

489. Otto Poppenberg: Zur Kenntniss der Pyridazine.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 18. August 1901.)

Die vorliegende Untersuchung wurde auf Anregung von Hrn. Prof. S. Gabriel zunächst in der Absicht ausgeführt, eine ergiebiger Darstellung des 3-*p*-Oxyphenylpyridazins, $\text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_4\text{H}_3\text{N}_2$, aufzufinden, welches alsdann zur Bereitung grösserer Mengen Pyridazins nach dem von S. Gabriel und J. Colman¹⁾ angegebenen Verfahren dienen sollte.

Ich ging zu dem Ende statt von der *p*-Aethoxybenzoylpropionsäure, $\text{C}_2\text{H}_5\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$, welche jene Forscher benutzten, von der entsprechenden Methylverbindung, der Anisoylpropionsäure, $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$, aus.

Die Ausbeute an Oxyphenylpyridazin, die ich erzielte, erwies sich aber nicht besser als die auf dem ersteren Wege gewonnene. Ich beschränke mich daher darauf, die von mir erhaltenen neuen Derivate kurz zu beschreiben.

Im zweiten Theil der Arbeit berichte ich über ein nächst höheres Homologes des Pyridazins, das 3-Methylpyridazin, und einige seiner Derivate.

I. 3-*p*-Oxyphenylpyridazin und Derivate.

Die als Ausgangsmaterial dienende Anisoylpropionsäure wurde im wesentlichen nach der Vorschrift von E. Burcker²⁾ für Benzoylpropionsäure dargestellt. In 100 g Anisol wurden 20 g Bernstein säureanhydrid unter Erwärmen gelöst und die Lösung dann schnell abgekühlt, damit das Anhydrid feinvertheilt sich ausschied. Als dann fügte ich 30 g Chloraluminium in kleinen Portionen unter Kühlung hinzu und liess das roth gewordene Gemisch unter öfterem Umschütteln nicht länger als etwa 8 Stunden stehen. Darauf wurden Wasser und verdünnte Salzsäure unter Kühlung des Kolbens in Eismischung hinzugefügt, aus dem Gemenge das überschüssige Anisol mit Wasserdampf abgeblasen und wiedergewonnen. Im Kolben schied sich beim Erkalten der Flüssigkeit das Condensationsproduct krystallinisch ab, das nach dem Absaugen und Waschen in verdünntem Ammoniak gelöst, dann mit Thierkohle gekocht und mit Salzsäure wieder abgeschieden wurde. Die Ausbeute betrug 20–23 g = 50 pCt. der Theorie.

Die Säure löste sich in Wasser, Alkohol, Essigester, etwas schwerer in Aether und Benzol, noch weniger in Ligroin. Aus ver-

¹⁾ Diese Berichte 32, 407 [1899]. ²⁾ Ann. chim. phys. [5] 26, 435.

dünntem Alkohol schießt sie in rhombischen Tafeln vom Schmp. 140—141° an. Letztere sind die erwartete

Anisoylpropionsäure, $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$.

0.1653 g Sbst.: 0.3831 g CO_2 , 0.0904 g H_2O .

$\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_4$. Ber. C 63.46, H 5.77.

Gef. » 63.21, » 6.08.

In starken Mineralsäuren löst sie sich mit dunkelrother Farbe, die beim Verdünnen mit Wasser wieder verschwindet.

Ihr Silbersalz, $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{Ag}$, färbt sich, besonders wenn es feucht ist, im Lichte schnell dunkel.

0.2015 g Sbst.: 0.0685 g Ag. — 0.2253 g Sbst.: 0.0768 g Ag.

$\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{Ag}$. Ber. 34.28. Gef. 34.00, 34.09.

Setzt man zu der Lösung des Alkalisalzes der Säure essigsäures Phenylhydrazin und erwärmt längere Zeit auf dem Wasserbade, so fällt, besonders beim Zusatz einiger Tropfen Essigsäure, eine zähe rothe Masse aus. Bei längerem Stehen einer alkoholischen Lösung der Letzteren schieden sich grosse, schwach gelb gefärbte, hexagonale Pyramiden vom Schmp. 103° ab, deren Analyse ergab:

0.1224 g Sbst.: 0.3250 g CO_2 , 0.0658 g H_2O . — 0.1832 g Sbst.: 15.6 ccm N (17°, 756 mm).

$\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{N}_2$. Ber. C 72.85, H 5.72, N 10.00.

Gef. » 72.42, » 5.97, » 9.83.

Der Körper ist also ein Anisylphenylpyridazinon,



In Methyl-, Aethyl-Alkohol, Eisessig, Essigester ist es ziemlich leicht löslich, schwerer in Aether, Ligroin, Chloroform, unlöslich in Wasser.

Analog dem Phenylhydrazin wirkt das Hydrazin auf die Säure ein und ergibt Anisylpyridazinon,



Zu seiner Gewinnung wurden 10.4 g Anisoylpropionsäure und 6.5 g Hydrazinsulfat in je 50 ccm Normal-Kali gelöst, vermischt und 2 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Schon nach kurzer Zeit hatten sich reichlich farblose quadratische Blättchen abgeschieden, deren Menge beim Erkalten zunahm. Die Substanz erweicht bei 145° und schmilzt bei 147—148°. Die Ausbeute betrug 8.1 g = 80 pCt. der Theorie.

0.1939 g Sbst.: 0.4590 g CO_2 , 0.1089 g H_2O . — 0.1773 g Sbst.: 20.95 ccm N (17.5°, 755 mm).

$\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_2$. Ber. C 64.70, H 5.88, N 13.72.

Gef. » 64.56, » 6.23, » 13.67.

Das Anisylpyridazinon löst sich in kochendem Wasser, leichter in Alkohol, Aceton, Aether, Eisessig, schwer in Benzol, fast garnicht in Ligroin.

Die Einwirkung des Broms auf Anisylpyridazinon vollzieht sich analog wie auf Phenetylpyridazinon¹⁾, d. h. es werden 2 Wasserstoffatome abgespalten unter Bildung des entsprechenden Pyridazons, doch wird gleichzeitig das Product theilweise im Benzolring bromirt. Um zu einem einheitlichen Product zu gelangen, wendet man daher zweckmässig nicht 1 Mol, sondern 2 Mol. Brom auf 1 Mol. Anisylpyridazinon (welches in der vierfachen Menge warmen Eisessigs gelöst ist) an.

Nach Zusatz des Broms wird bis zur eben beginnenden Trübung heisses Wasser und zur Entfernung des etwa überschüssigen Broms etwas Schwefligsäure zugegeben, worauf beim Erkalten als weisses, fein krystallinisches Product sich Bromanisylpyridazon, $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{Br} \cdot \text{C}_4\text{H}_3\text{N}_2\text{O}$ vom Schmp. 263° abscheidet. Die Ausbeute betrug aus 16 g 16.5 g, d. h. 73 pCt. der Theorie.

0.1978 g Sbst.: 0.3384 g CO_2 , 0.0585 g H_2O . — 0.1515 g Sbst.: 13.5 ccm N (20° , 754 mm). — 0.2218 g Sbst.: 0.1470 g AgBr.

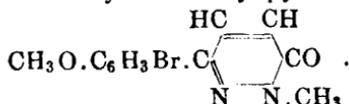
$\text{C}_{11}\text{H}_9\text{O}_2\text{N}_2\text{Br}$. Ber. C 46.97, H 3.15, Br 28.47, N 9.96.

Gef. » 46.66, » 3.28, » 28.21, » 10.18.

Das Bromanisylpyridazon löst sich in fixem Alkali und Eisessig, in den übrigen Lösungsmitteln ist es sehr schwer oder fast garnicht löslich.

Zur Bereitung eines *N*-Alkylderivats aus der vorbeschriebenen Verbindung wurden 2 g Bromanisylpyridazon mit der äquimolekularen Menge Natriummethylat in Holzgeist gelöst und mit Jodmethyl 1—2 Stunden am Rückflusskühler erwärmt. Nach Verdampfen des Alkohols, Auswaschen des Jodnatriums und Umkrystallisiren aus Alkohol resultirte

3-Bromanisyl-1-methylpyridazon,



in weissen Nadeln vom Schmp. 153° .

0.1730 g Sbst.: 0.3092 g CO_2 , 0.0630 g H_2O .

$\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}_2\text{Br}$. Ber. C 48.81, H 3.72.

Gef. » 48.75, » 4.04.

Das analog erhältliche 3-Bromanisyl-1-äthylpyridazon schmilzt bei 140° .

0.1706 g Sbst.: 0.3145 g CO_2 , 0.0692 g H_2O .

$\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}_2\text{Br}$. Ber. C 50.48, H 4.20.

Gef. » 50.28, » 4.50.

¹⁾ S. Gabriel und J. Colman, diese Berichte 32, 405 [1899].

Bromanisylpyridazon und Jodwasserstoffsäure. Lässt man ein Gemisch von 3 g rothem Phosphor, 6 g Bromanisylpyridazon und 30 ccm Jodwasserstoffsäure (Sdp. 127°) vier Stunden am Rückflusskühler kochen, so erstarrt die Masse beim Erkalten zu einem röthlichen Krystallbrei; derselbe wird abgesogen und mit verdünnter Kalilauge ausgezogen, welche den Phosphor zurücklässt. Die Lösung gestand beim Zusatz von Salzsäure zu einem weissen Krystallbrei von Oxyphenylpyridazon,



0.1948 g Sbst.: 0.4554 g CO₂, 0.0795 g H₂O. — 0.1648 g Sbst.: 21 ccm N (18°, 756 mm).

C₁₀H₉O₂N₂. Ber. C 63.83, H 4.26, N 14.89.
Gef. » 63.76, » 4.52, » 14.72.

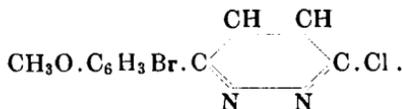
Das Oxyphenylpyridazon schmilzt noch nicht bei 290°, ist in fixem Alkali leicht löslich, ziemlich schwer in Alkohol und Essigester, leichter in Eisessig und fast garnicht löslich in Benzol und Ligroin.

Sein Benzoylderivat, C₁₀H₇N₂O₂.CO.C₆H₅, in üblicher Weise bereitet, schießt aus heissem Alkohol in röthlichen Blättchen vom Schmp. 254° an:

0.0985 g Sbst.: 0.2509 g CO₂, 0.0393 g H₂O. — 0.1992 g Sbst.: 17.0 ccm N (17°, 760 mm).

C₁₇H₁₂O₃N₂. Ber. C 69.86, H 4.02, N 9.59.
Gef. » 69.47, » 4.42, » 9.95.

Bromanisylpyridazon und Phosphoroxychlorid. 20 g gut getrocknetes Bromanisylpyridazon und 60 ccm Phosphoroxychlorid geben, auf dem Wasserbade erwärmt, unter Salzsäureentwicklung eine Lösung, die, auf zerschlagenes Eis gegossen, ein krystallinisches Product liefert. Letzteres schießt aus warmem Alkohol in langen, schwach gelb gefärbten Nadeln vom Schmp. 191° an, die in concentrirter Salzsäure löslich sind und mit Wasser wieder ausfallen. Sie bestehen aus 3-Bromanisyl-6-chlorpyridazin,



0.1656 g Sbst.: 0.2670 g CO₂, 0.0460 g H₂O. — 0.1866 g Sbst.: 15.6 ccm N (17°, 756 mm). — 0.1940 g Sbst.: 0.2164 g AgCl + AgBr.

C₁₁H₈N₂OBrCl. Ber. C 44.07, H 2.67, N 9.35, Cl + Br 38.75.
Gef. » 43.97, » 3.08, » 9.70, » 38.86.

In der vorliegenden Substanz kann das Chlor leicht gegen Alkoxyl ausgetauscht werden durch Kochen mit Natriumalkoholaten. So wurde das 3-Bromanisyl-6-methoxy-pyridazin in kleinen Nadeln vom Schmp. 137° dargestellt.

0.1645 g Sbst.: 0.2940 g CO₂, 0.0563 g H₂O.

C₁₂H₁₁O₂N₂Br. Ber. C 48.81, H 3.72.

Gef. » 48.75, » 3.80,

welches eine schwache Base ist und z. B. ein Pikrat in sternförmig an einander gelagerten Nadeln vom Schmp. 146° liefert.

0.1658 g Sbst.: 17.1 ccm N (16°, 754 mm).

C₁₂H₁₁O₂N₂Br, C₆H₃N₃O₇. Ber. N 11.78. Gef. N 12.00.

Das entsprechende 3-Bromanisyl-6-äthoxy-pyridazin

0.1554 g Sbst.: 0.2853 g CO₂, 0.0644 g H₂O.

C₁₃H₁₃O₂N₂Br. Ber. C 50.48, H 4.21.

Gef. » 50.07, » 4.60.

tritt in Stäbchen vom Schmp. 114° auf und liefert ein Pikrat vom Schmp. 154°.

0.1426 g Sbst.: 15.8 ccm N (18°, 754 mm).

C₁₃H₁₃O₂N₂Br, C₆H₃N₃O₇. Ber. N 12.43. Gef. N 12.76

Reduction des 3-Bromanisyl-6-chlorpyridazins. Ein Gemisch von 10 g 3-Bromanisyl-6-chlorpyridazin und 5 g rothem Phosphor wurde mit 60 ccm Jodwasserstoffsäure (Sdp. 127°) 8—10 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Unter Entweichen von Salzsäure und Bromwasserstoff löste sich die pulvrige Masse, und die Lösung blieb nur noch von Phosphor erfüllt. Nach einigen Stunden hatten sich in der erkalteten Lösung Krystalle abgeschieden, die sammt dem Phosphor abgesaugt und dann unter Zusatz von schwefliger Säure in heissem Wasser gelöst wurden. Die vom Phosphor abfiltrirte Lösung gab mit Ammoniak kleine, weisse Nadeln, die auf Grund der Analysen und des (früher nicht bestimmten) Schmp. 227° sich als das von Gabriel und Colman dargestellte Oxyphenylpyridazin, HO.C₆H₄.C₄H₃N₂, erwiesen.

0.1756 g Sbst.: 0.4492 g CO₂, 0.0786 g H₂O.

C₁₀H₈ON₂. Ber. C 69.77, H 4.65.

Gef. » 69.75, » 4.97.

Die kochende Jodwasserstoffsäure hat demnach das Molekül an drei Stellen verändert: Methyl, Brom und Chlor sind durch Wasserstoff ersetzt worden.

Da aller Wahrscheinlichkeit nach diese drei Reactionen nicht gleichzeitig verlaufen, so wurde ein Versuch angestellt, Zwischenproducte zu fassen. Zu dem Ende unterbrach ich die Reduction mit Jodwasserstoffsäure einmal nach zwei-, das andere Mal nach vierstündigem Kochen. Die abgesaugten Brocken waren in Wasser unter Zusatz von schwefliger Säure unlöslich — bis zur Oxybase war demnach die Reduction noch nicht vorgeschritten. — Um das Product vom Phosphor zu trennen, nahm ich es mit viel heissem Alkohol auf, doch konnte trotz wiederholten Umkrystallisirens aus Alkohol und Benzol, wie die Analysen zeigten, ein einheitlicher Körper nicht er-

halten werden. Doch liess sich bei zweistündigem Kochen nach häufigem Krystallisiren ein Product isoliren, dessen Analysen sich mehr und mehr dem für das 3-Bromanisyl-6-Jodpyridazin berechneten näherten.

0.2072 g Sbst.: 0.2647 g CO₂, 0.0464 g H₂O. — 0.1535 g Sbst.: 0.1940 g CO₂, 0.0348 g H₂O.

C₁₁H₈ON₂BrJ. Ber. C 33.76, H 2.05.

Gef. » 34.84, 34.47, » 2.49, 2.51.

Dieser Körper liegt aber thatsächlich vor; denn als man ihn mit Natriummethylat in methylalkoholischer Lösung erwärmte, wurde Jodnatrium und das schon oben beschriebene 3-Bromanisyl-6-methoxy-pyridazin vom Schmp. 137° erhalten.

0.1231 g Sbst.: 0.2190 g CO₂, 0.0565 g H₂O.

C₁₂H₁₁O₂N₂Br. Ber. C 48.81, H 3.72.

Gef. » 48.52, » 3.90.

Nach vierstündigem Kochen erhielt ich Körper, die sich in Alkali lösten, in denen demnach die CH₃O-Gruppe verseift war, die aber, wie der geringe Kohlenstoffgehalt zeigte, noch Jod und Brom enthalten mussten. Die Einwirkung der Jodwasserstoffsäure vollzieht sich daher wahrscheinlich in der Weise, dass zuerst Chlor durch Jod, dann Methyl durch Wasserstoff ersetzt wird und schliesslich Jod und Brom sich gegen Wasserstoff austauschen.

Bei den Versuchen, das Oxyphenylpyridazin in wässriger oder alkoholisch-alkalischer Lösung mit Jodmethyl oder methylschwefelsaurem Kalium in die Methoxybase zu verwandeln, wurden unter verschiedenen Bedingungen meistens rothbraun gefärbte, harzige Massen gewonnen.

Um die Einwirkung von Jodmethyl auf einen einfacheren derartigen Körper zu erproben, führte ich einen Versuch mit Phenylpyridazin aus; dabei zeigte es sich, dass die Componenten zum Jodmethylat des Phenylpyridazins, C₆H₅.C₄H₃N₂.CH₃J,

0.1993 g Sbst.: 0.1560 g AgJ.

C₁₁H₁₁N₂J. Ber. J 42.61. Gef. J 42.30,

zusammentreten, welches gelbe, in Holzgeist lösliche, durch Aether fällbare Nadeln vom Schmp. 179° darstellt.

Das Benzoylderivat des Oxyphenylpyridazins,

C₆H₅.CO.O.C₆H₄.C₄H₃N₂,

krystallisirt aus Alkohol in Nadeln vom Schmp. 179—180°.

0.1700 g Sbst.: 0.4576 g CO₂, 0.0690 g H₂O.

C₁₇H₁₂O₂N₂. Ber. C 73.91, H 4.35.

Gef. » 73.42, » 4.51.

Zur Nitrirung des Oxyphenylpyridazins wird zu 2 g Base in 8 ccm concentrirter Schwefelsäure unter Eiskühlung die berechnete Menge Kaliumnitrat hinzugegeben. Nach 15 Minuten giesst man die

Lösung in Wasser und übersättigt sie mit Ammoniak. Der gelbe Niederschlag wird 2 Mal aus kochendem Wasser umkrystallisirt, wobei er in kleinen Nadeln (2 g) vom Schmp. 205° anschiesst. Die Substanz, Oxynitrophenylpyridazin, ist schwer mit einheitlichem Schmelzpunkt zu erhalten, da bei der Nitrirung anscheinend ein Gemisch von Isomeren entsteht. Sie löst sich in Säuren und Alkalien, schwer in Wasser, leichter in Alkohol, Benzol und Essigester und wird durch Ligroïn aus diesen Lösungen wieder abgeschieden.

0.1876 g Sbst.: 0.3791 g CO₂, 0.0608 g H₂O.

C₁₀H₇N₃O₃. Ber. C 55.30, H 3.23.

Gef. » 55.11, » 3.60.

Wenn man die Nitrobase (1.2 g) mit rothem Phosphor (0.6 g) und Jodwasserstoffsäure (6 ccm) 3 Stunden lang kocht, so erstarrt die Lösung beim Erkalten zu einem Krystallbrei. Er wird abgesogen, in Wasser gelöst, die Lösung mit Ammoniak neutralisirt und gelinde erwärmt; dabei scheidet sich Amidooxyphenylpyridazin in Täfelchen vom Schmp. 176° ab.

0.1752 g Sbst.: 0.4137 g CO₂, 0.0810 g H₂O.

C₁₀H₉N₃O. Ber. C 64.17, H 4.81.

Gef. » 64.04, » 5.11.

Das Amidooxyphenylpyridazin löst sich in Säuren und Alkalien, in Alkohol und den üblichen Lösungsmitteln und wird durch kochendes Wasser unter Dunkelfärbung zersetzt.

II. 3-Methylpyridazin.

Für die Synthese des Methylpyridazins konnte, falls sie in analoger Weise verläuft wie die des Phenylpyridazins, die Lävulinsäure dienen. Schon Curtius und Rothenburg¹⁾ haben durch Condensation des Esters dieser Säure mit freiem Hydrazin das Lävulinsäurehydrazid, CH₃.CO.CH₂.CH₂.CO.NH.NH₂, und daraus beim Erhitzen unter Wasserabspaltung und Ringschluss das Methylpyridazinon vom Schmp. 94° erhalten.

Bequemer lässt sich Letzteres darstellen, wenn man nach Gabriel und Colman äquimolekulare Mengen Lävulinsäure und Hydrazinsulfat in der zur Bindung der Schwefelsäure nöthigen Menge Alkalilauge löst und das Ganze zur Trockne eindampft, den Rückstand mit absolutem Alkohol extrahirt und den nach Verdampfen der alkoholischen Lösung verbliebenen Körper destillirt. Die Ausbeute ist fast quantitativ.

Zur Ueberführung in Methylpyridazon werden 37 g Methylpyridazinon in 100 ccm warmem Eisessig langsam mit einem Mol.-Gew. Brom versetzt. Die Flüssigkeit entfärbt sich schnell unter Brom-

¹⁾ Journ. für prakt. Chem. 51, 508.

wasserstoffentwicklung; dann wurde sie ungefähr 15 Minuten erwärmt, worauf sie nach einigen Stunden zu einem festen Krystallbrei erstarrte, der abgesaugt und dann auf Thon gestrichen wurde. Aus wenig heissem Wasser unter Zusatz einiger Tropfen schwefliger Säure umkrystallisirt, bildete das Methylpyridazon, $\text{CH}_3 \cdot \text{C} \begin{matrix} \text{CH:CH} \\ \text{N-NH} \end{matrix} > \text{CO}$, schöne, rechtwinklige Prismen vom Schmp. 143° . Die Ausbeute betrug 30–31 g, d. b. 85 pCt. der Theorie.

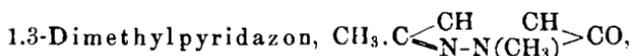
0.1748 g Sbst.: 0.3473 g CO_2 , 0.0888 g H_2O . — 0.1865 g Sbst.: 41.8 ccm N (21° , 758 mm).

$\text{C}_5\text{H}_6\text{N}_2\text{O}$. Ber. C 54.54, H 5.45, N 25.45.

Gef. » 54.19, » 5.64, » 25.61.

Das Methylpyridazon löst sich leicht in Wasser, Alkohol, Alkalien und verdünnten Säuren, in Aether und Benzol etwas schwerer. Die Substanz ist auch im Gegensatz zum Methylpyridazinon in warmer alkalischer wie in schwach saurer Lösung beständig, während jenes sich unter Ringspaltung und Stickstoffabgabe zersetzt. Es siedet bei ca. 288° , und zwar unzersetzt nur wenn es rein ist; zur Reinigung ist daher die Destillation nicht rathsam.

Das Pyridazon lässt sich leicht alkyliren. So gewinnt man, wenn man äquimolekulare Mengen Methylpyridazon, Natriummethylat und Jodmethyl in Methylalkohol ungefähr eine Stunde kocht, dann den Methylalkohol verjagt, mit Kalilauge versetzt und mit Benzol ausschüttelt, nach dem Verdunsten des Benzols eine Flüssigkeit, die, durch wiederholte fractionirte Destillation gereinigt, bei ca. 224° destillirt, mit Eis gekühlt, zu farblosen Blättchen erstarrt und sich als



erweist. Dasselbe schmilzt bei $38-39^\circ$, ist in Wasser, ebenso in Methyl- und Aethyl-Alkohol, Benzol und Essigester sehr leicht löslich, schwerer in Aether und Ligroin. Längere Zeit aufbewahrt, färbt es sich gelblich und zeigt schwach alkalische Reaction. Das Dimethylpyridazon besitzt keine basischen Eigenschaften.

0.1526 g Sbst.: 0.3225 g CO_2 , 0.0910 g H_2O .

$\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2\text{O}$. Ber. C 58.06, H 6.45.

Gef. » 57.64, » 6.62.

Das analog bereitete 1-Aethyl-3-methylpyridazon, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_4\text{H}_2\text{ON}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$, ist in seinen Eigenschaften dem Dimethylpyridazon sehr ähnlich, siedet bei ca. $229-231^\circ$ und ist bei gewöhnlicher Temperatur flüssig.

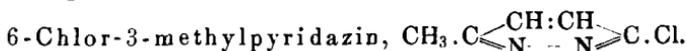
0.1060 g Sbst.: 0.2350 g CO_2 , 0.0724 g H_2O .

$\text{C}_7\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}$. Ber. C 60.87, H 7.25.

Gef. » 60.47, » 7.58.

Zur Darstellung des 3-Methyl-6-chlorpyridazins erwärmt man 20 g Methylpyridazon mit 60 ccm Phosphoroxychlorid eine halbe Stunde auf dem Wasserbade. Die entstandene gelbe Lösung wird von der Hauptmenge des Phosphoroxychlorids durch Destillation im Vacuum befreit und dann auf Eis gegossen, wobei eine klare Lösung entsteht. Letzere giebt mit starker Kalilauge eine gelbbraune Abscheidung, die abgesaugt, auf Thon gestrichen und dann mit Aether aufgenommen wird, der die beigemengten Verunreinigungen zurücklässt. Beim Abdestilliren des Aethers bleibt daher ein nur noch schwach gelbgefärbter Kuchen zurück, der mit Ligroin ausgekocht wird.

Aus diesem krystallisirt beim Erkalten in schneeweissen Nadeln vom Schmp. 59°



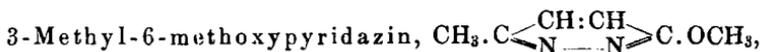
0.1670 g Sbst.: 0.2854 g CO₂, 0.0588 g H₂O. — 0.1094 g Sbst.: 21.3 ccm N (24.5°, 760 mm). — 0.1892 g Sbst.: 0.2163 g AgCl.

C₅H₅N₃Cl. Ber. C 46.69, H 3.89, N 21.79, Cl 28.27.

Gef. » 46.61, » 3.92, » 21.95, » 28.28.

Die Ausbeute betrug 16.6 g aus 20 g, d. h. 71 pCt. der Theorie.

In Wasser, Alkohol, Benzol, Essigester, Eisessig löst sich das 6-Chlor-3-methylpyridazin leicht, in Ligroin etwas schwerer; Salze bildet es nicht. Im absolut reinen Zustande und ganz trocken lässt es sich, doch auch nur unter partieller Zersetzung, destilliren; unreine Producte zersetzen sich bei der Destillation völlig. Das Halogen lässt sich leicht durch Alkoxyl ersetzen, wenn man die Chlorverbindung mit alkoholischen Natriumalkylat-Lösungen kocht, den Alkohol verjagt, Alkali zufügt und dann die Abscheidung mit Benzol auszieht und fractionirt. So dargestellt bildete das



eine farblose Flüssigkeit vom Sdp. 212—215°:

0.1426 g Sbst.: 0.3016 g CO₂, 0.0860 g H₂O.

C₆H₈N₂O. Ber. C 58.06, H 6.45.

Gef. » 57.68, » 6.70.

Der Körper hat basische Eigenschaften: Aus der Lösung in Säuren wird er durch Alkalien wieder abgeschieden. Mit Pikrinsäure, Platinchlorid, Goldchlorid, Chromsäure und Quecksilberchlorid bildet die Methoxybase ziemlich leicht lösliche Salze.

Das entsprechende 3-Methyl-6-äthoxy-pyridazin siedet bei ca. 229—231°.

0.1570 g Sbst.: 28.1 ccm N (21°, 760 mm).

C₇H₁₀N₂O. Ber. N 20.29. Gef. N 20.51.

Reduction des Chlormethylpyridazins. Eine innige Mischung von 10 g Methylchlorpyridazin, 5 g rothem Phosphor und

50 ccm Jodwasserstoffsäure vom Sdp. 127° wird 1—1¼ Stunde gekocht. Danach fügt man ungefähr 50 ccm heissen Wassers hinzu, wodurch eine röthliche Emulsion entsteht, kocht alsdann mit Thierkohle auf und dampft das Filtrat im Vacuum ein. Der zähe, gelbrothe, theilweise krystallische Rückstand giebt mit starker Kalilauge die Base als röthliches Oel, welches man mit Aether ausschüttelt. Nach Verdunsten desselben wird sie mit Kali und schliesslich mit metallischem Natrium getrocknet und destillirt. Die Ausbeute betrug 4.4 g aus 10 g, d. h. ca. 60 pCt. der Theorie.

Das 3-Methylpyridazin, $\text{CH}_3 \cdot \text{C} \begin{matrix} \text{CH} : \text{CH} \\ \text{N} \quad \quad \text{N} \end{matrix} \text{CH}$ ergab bei der Analyse:

0.1960 g Sbst.: 0.4585 g CO₂, 0.1126 g H₂O. — 0.1273 g Sbst.: 35.5 ccm N (24°, 762 mm).

C₅H₆N₂. Ber. C 63.82, H 6.38, N 29.78.

Gef. » 63.83, » 6.38, » 29.82.

Gleich dem Pyridazin ist das Methylpyridazin mit Wasser mischbar und mit Wasserdämpfen schwer flüchtig; es löst sich in Alkohol, Aether, Ligroin, Benzol sehr leicht; im reinen Zustande destillirt es unzersetzt als eine wasserklare Flüssigkeit, die sich jedoch beim Aufbewahren bald wieder bräunt. Die frisch destillirte Base wie auch ihre wässrige Lösung reagirt neutral. Das 3-Methylpyridazin hat bei 26° die Dichte 1.0486 (bezogen auf Wasser von 26°) und zeigt den Sdp. 214.5° (Faden ganz in Dampf) bei 760.5 mm Druck; es ist sehr hygroskopisch und erwärmt sich stark beim Zusatz von Wasser.

Mit Säuren, sowie mit Gold-, Platin-, Palladium- und Quecksilberchlorid bildet die Base gut krystallisirende Salze. Das Pikrat, C₅H₆N₂, C₆H₃N₃O₇, sternförmig an einander gelagerte Nadeln, schmilzt bei 143—144°.

0.1650 g Sbst.: 31.3 ccm N (21°, 766 mm).

C₁₁H₉N₅O₇. Ber. N 21.72. Gef. N 21.91.

Es ist bekannt, dass die Methylgruppe im Picolin, Chinaldin, Methylphtalazin, Lepidin etc. mit gewissen, Sauerstoff enthaltenden Körpern, z. B. Phtalsäureanhydrid oder Benzaldehyd, Condensationen unter Wasseraustritt eingeht. Es war daher zu prüfen, ob derartige Condensationen sich auch in der Pyridazinreihe bewerkstelligen lassen; dies ist, wie die nachstehend beschriebenen Versuche zeigen, beim Methylpyridazin in der That der Fall.

1. Condensation zum Phtalon. 1 g Methylpyridazin und 2 g Phtalsäureanhydrid wurden in einer Kohlensäure-Atmosphäre ¾ Stdn. auf 210° erwärmt. Unter Aufperlen trat die gewünschte Wasserabspaltung ein. Die glasige Schmelze wurde mit heissem Alkohol aufgenommen, vom harzigen Rückstand abfiltrirt und längere Zeit unter erneutem Zusatz von Alkohol gekocht. Beim Erkalten

schossen dunkelgelbe Nadeln an, die, unter Zusatz von etwas Thierkohle aus Eisessig umkrystallisirt, den Schmp. 278° zeigten und



darstellten.

0.1310 g Subst.: 0.3336 g CO₂, 0.0445 g H₂O. — 0.1178 g Subst.: 13 ccm N (25°, 760.5 mm).

C₁₃H₈N₂O₂. Ber. C 69.46, H 3.75, N 12.50.
Gef. » 69.64, » 3.77, » 12.37.

2. Condensation zum Cinnamenylpyridazin. 1 g Methylpyridazin und 2 g Benzaldehyd erhitze ich 5 Stunden auf 130—140°. Das überschüssige Bittermandelöl wurde mit Wasserdampf abgeblasen; es hinterblieb ein gelbbraunes Oel, in welchem die gewünschte Base enthalten ist; doch glückte es angesichts der geringen Ausbeute nicht, sie selber in reinem Zustande zu gewinnen. Ich beschränkte mich daher auf die Analyse einiger Salze. Zu dem Ende wurde das Product mit Salzsäure ausgekocht, die Lösung mit Thierkohle gekocht und eingeengt, worauf sich ein Chlorhydrat in schönen Nadeln abschied. Eine Lösung der Letzteren gab sowohl mit Natriumpikrat wie mit Platinchlorid schön krystallinische, schwer lösliche Fällungen, in welchen nach folgenden Analysen thatsächlich Salze des Cinnamenylpyridazins, C₆H₅.CH:CH.C₄H₃N₂, vorzuliegen scheinen.

Chlorplatinat, (C₁₂H₁₀N₂)₂PtCl₄, schmilzt unter Zersetzung.

0.2058 g Subst.: 0.0576 g Pt. — 0.2616 g Subst.: 0.0728 g Pt.

Ber. Pt 27.79. Gef. Pt 27.98, 27.83.

Pikrat, Schmp. 199—213°.

0.1744 g Subst.: 23.4 ccm N (17°, 768 mm).

C₁₂H₁₀N₂.C₆H₃O₇N₃ + 2H₂O. Ber. 15.66. Gef. 15.80.

Die Absicht, vom Methylpyridazin über die Carbonsäure zum Pyridazin selbst zu gelangen, scheiterte, denn sowohl bei der Oxydation mit 2- und 5-proc. Permanganatlösung wie mit Salpetersäure und Braunstein konnte ich keine wesentlichen Mengen der Pyridazincarbonsäure erhalten.