den dem Pyrazolon analogen, aber um eine CH₂-Gruppe reicheren Körper C₄H₆N₂O »Pyridazon«, um seine nahe Beziehung zum Pyrazolon anzudeuten.

²⁾ C. Liebermann, diese Berichte 19, 763.

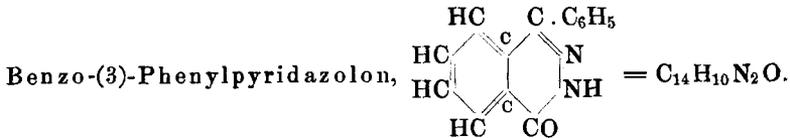
³⁾ Ebenda.



Bromopiansäure bildet analog der Opiansäure direct unter Ringschliessung¹⁾:



Die Darstellung dieses letzten Körpers veranlasst mich zu einer Mittheilung über eine von mir durch Einwirkung von Hydrazinhydrat auf *o*-Benzoylbenzoësäure resp. deren Ester erhaltene Verbindung, wobei ich zu analogen Resultaten gelangte.



Bildet sich beim Erhitzen von *o*-Benzoylbenzoësäure oder besser deren Ester mit der äquivalenten Menge Hydrazinhydrat in alkoholischer Lösung. Nach plötzlichem Eintritt der Reaction scheidet sich die Substanz sofort aus, noch mehr beim Erkalten. Schmelzpunkt 232°; verfilzte, flache Nadeln aus absol. Alkohol; schwer löslich darin. Ein Hydrazon trat intermediär nicht auf.

Analyse: Ber. für C₁₄H₁₀N₂O Proc.: C 75.7, H 4.5, N 12.6, O 7.2; gef. Proc.: C 75.3, H 4.8, N 12.6, O 7.2.

Der Körper verhält sich also zu dem schon früher auf Veranlassung von Hrn. Prof. Curtius durch Einwirkung von Hydrazinhydrat auf β -Benzoylpropionester von mir erhaltenen²⁾ und an anderer Stelle beschriebenen (3)-Phenylpyridazon wie das Chinolin zum Pyridin.

Die Substanz zeigt die charakteristische Unbeständigkeit aller Pyridazolone gegen Säuren und Alkalien, welche jene von den Pyrazolonen scharf unterscheidet; sie wird dadurch in *o*-Benzoylbenzoësäure und Hydrazinhydrat gespalten. Letztere wurden isolirt und identificirt. Die gleiche Spaltung bewirkt Acetanhydrid bei dem Versuche, ein Acetylderivat zu erhalten.

Beim Erhitzen erweist die Substanz grosse Beständigkeit; sie zeigt, aus einer Retorte bei gewöhnlichem Druck destillirt und einmal aus Alkohol umkrystallisirt, den ursprünglichen Schmelzpunkt 232° und die Zusammensetzung.

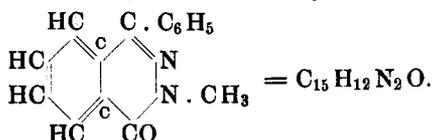
Analyse: Ber. Proc.: N 12.6; gef. Proc.: N 12.7.

Die Imidogruppe reagirt nicht mit salpetriger Säure, doch habe ich ihre Existenz bewiesen durch Darstellung des

¹⁾ K. Tust, diese Berichte 25, 1999.

²⁾ Dissertation. Kiel 1892.

Benzo-(1)-methyl-(3)-Phenylpyridazolons,



Dasselbe entsteht beim mehrstündigen Erhitzen mit überschüssigem Methyljodid und Methylalkohol im Rohr auf 100°.

Blättchen vom Schmelzpunkt 153° aus Wasser oder sehr verdünntem Alkohol.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}$ Proc.: C 76.3, H 5.1, N 11.9, O 6.7; gef. Proc.: C 76.1, H 5.2, N 12.0, O 6.7.

Durch Einführung der einen Methylgruppe ist die Löslichkeit der Substanz sehr erhöht, der Schmelzpunkt dagegen um fast 80° herab gedrückt worden.

Das Pyridazon selbst zu isoliren, ist mir bisher nicht gelungen.

Die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf γ -Ketonsäureester wird weiter verfolgt.

84. Paul Fritsch: Synthesen in der Isocumarin- und Isochinolinreihe¹⁾.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Rostock.]

(Eingegangen am 23. Februar.)

Seitdem Hoogewerff und van Dorp das Isochinolin als Begleiter des Chinolins im Steinkohlentheer entdeckt haben, sind durch Gabriel, Zincke und Bamberger Synthesen des Isochinolins wie auch einiger Derivate desselben bewirkt und in diesen Berichten veröffentlicht worden.

Eine Reihe von Alkaloïden — Papaverin, Hydrastin, Narkotin, Berberin, vielleicht auch Morphin — sind als alkyloxylierte Derivate des Isochinolins bezw. des Tetrahydroisochinolins erkannt worden. An einer synthetischen Methode zur Darstellung von im Benzolkern substituirten Isochinolinderivaten fehlt es noch. Ich glaube einen solchen Weg gefunden zu haben.

Zunächst versuchte ich den aus benzoësaurem Natrium und Monochloraceton dargestellten Benzoësäureester des Acetols durch Condensation mittels Schwefelsäure in 4-Methylisocumarin zu verwandeln nach folgender Gleichung:

¹⁾ D. R.-P. angemeldet.