

574. A. Katzenellenbogen: Ueber *p*-Tolylpyridazin und einige seiner Derivate.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 12. November 1901.)

Unter Benutzung des von S. Gabriel und J. Colman¹⁾ angegebenen Verfahrens zur Bereitung des Phenylpyridazins habe ich das in der Ueberschrift genannte Pyridazin dargestellt und etwas eingehender studirt.

Die Ergebnisse meiner Arbeit sind im Folgenden kurz beschrieben.

Als Ausgangsmaterial diente β -*p*-Toluy-propionsäure, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$, welche nach E. Burcker²⁾ entsteht, wenn man ein Gemisch von 1 Theil Bernsteinsäureanhydrid, 15–20 Theilen Toluol und 1.5 Theilen gepulvertem Aluminiumchlorid 4 Tage in der Kälte stehen lässt.

Um nun die Reaction zu beschleunigen und den grossen Ueberschuss von Toluol zu vermeiden, verfuhr ich wie folgt:

20 g Bernsteinsäureanhydrid wurden in 100 g Toluol heiss gelöst, die Lösung schnell unter Umschwenken abgekühlt, der feine Krystallbrei mit 30 g Aluminiumchlorid in kleinen Portionen versetzt und 6–8 Stunden auf 40–50° erhitzt. Die Aufarbeitung geschah wie üblich. Die Ausbeute an Säure (Schmp. 127°) betrug 47 pCt. der Theorie. Sie konnte noch beträchtlich erhöht werden dadurch, dass man die Reaction bei gewöhnlicher Temperatur unter tüchtigem Durchschütteln des Gemisches sich vollziehen liess. Die Mischung der Componenten war dieselbe wie oben angegeben; das Chloraluminium trug ich in 3–4 Portionen ein. Das Ganze wurde in einer starkwandigen Flasche 15 Stunden auf der Maschine durchgeschüttelt; dabei entwickelte sich gleichmässig Chlorwasserstoff, welcher durch einen mit Schlauch und Chlorcalciumrohr versehenen Tubus die Flasche verliess.

Aus dem tiefgrünen, grossentheils krystallinischen Product wurden 27 g, d. h. 71 pCt. der Theorie an Säure isolirt.

β -*p*-Toluy-Propionsäure und Hydrazin.

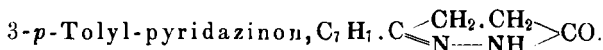
9.6 g *p*-Toluy-propionsäure und 6.5 g Hydrazinsulfat wurden in je 50 ccm *n*-Natron gelöst, dann vermischt und etwa 1½ Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Schon nach kurzer Zeit begann Krystallabscheidung; beim Erkalten erstarrte die Lösung zu einem

¹⁾ Diese Berichte 32, 395 [1899]. Vgl. auch O. Poppenberg, diese Berichte 34, 3257 [1901].

²⁾ Bull. soc. chim. 49, 449 [1880].

Krystallbrei. Das Product schoss aus heissem Alkohol in Prismen mit dachförmigen Endflächen an. Schmp. 155—156°.

Die Analysenzahlen stimmen auf das erwartete



0.1506 g Sbst.: 0.3886 g CO₂, 0.0870 g H₂O. — 0.1501 g Sbst.: 0.3859 g CO₂, 0.0878 g H₂O. — 0.1470 g Sbst.: 18.9 ccm N 17.5°, 772 mm).

C₁₁H₁₂N₂O. Ber. C 70.21, H 6.38, N 14.89.
Gef. » 70.41, 70.12, » 6.42, 6.50, » 15.04.

Der Körper ist in Eisessig leicht, etwas schwerer in kaltem Alkohol und Aether, in kaltem Wasser schwer löslich.

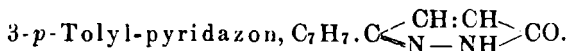
Die Ausbeute betrug ca. 78 pCt. der Theorie.

Um das *p*-Tolylpyridazinon in das *p*-Tolylpyridazon zu verwandeln, d. h. zwei Wasserstoffatome aus den beiden Methylengruppen abzuspalten, bediente ich mich nach dem Vorgange von Gabriel und Colman ¹⁾ des Broms.

p-Tolylpyridazinon und Brom.

In eine 100° warme Lösung von 5 g *p*-Tolylpyridazinon in 15 ccm Eisessig tröpfelte man sehr langsam 4.15 g (1 Mol.) Brom. Dann wurde die Lösung noch ca. 1/2 Stunde auf dem Wasserbade erhitzt, bis sie nur noch schwach gelb gefärbt war. Beim Erkalten erstarrte sie zu einem dicken Brei von radialfaserigen Krystallen, die nach etwa zweistündigem Stehenlassen abgesaugt und auf Thon getrocknet wurden. Die Ausbeute an unreinem Product betrug ca. 4 1/2 g. Zur Analyse diente eine Probe der Substanz, die zunächst aus verdünntem Alkohol, dann nochmals aus absolutem Alkohol umkrystallisirt worden war.

Die Analysenzahlen stimmen auf das



0.1503 g Sbst.: 0.3930 g CO₂, 0.0766 g H₂O. — 0.1482 g Sbst.: 0.3847 g CO₂, 0.0736 g H₂O. — 0.1593 g Sbst.: 20 ccm N (12.5°, 768 mm).

C₁₁H₁₀N₂O. Ber. C 70.97, H 5.38, N 15.05.
Gef. » 71.31, 70.79, » 5.66, 5.52, » 15.03.

Die Substanz ist nicht in Ammoniak, dagegen in verdünntem Alkali löslich und wird durch überschüssiges Alkali als Alkalisalz wieder abgeschieden. Leicht löslich in Eisessig, aus dem sie in Prismen oder sechsseitigen Tafeln krystallisirt, schwerer in Aether, Alkohol und Benzol, wenig in Wasser löslich. Schmp. 225°.

¹⁾ Diese Berichte 32, 399 [1899].

Methylierung des *p*-Tolylpyridazons.

Man vermischte 3 g *p*-Tolylpyridazon, in warmem Holzgeist gelöst, mit einer Lösung von 0.38 g Natrium in 4 ccm Holzgeist, fügte dann etwa 5.6 g Jodmethyl zu und kochte am Rückflusskühler bis zum Verschwinden der alkalischen Reaction, was zwei bis drei Stunden in Anspruch nahm. Nach dem Abdampfen des Methylalkohols und des überschüssigen Jodmethyls blieb ein Oel zurück, das nach Zusatz von Wasser und einigen Tropfen Alkalilauge erstarrte. Dasselbe wurde auf Thon getrocknet und in wenig heissem Alkohol aufgenommen, aus welchem der Körper beim Erkalten in farblosen Nadeln sich abschied, die bei 125° schmolzen. Der Methylkörper löst sich schwer in Wasser, sehr leicht dagegen in Alkohol, Aether, Eisessig und Benzol, schwerer in Ligroin.

Durch ihre Unlöslichkeit in Säuren und ihren Schmelzpunkt unterscheidet sich die vorliegende Substanz von dem weiter unten zu beschreibenden isomeren Tolylmethoxy-pyridazin (Schmp. 114—115°); ihr Alkyl kann danach hier nur an den Stickstoff getreten sein unter Bildung von



0.1589 g Sbst.: 0.4188 g CO₂, 0.0878 g H₂O. — 0.1464 g Sbst.: 17.4 ccm N (20°, 766 mm).

C₁₂H₁₂N₂O. Ber. C 72.00, H 6.00, N 14.00.

Gef. » 71.88, » 6.14, » 14.04.

Das analog erhältliche 1-Aethyl-3-*p*-tolyl-pyridazon krystallisirt aus siedendem Ligroin in farblosen Nadeln vom Schmp. 96—97° und ist in Wasser sehr schwer, in den üblichen organischen Lösungsmitteln dagegen sehr leicht löslich.

0.1518 g Sbst.: 0.4045 g CO₂, 0.0940 g H₂O. — 0.1503 g Sbst.: 0.4007 g CO₂, 0.0902 g H₂O. — 0.1428 g Sbst.: 16.4 ccm N (20°, 756 mm).

C₁₃H₁₄N₂O. Ber. C 72.90, H 6.54, N 13.08.

Gef. » 72.67, 72.71, » 6.88, 6.67, » 13.07.

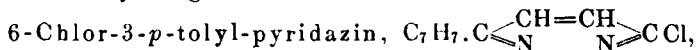
Um von dem Tolylypyridazon zu der sauerstofffreien Base zu gelangen, brachte ich

p-Tolylypyridazon und Phosphoroxychlorid

im Verhältniss von 4 g : 8 ccm zusammen und erhitzte das Gemisch in einem Kölbchen mit eingeschliflenem Steigrohr auf dem Wasserbade ca. 20 Minuten, bis alles in Lösung gegangen war. Die dunkelbraune Flüssigkeit wurde dann noch warm auf zerstoßenes Eis langsam unter Umrühren gegossen, der nach Zerfall des überschüssigen Phosphoroxychlorids entstandene Krystallbrei abgesogen und aus Alkohol umkrystallisirt.

Der Körper ist in Alkohol, Aether, Eisessig, Essigester und Aceton ziemlich leicht löslich, in Wasser dagegen unlöslich und krystallisirt aus Alkohol in spitz zulaufenden Prismen, die bei 153° schmelzen. Schon bei 90—100° sublimirt die Substanz langsam in stark lichtbrechenden Prismen.

Die Analyse ergab auf



stimmende Zahlen.

0.1524 g Sbst.: 0.3610 g CO₂, 0.0623 g H₂O. — 0.1486 g Sbst.: 18.1 ccm N (19°, 754.5 mm). — 0.1328 g Sbst.: 0.0929 g AgCl.

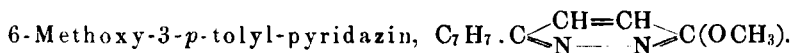
C₁₁H₉N₂Cl. Ber. C 64.55, H 4.40, N 13.69, Cl 17.36.

Gef. » 64.60, » 4.54, » 13.89, » 17.30.

Der Chlorkörper löst sich nur in starker Salzsäure und scheidet er sich beim Zusatz vom Wasser wieder aus.

Während die zuvor erwähnten Methyl- und Aethyl-Verbindungen das Alkyl an Stickstoff gebunden enthalten, sind im Folgenden die isomeren Körper besprochen, in welchen die Alkyle am Sauerstoff haften, und welche im Gegensatz zu ihren Isomeren ausgesprochene Basen sind.

2 g Chlorkörper werden mit einer Lösung von 0.22 g Natrium in etwa 5 ccm Holzgeist auf dem Wasserbade 1—2 Stunden lang unter Rückfluss gekocht. Den nach dem Verjagen des Holzgeistes verbliebenen Rückstand befreit man mit Wasser vom Kochsalz und krystallisirt ihn aus wenig siedendem Alkohol um. Beim Erkalten schiessen viereckige, silberglänzende Tafeln an, die in Aether leicht, etwas schwerer in Ligroin und nicht in Wasser löslich sind. Schmp. 114—115°. Die Verbindung ist



0.1506 g Sbst.: 0.3955 g CO₂, 0.0809 g H₂O. — 0.1634 g Sbst.: 20 ccm N (19°, 756 mm).

C₁₂H₁₂N₂O. Ber. C 72.00, H 6.00, N 14.00.

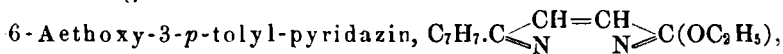
Gef. » 71.62, » 5.97, » 14.00.

Sein Chlorplatinat, (C₁₂H₁₂N₂O)₂·H₂PtCl₆, bildet goldgelbe, schwer lösliche, mikroskopische Kryställchen, die bei 177—179° unter Aufschäumen sich zersetzen.

0.1397 g Sbst.: 0.0336 g Pt.

C₂₄H₂₆N₄O₂PtCl₆. Ber. Pt 24.07. Gef. Pt 24.05.

Analog wurde das



erhalten, welches aus Alkohol in grossen, derben Nadeln vom Schmp. 106° krystallisirt und sich fast garnicht in Wasser, leicht in heissem Alkohol, Ligroin, Eisessig und Aether löst.

0.1696 g Subst.: 0.4515 g CO₂, 0.1016 g H₂O. — 0.1485 g Subst.: 17 ccm N (17°, 758 mm).

C₁₃H₁₄N₂O. Ber. C 72.90, H 6.54, N 13.08.

Gef. » 72.60, » 6.65, » 13.26.

Sein Pikrat, C₁₃H₁₄N₂O · C₆H₃N₃O₇, krystallisirt aus Alkohol in radialförmig angelagerten, feinen, citronengelben Nadeln, die in Wasser schwer löslich sind. Schmp. 118°.

0.1558 g Subst.: 22 ccm N (13.5°, 757 mm).

C₁₉H₁₇N₅O₈. Ber. N 15.80. Gef. N 16.61.

Das Chlorplatinat, (C₁₃H₁₄N₂O)₂ · H₂PtCl₆, fällt zunächst als ein Gerinnsel aus; man kocht es nun sammt der Mutterlauge unter Zusatz von etwas Salzsäure auf, wobei eine fast klare Lösung entsteht; die vom unlöslichen Rückstand heiss filtrirte Flüssigkeit lässt beim Erkalten das Platinsalz als goldgelbes Krystallpulver fallen, das bei ca. 146° unter Zersetzung schmilzt und in Alkohol und Wasser löslich ist.

0.1515 g Subst.: 0.0353 g Pt.

C₂₆H₂₀N₄O₂PtCl₆. Ber. Pt 23.27. Gef. Pt 33.30.

Das Chloraurat, C₁₃H₁₄N₂O · HAuCl₄, bildet zunächst eine Emulsion, die beim Reiben mit dem Glasstabe in mikroskopische Kryställchen übergeht; es ist leicht löslich in Alkohol, etwas schwerer in Wasser, erweicht von ca. 130° an und schmilzt bei 150—151°.

0.1445 g Subst.: 0.0509 g Au.

C₁₃H₁₃N₂O AuCl₄. Ber. Au 35.56. Gef. Au 35.23.

Das Bichromat, (C₁₃H₁₄N₂O)₂ · H₂Cr₂O₇, stellt ein orangerotes krystallinisches Pulver dar, welches in mikroskopischen Nadelchen ausschiesst. Es erweicht bei ca. 65°, bei 106° ist es fast ganz geschmolzen und schmilzt total unter Zersetzung erst bei ca. 125°. Beim Trocknen über Schwefelsäure färbt es sich dunkler.

0.2368 g Subst.: 0.0524 g Cr₂O₃.

(C₁₃H₁₄N₂O)₂ H₂Cr₂O₇. Ber. Cr 16.10. Gef. Cr 15.16.

Aehnlich den Methoxy- und Aethoxy-Verbindungen kann man das

6-Phenoxy-3-*p*-tolyl-pyridazin, C₄H₂N₂(C₇H₇)OC₆H₅, gewinnen, wenn man 0.12 g Natrium in etwa 8 g Phenol löst, 1 g Chlorbase zugiebt und das Ganze etwa eine Stunde lang auf 120—130° erhitzt. Das Reactionsproduct, ein brauner Syrup, wurde mit Alkalilauge versetzt und mit Aether ausgeschüttelt. Beim Verdunsten des Aethers hinterblieb der Phenoxykörper in langen, blendend weissen Nadeln vom Schmp. 135°.

0.0814 g Subst.: 8 ccm N (28°, 757 mm).

C₁₇H₁₄N₂O. Ber. N 10.68. Gef. N 10.75.

Die Phenoxyverbindung löst sich fast gar nicht in Wasser, dagegen leicht in Alkohol, Aether, Eisessig und Benzol, weniger leicht in Ligroin. Sie wird nur von heissen Mineralsäuren aufgenommen.

6-Chlor-3-*p*-Tolylpyridazin und Jodwasserstoff.

Jodwasserstoff wirkt auf den Chlorkörper derart ein, dass das Chlor zunächst durch Jod und schliesslich durch Wasserstoff ersetzt wird. Es gelingt durch geeignete Bemessung der Operationsdauer, die Reaction in der Zwischenphase festzuhalten.

Zu dem Ende kocht man 3 g Chlor-*p*-tolylpyridazin, $1\frac{1}{2}$ g rothen Phosphor und 15 ccm Jodwasserstoff vom Sdp. 127° in einem mit eingeschlifftem Rückflusskühler versehenem Kolben $1\frac{1}{2}$ Stdn. Das Reactionsproduct, welches, neben unverändertem Phosphor und Jodwasserstoffsäure, aus einer gelben Masse besteht, wird mit Wasser verdünnt, filtrirt, der Rückstand mit viel absolutem Alkohol aufgekocht und die Lösung heiss vom Phosphor abfiltrirt. Nach Erkalten der dunkelrothen Lösung scheiden sich fast farblose, mikroskopische Prismen ab, die bei 188° schmelzen, nicht in Wasser, ziemlich leicht in siedendem Alkohol, leicht in Eisessig und schwerer in Ligroin löslich sind; sie bestehen aus

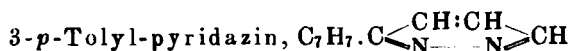
6-Jod-3-*p*-tolyl-pyridazin, $C_{11}H_9N_2J$.

0.2022 g Sbst.: 0.3337 g CO_2 , 0.0590 g H_2O . — 0.1597 g Sbst.: 12.8 ccm N (11° , 763 mm).

$C_{11}H_9N_2J$. Ber. C 44.59, H 3.04, N 9.46.

Gef. * 45.01, * 3.24, * 9.60.

Ausbeute ca. 40 pCt. der Theorie.



bildet sich, wenn man das oben genannte Gemisch aus Chlorkörper, rothem Phosphor und Jodwasserstoffsäure etwa 7 Stdn. lang im Sieden erhält. Die anfangs braunrothe, von gelbgrauen bis gelben Brocken erfüllte Flüssigkeit wird im Verlaufe der Zeit dunkelbraun, und die festen Partikelchen gehen bis auf den überschüssigen Phosphor in Lösung. Alsdann zieht man die Masse wiederholt mit siedendem Wasser unter Zusatz von etwas wässriger schwefliger Säure aus und versetzt die vereinigten Extracte mit Ammoniak im Ueberschuss. Dabei scheidet sich eine reichliche Menge rosarother glänzender Kryställchen ab. Aus siedendem Wasser unter Zusatz von Thierkohle gereinigt, bildet die Base farblose, silberglänzende, viereckige, ziemlich grosse Täfelchen vom Schmp. $106-107^{\circ}$; sie löst sich leicht in Alkohol, Aether, Eisessig, Aceton, Essigester, Chloroform und Benzol, weniger in Ligroin und Wasser. Schon bei ca. 90° sublimirt sie in langen, derben Stäbchen oder Täfelchen.

An reinem Product erhielt ich ca. 42 pCt. der theoretischen Ausbeute.

0.1084 g Sbst.: 0.3098 g CO₂, 0.0586 g H₂O. — 0.1189 g Sbst.: 16.8 ccm N (18°, 757 mm). — 0.1128 g Sbst.: 16.9 ccm N (30°, 761 mm).

C₁₁H₁₀N₂. Ber. C 77.65, H 5.88, N 16.47.

Gef. » 77.95, » 6.01, » 16.26, 16.28.

Das Pikrat, C₁₁H₁₀N₂.C₆H₃N₃O₇, krystallisiert aus Alkohol in Prismen, vom Schmp. 151°, und ist in Wasser schwerer löslich als in Alkohol.

0.1887 g Sbst.: 27.8 ccm N (11°, 758 mm).

C₁₇H₁₃N₅O₇. Ber. N 17.54. Gef. N 17.52.

Das Chlorplatinat, (C₁₁H₁₀N₂)₂.H₂PtCl₆, ein goldgelbes Krystallpulver, ist in Alkohol und Wasser schwer löslich, sintert bei ca. 90° und zersetzt sich bei etwa 125°.

0.0988 g Sbst.: 0.0255 g Pt.

C₂₂H₂₂N₄PtCl₆. Ber. Pt 26.00. Gef. Pt 25.81.

Das Chloraurat, C₁₁H₁₀N₂.HAuCl₄, stellt ein hellgelbes Krystallpulver dar, das in Alkohol leicht, in Wasser dagegen schwer löslich ist, bei ca. 147° erweicht und unscharf bei 198° schmilzt.

0.1374 g Sbst.: 0.0528 g Au.

C₁₁H₁₁N₂AuCl₄. Ber. Au 38.63. Gef. Au 38.43.

1. Nitrirung des *p*-Tolylpyridazins.

In eine Lösung von 3 g Tolylpyridazin in 12 ccm concentrirter Schwefelsäure werden 2.1 g Salpeter unter Kühlung und in kleinen Portionen eingetragen, die Mischung nach etwa 1/4 Stunde in 150 ccm Wasser gegossen, unter Kühlung mit überschüssigem Ammoniak gefällt und der Niederschlag aus viel siedendem Wasser umkrystallisiert. Der Körper bildet feine, farblose Nadeln, die bei 133° schmelzen, und besteht der Analyse zufolge aus

Nitro-3-*p*-Tolylpyridazin, NO₂.C₇H₆.C₄H₃N₂.

0.1572 g Sbst.: 26.2 ccm N (19°, 763 mm).

C₁₁H₉N₃O₂. Ber. N 19.59. Gef. N 19.24.

Die Nitrobase ist in siedendem Alkohol leicht, in Wasser schwer löslich und bildet folgende Salze:

Das Pikrat, C₁₁H₉N₂(NO₂).C₆H₃N₃O₇, fällt in citronengelben, flachen, schwer löslichen Prismen aus, sintert bei ca. 170° und schmilzt nicht scharf bei 184°.

0.1112 g Sbst.: 18.2 ccm N (24.5°, 768 mm).

C₁₇H₁₂N₆O₉. Ber. N 18.92. Gef. N 18.51.

Das Chlorplatinat, (C₁₁H₉N₂.NO₂)₂.H₂PtCl₆, ein goldgelbes Krystallpulver, ist in Wasser schwer löslich, färbt sich bei 240° hellgelb und schmilzt unter Zersetzung bei 258°.

0.1781 g Sbst.: 0.0413 g Pt.

C₃₂H₂₀N₆O₄PtCl₆. Ber. Pt 23.21. Gef. Pt 23.19.

Das Chloraurat, $C_{11}H_9N_2(NO_2) \cdot HAuCl_4$, ist ein hellgelbes, schwer lösliches Pulver und schießt aus verdünnter Salzsäure in feinen Stäbchen an, die bei $211-212^\circ$ nach vorangehendem Erweichen schmelzen.

0.1822 g Sbst.: 0.0655 g Au.

$C_{11}H_{10}N_3O_2AuCl_4$. Ber. Au 35.50. Gef. Au 35.95.

Zur Reduction werden 3 g Nitrobase in 20 ccm concentrirter Salzsäure mit 10 g krystallisirtem Zinnchlorür versetzt. Die Mischung erstarrt bald zu einem Krystallbrei, der beim Erwärmen im Wasserbade sich zum grössten Theil auflöst und beim Erkalten wiedererscheint. Man nimmt ihn in Wasser auf und versetzt die Lösung so lang; mit Kalilauge, bis der Niederschlag von Zinnsäure wieder in Lösung gegangen ist, während Oeltröpfchen hinterbleiben, die beim Abkühlen erstarren; sie sind

Amido-3-*p*-Tolylpyridazin, $NH_2 \cdot C_7H_6 \cdot C_4H_3N_2$.

0.1356 g Sbst.: 27 ccm N (22° , 758 mm).

$C_{11}H_{11}N_3$. Ber. N 22.70. Gef. N 22.50.

Die Base krystallisirt aus Alkohol in braungelben, gezahnten Blättchen, aus kochendem Wasser in Nadelbüscheln und schmilzt bei $142-14^\circ$. Ihr Pikrat schmilzt unscharf bei etwa $170-171^\circ$ unter Zersetzung.

Das Chlorplatinat schießt aus Alkohol in Stäbchen an und schmilzt noch nicht bei 260° .

Zur Ueberführung in die Oxybase erwärmt man 1 g Amidobase in 20 ccm 10-procentiger Schwefelsäure mit einer Lösung von 0.4 g Natriumnitrit in 20 ccm Wasser langsam auf dem Wasserbade. Nachdem die Gasentwicklung vorüber ist, wird die dunkelrothe Lösung mit Thierkohle entfärbt und mit Ammoniak übersättigt: es scheidet sich dabei eine graue Krystallmasse ab, die, aus Alkohol umkrystallisirt, prismatische Stäbchen vom Schmp. $210-211^\circ$ bildet; sie sind

Oxy-3-*p*-Tolylpyridazin, $OH \cdot C_7H_6 \cdot C_4H_3N_2$.

0.0980 g Sbst.: 13 ccm N (25° , 766 mm).

$C_{11}H_{10}N_2O$. Ber. N 15.05. Gef. N 15.04.

Die Base löst sich in starken Säuren und in fixen Alkalien. Ihr Hydrochlorat stellt farblose Nadeln, ihr Bichromat orangegelbe, viereckige Kryställchen dar. Behufs Gewinnung des Chlorplatinats, $(C_{11}H_9N_2 \cdot OH)_2H_2PtCl_6$, wurde der Oxykörper in concentrirter Salzsäure heiss gelöst und mit einer ebenfalls concentrirten Platinchloridlösung versetzt, die dabei entstandene Fällung sammt der Mutterlauge unter Zusatz von starker Chlorwasserstoffsäure gekocht und die Lösung heiss filtrirt, wonach das Salz in orangegelben, zuge-

spitzen Stäbchen anschoss. Im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet, ergab es:

0.1444 g Sbst.: 0.0366 g Pt.

$C_{29}H_{22}N_4O_2PtCl_6$. Ber. Pt 25.59. Gef. Pt 25.35.

Es ist in siedendem Wasser, Alkohol und Eisessig ziemlich leicht löslich und schmilzt unter Aufschäumen bei 175°.

Das Benzoylderivat der Amidobase, $C_6H_5CO.NH.C_7H_6.C_4H_5N_2$, in üblicher Weise bereitet, schießt aus verdünntem Alkohol in Stäbchen vom Schmp. 178—179° an.

0.1089 g Sbst.: 0.2964 g CO_2 , 0.0548 g H_2O . — 0.1361 g Sbst.: 18.2 ccm N (27°, 767 mm).

$C_{18}H_{15}N_3O$. Ber. C 74.74, H 5.19, N 14.53.

Gef. » 74.23, » 5.59, » 14.90.

2. Oxydation des *p*-Tolylpyridazins.

Zu einer warmen Lösung von 2 g *p*-Tolylpyridazin in einem Liter Wasser fügt man nach Zusatz von einigen Cubikcentimetern Alkalilauge 4 g gepulvertes Kaliumpermanganat und erhitzt das Gemisch auf dem Wasserbade. Bereits nach kurzer Zeit beginnt die Ausscheidung von Braunstein, und nach 3—4-stündigem Erwärmen ist die Flüssigkeit ganz farblos geworden. Sie wird abfiltrirt und auf dem Wasserbade fast bis zur Trockne eingedampft. Den zurückgebliebenen Brei nimmt man dann mit wenig Wasser auf, filtrirt vom unlöslichen Rückstand ab und versetzt mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure so lange, als sich noch ein kreideähnliches Pulver abscheidet, das sich nur langsam absetzt. Aus siedendem absolutem Alkohol, in welchem es schwer löslich ist, umkrystallisirt, bildet es feine Nadelchen (1 g), die sich in Eisessig ziemlich leicht, schwerer in Aether, Ligroin und Essigester und fast garnicht in Wasser lösen.

Die Analyse stimmt auf Pyridazyl-3-*p*-benzoësäure, $CO_2H.C_6H_4.C_4H_5N_2$.

0.1288 g Sbst.: 15.3 ccm N (18°, 763 mm).

$C_{11}H_8N_2O_2$. Ber. N 14.00. Gef. N 13.77.

Die Säure schmilzt noch nicht bei 270°.

Ihr Silbersalz, $C_{11}H_7N_2O_2Ag$, fällt als schwer löslicher, weisser, voluminöser Niederschlag aus.

0.1154 g Sbst.: 0.0408 g Ag.

$C_{11}H_7N_2O_2Ag$. Ber. Ag 35.11. Gef. Ag 35.35.

3. *p*-Tolylpyridazin und Jodmethyl

vereinigen sich bei gewöhnlicher Temperatur zu einem Jodmethylat, $C_{11}H_{10}N_2.CH_3J$, das in gelben, glänzenden Prismen anschiesst, die nicht in Aether, Benzol und Ligroin, leicht in Alkohol und Eisessig löslich sind.

0.1373 g Sbst.: 10.8 $\frac{1}{2}$ ccm N (27°, 764 mm).

$C_{12}H_{13}N_2J$. Ber. N 8.97. Gef. N 8.73.

Die Substanz erweicht unter Rothfärbung bei ca. 94° und schmilzt bei 182–183°.

Das Pikrat, $C_{11}H_{10}N_2(CH_3)(C_6H_2[NO_2]_3O)$, der Methylbase, aus der wässrigen Lösung des Jodids und Natriumpikrat dargestellt, bildet in Alkohol und Wasser leicht lösliche, citronengelbe Prismen, die bei ca. 174° sintern und bei 183–184° schmelzen.

0.1528 g Sbst.: 22 ccm N (25°, 767 mm).

$C_{18}H_{15}N_5O_7$. Ber. N 16.95. Gef. N 16.22.

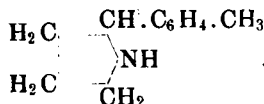
Das Chlorplatinat, $(C_{11}H_{10}N_2 \cdot CH_3Cl)_2PtCl_4$, aus dem Jodmethylat mittels Chlorsilber etc. bereitet, stellt ein orangefarbenes Kristallpulver dar, das in Wasser und Alkohol schwer löslich ist und bei 214–215° unter Aufschäumen sich zersetzt.

0.1785 g Sbst.: 0.0442 g Pt.

$C_{24}H_{26}N_4PtCl_6$. Ber. Pt 25.06. Gef. N 24.76.

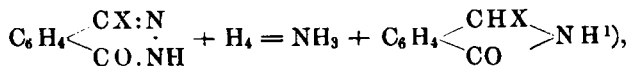
4. Die Hydrirung des *p*-Tolylpyridazins

mittels Natrium und Alkohol ergab das Resultat, dass neben dem erwarteten *p*-Tolylhexahydropyridazin anscheinend gleichzeitig das um eine Imidogruppe ärmere *p*-Tolylpyrrolidin,

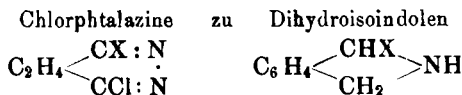


entsteht.

Dieser Uebergang des sechsgliedrigen Pyridazinringes in den fünfgliedrigen Ring des Pyrrolidins findet seine Analogie in den Beobachtungen, dass aus Phtalazonen bei der Reduction unter Abgabe eines Atoms Stickstoff Phtalimidine sich bilden:



dass ferner



sich reduciren lassen²⁾.

Die beiden, im vorliegenden Falle erhaltenen Reactionsproducte sind Oele und wurden, da sie keine Kriterien der Reinheit besaßen und angesichts der geringen Mengen nicht durch Destillation zu reinigen waren, für die Analyse in das salpetersaure bzw. pikrin-

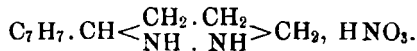
¹⁾ Racine, diese Berichte 20, 379 [1887]; Gabriel und Neumann, ebenda 26, 524, 706 [1893]; O. Bromberg, ebenda 29, 1437 [1896].

²⁾ Gabriel u. Neumann, diese Berichte 26, 526, 711 [1893]; O. Bromberg, ebenda 29, 1438, 1441 [1896]; K. Fränkel, ebenda 33, 2808 [1900].

saure Salz verwandelt. Ich verfuhr bei dieser Untersuchung folgendermaassen:

In eine siedende Lösung von 3 g *p*-Tolylpyridazin in ca. 150 ccm absolutem Alkohol warf ich durch den Rückflusskühler 15 g Natrium allmählich ein. Nachdem alles Metall sich gelöst hatte, wurde der Alkohol mit Wasserdampf abgeblasen und der Rückstand mit Aether ausgeschüttelt. Das nach dem Verdampfen des Aethers hinterbliebene gelbe Oel ging, mit verdünnter Salpetersäure übersättigt, unter Rothfärbung und freiwilliger Erwärmung in Lösung. Beim Abkühlen erstarrte die Flüssigkeit zu einem Brei hellrother Krystalle. Letztere wurden abgesogen und unter Zusatz von Thierkohle in sehr wenig siedendem Wasser gelöst, woraus nach dem Erkalten farblose Prismen anschossen, die bei 186° schmolzen und in Alkohol sehr leicht löslich waren. Sie sind das

Nitrat des 3-*p*-Tolylhexahydropyridazins,



0.1425 g Sbst.: 0.2869 g CO₂, 0.0920 g H₂O. — 0.1035 g Sbst.: 15.2 ccm N (11°, 752 mm).

C₁₁H₁₇N₃O₃. Ber. C 55.23, H 7.11, N 17.57.

Gef. » 54.91, » 7.17, » 17.34.

Das Pikrat, C₁₁H₁₆N₂·C₆H₃N₃O₇, ist ein gelbgrüner Niederschlag, der aus Alkohol in Rhomboëdern krystallisirt, bei ca. 160° dunkelt und bei 167—168° unter Zersetzung schmilzt.

0.1080 g Sbst.: 15.5 ccm N (11°, 760 mm).

C₁₇H₁₉N₅O₇. Ber. N 17.28. Gef. N 17.11.

Goldchloridlösung wird durch die Hexahydrobase reducirt.

Beim Uebersättigen der salpetersauren Mutterlauge des Nitrats mit Alkalilauge scheidet sich nach dem Abkühlen ein dunkelroth gefärbtes Oel von fettaminartigem Geruch ab, das mit Wasserdampf flüchtig ist und dem Wasser eine alkalische Reaction ertheilt.

Auch beim Hydriren des analogen Phenylpyridazins hat Gabriel¹⁾ ein Nebenproduct von ähnlichen Eigenschaften erhalten, dessen Untersuchung aber aus Mangel an Material unterbleiben musste.

Um das von mir erhaltene Nebenproduct von Verunreinigungen zu befreien, wurde es mit Wasserdampf abgetrieben, das alkalische Destillat mit Chlorwasserstoffsäure schwach angesäuert und die Lösung völlig eingedampft, wobei ein Chlorhydrat als hellbrauner Syrup hinterblieb. Meine Versuche, aus der Base krystallisirte Salze,

¹⁾ Diese Berichte 32, 403 [1899].

wie Chlorplatinat, Chloraurat, Bichromat und Kaliumferrocyanat, zu erhalten, schlugen fehl: die genannten Salze bildeten Oeltröpfchen, die auch nach mehrtägigem Stehenlassen nicht krystallisirten.

Ich musste mich daher auf die Darstellung des Pikrats beschränken. Es gelang mir einmal ein paar Kryställchen desselben direct zu erhalten, mit deren Hülfe es mir nachher ermöglicht wurde, auch grössere Mengen des Salzes, welche auf Zusatz von $\frac{1}{10}$ -n.-Natriumpikrat zu einer concentrirten Lösung des obigen Syrups zunächst als Oel ausfiel, durch Einimpfen in den krystallisirten Zustand überzuführen.

Die Analysen stimmten sehr gut auf die Formel:



0.1923 g Sbst.: 0.3705 g CO_2 , 0.0833 g H_2O . — 0.1823 g Sbst.: 0.3523 g CO_2 , 0.0775 g H_2O . — 0.1860 g Sbst.: 0.3586 g CO_2 , 0.0804 g H_2O . — 0.1546 g Sbst.: 19.6 ccm N (22.5°, 751 mm). — 0.1562 g Sbst.: 20.2 ccm N (25.5°, 752 mm).

$C_{17}H_{18}N_4O_7$. Ber. C 52.31, H 4.62, N 14.36.
Gef. » 52.54, 52.70, 52.51, » 4.81, 4.72, 4.80, » 14.16, 14.38.

Das Salz ist in Eisessig, Alkohol, Essigester, Benzol und Chloroform leicht löslich, schwerer in Wasser, noch schwerer in Ligroin. Es sintert bei ca. 145° und schmilzt bei 150°.

Subtrahirt man nun von der Formel $C_{17}H_{18}N_4O_7$ die Elemente der Pikrinsäure $C_6H_3N_3O_7$, so hinterbleibt als Formel der zu Grunde liegenden Base der Ausdruck $C_{11}H_{15}N$; sie ist also zweifellos stickstoffärmer als die ursprüngliche Base, der die Formel $C_{11}H_{10}N_2$ zukommt. Somit hat sich ein Atom Stickstoff abgespalten, und zwar als Ammoniak, welches auch thatsächlich in reichlicher Menge beobachtet worden ist.

Die Reduction dürfte demnach im Sinne folgender Gleichung zum *p*-Tolylpyrrolidin geführt haben:

