

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].

versucht wurde, nahm das Reaktionsgemisch beim Erhitzen, auf dem Wasserbade oder über freier Flamme, sehr bald eine intensiv weinrothe Färbung an, zuweilen trat auch beim Stehen ein tiefrother Bodensatz auf.

Es lag nahe, als Ursache dieser Erscheinung das in dem Harn ausgeschiedene Molybdän anzusehen. Die zur Prüfung dieser Ansicht angestellten Versuche, Behandlung von reiner Molybdatlösung oder von mit solcher Lösung versetzten, normalen, thierischen oder menschlichen Harnen mit salzsaurem Phenylhydrazin und Natriumacetat, gaben zunächst ein negatives Resultat. Es zeigte sich aber bald, dass hieran lediglich die zu grossen Mengen Molybdän, welche anfangs für die Prüfung benutzt wurden, Schuld trugen. Wird nämlich eine concentrirtere Molybdatlösung mit ungenügenden Mengen Phenylhydrazinsalz behandelt, so wird das gesammte Phenylhydrazin unter Entwicklung von Stickstoff und Reduction des Molybdats zu blauem Oxyd zerstört. Erst der Ueberschuss des Hydrazins führt zur Bildung des rothen Körpers. Unter Benutzung dieser Erfahrung hat sich nun das Phenylhydrazin als empfindliches und spezifisches Reagens für Molybdänverbindungen erwiesen.

Die Färbung tritt stets prompt und sicher ein, wenn das Molybdät in verdünnter Lösung und das Phenylhydrazin in deutlichem Ueberschusse angewendet wird.

Es war zunächst zu untersuchen, ob die Reaction ausschliesslich dem Molybdän zukommt. Zur Beantwortung dieser Frage wurden Lösungen von Wolframaten, Vanadaten, Arseniaten, Antimoniaten, Chromaten, sowie von Salzen des Zinns, Eisens, Mangans und Urans der Behandlung mit Phenylhydrazin unterworfen.

Käufliches Natriumwolframat ergab hierbei zunächst eine deutliche Rothfärbung. Indessen war diese von vorn herein schwach und verlor sich, als das Salz aus Wasser wiederholt umkrystallisirt wurde, mehr und mehr, sodass sie schon nach der vierten Krystallisation kaum noch merkbar war. Sie kann also nicht dem Wolframat als solchem zukommen, sondern ist offenbar durch eine Verunreinigung mit Molybdät bedingt.

Arsensäure giebt in sehr concentrirten Lösungen mit Phenylhydrazin eine gelbrothe Färbung. Diese Erscheinung ist aber von einer Benzolabscheidung begleitet, die sowohl durch den Geruch als auch durch die Bildung von Tröpfchen deutlich erkennbar ist. In einigermassen verdünnten Lösungen ist die Färbung nicht mehr merklich. Schliesslich gewährt im Zweifelsfalle die unten erwähnte Ausschüttelung mit Chloroform oder Essigester sicheren Aufschluss darüber, dass die Reaction mit jener der Molybdänsäure nicht identisch ist.

Die übrigen genannten Salze zeigten, ausser Reductionerscheinungen und Stickstoffentwicklung, keinerlei Verwechslung veranlassende Reaction mit Phenylhydrazin.

Was die Versuchsbedingungen betrifft, so ist, wie schon erwähnt, ein grosser Ueberschuss des Phenylhydrazins erforderlich, und es werden daher zweckmässig nur verdünnte Lösungen zur Prüfung auf Molybdat verwendet. Bei sehr starker Verdünnung muss der Ueberschuss ein sehr erheblicher sein. Nach unseren Erfahrungen ist folgende Versuchsanordnung am besten:

Ein Theil möglichst farbloses, am besten frisch im Vacuum destillirtes Phenylhydrazin wird in 4 Theilen 50-procentiger Essigsäure gelöst. Von dieser Lösung werden 5 ccm zu 10 ccm der molybdänhaltigen Flüssigkeit zugesetzt und dann 1—2 Minuten zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten auf ungefähr 50° kann man in zweifelhaften Fällen mit einigen Tropfen Essigester oder besser Chloroform ausschütteln. Hierdurch entfernen sich nämlich zunächst die färbenden Verunreinigungen des Phenylhydrazins und die zuerst diffus gefärbte Lösung nimmt eine röthere Färbung an, dann aber geht die rothfärbende Substanz selbst in das organische Lösungsmittel über und färbt dieses, da sie hier in einem kleinen Volumen gelöst ist, intensiver.

Das Ausschütteln hat seine besondere Wichtigkeit da, wo man es mit an sich gefärbten Lösungen zu thun hat, so z. B. bei einem Gemisch von Chromaten und Molybdat. Eine solche Lösung wird beim Versetzen mit Phenylhydrazin durch Reduction grün und trübe, sodass man die nebenhergehende Rothfärbung nicht erkennen kann. Schüttelt man nun mit Chloroform oder Essigester, so tritt im organischen Lösungsmittel eine deutliche Rothfärbung auf.

Die Empfindlichkeit des Nachweises ist eine ausserordentlich grosse; wir haben durch mehrere Versuchsreihen nachgewiesen, dass ein Gehalt von 0.00001 g Molybdän noch absolut sicher, meist auch noch ein solcher von 0.000005 g in 10 ccm Wasser nachzuweisen ist; der sonst übliche Nachweis des Molybdäns durch Reduction versagt bei diesen Verdünnungen schon vollkommen.

Ueber den Mechanismus der Reaction und die Zusammensetzung des bei derselben entstehenden rothen Körpers können wir noch keine genaueren Mittheilungen machen. Zunächst tritt, wie oben erwähnt, eine Reduction des Molybdats und Entwicklung von Stickstoff auf. Der Gedanke lag nahe, die Menge des entwickelten Gases zu messen und so zu einer bequemen quantitativen Bestimmungsmethode zu gelangen. Unsere bisherigen orientirenden Versuche haben uns aber noch nicht die Bedingungen kennen gelehrt, unter denen ein constantes Verhältniss zwischen Molybdängehalt und entwickeltem Stickstoff besteht.

Der Niederschlag, der sich aus concentrirten Lösungen bildet und der durch Lösen in Chloroform gereinigt werden kann, sollte über Zusammensetzung und Constitution der schliesslich entstehenden Verbindung, mithin auch über den Verlauf der Reaction, Aufklärung geben. Er spaltet beim Erhitzen mit alkoholischer Kalilauge Anilin ab. Es ist aber bislang noch zweifelhaft, ob die Zusammensetzung, welche auf ein Molybdänphenylhydrazid hindeutet, eine einheitliche und constante ist. Weitere Untersuchungen hierüber behalten wir uns vor. Die Molybdänbestimmung eines Präparates ergab in zwei Parallelbestimmungen übereinstimmend 46.19 pCt. MoO₃.

Möglich wäre es, durch Bestimmung des Molybdäns in diesem Niederschlage die quantitative Bestimmung des ursprünglich vorhandenen Molybdäns zu vollziehen. Unsere Versuche haben zunächst ergeben, dass der Niederschlag an sich nicht alles vorhandene Molybdän enthält, und es noch unentschieden gelassen, ob die Ausschüttelung eine vollständige Entfernung desselben gestattet.

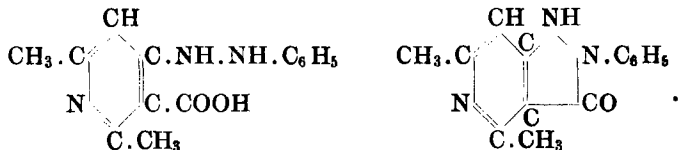
Berlin, Chemische Abtheilung des Pharmakologischen Instituts.

98. A. Michaelis und K. v. Arend: Ueber Hydrazino-dimethylnicotinsäuren und die Indazolderivate der Lutidinreihe.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Rostock.]

(Eingegangen am 29. Januar 1903.)

Der früher beschriebene, durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf Amidocrotonsäureester erhaltene 4-Chlor-2.6-dimethylnicotinsäureester¹⁾ hat sich als ein durch die Orthostellung des Chloratoms zu der äthylirten Carboxylgruppe sehr reactionsfähiger, zum Aufbau weiterer organischer Verbindungen sehr geeigneter Körper erwiesen. Durch Einwirkung von Phenylhydrazin auf denselben erhält man leicht eine Phenylhydrazino-dimethylnicotinsäure, die beim Erhitzen unter Wasserabgabe in das Anhydrid übergeht:



¹⁾ Diese Berichte 35, 3156 [1902]. Einige der nachfolgend beschriebenen Körper sind schon von Hanisch beobachtet und von uns näher untersucht (siehe die Inaug.-Dissertation von R. Hanisch).