

doppelsalz leicht erhältlich und zur Charakterisierung geeignet. Es fällt auf Zusatz von wäßriger Cadmiumchloridlösung zur wäßrigen Lösung des Ammoniumchlorids als zähes Öl aus, das durch Umkrystallisieren aus Wasser in rosafarbene Nadeln verwandelt wird. Schmp. 141°.

I. 0.2318 g Sbst.: 0.0348 g Cd. — II. 0.2586 g Sbst.: 0.0400 g Cd (elektrolytisch).

$C_{34}H_{40}N_2Cl_4Cd$ . Ber. Cd 15.38. Gef. Cd I. 15.01, II. 15.46.

Zur Darstellung von Phenylpropylen löst man z. B. 100 g des quartären Chlorids im Scheidetrichter in 300 g Wasser, setzt nach und nach 1000 g 5-prozentiges Natriumamalgam zu, schüttelt nach der Spaltung das Gemisch mit Äther, und die ätherische Lösung mit Salzsäure aus, durch die das Dimethylanilin entfernt wird. Die verbleibende ätherische Lösung des Phenylpropylens wird mit Chlorcalcium getrocknet und durch Destillation vom Äther befreit; es hinterbleibt Phenylpropylen vom Sdp. 167—170° in fast theoretischer Ausbeute.

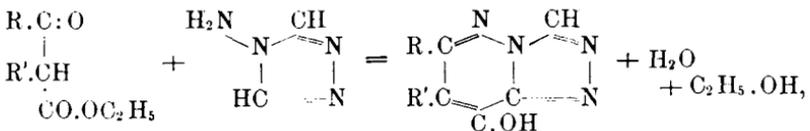
### 383. Carl Bülow: Synthese heterokondensierter, heterocyclischer Doppelkernverbindungen: Heterohydroxylsäuren.

[Experimentell mitbearbeitet von Fritz Weber.]

[Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 1. Juli 1909.)

Das interessanteste Resultat der Arbeiten über die Synthese heterokondensierter, heterocyclischer Doppelkernverbindungen <sup>1)</sup> hat die Reaktion ergeben, welche sich abspielt, wenn man *N*-1-Amido-3.4-triazol (symm. Dihydropyridazin) auf 1.3-Ketocarbonsäureester und ihre methylen-substituierten Homologen einwirken läßt. Die Kupplung vollzieht sich in Endreaktion nach der allgemeinen Gleichung:

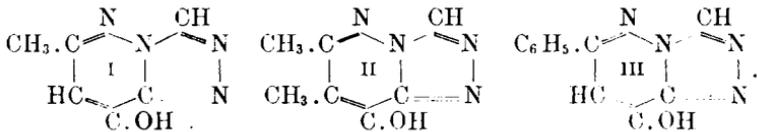


d. h. unter Abspaltung von Wasser und Alkohol.

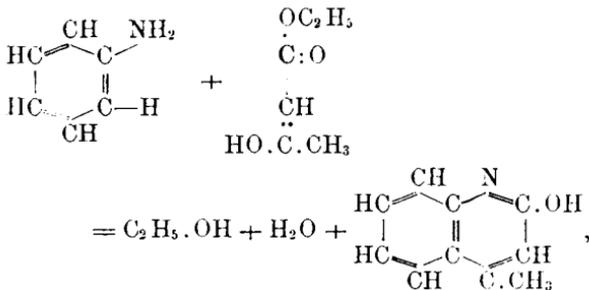
Auch hier tritt, wie bei der Darstellung von 4.6-Dialkyl-2.3-triazolo-7.0-dihydropyridazinen, nicht nur die Aktivität der freien *N*-Amidogruppe, sondern auch diejenige des Heteroringwasserstoffatoms mit

<sup>1)</sup> Bülow, diese Berichte **42**, 2208 [1909].

aller Deutlichkeit zutage. Gleichzeitig aber findet in dem primär entstehenden Gebilde eine Atomverschiebung statt; denn das an C,5 sitzende H wandert zum benachbarten Sauerstoff an C,6, um dort die Hydroxylgruppe zu bilden. Demgemäß erhält man aus dem N-1-Amidotriazol und Acetessigester das 4-Hydroxy-6-methyl-2.3-triazo-7.0-dihydropyridazin I, aus der Base und Monomethylacetessigester das 4-Hydroxy-5.6-dimethyl-2.3-triazo-7.0-dihydropyridazin II und aus ihr und Benzoylessigester das 4-Hydroxy-6-phenyl-2.3-triazo-7.0-dihydropyridazin III:



Vergleichen wir damit die ähnlich verlaufende Knorr'sche Synthese<sup>1)</sup> zur Darstellung von Chinolinderivaten aus Anilin und Acetessigester,

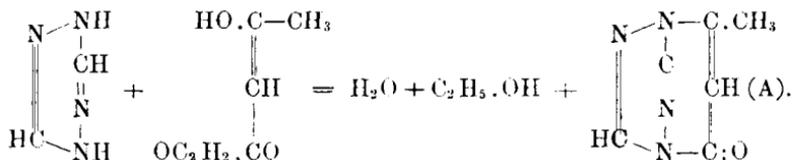


so erscheint die Labilität des Triazolwasserstoffatoms-2-(5) in noch hellerem Lichte. Denn wenn schon das Acetessigsäureanilid sich ohne weiteres leicht und glatt und bei 100—110° bildet, so erfolgt die Wasserabspaltung und damit der Chinolinringschluß in zweiter Phase doch erst durch Einwirkung wasserentziehender Mittel, wie konzentrierter Schwefelsäure, glasiger Phosphorsäure oder durch Erhitzen mit hochprozentiger Salzsäure im Bombenrohr. Die Triazopyridazinringbildung geht aber schon vor sich, wenn man die Lösung der Komponenten in Alkohol am Rückflußkühler kocht.

Der ganze Kondensationsvorgang an sich findet wiederum seine einzig rationelle Erklärung nur durch die von Bülow begründete N-1-Amido-3.4-triazolformel für die Verbindung C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>N<sub>4</sub>. Denn be-

<sup>1)</sup> Knorr, Ann. d. Chem. **236**, 78 [1886].

bestände jene andere Dihydrötetrazinformel wirklich zu Recht<sup>1)</sup>, so erbielte man, unter Zugrundelegung der Kombination mit 1.3-Ketocarbonsäureestern, die Gleichung:



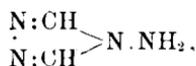
Sie darf schon vom rein strukturchemischen Standpunkte aus betrachtet keinen Anspruch auf Richtigkeit erheben. Dazu kommt noch eins:

Alle 4-Hydroxy-2.3-triazo-7.0-dihydropyridazinomologen besitzen ganz ausgeprägt saure Eigenschaften. Sie lassen sich mit Phenolphthalein als Indicator ungemein scharf titrieren. Sie bilden also neutral reagierende Alkalisalze, die sich mit den Salzlösungen der alkalischen Erden und der Schwermetalle in charakteristischen Reaktionen umsetzen zu neuen, teilweise sehr schön kristallisierenden, beständigen Niederschlägen.

Die 4-Hydroxy-6-alkyl-2.3-triazo-7.0-dihydropyridazine sind also den wahren Carbonsäuren der aliphatischen, aromatischen und heterocyclischen Reihe dynamisch gleichwertige Verbindungen. Ich bezeichne sie als Heterohydroxylsäuren<sup>2)</sup>.

Da ein chemischer Körper von der Zusammensetzung A ein so ungewöhnliches Verhalten unter keinen Umständen zu erklären vermag, so folgt auch aus dieser neuen Synthese, daß die alte »Dihydrötetrazin«-Formel zu Unrecht aufgestellt, verteidigt und viele Jahre lang als richtig angesehen ist.

Durch die ganze Summe der neuen, hier und in früheren Publikationen beschriebenen Reaktionen<sup>3)</sup> ist also von Bülow endgültig experimentell bewiesen, daß  $\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_4$  durch den Ausdruck



formuliert und demgemäß als *N*-1-Amido-3.4-triazol bezeichnet werden muß.

<sup>1)</sup> Stollé, Journ. für prakt. Chem. [2] **74**, 94—98 [1907].

<sup>2)</sup> Die Heterohydroxylsäuren sollen auch physikalisch-chemisch untersucht werden.

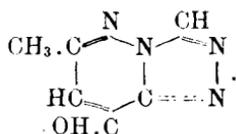
<sup>3)</sup> Bülow, diese Berichte **39**, 2618, 4106 [1906]; Bülow und Weber, *ibid.* **42**, 1990 [1909]; Bülow, *ibid.* **42**, 2208, 2487 [1909].

Die neuen Reaktionen habe ich mit bestem Erfolge zunächst auf die im wesentlichen analog zusammengesetzten Verbindungen: die Amidotetrazotsäure, das C-Amidotriazol u. a. m. übertragen, worüber nächstens berichtet werden wird. Die Herren Fachgenossen aber darf ich wohl ersuchen, mir das durch meine synthetischen Untersuchungen erschlossene Gebiet für einige Zeit zur eingehenderen Bearbeitung überlassen zu wollen.

### Experimenteller Teil.

#### N-1-Amidotriazol und Acetessigester.

4-Hydroxy-6-methyl-2.3-triazo-7.0-pyridazin,



Während sich 1.3-Diketone mit Amidotriazol in Alkohol ohne besondere Schwierigkeiten zusammenlegen lassen, scheint die Kuppelung des letzteren mit Acetessigester, unter sonst gleichlautenden Bedingungen, weniger gut zu verlaufen. Erhitzt man jedoch 2.6 g des genannten 1.3-Ketocarbonsäureesters mit 1.6 g Amidotriazol, anstatt in weingeistiger Lösung, mit 25 ccm Eisessig acht Stunden lang zum Sieden und dampft dann die Reaktionsflüssigkeit auf dem Wasserbade stark ein, so durchsetzt sich der bräunlich gefärbte Rückstand bei starkem Abkühlen mit einem Krystallbrei, der zur vorläufigen Reinigung auf Tonteller gestrichen wurde. Der abgesaugte Rückstand sah fast weiß aus und schmolz, im Exsiccator getrocknet, zwischen 250° und 257°. Aus seiner alkoholischen, mit Tierkohle gekochten Lösung scheidet sich, unter geeigneten Konzentrationsverhältnissen, das Triazopyridazin in weißen, feinen Krystallnadeln ab.

Die neue Verbindung zeigt indessen trotz ihres schönen Aussehens noch keinen scharfen Schmelzpunkt und besitzt deshalb auch noch nicht die gewünschte Reinheit. Erst nach häufigerem Umkrystallisieren ist sie analysenrein und schmilzt dann über dem Siedepunkt der Schwefelsäure.

4-Hydroxy-6-methyl-2.3-triazo-7.0-pyridazin ist ziemlich leicht löslich in kochendem Wasser, in Alkohol und Eisessig, schwieriger in Aceton, Chloroform und Essigester, kaum oder nicht in Äther, Ligroin und Schwefelkohlenstoff. Diesen Verhältnissen entsprechend kann man es aus seinen eisessigsäuren Lösungen durch Zusatz von Äther krystallinisch fällen.

Versetzt man die wäßrige oder alkoholische Solution des Triazopyridazinabkömmlings mit einigen Tropfen dünner Eisenchloridlösung, so färbt sich die Flüssigkeit sofort weinrot: Enolreaktion.

Der sauren Natur des Präparates entsprechend, löst es sich sehr leicht in kalter, ganz verdünnter Kalilauge auf und wird aus ihr durch Ansäuern mit Salzsäure, nicht (!) durch Kohlensäure, in Form feiner Nadelchen abgeschieden.

Diese Eigenschaft benutzt man nun mit Vorteil zur völligen Reinigung des Rohproduktes: Man leitet in seine alkalisch reagierende Lösung zuerst Kohlensäure ein, bis sich etwas Substanz abgeschieden hat. Diese »Vorfällung« filtriert man als Verunreinigung ab und fällt dann das Filtrat mit Essigsäure. Aus der Mutterlauge scheidet endlich Salzsäure unter Umständen noch weitere Mengen der Verbindung ab. Man reinigt die letzten beiden vereinigten Niederschläge durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Wasser.

Versetzt man eine wäßrige Lösung des 4-Hydroxy-6-methyl-2.3-triazo-7.0-pyridazins mit Silbernitrat, so entsteht ein weißer, außerordentlich feinkörniger, amorpher Niederschlag, der durch Kochen dichter wird, während man mit Quecksilberchlorid nach kurzer Zeit die Abscheidung glasheller, an den Enden schief abgeschnittener, linearer Nadeln beobachtet. Andere Metallsalze verhalten sich, soweit sie geprüft wurden, weniger charakteristisch.

0.1246 g Sbst.: 0.2176 CO<sub>2</sub>, 0.0469 g H<sub>2</sub>O. — 0.1507 g Sbst.: 0.2647 g CO<sub>2</sub>, 0.0543 g H<sub>2</sub>O. — 0.0597 g Sbst.: 20.2 ccm N (19°, 728 mm). — 0.0701 g Sbst.: 23.6 ccm N (23°, 738 mm).

C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>ON<sub>4</sub>. Ber. C 48.00, H 4.00, C 37.33.

Gef. » 47.63, 47.90, » 4.18, 4.03, » 37.89, 37.70.

Das 4-Hydroxy-6-methyl-2.3-triazo-7.0-pyridazin ist eine ausgesprochene Säure, da sie sich mit Kalilauge und Phenolphthalein vollkommen scharf — im Umschlag der Salzsäure entsprechend — titrieren läßt.

Titration mit  $\frac{1}{20}$ -n. Natronlauge: Faktor 0.9636.

0.0932 g Sbst.: C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N<sub>4</sub>.OH verbrauchen 13.06 ccm dieser Lauge.

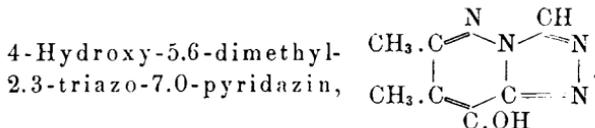
C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N<sub>4</sub>.ONa. Ber. Na 13.38. Gef. Na 13.56.

Daraus folgt, daß nicht etwa durch Sprengung des Pyridazinsringes eine freie Carboxylgruppe gebildet wurde; denn in diesem Falle hätten nur 12.11 % Natrium gefunden werden müssen, sondern, daß das System als solches eine Säure ist.

Das Natriumsalz setzt sich mit Schwermetallsalzlösungen um und liefert so eine Reihe von anorganischen Verbindungen der allgemeinen Formel C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N<sub>4</sub>O.OMe, die durch Bildung und Form die Heterohydroxylsäure charakterisieren.

Hier nur soviel: Man mischt die neutrale Natriumsalzlösung des 4-Hydroxy-6-methyl-2.3-triazo-7.0-pyridazins 1. mit Manganosulfat: die Mischung bleibt eine Zeitlang vollkommen klar, dann beginnt die Ausscheidung der Manganverbindung in büschelförmig gruppierten, haarfeinen Nadeln. 2. mit Zinksulfat: zunächst tritt kein Niederschlag auf; nach einigen Stunden aber krystallisieren wohl ausgebildete, strohgarbig vereinigte, weiße Nadeln aus. 3. mit Nickelsulfat: es entsteht schnell eine hellgrüne, schleimig-amorphe Fällung, die sich nach mehrtägigem Stehenlassen mit Inseln dichtest gruppiertcr Kryställchen durchsetzt hat. 4. mit Kobaltsulfat: sofort bilden sich in dichter Masse weißbräunlich gefärbte, mikroskopisch kleine Kügelchen, aus gedrängt sitzenden Kryställchen bestehend, die von gemeinsamem Mittelpunkt ausstrahlen. 5. mit Kupfersulfat: erst nach längerem Stehenlassen scheiden sich dunkle Kugelkrystalle einer grünen Kupferverbindung ab. 6. mit Bleinitrat: sofort beginnt die Fällung mikroskopisch feiner Büschelgruppen dicht geordneter Nadeln mit gemeinsamem Zentrum. 7. mit Quecksilberchlorid: weißer, amorpher, nicht charakteristischer Niederschlag. 8. mit Mercuronitrat: nicht wesentlich vom vorhergehenden unterschieden. 9. mit Silbernitrat: die weiße, amorphe Fällung färbt sich am diffusen Tageslicht nur um eine Nuance dunkler.

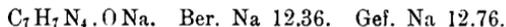
*N*-1-Amidotriazol und Methylacetessigester.



Kocht man 2.5 g Amidotriazol, 4.5 g Methylacetessigester und 15 ccm Eisessig 48 Stunden auf freier Flamme unter Rückflußkühlung, so erhält man eine braune, ölig gewordene Lösung. Läßt man sie stehen, so fällt in der Kälte kein krystallinischer Körper aus; fügt man aber 30 ccm Wasser langsam und unter gutem Durchschwenken hinzu, so scheidet sich ein ganz schwach rötlich-weiß gefärbter Brei feinstcr Krystallnadeln aus: 1.6 g, Schmp. 250°. Zur Reinigung wurde das Rohprodukt in viel siedendem Wasser gelöst, Tierkohle binzugefügt und das Filtrat langsam erkalten gelassen. Das reine, bei 252° schmelzende 4-Hydroxy-5.6-dimethyl-2.3-triazo-7.0-pyridazin krystallisiert in schneeweißen, kleinen Nadeln heraus. Insgesamt 0.72 g.

Auch diese Verbindung ist eine ausgesprochene Säure, da sie sich, wie das Acetessigesterkondensationsprodukt, mit Natronlauge, unter Zusatz von Phenolphthalein, scharf, d. h. mit reinem Farbumschlag, titrieren läßt.

0.0943 g Sbst.:  $C_7H_7N_4.OH$  verbrauchen 12.3 ccm  $\frac{1}{20}$ -n. Natronlauge mit dem Faktor 0.9636. Daraus berechnet sich für:



Auch aus diesem Befund geht hervor, daß durch die Lauge der Pyridazinring nicht unter Bildung einer Carboxylgruppe aufgesprengt worden ist. Bildung und Form der folgenden Salze charakterisieren die Heterohydroxylsäure. Man fügt je 1 ccm der obigen Natriumsalzlösung zu wäßrigen Solutionen von

1. Magnesiumsulfat: das Gemisch bleibt zunächst unverändert klar, nach 24 Stunden scheiden sich schöne, lange, glashelle Nadeln ab.
2. Calciumchlorid: zunächst keine Veränderung: einen Tag später ist die Flüssigkeit mit glasglänzenden, kugelig aggregierten, feinen Nadeln durchsetzt.
3. Bariumchlorid: nach etwa einhalbstündigem Stehenbleiben beginnt die Bildung feiner, dichtgelagerter Nadelchen.
4. Strontiumchlorid: im Laufe von 2—3 Tagen scheiden sich garbenähnlich vereinigte Krystallruten aus.
5. Zinksulfat: die ganze Flüssigkeit wird zunächst opaleszierend dick-gelatinös, dann langsam Bildung eines amorphen Niederschlages.
6. Mangano-sulfat: das Gemisch zeigt nichts Charakteristisches.
7. Alaun: nach etwa einer halben Stunde beginnt die Bildung einer Krystallinsel und schließlich ist die Flüssigkeit von allerfeinsten, weißen, dicht neben einander schwimmenden Nadelchen durchsetzt.
8. Eisenchlorid: es entsteht eine tief blaurot gefärbte Lösung, aus der sich im Laufe einiger Tage schwach gefärbte, spießige Blätter absetzen.
9. Kobaltnitrat: sofortige Ausscheidung eines schleimigen, rötlich-gelben Salzes, das zwar langsam dichter wird, indessen amorphe Form beibehält.
10. Mercurichlorid: zuerst schleimige, opaleszierende, dann sich verdichtende Ausscheidung, die sich nach mehreren Tagen in derbere, kugelig gruppierte Nadeln verwandelt.
11. Mercurinitrat: ein seine Form nicht verändernder, weißer, amorpher Niederschlag.
12. Bleinitrat: zunächst Auftreten einer durchscheinenden Gelatine, die nach längerer Zeit in eine amorphe Fällung übergeht.
13. Kupfersulfat: grüne, völlig amorphe, feinstkörnige Ausscheidung, die sich — höchst charakteristisch — nach fünf Tagen in sehr schöne, derbe, dunkelgrüne Krystallklötze verwandelt hatte.
14. Cadmiumsulfat: Ausscheidung eines schwer löslichen Salzes.
15. Silbernitrat: anfangs durchscheinend gelatinös, später dichter amorph werdende Fällung.

4-Hydroxy-5.6-dimethyl-2.3-triazo-7.0-pyridazin löst sich recht schwer in Äther, schwierig in siedendem Benzol, besser in Essigester, gut in Aceton und Alkohol und besonders leicht in Chloroform, woraus es durch Ligroinzusatz krystallinisch gefällt werden kann. Auch von siedendem Wasser wird die Verbindung leicht aufgenommen, scheidet sich aber daraus beim Erkalten sehr schön wieder ab.

Die wäßrige Lösung der freien Säure zeigt gegen Metallsalze ein anderes Verhalten, wie die ihres Natriumsalzes: fügt man z. B. Silbernitrat hinzu, so entsteht auch hier ein anfangs völlig durchscheinender, gelatinöser Niederschlag, der indessen beim Erwärmen schnell nadelig-krystallinisch wird. Mit Kupfernitrat bleibt das Ge-

misch klar, während dort sofort eine grüne, amorphe Fällung entstand usw.

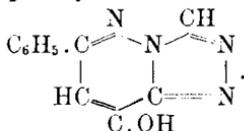
0.1091 g Sbst.: 0.2051 g CO<sub>2</sub>, 0.0485 g H<sub>2</sub>O. — 0.1242 g Sbst.: 38 ccm N (17°, 732 mm).

C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>N<sub>4</sub>O. Ber. C 51.16, H 4.91, N 34.20.

Gef. » 51.27, » 4.97, » 34.57.

#### *N*-1-Amidotriazol und Benzoylessigester.

#### 4-Hydroxy-6-phenyl-2.3-triazo-7.0-pyridazin.



Erhitzt man 3.8 g Benzoylessigester und 1.6 g Amidotriazol mit 20 ccm Eisessig 18 Stunden lang am Rückflußkühler, so wird die Lösung langsam bräunlich und gibt auf Zusatz von Wasser eine milchige Trübung. Dann scheiden sich ölige Tropfen ab, die aber im Verlauf einiger Stunden fest werden.

Dampft man die verdünnte Reaktionsflüssigkeit auf etwa die Hälfte ihres Volumens ein, so krystallisieren beim Erkalten 0.9 g des neuen Kondensationsproduktes aus. Durch weiteres Einengen erhält man nochmals 0.4 g. Die vereinigten Präparate wurden zur Reinigung für die Analyse in methylalkoholischer Lösung mit Tierkohle gekocht und die helle, filtrierte Lösung nach dem Abkühlen mit wenig Wasser versetzt. Die neue Verbindung fällt in weißen Krystallnadeln aus. Sie wurde noch mehrmals aus Methylalkohol unkrystallisiert, wodurch relativ beträchtliche Substanzverluste unvermeidlich sind. Schmp. 282°.

Ein zweites bei 243—244° schmelzendes Produkt wird erhalten, wenn man 3.5 g Benzoylessigester und 2 g *N*-Amidotriazol mit 10 ccm Eisessig 48 Stunden auf freier Flamme unter Rückfluß zum Kochen erhitzt und die Reaktionsflüssigkeit dann einen Tag lang in der Kälte stehen läßt. Während dieser Zeit durchsetzt sie sich mit einem dichten Brei feiner Nadelchen. Sie werden scharf abgenutscht und von dem Rest der noch anhaftenden, bräunlichen Mutterlauge durch mehrmaliges Decken mit absolutem Alkohol und immer erneutes Absaugen befreit. Der Rückstand ist ein schneeweißer Krystallfilz, der den oben angegebenen Schmelzpunkt 243—244° besitzt. Seine Bruttoformel C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>N<sub>8</sub> deutet darauf hin, daß das Präparat aus einem Doppelmolekül 4-Hydroxy-6-phenyl-2.3-triazo-7.0-dihydropyridazin und Acetyl-*N*-Amidotriazol besteht. Diese Annahme wird durch sein Verhalten gestützt. Während die verdünnt alkoholische Lösung des ein-

fachen Kondensationsproduktes  $C_{11}H_8ON_4$ , sich auf Zusatz von Eisenchlorid sofort schön bordeauxweinrot färbt, gibt die niedrigerschmelzende Verbindung, unter sonst gleichen Bedingungen nur einen geringen Farbenumschlag.

Die zweite läßt sich leicht in die erste überführen. Kocht man sie etwa eine halbe Stunde lang mit gewöhnlichem Alkohol am Rückflußkühler, so verwandeln sich die filzigen Nadeln zunächst in ein schweres, zu Boden fallendes Pulver, das dann nur langsam und unter Anwendung relativ großer Mengen Weingeistes in Lösung geht. Aus ihr kommt es, beim Erkalten, langsam in kleinen, derben, glashellen, gerade abgeschnittenen, spezifisch schweren Kryställchen heraus. Sie schmelzen bei  $283^{\circ}$  und zeigen in Lösung die Eisenchloridreaktion in schönster Weise.

Noch schneller vollzieht sich die Umwandlung, wenn man die Kombination in verdünnt wäßrigem Alkali aufnimmt und die Lösung mit einem geringen Überschuß von Essigsäure versetzt. Nutscht man den ausgeschiedenen Niederschlag ab und wäscht ihn sauber aus, so schmilzt das getrocknete Produkt nunmehr ebenfalls bei  $283^{\circ}$ . Sehr bemerkenswert ist, daß das Natriumsalz  $C_{11}H_7ON_4Na$  durch Kohlensäure nicht zerlegt werden kann.

Auch das 4-Hydroxy-6-phenyl-2.3-triazo-7.0-pyridazin ist eine ausgesprochene Säure, die neutral reagierende Salze bildet. Das wird bewiesen durch seine Titration mit  $\frac{1}{20}$ -n. Natronlauge und Phenolphthalein als Indikator.

0.0750 g Sbst.:  $C_{11}H_7N_4.OH$  verbrauchen 7.3 ccm  $\frac{1}{20}$ -n. Natronlauge mit dem Faktor 0.9636. Daraus berechnet sich für



Eine Pyridazinringspaltung fand demnach bei der Titration wiederum nicht statt. Ihre Schwermetallsalze charakterisieren die neue Heterohydroxylsäure.

Man füge je 2 ccm der wäßrigen Natriumsalzlösung,  $C_{11}H_7N_4.ONa$ , zu einer Lösung von

1. Magnesiumsalz. Die Mischung bleibt zunächst klar, nach einiger Zeit aber scheiden sich feinste, lange, vielfach gekreuzte Nadeln aus.
2. Calciumchlorid. Nach etwa einer Stunde setzen sich Rasensinseln dichtest gruppiert, weißer Kryställchen an den Wänden des Reagensglases ab.
3. Strontiumchlorid. Zunächst tritt keine sichtbare Veränderung ein, dann aber füllt sich die Flüssigkeit schnell mit feinen, weißen, ginsterzweig-ähnlichen Krystallen.
4. Bariumchlorid. Alsbald entsteht ein weißer, mikroskopisch feiner Niederschlag flaumfederartiger Gebilde.
5. Zinksulfat. Sofort scheidet ein weißer, amorpher, nicht charakteristischer Niederschlag ab.
6. Mangansulfat. Die Fällung ähnelt der von 5.
7. Alaun. Die zuerst amorphe, flockige Ausscheidung wird schnell dicht und setzt sich dann als körnig-kry-

stallinisches Pulver zu Boden. 8. Eisenchlorid. Die unmittelbar entstehende Fällung sieht anfangs braunrot aus. Nach und nach wird sie dichter, schwach hellbraun und mikrokristallinisch. 9. Kobaltsulfat. Sofort fällt ein rötlichweißes, amorphes Umsetzungsprodukt aus. 10. Mercurichlorid. Es entstehen weiße, mikroskopische, gefiederte Nadelchen. 11. Mercuronitrat. Der Niederschlag ist weiß und amorph. 12. Kupfersulfat. Fällung ist grün, amorph. 13. Cadmiumsulfat. Fällung ist weiß, amorph. 14. Silbernitrat. Fällung ist weiß, amorph<sup>1)</sup>.

4-Hydroxy-6-phenyl-2,3-triazo-7,0-pyridazin ist leicht löslich in kochendem Eisessig, schwieriger in Aceton und Alkohol, schwer in Benzol und Chloroform und nicht in Äther und Ligroin.

0.1562 g Subst. (Schmp. 283°): 0.3547 g CO<sub>2</sub>, 0.0564 g H<sub>2</sub>O. — 0.1213 g Subst.: 29.3 ccm N (25°, 737 mm).

C<sub>11</sub>H<sub>8</sub>ON<sub>4</sub>. Ber. C 62.27, H 3.78, N 26.40.

Gef. » 61.93, » 4.01, » 26.83.

Prod.-Schmp. 243—244°.

C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>N<sub>8</sub>.

Ber. C 53.20, H 4.16, N 33.19.

Gef. » 54.42, 54.33, 54.24, » 3.69, 4.25, 3.88, » 33.76, 33.74.

### 384. H. Kiliani und Fr. Eisenlohr: Über die Produkte aus Milchzucker und Calciumhydroxyd.

[Aus der Medizinischen Abteilung des Universitätslaboratoriums zu Freiburg i. B.]

(Eingegangen am 1. Juli 1909.)

Die direkte Entwirrung aller in der Übersicht bezeichneten Produkte bietet außergewöhnliche Schwierigkeiten<sup>2)</sup>, deshalb wurde vor einem Jahre versucht, die voraussichtlich leichter faßbaren Oxydationsprodukte der noch nicht aufgeklärten »Rest«-Stoffe zu erforschen, wobei alsbald ohne Schwierigkeit *l*-Weinsäure, eine dreibasische Säure C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>8</sub> und eine zweibasische C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>7</sub> aufgefunden wurden<sup>3)</sup>. Bei der Säure C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>8</sub> ergab sich zugleich, daß sie beim Erhitzen leicht Kohlensäure abspaltet und zwei Dioxyglutarsäuren liefert; betreffs der letzteren wurde dann nachträglich festgestellt, daß sie identisch sind mit den früher aus dem Oxydationsprodukte des Isosaccharins analog gewonnenen Säuren<sup>4)</sup>, folglich mußte die l. c. beschriebene

<sup>1)</sup> Die meisten der zuerst amorphen Niederschläge wandeln sich aber im Laufe von etwa 14 Tagen langsam in kristallinische um, von denen sich das Mangansalz durch seine zentimeterlangen Nadeln auszeichnet.

<sup>2)</sup> Diese Berichte **41**, 158 [1908]. <sup>3)</sup> Diese Berichte **41**, 2650 [1908].

<sup>4)</sup> Kiliani und Matthes, diese Berichte **40**, 1238 [1907].