

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.

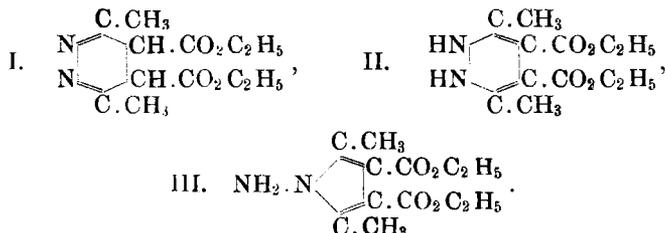
Vor ungefähr 8 Jahren zeigte Th. Curtius³⁾, dass äquimolekulare Mengen von Diacetbernsteinsäureester und Hydrazinhydrat sich unter Austritt von 2 Mol. Wasser vereinigen. Curtius nimmt als wahrscheinlich an, dass in dem Condensationsproduct der 3.6-Dimethyl-4.5-dihydropyridazin-4.5-dicarbonsäureester (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.

beiden Stickstoffatome als Imidgruppen im Molekül vorhanden sind, nicht ausgeschlossen (Formel II). Endlich kommt noch eine dritte Möglichkeit, die von Curtius nicht in Erwägung gezogen wurde, in Betracht, dass die fragliche Substanz als ein am Stickstoff amidirtes Pyrrolderivat (Formel III) anzusehen sei.



Letztere Substanz ist nach Abschluss unserer nachstehend zu beschreibenden Versuche durch eine Mittheilung C. Bülow's im vorletzten Hefte dieser »Berichte« bekannt geworden¹⁾. Sie entsteht als Nebenproduct in geringer Menge bei der Darstellung des Curtius'schen Esters und wird zum Hauptproduct, wenn man Hydrazinhydrat auf die Eisessiglösung des Diacetbernsteinsäureesters reagieren lässt. Da nach Bülow's und unseren Beobachtungen der Curtius'sche Ester mit Benzoylchlorid nicht reagiert, während das Anilidopyrrolderivat glatt eine Benzoylverbindung liefert und auch von einer nach Formel II zusammengesetzten Substanz eine solche erwartet werden konnte, so ist mit Wahrscheinlichkeit anzunehmen, dass der Diacetbernsteinsäureester sich in der Diketonform mit Hydrazinhydrat condensirt. Dem Condensationsproduct muss daher die Formel I zukommen.

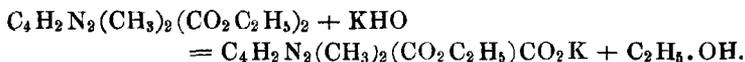
In der Erwartung, durch Verseifung des Dimethyldihydropyridazindicarbonsäureesters und nachfolgende Abspaltung von Kohlensäure zum Dimethyldihydropyridazin und durch Oxydation desselben zum Dimethylpyridazin zu gelangen, haben wir das Verhalten des Esters gegen ätzende Alkalien untersucht.

Alkoholisches Kali und Natron bewirken, besonders in der Wärme, eine weitgehende Spaltung des Esters unter Abscheidung von Kalium- bzw. Natrium-Carbonat und Bildung flüchtiger, basischer Producte, welche sich an der Luft dunkel färben und Silber-, Quecksilber-, Gold- und Platin-Salze zu reduciren vermögen.

Bülow, welcher alkoholisches Kali auf den Curtius'schen Ester bei Zimmertemperatur einwirken liess, erhielt als Hauptproduct der Verseifung den Dimethyl-dihydropyridazin-monocarbonsäureester. Wir sind bei unseren Versuchen zu einem etwas abweichenden Resultat gelangt, denn wir bekamen, neben dem von Bülow beschriebenen Monoester (l. c.), das Kaliumsalz der Di-

¹⁾ Diese Berichte 35, 4311 [1902].

methyl-dihydropyridazin-dicarbonestersäure, das sich krystallinisch abschied, während Ersterer in Lösung blieb:



Das Salz zerfällt in wässriger Lösung beim Ansäuern sofort in Kohlendioxyd und den Monoester.

Der Unterschied in den beiderseitigen Beobachtungen dürfte darauf zurückzuführen sein, dass Bülow die Verseifung bei Zimmertemperatur, wir dagegen bei Winterkälte bezw. im Eisschrank vor sich gehen liessen.

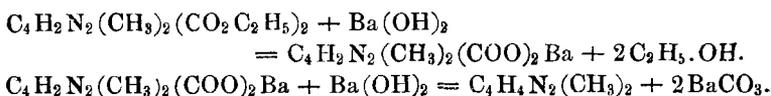
Jedenfalls ist das Kaliumsalz der Estersäure auch in Lösung nur wenig beständig und spaltet sich allmählich in Kaliumcarbonat und Monoester.

Während es uns nicht gelang, aus dem Kaliumsalz die freie Estersäure darzustellen, da sie rasch Kohlensäure abgibt, erhielt sie Bülow (l. c.) bei der Verseifung des Curtius'schen Esters mit Sodalösung und nachfolgendem Ansäuern in freiem Zustande. Auf welche Ursachen diese sich widersprechenden Versuchsergebnisse zurückzuführen sind, können wir vorläufig nicht sagen.

Neben dem Kaliumsalz der Estersäure und dem Monoester fanden wir noch das Kaliumsalz einer Säure, welche mit der durch Oxydation und nachfolgende Verseifung aus dem Ausgangsproduct entstehenden Dimethyl-pyridazin-dicarbonensäure identificirt werden konnte (s. u.). Ihre Bildung ist jedenfalls auf intermediär bei der Verseifung auftretendes dimethyl-dihydropyridazin-dicarbonsaures Kalium zurückzuführen, welches durch den Sauerstoff der Luft zum Pyridazinderivat oxydirt wird.

Wie schon angedeutet, wird der Curtius'sche Ester durch alkoholisches Kali in der Wärme zum grössten Theil in Kaliumcarbonat und basische Producte zerlegt, eine Beobachtung, die auch Bülow (l. c.) bei der Verseifung mit heissem, wässrigem Alkali machte, die er aber nicht weiter verfolgte.

Zur Gewinnung der Basen hat es sich als zweckmässig herausgestellt, an Stelle des alkoholischen Kalis concentrirte wässrige Barytlösung anzuwenden. Der Dihydroester spaltet sich dadurch in Dimethyldihydropyridazin, Alkohol und Kohlensäure bezw. Baryumcarbonat:



Die primär entstehende, leicht veränderliche Dihydrobase zu isoliren, ist uns nicht gelungen. Während der ziemlich lange dauern-

den Verseifung und Spaltung wird offenbar ein Theil des Dimethyldihydropyridazins durch den Luftsauerstoff zu Dimethylpyridazin oxydirt, während bei einem anderen Theil unter dem Einfluss der Wärme eine gleichzeitig verlaufende Hydrirung und Dehydrirung unter Bildung von Dimethylpyridazin und Dimethylhexahydropyridazin vor sich geht. Ein dritter Theil der ursprünglichen Base verwandelt sich in hochsiedende, leicht verharzende Producte und der Rest des ursprünglichen Dihydroderivates bleibt wahrscheinlich unverändert; wenigstens deutet das starke Reductionsvermögen der Rohbase gegen Gold- und Silber-Salze darauf hin.

Da mithin eine directe Trennung des complicirten Basengemisches durch fractionirte Destillation nur bei Aufwendung von viel Material und Zeit Erfolg gehabt hätte, haben wir versucht, das in dem Gemisch vorhandene Dimethyldihydropyridazin durch Oxydation mit Wasserstoffperoxyd in Dimethylpyridazin überzuführen und Letzteres zu isoliren. Dieser Versuch führte um so leichter zum Ziel, als das Pyridazinderivat, im Gegensatz zu den übrigen Bestandtheilen der Rohbase, bei niedriger Temperatur krystallinisch erstarrt. Nachdem diese Eigenschaft bekannt war, gelang es auch, das Dimethylpyridazin in Gestalt seines Goldsalzes aus dem Basengemenge abzuscheiden, welches bei der Verseifung des Curtius'schen Esters mit verdünnter Salzsäure entsteht.

Oxydationsmittel führen den Dimethyldihydropyridazindicarbonsäureester unter Verlust von 2 Wasserstoffatomen in den Ester der 3.6-Dimethyl-pyridazin-dicarbonensäure über. Bei Anwendung von Kaliumpermanganat entsteht hierbei infolge partieller Verseifung das Kaliumsalz der Dimethyl-pyridazin-dicarbonestersäure. Auch der Dimethyldihydropyridazinmonocarbonsäureester konnte mittels Salpetersäure zum entsprechenden Pyridazinderivat oxydirt werden. Ob sich aus diesem durch Verseifung und Kohlensäureabspaltung in glatterer Weise als aus dem Curtius'schen Ester Dimethylpyridazin erhalten lässt, bleibt noch zu untersuchen.

3.6-Dimethyl-4.5-dihydropyridazin-4.5-dicarbonensäureester,
 $C_4H_2N_2(CH_3)_2(CO_2C_2H_5)_2$.

Während Bülow (l. c.), dessen Versuche hauptsächlich auf die Gewinnung des isomeren Amidopyrrolderivates gerichtet waren, den in der Ueberschrift genannten Ester durch Einwirkung von Hydrazin auf eine alkoholische Suspension des Diacetbernsteinsäureesters darstellte, wobei der Pyrrolester durch fractionirte Fällung mit Wasser zuerst abgeschieden wurde, haben wir den Curtius'schen Ester rein und in guter Ausbeute durch Eintragen der berechneten Menge Hydrazinhydrat in eine lauwarne, ungefähr fünfprocentige, alkoholische

Lösung des Diacetbernsteinsäureesters, Abdestilliren des Alkohols auf ein Drittel des ursprünglichen Volumens und Abfiltriren des beim Erkalten in geringer Menge sich abscheidenden Curtius'schen Bispirazolonderivates erhalten. Beim Eingiessen des Filtrates in viel Wasser scheidet sich der Ester krystallinisch aus. Nach dem Umkrystallisiren zeigte er die von Curtius und Bülow angegebenen Eigenschaften. In Uebereinstimmung mit Letzterem fanden auch wir bei der Analyse der empirischen Formel des Esters entsprechende Werthe.

0.1483 g Sbst.: 0.3079 g CO₂, 0.0982 g H₂O. — 0.1623 g Sbst.: 0.3386 g CO₂, 0.1051 g H₂O. — 0.1827 g Sbst.: 17 ccm N (15°, 744 mm).

C₁₂H₁₈O₄N₂. Ber. C 56.69, H 7.08, N 11.02.
Gef. » 56.62, 56.90, » 7.40, 7.24, » 11.11.

Eine Molekulargewichtsbestimmung des Esters im Beckmann'schen Apparat ergab nach der Gefriermethode folgendes Resultat:

Lösungsmittel:	Substanz:	Depression:	Mol.-Gew.:
12.61 g Benzol.	0.1429 g.	0.230.	Gef. 243. Ber. 254.

Die alkoholische Lösung des Esters giebt mit alkoholischer Sublimatlösung eine aus feinen, weissen Nadeln bestehende Fällung. Dabei tritt theilweise Reduction des Sublimats zu Calomel ein, was sich an der Dunkel-färbung des Niederschlages mit Ammoniak zu erkennen giebt.

Verseifung des Dimethyl-dihydropyridazin-dicarbon-säureesters.

Versuche zur Darstellung der Dimethyldihydropyridazindicarbonsäure führten zu keinem positiven Ergebniss, da bei der Einwirkung des alkoholischen Kalis auf den Ester in der Wärme das intermediär auftretende Kaliumsalz in Kaliumcarbonat und flüchtige Basen zerfällt.

Dimethyl-dihydropyridazin-monocarbonsäureester, C₄H₈N₂(CH₃)₂.CO₂C₂H₅.

Wie eingangs erwähnt, wurde dieser Ester von Bülow (l. c.) dargestellt. Wir erhielten bei der Verseifung des Curtius'schen Esters neben dem freien Monoester auch das Kaliumsalz der Dimethyldihydropyridazindicarbonsäure.

Der Dimethyldihydropyridazindicarbonsäureester wurde in der dreissigfachen Menge absoluten Alkohols gelöst, dazu alkoholisches Kali (auf 1 Mol. Ester 2 Mol. Kalilauge) gegeben und die Mischung längere Zeit bei Winterkälte stehen gelassen. Bald beginnt die Abscheidung eines in weissen Nadeln krystallisirenden Kaliumsalzes, dessen Menge stetig zunimmt und schliesslich die Innenwand des Kolbens mit einer dicken Kruste überzieht. Das Salz (A) wurde von der alkoholischen Lösung (B) durch Abgiessen und Nachwaschen mit

etwas Alkohol getrennt. Es erwies sich bis auf einen geringen Rest, der aus Kaliumcarbonat bestand, in warmem Alkohol löslich. Eine Kaliumbestimmung ergab zu hohe Procent-Zahlen. Wahrscheinlich ist dem Kaliumsalz auch etwas von dem Salze der in freiem Zustande nicht existenzfähigen Dicarbonsäure beigemischt.

0.3137 g Subst.: 0.0996 g K_2SO_4 .

$C_{10}H_{13}O_4N_2K$. Ber. K 14.81. Gef. K 17.17.

Zur Abscheidung des Monoesters wurde das Salz in wenig Wasser gelöst und Salzsäure zugefügt. Unter starker Kohlensäureentwicklung schied sich ein weisser, krystallinischer Körper ab, der sich in Folge seiner Basicität im Ueberschuss der Säure löste. Um ihn vollständig abzuscheiden, wurde die überschüssige Säure mit Ammoniak abgestumpft und der ausgefallene Ester aus siedendem Wasser unter Zusatz von etwas Alkohol umkrystallisirt. Die Substanz ist schwer in kaltem, etwas leichter in heissem Wasser, sehr leicht in fast allen organischen Lösungsmitteln und Mineralsäuren löslich und krystallisirt in glänzenden, weissen Blättern, die bei $108-110^\circ$ schmelzen und in kleinen Mengen bei $245-248^\circ$ unzeretzt sieden.

0.1478 g Sbst.: 0.3194 g CO_2 , 0.1052 g H_2O . — 0.1238 g Sbst.: 0.27 g CO_2 , 0.0874 g H_2O . — 0.1663 g Sbst.: 22.2 ccm N (12° , 747 mm).

$C_9H_{14}O_2N_2$. Ber. C 59.34, H 7.74, N 15.38.
Gef. » 58.28, 59.48, » 7.96, 7.84, » 15.58.

Die Molekulargewichtsbestimmung geschah nach der kryoskopischen Methode im Beckmann'schen Apparat.

Gew. d. Lösungsmittels:	Substanz:	Depression:	Mol.-Gewicht:
12.5 g Benzol.	0.2733 g.	0.58 $^\circ$.	Ber. 182. Gef. 184.

Bei längerer Aufbewahrung, auch in geschlossenen Gefässen, erleidet die Substanz Zersetzung unter Dunkelfärbung und Auftreten eines an Dimethylpyridazin (s. u.) erinnernden Geruches. Der Schmelzpunkt des so veränderten Esters wurde unscharf bei $50-65^\circ$ gefunden. Wahrscheinlich wird ein Theil des Esters durch den Luft-sauerstoff zum Dimethylpyridazinmonocarbonsäureester (s. u.) oxydirt, während ein anderer Theil einer tiefergreifenden Zersetzung anheimfällt, worauf das Auftreten des basischen Geruchs hinweist.

Wird der Ester mit alkoholischem Kali erwärmt, so spaltet er sich in freie Base, Alkohol und Kaliumcarbonat. Mit Sublimat giebt er eine weisse Fällung, in der mittels Ammoniak Calomel nachgewiesen werden konnte; auch reducirt er ammoniakalische Silberlösung. Mit Goldchlorid bildet der Ester ein krystallinisches, gelbes Salz, das in der Kälte nach einiger Zeit, in der Wärme sofort elementares Gold abscheidet.

Die Ausbeute an Monoester ist unter scheinbar gleichen Versuchsbedingungen wechselnd.

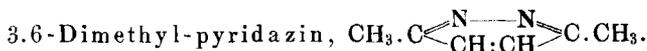
So wurden bei einem Versuche aus 4.1 g des rohen Kaliumsalzes 2.3 g, bei einem anderen Versuche aus 9 g des Salzes nur 3.3 g Ester erhalten.

In dem Kaliumsalz ist, worauf die oben angeführte Kaliumbestimmung hindeutet, neben dem Kaliumsalz der Estersäure auch das der Dicarbonsäure enthalten, die beim Ansäuern theils in Base und Kohlensäure zerfällt, theils als Mono- und Di-Carbonsäure in Lösung bleibt; durch den Luftsauerstoff werden diese Säuren in die entsprechenden Pyridazincarbonsäuren übergeführt. So konnte die Dimethyl-pyridazin-dicarbonsäure (s. u.) in Form ihres schwerlöslichen Baryumsalzes aus den ammoniakalischen Mutterlaugen abgetrennt werden.

Eine nicht unbeträchtliche Menge des Monoesters kann auch aus der alkoholischen Lösung (B) (s. o.) gewonnen werden.

Um diese von überschüssigem Kali zu befreien, wurde Kohlensäure eingeleitet, von dem ausgefallenen Kaliumcarbonat abfiltrirt und das Filtrat vorsichtig eingedunstet. Es hinterblieb ein krystallinischer Rückstand, der beim Behandeln mit wenig Wasser derbe Krystalle des Monoesters ungelöst liess. Aus der wässrigen Lösung schied Salzsäure Dimethyl-pyridazin-dicarbonsäure ab (s. u.).

Die Gesamtausbeute an Dimethyldihydropyridazinmonocarbonsäureester beträgt ungefähr 70 pCt. der theoretischen Menge.



Der Curtius'sche Ester wird durch Erhitzen mit Barythydrat in das leicht veränderliche Dimethyldihydropyridazin, Kohlensäure und Alkohol gespalten.

Je 40 g des Dimethyldihydropyridazincarbonsäureesters wurden mit 125 g krystallisirtem Barythydrat innig verrieben und das Gemisch nach Zusatz von $\frac{1}{4}$ L Wasser in einem mit aufsteigendem Kühler versehenen Kolben im Oelbade 15 - 16 Stunden zum Sieden erhitzt. Die ursprünglich dünnbreiige Masse wird nach und nach dünnflüssiger, während sich ein reichlicher Niederschlag von Baryumcarbonat am Boden des Kolbens absetzt. Nach beendigter Zersetzung wird zur Entfernung des überschüssigen Baryts Kohlendioxyd eingeleitet. Aus der vom kohlen-sauren Baryum durch Absaugen getrennten Lösung schied sich beim Eintragen von festem Kaliumcarbonat die Rohbase als gelbe Flüssigkeit ab, die mit Aether extrahirt wurde. Nach dem Abdestilliren des Aethers hinterbleibt eine stark basisch riechende Substanz, die ammoniakalische Silberlösung kräftig reducirt. Die Rohbase wurde mit dem doppelten Volumen Wasser verdünnt und in einem Kolben unter zeitweiligem Zusatz von Wasserstoffperoxyd (käufliches 30-procentiges Peroxyd, mit Wasser verdünnt) auf dem Wasserbade gelinde erwärmt, bis eine Probe ammoniakalische Silber-

lösung nicht mehr reducirt. Das zur Oxydation verbrauchte Wasserstoffperoxyd erreicht bei Weitem nicht die Menge, die unter der Voraussetzung, dass die Rohbase aus Dimethyldihydropyridazin besteht, erforderlich wäre. Es ist daher anzunehmen, dass ein Theil der primär entstandenen Dihydrobase sich schon während des Erhitzens des Dihydroesters mit Barythydrat in Dimethylpyridazin und Dimethylhexahydropyridazin umlagert.

Nach beendiger Oxydation wurde das Basengemisch wieder mit Kaliumcarbonat aus der wässrigen Lösung abgeschieden, mit Aether extrahirt, mit festem Aetzkali getrocknet und die nach dem Abdestilliren des Aethers erhaltene Flüssigkeit in einem mit Linnemannschem Aufsatz versehenen Kölbchen der fractionirten Destillation unterworfen. Die bis 100° übergehende Fraction bestand wesentlich aus Alkohol (von der Verseifung des Esters herrührend) und geringen Mengen eines wasserlöslichen Körpers von eigenartigem, an Menthol und Campher erinnerndem Geruch.

Von 100—200° ging ein Gemisch von Basen über, die starken, ausgesprochen piperidinartigen Geruch besaßen und von denen bei wiederholter Destillation die Hauptmenge zwischen 165—200° siedete. Von 200—225° destillirte eine Flüssigkeit von pyridinähnlichem Geruch. Im Kolben blieb ein dunkles Harz in nicht unbeträchtlicher Menge zurück.

Von der Fraction 200—225° ging bei nochmaligem Destilliren der Hauptantheil von 210—216° über und erstarrte in der Kälte zu einer weissen, krystallinisch-faserigen Masse, die aus fast reinem Dimethylpyridazin bestand. Die Base ist sehr hygroskopisch, sodass sie an der Luft schon nach kurzer Zeit zerfließt. Im Exsiccator sind die Krystalle haltbar. Sie wurden zur Befreiung von geringen Mengen anhängender Flüssigkeit auf porösen Thon gebracht und mit diesem rasch in einen Exsiccator gegeben. Zu einer weiteren Reinigung durch fractionirte Destillation reichte vorläufig die vorhandene Substanz nicht aus. Sie zeigte im zugeschmolzenen Capillarröhrchen den unscharfen Schmp. 24—33°. Bei der grossen Hygroskopicität der Base lässt es sich fast nicht vermeiden, dass sie beim Einfüllen in das Capillarrohr etwas Wasser anzieht, wodurch dann der Schmelzpunkt unscharf wird.

0.1358 g Sbst.: 0.3302 g CO₂, 0.0913 g H₂O. — 0.1664 g Sbst.: 37.8 ccm N (22°, 747 mm).

C₆H₈N₂. Ber. C 66.66, H 7.41, N 25.92.

Gef. » 66.31, » 7.47, » 25.34.

Wird die Base in überschüssiger Salzsäure gelöst und die Lösung im evacuirtten Exsiccator über gebranntem Kalk verdunstet, so krystallisirt ein äusserst hygroskopisches Chlorhydrat in flachen Na-

deln aus, die durch sehr geringe Mengen einer amorphen Substanz bräunlich gefärbt sind.

Die wässrige Lösung des Pyridazins giebt mit Quecksilberchlorid eine in Wasser schwer lösliche, aus weissen, feinen Nadeln bestehende Fällung.

Die Base liefert zwei goldchlorwasserstoffsäure Salze von verschiedener Zusammensetzung.

Sehr leicht entsteht ein Goldsalz von der Zusammensetzung $(C_6H_8N_2.HCl)_2AuCl_3$, das zur Klasse der von Fenner und Tafel¹⁾ untersuchten anomalen Goldsalze gehört.

Versetzt man die absolut alkoholische Lösung der freien Base mit wenig alkoholischer Salzsäure, oder löst das Chlorhydrat in absolutem Alkohol, giebt dazu eine eben solche Lösung von Goldchlorid und überschichtet die Flüssigkeit mit wasserfreiem Aether, so beginnt nach einer Zeit die Abscheidung des anomalen Goldsalzes in schönen, gelben, seidenglänzenden, flachen Nadeln oder Blättchen, die bei 110—112° schmelzen und in trockenem Zustande völlig haltbar sind.

0.3338 g Sbst.: 0.2983 g CO₂, 0.0907 g H₂O. — 0.2052 g Sbst.: 0.2418 g AgCl²⁾. — 0.1239 g Sbst.: 0.411 g Au. — 0.3051 g Sbst.: 27.8 cm³ N (23.5°, 737 mm). — 0.2532 g Sbst.: 22.5 cm³ N (20.5°, 733.5 mm).

C₁₂H₁₈N₄Cl₅Au. Ber. C 24.31, H 3.04, N 9.46, Cl 29.63, Au 33.21.
Gef. » 24.37, » 3.02, » 9.92, 9.78, » 29.53, » 33.17.

Durch Wasser wird das Goldsalz in salzsaures Dimethylpyridazin und das normale Goldsalz, C₆H₈N₂.HAuCl₄, zerlegt, das sich als in Wasser schwer lösliches, gelbes Oel abscheidet. Wird das oben erwähnte, bräunlich gefärbte Chlorhydrat der Base in Wasser gelöst und tropfenweise mit wässriger Goldchloridlösung versetzt, so entsteht eine milchige Trübung, die sich beim Schütteln zu öligen Tropfen vereinigt, wobei die gefärbte Beimengung mit niedergedrückt wird. Man trennt nun die Lösung von der geringen Ausscheidung und versetzt das Filtrat weiter mit Goldchlorid, so lange noch Ausscheidung erfolgt. Beim Stehen im Eisschrank verwandelt sich das ursprünglich dickölige Salz in einen krystallinischen, gelben Kuchen, dem schöne, gelbe Nadeln aufgewachsen sind. Dieses Goldsalz wurde in wässrigem Alkohol unter Zusatz von wenig Goldchlorid gelöst und im Dunkeln der langsamen Verdunstung überlassen, wobei sich das normale Goldsalz in gelben Nadeln abschied, die mit wenig Aether zur Entfernung des überschüssigen Goldchlorids gewaschen und im Exsiccator getrocknet wurden. Das Salz schmilzt unzersetzt bei 175°.

¹⁾ Diese Berichte 32, 3220 [1899].

²⁾ Das bei der Chlorbestimmung nach Carius erhaltene Chlorsilber enthält Gold und muss daher vor der Wägung mit verdünntem Königswasser behandelt werden.

0.0835 g Sbst.: 0.036 g Au.

$C_6H_9N_2Cl_4Au$. Ber. Au 43.93. Gef. Au 43.11.

Wird das normale Goldsalz in absolutem Alkohol, von dem es leicht aufgenommen wird, gelöst und mit Aether überschichtet, so krystallisirt wieder das anomale Salz vom Schmp. 110—112° aus.

Aus dem leichten Uebergang des normalen in das anomale Salz bei Ausschluss von Wasser erklärt sich auch der bei der Analyse gefundene, etwas zu geringe Goldgehalt. Durch das Waschen mit Aether war bereits eine kleine Menge des Salzes unter Verlust von Goldchlorid oberflächlich in das anomale Salz übergegangen.

Es lassen sich somit, je nach der Wahl des Lösungsmittels, die beiden Goldsalze ineinander überführen. Löst man das anomale Salz in wasserhaltigen Lösungsmitteln, so scheidet sich das normale, in Wasser schwer lösliche Salz aus und die Hälfte des Goldes bleibt als Chlorhydrat in Lösung. Löst man dieses Salz wieder in wasserfreiem Alkohol und giebt Aether zu, so krystallisirt wieder das anomale Salz aus, und die Hälfte des Goldes bleibt als Goldchlorid im Alkohol-Aether.

Versuche zur Spaltung des Dimethyl-dihydropyridazin-dicarbonsäureesters mit Salzsäure.

Durch mehrstündiges, rückfließendes Kochen des Esters mit 5-procentiger, wässriger Salzsäure geht, bis auf einen geringen, öligen Rest, fast alles in Lösung. Das nicht näher untersuchte Oel wurde durch Ausschütteln mit Aether entfernt, die salzsaure Flüssigkeit mit Kaliumcarbonat versetzt und die sich abscheidenden basischen Producte, welche auch einen Theil des bei der Verseifung entstandenen Alkohols enthalten, durch mehrmaliges Extrahiren mit Aether von der alkalischen Lösung getrennt. Die vom Aether aufgenommenen Basen wurden demselben durch Schütteln mit verdünnter, wässriger Salzsäure wieder entzogen und die salzsaure Lösung vorsichtig bis zum Syrup eingedunstet, aus dem sich nach längerem Stehen gut ausgebildete Krystalle abschieden, die als Hydrazindichlorhydrat erkannt wurden. Es war somit aus einem Theil des Esters Hydrazin abgespalten worden, was zu erwarten war, da schon Curtius (l. c.) eine derartige Spaltung bei der Einwirkung verdünnter Schwefelsäure auf den Ester beobachtet hatte. Das Hauptproduct der Spaltung bilden jedoch Basen, welche in Form ihrer Chlorhydrate in dem syrupösen Verdunstungsrückstand enthalten sind. Dieser wurde in Wasser gelöst, die Basen durch Kaliumcarbonat in Freiheit gesetzt, in Aether aufgenommen und nach dem Trocknen des Aetherextracts und Abdestilliren des Lösungsmittels der fractionirten Destillation unterworfen. Das Basengemisch ging von 100—300° über; im Rück-

stande blieben harzige Producte. Um eventuell vorhandenes Dimethylpyridazin zu isoliren, wurde die Fraction 200—225° in verdünntem Alkohol gelöst und mit wässriger Sublimatlösung gefällt. Der abfiltrirte, weisse, käsig-flockige Niederschlag löste sich fast ganz in verdünnter Salzsäure. Zur Zerstörung des allenfalls beigemengten Hydrazins und anderer, leicht oxydirbarer Basen wurde die salzsaure Lösung einige Zeit erwärmt, wobei sich ein graurother Niederschlag bildete, der elementares Quecksilber enthielt. Das Filtrat hiervon befreiten wir durch Schwefelwasserstoff von Quecksilber. Die vom Quecksilbersulfid getrennte Flüssigkeit lieferte nach dem Eindampfen und längerem Verweilen im evacuirten Exsiccator eine dunkle, krystallinisch-faserige, hygroskopische Masse, die, in Alkohol gelöst und mit Aether überschichtet, bräunliche, hygroskopische, unscharf bei 150—170° schmelzende Nadeln absetzte.

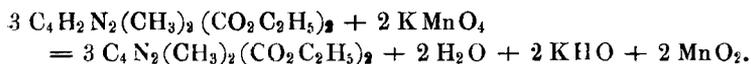
Dieses Chlorhydrat gab, wieder in Alkohol gelöst, nach Zusatz von Goldchlorid und Aether in reichlicher Menge die seideglänzenden, gelben Blättchen des schon beschriebenen, anomalen Dimethylpyridazin-Goldsalzes, das nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol-Aether bei 110—112° schmolz.

0.2812 g Sbst.: 0.2503 g CO₂, 0.0832 g H₂O. — 0.3343 g Sbst.: 0.295 g CO₂, 0.0945 g H₂O. — 0.0832 g Sbst.: 0.0272 g Au. — 0.0807 g Sbst.: 0.0263 g Au.

C₁₂H₁₈N₄Cl₅Au. Ber. C 24.31, H 3.04, Au 33.21.
Gef. » 24.27, 24.07, » 3.28, 3.17, » 32.69, 32.59.

Oxydation des Dimethyldihydropyridazindicarbon-säureesters.

Die ersten Versuche zur Oxydation des Dihydroesters führten wir in heisser, wässriger Lösung aus. In Folge der Schwerlöslichkeit des Esters waren grosse Mengen Wasser erforderlich, ein Umstand, der das Arbeiten mit grösseren Quantitäten sehr erschwerte. Wir haben daher an Stelle des Wassers Aceton als Lösungsmittel gewählt, das den Ester sehr leicht löst. Die Oxydation geht schon bei mässiger Wärme sehr rasch vor sich unter Bildung des Dimethylpyridazindicarbon-säureesters:



Infolge des bei der Oxydation freiwerdenden Alkalis wird ein Theil des oxydirten Esters zum Kaliumsalz den Dimethylpyridazindicarbon-säureestersäure verseift.

3.6-Dimethyl-pyridazin-4.5-dicarbon säure ester,
 $C_4 N_2 (CH_3)_2 (CO_2 C_2 H_5)_2$.

1 Th. Dihydroester wurde in der zehnfachen Menge Aceton gelöst und dazu die berechnete Menge lauwarmer, 4-procentiger Kaliumpermanganatlösung in kleinen Antheilen gegeben. Die Lösung wurde vom Braunstein abgesaugt, dieser mit wenig Aceton nachgewaschen und aus dem Filtrat das Aceton abdestillirt.

Der oxydirte Ester wurde mit Aether extrahirt und nach dem Abdestilliren des Letzteren aus wenig heissem, verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Wir erhielten ihn so in weissen, flachen Nadeln oder länglichen Blättern, die leicht von den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln aufgenommen wurden. Nur in Wasser und Ligroin ist die Substanz schwer löslich. Sie besitzt basischen Charakter und löst sich daher auch in Mineralsäuren.

0.1558 g Sbst.: 0.3261 g CO_2 , 0.0876 g H_2O . — 0.1727 g Sbst.: 17.1 ccm N (14.5°, 731.5 mm).

$C_{12}H_{16}O_4N_2$. Ber. C 57.16, H 6.35, N 11.11.
 Gef. » 57.08, » 6.25, » 11.18.

Auch durch Oxydation mit Salpetersäure geht der Dihydroester in das Pyridazinderivat über.

In ein durch Eis-Kochsalz stark abgekühltes Gemisch von 1 Th. rauchender und 2 Th. farbloser concentrirter Salpetersäure wird unter stetem Schütteln oder Rühren 1 Th. des Dihydroesters in kleinen Antheilen eingetragen. Die Oxydation vollzieht sich rasch und ist beendet, wenn aller Ester in Lösung gegangen ist. Die Flüssigkeit wird nun auf zerkleinertes Eis gegossen und die Säure mit Ammoniak abgestumpft, wobei der neue Ester als dickes, bräunlich gefärbtes Oel ausfällt. Er wird der Flüssigkeit durch Aufnehmen in Aether entzogen. Die getrocknete ätherische Lösung hinterliess nach dem Abdestilliren des Aethers den Ester als dickes Oel, das nicht zum Krystallisiren gebracht werden konnte. Offenbar haften dem Product irgend welche Beimengungen an, welche die Krystallisation verhindern. Dass es aber im Wesentlichen aus dem Dicarbon säure ester besteht, geht aus dem glatten Uebergang in die Dicarbon säure (s. u.) bei der Verseifung hervor.

Sublimatverbindung des Esters, $C_{12}H_{16}O_4N_2.HgCl_2$. Wird der Ester in Alkohol gelöst und mit wässriger Quecksilberchloridlösung versetzt, so krystallisirt die Sublimatverbindung in langen, weissen Nadeln aus, die sich in heissem Wasser mässig lösen und daraus unzersetzt umkrystallisiren lassen.

0.2981 g Sbst.: 0.1344 g HgS . — 0.3738 g Sbst.: 0.1944 g $AgCl$.

$C_{12}H_{16}O_4N_2Cl_2Hg$. Ber. Hg 38.24, Cl 13.57.
 Gef. » 38.86, » 13.21.

3.6-Dimethyl-pyridazin-dicarbon estersäure,
 $C_4 N_2 (CH_3)_2 (CO_2 C_2 H_5) CO_2 H$.

Oxydirt man den Dihydroester in der oben angegebenen Weise in wässriger oder Aceton-Lösung mit Kaliumpermanganat und dampft

das vom Braunstein getrennte Filtrat ein, so besteht der Abdampfrückstand wesentlich aus einem Gemisch von Dicarbonsäureester und dem Kaliumsalz der Estersäure, die entweder durch Behandeln mit Aether, wobei der Ester in Lösung geht, oder durch Lösen des Rückstandes in wenig absolutem Alkohol und Fällen des Kaliumsalzes mit Aether getrennt werden. Aus dem in Wasser gelösten Salz fällt die Estersäure auf vorsichtigen Zusatz von Salzsäure in fast weissen, krystallinischen Flocken aus, die sich in feuchtem Zustande an der Luft dunkel färben. Um die Substanz rein zu erhalten, wird die Fällung mit Essigester wiederholt ausgeschüttelt, die Lösung mit entwässertem Natriumsulfat getrocknet, der Essigester bis zur beginnenden Krystallisation abdestillirt und etwas Petroläther zugegeben. Die Estersäure krystallisirt in weissen Nadeln, die bei 155—156° unter Dunkelfärbung und Gasentwicklung schmelzen. Die Verbindung ist in heissem Wasser, Alkohol und Essigester ziemlich leicht, in Ligroin, Benzol und Chloroform schwer löslich.

0.1572 g Sbst.: 0.3083 g CO₂, 0.0775 g H₂O. — 0.1575 g Sbst.: 17.2 ccm N (10,5°, 736 mm).

C₁₀H₁₂O₄N₂. Ber. C 53.57, H 5.35, N 12.50.

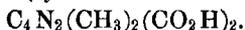
Gef. » 53.48, » 5.34, » 12.63.

Kaliumsalz, C₁₀H₁₁O₄N₂K. Das eingedampfte Oxydationsproduct (s. o.) wurde mit absolutem Alkohol erwärmt, wobei nur ein geringer, unlöslicher Rückstand blieb, während das Salz der Estersäure und der oxydirte Ester in Lösung gingen. Aus der mit viel Aether überschichteten Lösung krystallisirt das Kaliumsalz in weissen, concentrisch gruppirten Prismen.

0.185 g Sbst.: 0.0615 g K₂SO₄.

C₁₀H₁₁O₄N₂K. Ber. K 14.88. Gef. K 14.90.

3.6-Dimethyl-pyridazin-4.5-dicarbonsäure,



Wird das bei der Oxydation des Dihydroesters mit Kaliumpermanganat erhaltene Gemisch von Dimethylpyridazindicarbonsäureester und Kaliumsalz der Estersäure mit alkoholischem Kali in geringem Ueberschuss erwärmt, so scheidet sich beim Erkalten das in Alkohol schwer lösliche Kaliumsalz der Dicarbonsäure als weisser Krystallbrei aus, der von der Mutterlauge abgesaugt und mit etwas Alkohol gewaschen wurde. Das in wenig Wasser gelöste Salz giebt auf Zusatz von Salzsäure eine krystallinische Fällung der Dicarbonsäure. Die Ausbeute bleibt erheblich hinter der theoretisch zu erwartenden Menge zurück, was wahrscheinlich darauf zurückzuführen ist, dass bei der Verseifung eine theilweise Spaltung unter Bildung des leichter löslichen Kaliumsalzes der nicht näher untersuchten Monocarbonsäure eintritt.

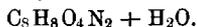
In weit besserer Ausbeute erhält man die Dicarbonsäure, wenn man, vom Curtius'schen Dihydroester ausgehend, diesen nicht mit Kaliumpermanganat, sondern in der oben beschriebenen Weise mit Salpetersäure oxydirt. Nach beendigter Oxydation wird die salpetersaure Lösung in das doppelte Volumen Eiswasser eingetragen und die Salpetersäure mit Baryumcarbonat und schliesslich mit concentrirter Barytlauge neutralisirt.

Ohne den ölig ausfallenden Ester zu isoliren, giebt man nun etwas mehr als die zur Verseifung nöthige Menge Aetzbaryt, in Wasser gelöst, hinzu und erhitzt ungefähr 1 Stunde auf dem Wasserbade. Das schwerlösliche Baryumsalz der Dicarbonsäure (s. unten) scheidet sich krystallinisch ab. Es wird nach beendigter Verseifung abfiltrirt und mit wenig Wasser gewaschen. Da es durch Mineralsäuren nur schwierig zersetzt wird, digerirt man es mit etwas überschüssiger Sodalösung in der Wärme, saugt die Lösung des Natriumsalzes vom kohlensauren Baryum ab und säuert das Filtrat mit Salzsäure an, worauf die Dicarbonsäure in weissen Nadelchen ausfällt. Die Säure bildet leicht übersättigte Lösungen, daher ist die Fällung erst nach längerem Stehen vollständig.

Die Dicarbonsäure ist schwer in kaltem, etwas leichter in heissem Wasser löslich. Reichlich wird sie von siedendem, wässrigem Alkohol aufgenommen, aus dem sie in schönen, weissen Nadeln krystallisirt, die 1 Mol. Krystallwasser enthalten. In Aether, Chloroform und Benzol ist die Säure sehr schwer löslich. Sie färbt sich bei ungefähr 195° gelb und schmilzt bei 225—226° unter Aufschäumen und Zersetzung.

Die basischen Eigenschaften sind nur schwach ausgeprägt. Die Säure löst sich zwar in concentrirten Mineralsäuren, z. B. Salzsäure; beim Verdünnen mit Wasser tritt jedoch wieder Fällung ein.

0.146 g Sbst.: 0.0981 g H₂O (im Toluolbade). — 0.1632 g Sbst.: 0.2694 g CO₂, 0.0706 g H₂O. — 0.177 g Sbst.: 0.2912 g CO₂, 0.0764 g H₂O. — 0.1705 g Sbst.: 19.5 ccm N (12.5°, 739 mm). — 0.1602 g Sbst.: 18.8 ccm N (21°, 744 mm).



Ber. H₂O 8.41, C 44.86, H 4.67, N 13.08,

Gef. » 8.56, » 44.96, 44.87, » 4.80, 4.87, » 13.08, 13.16.

Kaliumsalz, C₈H₆O₄N₂K₂ + 3H₂O. Fällt, wie schon angegeben, beim Verseifen des Esters mit alkoholischem Kali krystallinisch aus. Durch Neutralisiren der freien Säure mit Kalilauge und Fällen der concentrirten, wässrigen Lösung mit Alkohol wurde es in feinen, weissen Nadeln erhalten.

0.3541 g Sbst.: 0.0603 g H₂O. — 0.177 g Sbst.: 0.0903 g K₂SO₄.

C₈H₆O₄N₂K₂ + 3H₂O. Ber. H₂O 16.56, K 23.92

Gef. » 17.03, » 24.23.

Das Baryumsalz, $C_8H_6O_4N_2Ba + 3H_2O$, wurde ebenfalls aus dem Ester der Dicarbonsäure durch Verseifung gewonnen. In sehr reiner Form erhält man es durch Lösen der Säure in verdünntem Ammoniak und Fällen der heissen Lösung mit Chlorbaryum. Es scheidet sich in feinen, weissen, seideglänzenden Nadeln aus, die sich auch in siedendem Wasser nur sehr wenig lösen.

0.9224 g Sbst.: 0.1294 g H_2O (bei 130°). — 0.1123 g Sbst.: 0.0678 g $BaSO_4$.

$C_8H_6O_4N_2Ba + 3H_2O$. Ber. H_2O 14.03, Ba 35.53.

Gef. » 14.02, » 35.21.

Das Silbersalz, $C_8H_6O_4N_2Ag_2$, durch Umsetzung des Kaliumsalzes mit Silbernitrat in wässriger Lösung gewonnen, scheidet sich als weisser, mikrokristallinischer Niederschlag ab, der sich in kaltem Wasser fast garnicht, in siedendem nur schwierig löst. Aus viel heissem Wasser krystallisirt das Salz in kleinen, derben Prismen.

0.0795 g Sbst.: 0.0418 g Ag.

$C_8H_6O_4N_2Ag_2$. Ber. Ag 52.68. Gef. Ag 52.58.

Das Bleisalz, $C_8H_6O_4N_2Pb + 3H_2O$, wurde wie das vorstehende Salz durch Fällung mit Bleinitrat dargestellt. Weisser, krystallinischer Niederschlag, sehr schwer löslich in heissem Wasser.

0.342 g Sbst.: 0.041 g H_2O (bei 130°). — 0.3162 g Sbst.: 17.8 ccm N (23.5°, 737 mm). — 0.1259 g Sbst.: 0.0832 g $PbSO_4$.

$C_8H_6O_4N_2Pb + 3H_2O$. Ber. H_2O 11.88, N 6.16, Pb 45.42.

Gef. » 11.99, » 6.13, » 45.10.

Beim Versuche, das Salz aus siedendem Wasser umzukrystallisiren, blieb ein Theil ungelöst. Aus der wässrigen Lösung fiel ein basisches Salz (mit 49.85 pCt. Blei) in weissen, glänzenden Nadelchen aus.

Aehnlich wie das Bleisalz verhalten sich auch das Kupfer- und Quecksilber-Salz, die durch Umsetzung des Kaliumsalzes mit Kupfersulfat bzw. Quecksilberchlorid erhalten wurden. Ersteres fällt in blauvioletten Tafelchen aus, die, in siedendem Wasser gelöst, sich in ein heller gefärbtes basisches Salz verwandeln; das Quecksilbersalz, in weissen Nadeln krystallisirend, wird schon beim Auswaschen mit Wasser zersetzt, wobei die Nadeln in ein weisses, in Wasser unlösliches Pulver zerfallen.

Oxydation des Dimethyl-dihydropyridazin-monocarbonsäureesters.

Wie der Curtius'sche Dihydroester lässt sich auch der Monocarbonsäureester mit Salpetersäure zum entsprechenden Pyridazin-derivat oxydiren.

3.6-Dimethyl-pyridazin-monocarbonsäureester,
 $C_4HN_2(CH_3)_2CO_2C_2H_5$.

Die Oxydation geschah genau in der beim Dicarbonsäureester angegebenen Weise. Nachdem sich der Monoester in der Salpetersäure gelöst hat, wird die saure Flüssigkeit in mit Eisstückchen versetztes, überschüssiges Ammoniak vorsichtig eingegossen, wobei keine Abscheidung stattfindet, und der neue Ester der ammoniakalischen Lösung durch mehrmaliges Ausschütteln mit Aether entzogen. Die vereinigten Extracte werden mit entwässertem Glaubersalz getrocknet, mit etwas Thierkohle geschüttelt und der Aether bis auf einen kleinen Rest vorsichtig abdestillirt. Die concentrirte ätherische Lösung erstarrt im Exsiccator zu einer gelben, krystallinischen Masse, die in Wasser, Chloroform oder Aether gelöst, sich bei langsamer Verdunstung des Lösungsmittels in klaren, gelben, derben Prismen vom Schmp. 55–57° abscheidet. Der Ester ist leicht löslich in Wasser und allen organischen Lösungsmitteln, einschliesslich Petroläther. Er destillirt unzersetzt.

0.1877 g Sbst.: 0.4124 g CO_2 , 0.1132 g H_2O . — 0.1367 g Sbst.: 18.3 ccm N (11°, 739 mm).

$C_9H_{12}O_2N_2$. Ber. C 60.00, H 6.66, N 15.55.
 Gef. » 59.92, » 6.70, » 15.52.

Die wässrige Lösung des Esters giebt mit Sublimat eine aus weissen Nadelchen bestehende Fällung.

97. L. Spiegel und Th. A. Maass: Ein empfindlicher
 Nachweis für Molybdänverbindungen.

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. L. Spiegel.)

Bei einer Untersuchung, welche der Eine von uns (M.) zur physiologischen und toxikologischen Charakterisirung des Molybdäns und Wolframs, namentlich in ihren complexen Verbindungen, unternommen hat, fiel uns eine merkwürdige Reaction des Harnes von den mit Molybdaten behandelten Thieren auf. Da Kossa¹⁾ nach Darreichung von Chromaten Glykosurie beobachtet hatte, so musste auf die Möglichkeit Rücksicht genommen werden, dass Gleiches für die nahe verwandten Molybdate gelte. Als zur Entscheidung dieser Frage die Darstellung von Phenylglucosazon nach dem Verfahren von E. Fischer

¹⁾ Pflüger's Archiv 88, 627 [1902].