

94. Otto Ruff und Wilhelm Plato:
Zu den Mittheilungen der Herren Borchers und Stockem
über die Gewinnung des Calciums.

(Eingegangen am 27. Januar 1903.)

Zu den genannten Mittheilungen (diese Berichte 36, 17 [1903]) bemerken wir, dass nach unserer Ansicht das Verfahren der Herren Borchers und Stockem zur Gewinnung von Calcium¹⁾ in seinem wichtigsten Punkt, nämlich in der Zusammensetzung des Schmelzflusses, von dem unsern kaum verschieden ist.

Bezüglich der Isolirung des elektrolytisch abgeschiedenen Metalls sehen wir in demselben nur eine unvollkommenere Vorstufe unseres Verfahrens, da wir denselben Metallschwamm, welchen die Herren Borchers und Stockem als solchen mit einem Gehalt von höchstens 90 pCt. Calcium isoliren, durch zweckmässige Maassregeln zu regulischem Metall zusammenschmelzen und mit einem Gehalt von 99.3 pCt. Metall isoliren können, ohne bei richtiger Ausführung den von diesen Herren vermutheten Metallverlust zu haben. Da exacte Daten bezüglich des elektrischen Energieaufwandes von keiner Seite vorliegen, entziehen sich die ökonomischen Verhältnisse auch der Kritik.

Im Uebrigen sind wir nicht in der Lage, auf solche allgemein gehaltenen Erklärungen an dieser Stelle weiter einzugehen und verweisen bezüglich der Priorität auf unsere Patentanmeldung²⁾.

95. C. Paal und Emil Dencks: Synthese von Pyridazin-
derivaten. I.

[Mittheilung aus dem pharm.-chem. Institut der Universität Erlangen]

(Eingegangen am 14. Januar 1903.)

Vor einiger Zeit hat der Eine von uns in Gemeinschaft mit Heinrich Schulze nachgewiesen, dass sich der *symm. cis*-Dibenzoyläthylendicarbonsäureester³⁾ und das *symm. cis*-Dibenzoyläthylen⁴⁾ mit Hydrazinhydrat glatt zu Pyridazinderivaten condensiren. Es lag nahe, diese Versuche von ungesättigten γ -Diketonen auch auf die gesättigten vom Typus $R.CO.CH_2.CH_2.CO.R$ auszudehnen. Wir haben daher die Einwirkung des Hydrazinhydrats auf Acetylaceton,

¹⁾ Zeitschr. für Elektr. 8, 757.

²⁾ Diese Berichte 35, 3612 [1902]. Die Anmeldung wird binnen kurzem ausgelegt werden.

³⁾ Diese Berichte 33, 3784 [1900]. ⁴⁾ Diese Berichte 33, 3795 [1900].

Phenacylaceton (Acetophenonaceton) und Diphenacyl (*symm.* Dibenzoyläthan) untersucht, in der Erwartung, auf diesem Wege zu Dihydropyridazinen zu gelangen, die durch Oxydation in Pyridazine überführbar sein mussten, analog der schon vor 6 Jahren von Alex. Smith¹⁾ studirten Reaction zwischen Hydrazin (Hydrazinsulfat + Aetznatron) und einem γ -Diketon von der allgemeinen Formel $R.CO.CH(R).CH_2.CO.R$, dem Desylacetophenon, wobei primär ein Triphenyldihydropyridazin und aus diesem durch Oxydation Triphenylpyridazin entstand. Während wir noch mit den erwähnten Versuchen beschäftigt waren, erschien eine Mittheilung von Th. Gray²⁾ und kürzlich auch von Alex. Smith³⁾, welche ebenfalls das Verhalten des Hydrazins gegen Acetylaceton zum Gegenstande hatten. Den genannten Autoren, deren Versuchsergebnisse wir bestätigen können ist es ebenso wenig wie uns gelungen, aus dem Diketon das Dimethylpyridazin bzw. sein Dihydroderivat darzustellen. Dagegen reagirt, wie wir gefunden haben, das Hydrazinhydrat mit Phenacylaceton und Diphenacyl unter Bildung von Pyridazinderivaten. Die als Zwischenproducte auftretenden Dihydropyridazine waren ihrer Unbeständigkeit wegen nicht fassbar.

I. Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Phenacylaceton (Acetophenonaceton.)

Wird Phenacylaceton⁴⁾ für sich, oder in wenig Alkohol gelöst, mit der äquimolekularen Menge Hydrazinhydrat gemischt, so tritt unter Erwärmung und Abspaltung von Wasser Condensation ein. Das Reactionsproduct bildet ein dickes, rothgelbes Oel, aus dem sich nach längerem Stehen geringe Mengen einer krystallisirten Substanz abschieden, die sich mit

3-Methyl-6-phenyl-pyridazin

identisch erwiesen. In besserer Ausbeute erhält man diesen Körper durch Destillation des öligen Rohproductes im luftverdünnten Raum. Unter einem Druck von 10—20 mm destillirt zwischen 180° und 200° (die Hauptmenge ungefähr bei 185°) ein gelbes Oel, das beim Erkalten zu einer öldurchtränkten, faserig-krystallinischen Masse erstarrt. Durch Aufstreichen auf porösen Thon wurde die krystallisirte Substanz vom Oel befreit und durch Umkrystallisiren gereinigt. Sie erwies sich nach Zusammensetzung und Eigenschaften als Methylphenylpyridazin. Der Entstehung dieser Base muss die Bildung des Methylphenyl-dihydropyridazins aus Hydrazinhydrat und Aceto-

¹⁾ Ann. d. Chem. 289, 316. ²⁾ Journ. Chem. Soc. 79, 682.

³⁾ Diese Berichte 35, 2169 [1902]. ⁴⁾ Diese Berichte 16, 2865 [1883].

Das Methylphenylpyridazin ist schwer löslich in heissem Wasser und Ligroin und krystallisirt daraus in feinen, weissen Nadeln. Von Alkohol, Aceton, Chloroform und Benzol wird es leicht und reichlich aufgenommen und scheidet sich aus diesen Lösungsmitteln bei rascher Abkühlung in zu Kugeln oder Drusen gruppirten Prismen, bei langsamer Krystallisation in gelblichen, derben, gut ausgebildeten Krystallen ab. Die Base löst sich ferner in verdünnten Mineralsäuren schmilzt bei 104—105° und destillirt auch bei gewöhnlichem Luftdruck ohne Zersetzung.

0.1828 g Sbst.: 0.5201 g CO₂, 0.099 g H₂O. — 0.155 g Sbst.: 21.5 ccm N (11°, 747 mm).

C₁₁H₁₀N₂. Ber. C 77,65 H 5,88, N 16,47.

Gef. » 77,59, » 6,02, » 16,25.

Das Chlorhydrat krystallisirt aus der verdünnten, salzsauren Lösung in weissen Nadeln.

Das Platinsalz, (C₁₁H₁₀N₂)₂.H₂PtCl₆, fällt auf Zusatz von Platinchlorid zur salzsauren Lösung der Base in orangegelben Prismen aus, die sich ziemlich leicht in heissem Wasser und Alkohol lösen und bei 195—197° schmelzen.

0.2268 g Sbst.: 0.0582 g Pt.

C₂₂H₂₂N₄Cl₆Pt. Ber. Pt 26,00. Gef. Pt 25,66.

Das Goldsalz krystallisirt in schönen, gelben, bei 112—115° schmelzenden Nadeln, die sich leicht in Alkohol lösen. Durch viel Wasser wird das Salz dissociirt.

Das Chromat, C₁₁H₁₀N₂.H₂CrO₄, scheidet sich auf Zusatz von Kaliumbichromatlösung zur salzsauren Lösung der Base in goldgelben, flachen, gefiederten Nadeln aus, die sich leicht in heissem Wasser lösen und bei 118—120° schmelzen.

0.2376 g Sbst.: 0.0622 g Cr₂O₃.

C₁₁H₁₂N₂O₄Cr. Ber. Cr 18,19. Gef. Cr 17,96.

Das sublimatchlorwasserstoffsäure Salz, C₁₁H₁₀N₂.HHgCl₃ entsteht beim Vermischen des Chlorhydrats der Base in wässriger Lösung mit concentrirter, wässriger Sublimatlösung. Die Verbindung krystallisirt aus heissem Wasser in langen, weissen Nadeln, die bei 184—185° schmelzen.

0.1608 g Sbst.: 0.1442 g AgCl. — 0.2305 g Sbst.: 0.1132 g HgS.

C₁₁H₁₁N₂Cl₃Hg. Ber. Hg 41,88, Cl 22,30.

Gef. » 42,15, » 22,12.

3-Phenyl-pyridazin-6-carbonsäure, C₆H₅.C₄H₂N₂.CO₂H, wurde aus 3-Methyl-6-phenyl-pyridazin durch Oxydation mit verdünnter Salpetersäure gewonnen. Die Oxydation der Base geschah durch Erhitzen mit 5-procentiger, wässriger Salpetersäure im zugeschmol-

zenen Robr auf 150–160°. Beim Erkalten schied sich ein Theil der neuen Säure krystallinisch ab. Die Mutterlauge wurde eingeengt und so noch eine weitere Krystallisation derselben Substanz erhalten. Zur Trennung von unangegriffener Base wurde das Oxydationsproduct mit Sodalösung digerirt, vom Ungelösten abfiltrirt und die gelöste Säure wieder ausgefällt.

Durch mehrfaches Umkrystallisiren aus siedendem Wasser wurde sie von geringen Mengen einer anhängenden, gelb gefärbten, nitrirten Säure befreit und so in weissen, bei 130–131° schmelzenden Nadeln erhalten, die sich leicht in Alkohol lösen.

0.1371 g Sbst. : 0.3312 g CO₂, 0.0466 g H₂O. — 0.1066 g Sbst.: 13.4 ccm N (14°, 732 mm).

C₁₁H₈N₂O. Ber. C 66.00, H 4.00, N 14.00.

Gef. » 65.88, » 3.77, » 14.24.

Das Silbersalz der Säure, durch Digeriren ihrer wässrig-alkoholischen Lösung mit Silbercarbonat dargestellt, bildet weisse, lichtempfindliche Blättchen.

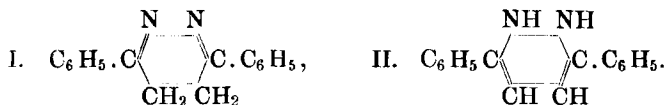
Wird eine alkoholische Lösung von Phenacylaceton in eine ebensolche von Hydrazinhydrat bei Zimmertemperatur eingetragen, so tritt unter Freiwerden von Wärme Condensation ein. Je nach der Menge des angewandten Hydrazins und je nachdem die Lösungen länger oder kürzer erwärmt werden, resultiren Producte von verschiedenem Schmelzpunkt, theils amorph, theils krystallisirt, die beim Destilliren in das vorstehend beschriebene Methylphenylpyridazin übergehen. Eine nähere Untersuchung dieser Substanzen ist im Gange.

II. Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Diphenacyl (*symm. Dibenzoyläthan*).

Wie eingangs erwähnt, ist es nicht gelungen, das durch Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Diphenacyl primär entstehende 3.6-Diphenyldihydropyridazin in reiner Form zu isoliren, da es durch den Luftsauerstoff rasch in das von Paal und Schulze beschriebene Diphenylpyridazin (l. c.) übergeht.

Wird eine alkoholische oder Eisessig-Lösung von Diphenacyl mit Hydrazinhydrat in äquimolekularer Menge versetzt und kurze Zeit erhitzt, so fällt auf Zusatz von Wasser eine basische Substanz in schwach gelblich gefärbten, krystallinischen Flocken aus, die, rasch auf porösem Thon getrocknet, unscharf unter 200° schmelzen, sich in verdünnter Salzsäure lösen und auch beim Verdünnen dieser Lösung mit Wasser keine Fällung geben, im Gegensatz zum Diphenylpyridazin, das nur mit concentrirten Säuren im Ueberschuss Salze bildet, die durch Wasser zerlegt werden (l. c.). In dem vorstehend erwähnten basischen Condensationsproduct liegt zweifellos ein 3.6-Diphenyl

dihydropyridazin vor, welchem, je nachdem das Diphenyl als Diketon oder Dienol reagirt, die Formel I. und II. zukommen muss:



Alle Versuche, diesen Körper in reiner Form zu fassen, schlugen fehl, da er beim Trocknen oder Umkrystallisiren schon in Kurzem durch Oxydation an der Luft in das bekannte 3.6-Diphenylpyridazin übergeht.

0.161 g Sbst.: 0.4902 g CO₂, 0.0788 g H₂O. — 0.1234 g Sbst.: 12.9 ccm N, (13°, 744 mm).

C₁₆H₁₂N₂. Ber. C 82.75, H 5.17, N 12.01.
Gef. » 83.03, » 5.43, » 12.09.

Ein Versuch, die Dihydrobase als gold- oder platin-chlorwasserstoffsäures Salz zu gewinnen, misslang ebenfalls, da sofort Reduction und Ausscheidung von elementarem Gold bezw. Platin stattfand.

Falls dem Dihydropyridazinderivat die oben angeführte Formel II zukommt, schient es möglich, die Base als Acetylverbindung in haltbarer Form zu isoliren. Zu diesem Zwecke wurde Diphenacyl in Eisessig gelöst, in den Kolben, in welchem sich die Lösung befand, Kohlensäure eingeleitet, dann die berechnete Menge Hydrazinhydrat zugegeben, unter Durchleiten von Kohlensäure kurze Zeit erhitzt, Essigsäureanhydrid im Ueberschuss hinzugefügt und abermals einige Zeit zum Sieden erhitzt. Das mit Wasser abgetrennte Reactionsproduct lieferte nach dem Umkrystallisiren wieder Diphenylpyridazin.

3.6-Diphenyl-dihydropyridazin, C₁₂H₁₄N₂.

Während das durch Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Diphenacyl entstehende Dihydroderivat nicht isolirt werden konnte, bildet sich bei der Reduction des Diphenylpyridazins mit Natrium eine Dihydrobase, welche etwas weniger leicht oxydabel ist und daher mit dem leicht veränderlichen Zwischenproduct isomer sein muss.

Diphenylpyridazin wurde in siedendem Alkohol gelöst und in die Lösung metallisches Natrium in grossem Ueberschuss (auf 1 g Base ungefähr 4 g Natrium) eingetragen.

Nach beendigter Reduction wird die Masse mit viel Wasser versetzt, wobei der grösste Theil des Productionsproductes in krystallinischen Flocken ausfällt, die auf dem Filter gesammelt wurden.

Während des Filtrirens wurde über das Filter Kohlensäure geleitet, um die Oxydation möglichst zu verhindern.

Zur Trennung von der Reduction entgangenem bezw durch Oxydation an der Luft regenerirtem Diphenylpyridazin wurde die Substanz in verdünnter Salzsäure gelöst, filtrirt und mit Natronlauge

wieder ausgefällt. Durch rasches Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol erhielten wir die Dihydrobase in weissen, flachen Nadeln vom Schmp. 202°. Sie geht in festem Zustande langsam, in Lösung ziemlich rasch in Diphenylpyridazin über und wird dann in Salzsäure unlöslich.

0.1476 g Sbst.: 0.4473 g CO₂, 0.0788 g H₂O. — 0.1232 g Sbst.: 13.2 ccm N (16°, 736 mm).

C₁₆H₁₄N₂. Ber. C 82.05, H 5.98, N 11.96.

Gef. » 81.91, » 5.93, » 12.09.

Ein Versuch, das Dihydroderivat durch Kochen mit Essigsäureanhydrid bei Gegenwart von entwässertem Natriumacetat zu acetyliren, gelang nicht. Nach dem Zersetzen des unangegriffenen Anhydrids mit Wasser fiel eine krystallinische Substanz aus, die, in Alkohol gelöst, wieder in Diphenylpyridazin überging.

Schliesslich sei darauf hingewiesen, dass die Annahme von Alex. Smith (l. c.), die symmetrischen γ -Diketone seien nicht befähigt, mit Hydrazinen Pyridazinderivate zu liefern, keine allgemeine Gültigkeit besitzt, wenigstens nicht für das Hydrazinhydrat selbst.

96. C. Paal und Jean Ueber: Ueber Pyridazinderivate. II.

[Mittheilung aus dem pharm.-chem. Institut der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 14. Januar 1893.)

In der vorstehenden Mittheilung wurde eingangs erwähnt, dass es, in Uebereinstimmung mit den Erfahrungen von Th. Gray¹⁾ und Alex. Smith²⁾, nicht gelingt, durch Condensation von Acetylaceton mit Hydrazinhydrat das 3.6-Dimethyl-pyridazin oder dessen Dihydrür darzustellen.

Wir haben daher versucht, diese Base auf einem anderen Wege, und zwar vom 3.6-Dimethyl-dihydropyridazindicarbonsäureester ausgehend, darzustellen und sind so auch zum Ziel gelangt.

Vor ungefähr 8 Jahren zeigte Th. Curtius³⁾, dass äquimolekulare Mengen von Diacetbernsteinsäureester und Hydrazinhydrat sich unter Austritt von 2 Mol. Wasser vereinigen. Curtius nimmt als wahrscheinlich an, dass in dem Condensationsproduct der 3.6-Dimethyl-4.5-dihydropyridazin-4.5-dicarbonsäureester (s. u. Formel I) vorliege. Da der Diacetbernsteinsäureester auch in der Dienolform mit dem Hydrazin reagiren konnte, ist die isomere Formel, nach welcher die

¹⁾ Journ. Chem. Soc. 79, 682.

²⁾ Diese Berichte 35, 2169 [1902].

³⁾ Journ. f. prakt. Chem. [2] 50, 519.