

Bildung von Zimtsäure aus *trans*-*o*-Amino-zimtsäure.

Die Reduktion der gewöhnlichen *o*-Nitrozimtsäure bereitet nach den Angaben von Gabriel¹⁾ nicht die geringsten Schwierigkeiten, ebensowenig die Diazotierung der Aminosäure²⁾, die wir aber meist in schwefelsaurer Lösung vorgenommen haben.

Ohne auf die zahlreichen vergeblichen Versuche einzugehen, die wir zwecks Ersatz der Diazogruppe durch Wasserstoff vorgenommen haben, sei hier nur kurz die Methode angegeben, die zum Ziele führte. Die in der gebräuchlichen Weise hergestellte schwefelsaure Diazoniumsalzlösung wurde mit überschüssigem Natriumhypophosphit versetzt, so daß aber die Lösung noch stark sauer reagierte. Da in der Kälte eine Reaktion anscheinend nicht eintrat, blieb die Lösung über Nacht ohne Kühlung stehen. Danach hatten sich bräunlich gefärbte Kristalle abgeschieden, die zunächst aus heißem Wasser — unter Zusatz von Tierkohle —, sodann aus heißem Ligroin umkrystallisiert wurden. Sie schmolzen bei 132° und gaben, mit Zimtsäure gemischt, keine Depression, bestanden also aus Zimtsäure. Bei der Oxydation mit Permanganat trat Benzaldehyd-Geruch auf.

Rostock, im Oktober 1912.

403. R. Stoermer und O. Gaus: Zur Kenntnis der Cinnolin-Synthesen. 4-Anisyl-cinnolin.

[Mitteilung aus dem Chem. Institut der Universität Rostock.]

(Eingegangen am 17. Oktober 1912.)

Im Jahre 1884 hat O. Widman³⁾ bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf 2-Amino-1-propenyl-benzol-4-carbonsäure eine Säure erhalten, die er als Cinnolinderivat ansprach, ohne dafür — abgesehen von einer gewissen Analogie mit der V. von Richterschen Cinnolin-synthese⁴⁾ — einen bestimmten Beweis zu erbringen. Im Jahre 1909 beschrieb dann der eine von uns mit H. Fincke⁵⁾, ganz unabhängig von diesen kaum bekannt gewordenen Angaben⁶⁾, eine Synthese von Cinnolinderivaten aus *o*-Amino-diphenyl-äthylenen, bei der durch den Abbau zum Phenyl-pyridazin der Beweis erbracht

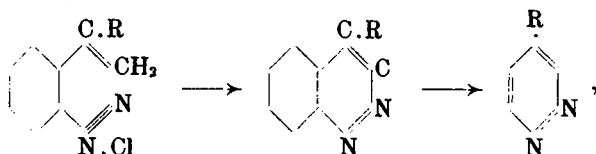
¹⁾ B. 15, 2294 [1882].

²⁾ E. Fischer und Kuzel, A. 221, 272 [1883].

³⁾ B. 17, 722 [1884]. ⁴⁾ B. 16, 677 [1883]. ⁵⁾ B. 42, 3115 [1909].

⁶⁾ Vergl. dazu B. 42, 4216 [1909].

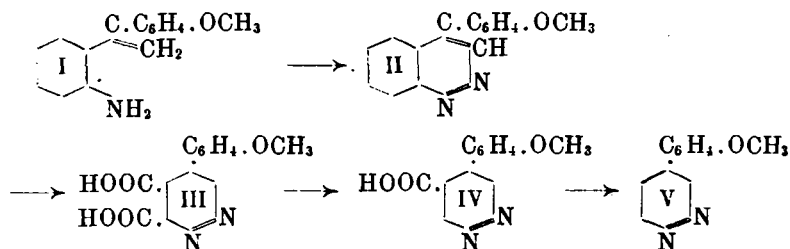
wurde, daß es sich bei dieser Art von Ringschlüssen tatsächlich um Cinnolinbildungen handelte:



daß also hier eine Anlagerung des Diazoniumkomplexes an die olefinische Doppelbindung statthabe. Wir haben geglaubt, den Abbau bis zu dem bekannten Pyridazin selbst weiter fortführen zu müssen, um den Beweis völlig lückenlos zu gestalten, was, wie aus dem Folgenden ersichtlich ist, auch geglückt ist. Ob die von uns gefundene Cinnolinsynthese völlig verallgemeinerungsfähig ist, steht noch nicht fest; ein Substituent am α -Kohlenstoffatom scheint, je negativer er ist, um so günstiger zu wirken, ein solcher am ω -Kohlenstoffatom scheint dagegen, falls er eine Carbonylgruppe enthält, den Ringschluß zu verhindern. So verhält sich die *o*-Amino-zimtsäure, wie E. Fischer¹⁾ gezeigt hat, wie ein gewöhnliches aromatisches Amin, läßt sich diazotieren und in *o*-Cumarsäure umwandeln, und auch Versuche, die der eine von uns schon mit H. Fincke bei derselben Säure angestellt hat, ergaben keine Anzeichen einer Cinnolinbildung.

Die Versuche in dieser Richtung sollen fortgesetzt werden.

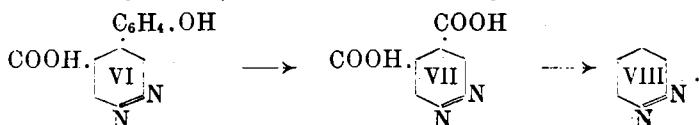
Das vorgesteckte Ziel, der völlige Abbau zum Pyridazin, ist auf folgendem Wege erreicht worden. Die innere Kondensation des diazotierten *gem*-*o*-Aminophenyl-*p*-anisyl-äthylens (I) führte zum 4-Anisyl-cinnolin (II), dessen Oxydation mit Permanganat die 4-Anisyl-pyridazin-5.6-dicarbonsäure (III) ergab. Durch sukzessive Abspaltung der Carboxylgruppen konnten die 4-Anisyl-pyridazin-5-carbonsäure (IV) und das Anisyl-pyridazin (V) erhalten werden:



Letztere Verbindung sollte nach Entalkylierung zur Pyridazin-4-carbonsäure oxydiert und diese in das Pyridazin selbst verwandelt

¹⁾ B. 14, 479 [1881].

werden, doch mußte der zu geringen Ausbeuten wegen davon Abstand genommen werden. Es wurde daher die leicht zugängliche Säure IV entalkyliert und die entstandene 4-*[p*-Oxy-phenyl]-pyridazin-5-carbonsäure (VI) mittels Permanganat zur Pyridazin-4,5-dicarbonensäure (VII) oxydiert, die ihrerseits bereits bekannt war¹⁾ und zur Darstellung von Pyridazin (VIII) schon gedient hatte:



Durch diese Untersuchung wurde auch eine in der früheren Arbeit von Stoermer und Fincke gemachte Annahme bewiesen, nämlich daß die Abspaltung der Carboxylgruppen in den Cinnolinsäuren (III) in derselben Weise erfolgt, wie bei den zweibasischen Säuren der Pyridinreihe, daß also das dem Stickstoff näher stehende Carboxyl auch bei Pyridazinen zuerst aus dem Molekül losgelöst wird. Wäre dies nicht der Fall, so hätte die Säure VII nicht mit der ihrer Konstitution nach feststehenden Säure identisch sein können.

gem.-[*o*-Amino-phenyl]-*p*-anisyl-äthylen (I).

Das Ausgangsprodukt für die Gewinnung des Äthylens bildete das 2-Amino-4'-methoxy-benzophenon von Ullmann und Bleier²⁾, das im wesentlichen nach deren Vorschrift hergestellt wurde³⁾.

Durch 2-stündiges Erhitzen mit rauchender Bromwasserstoffsäure — ein Zusatz von Eisessig ist hier nicht erforderlich — konnte es nach der Methode von Stoermer⁴⁾ leicht in das 2-Amino-4'-oxy-benzophenon verwandelt werden, das farblose Nadeln vom Schmp. 165° bildet, schwer löslich ist in Benzol und Äther, leichter in Alkohol, und in Säuren und Alkalien mit gelber Farbe löslich ist.

0.2386 g Sbst.: 13.5 ccm N (20°, 755 mm).

$\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}$. Ber. N 6.57. Gef. N 6.63.

Durch Behandeln mit überschüssigem Magnesiumjodmethyl geht das Keton leicht und glatt in [*o*-Amino-phenyl]-*p*-anisyl-methylcarbinol, $\text{NH}_2.\text{C}_6\text{H}_4.\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3).\text{C}_6\text{H}_4.\text{OCH}_3$, über, das aus heißem Ligroin in großen, hellgelben Krystallen krystallisiert, die in Alkohol, Äther und Benzol leicht löslich sind. Schmp. 99°.

Zur Darstellung werden 11 g Magnesiumspäne, die mit 20 ccm trockenem Äther übergossen sind, mit einem Gemisch von 60 g Jodmethyl (4 Mol.) und

¹⁾ Täuber, B. **28**, 451 [1895]; Gabriel, B. **36**, 3373 [1903].

²⁾ B. **35**, 4273 [1902].

³⁾ Vergl. die Dissertation von Otto Gaus, Rostock 1911.

⁴⁾ B. **41**, 321 [1908].

60 g Äther in Reaktion gebracht und nach dem Erkalten mit einer Lösung von 22 g des Ketons in 250 ccm Äther versetzt. Die dunkelrote Mischung wird beim Erhitzen auf dem Wasserbade heller und scheidet einen weißen Niederschlag aus; das Ganze wird dann durch Eisstückchen und Chlorammonium-Lösung zerlegt und die gelbe Ätherschicht abgehoben, die dann beim Abdestillieren des Äthers das Carbinol als bald erstarrendes Öl hinterläßt.
0.2308 g Sbst.: 11.6 ccm N (15°, 766 mm).

$C_{15}H_{17}O_2N$. Ber. N 5.76. Gef. N 6.00.

Aus dem Carbinol erhält man das gewünschte Styrol in quantitativer Ausbeute durch einstündiges Erhitzen mit 10-prozentiger Schwefelsäure. Man fällt mit Ammoniak und krystallisiert nach dem Erstarren aus heißem Ligroin unter Anwendung von Knochenkohle. Das *o*-Aminophenyl-anisyl-äthylen bildet farblose Nadelchen vom Schmp. 49°, leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, schwer in Ligroin. In schwefelsaurer Lösung entfärbt es Permanganat, in Eisessiglösung Brom.

0.1394 g Sbst.: 8.2 ccm N (20°, 752 mm).

$C_{15}H_{15}ON$. Ber. N 6.22. Gef. N 6.78.

Das Platindoppelsalz bildet ein hellgelbes, mikrokrystallines Pulver vom Schmp. 190°¹⁾.

4-Anisyl-cinnolin (II).

Man löst das Aminoäthylen in der zehnfachen Menge 10-proz. Salzsäure und fügt unter Kühlung die berechnete Menge Natriumnitrit hinzu. Es genügt dann schon das Umrühren mit einem Glasstabe, um die braune Flüssigkeit in einen gelben Krystallbrei des salzsauren Anisyl-cinnolins zu verwandeln. Das Salz wird mit Ammoniak zerlegt; die zuerst ölige, bald fest werdende Base wird aus heißem Ligroin umkrystallisiert und bildet schöne, lange, hellgelbe Nadeln vom Schmp. 85°. In den gebräuchlichen Lösungsmitteln sowie in Chloroform und Schwefelkohlenstoff sehr leicht, in Ligroin schwer löslich.

0.1992 g Sbst.: 0.5588 g CO₂, 0.0926 g H₂O. — 0.2382 g Sbst.: 24.6 ccm N (20°, 767 mm).

$C_{15}H_{12}ON_2$. Ber. C 76.23, H 5.12, N 11.87.

Gef. » 76.51, » 5.2, » 11.98.

Das salzsaure Salz, $C_{15}H_{12}ON_2 \cdot HCl + H_2O$, bildet gelbe Krystalle, die in Wasser dissoziieren und in Alkohol leicht löslich sind. Aus Chloroform umkrystallisiert, schmilzt es bei 215°.

Das Pikrat, in Benzol dargestellt und daraus umkrystallisiert, bildet eine kanariengelbe, voluminöse Krystallmasse vom Schmp. 150°.

¹⁾ Die Analysen dieser Substanz und anderer finden sich in der Dissertation des Hrn. Gaus. Die Schmelzpunkte und einige andere Angaben sind von mir z. T. nach der Drucklegung der Dissertation revidiert worden.

Löst man Anisyl-cinnolin in verdünnter Salpetersäure, so fällt nach kurzem Stehen das sehr charakteristische, dunkelgelbe Nitrat in feinen Nadeln aus, die bei 151—152° schmelzen. Wird die warme salpetersaure oder alkoholische Lösung des Nitrats mit Silbernitrat versetzt, so entsteht ein schwer lösliches Argentonitrat, $C_{15}H_{12}ON_2 \cdot AgNO_3$, das goldgelbe Nadeln bildet und sich bei 250° unter Aufschäumen zersetzt.

Das ebenfalls schöne, goldgelbe Nadeln bildende, in Alkohol schwer lösliche Sulfat, $C_{15}H_{12}ON_2 \cdot H_2SO_4$, schmilzt bei 211° unter Zersetzung.

Das Jodmethylat ist durch 2-stündiges Erhitzen mit Methylalkohol und Jodmethyl im Rohr auf 100° leicht erhältlich und bildet, aus Methylalkohol umkrystallisiert, schöne lange, dunkelrotbraune Nadeln, welche sich bei 220° zersetzen.

0.2156 g Sbst.: 0.1328 g AgJ (Carius).

$C_{15}H_{12}ON_2, CH_3J$. Ber. J 33.58. Gef. J 33.29.

Im Gegensatz hierzu ist das Chlormethylat, das bei 190° unter Zersetzung schmilzt, hellgelb gefärbt.

Wie das Phenyl-cinnolin bildet auch das Anisyl-cinnolin zwei verschiedene Golddoppelsalze, ein normales und ein anomales, von denen das erstere aus der wäßrigen, salzsauren Lösung der Base durch Goldchlorid ausgefällt wird, das letztere aus der alkoholischen Lösung oder beim Umkrystallisieren des normalen Salzes aus Alkohol. Das normale Salz bildet ein hellgelbes Pulver, das bei 120° unter Zersetzung schmilzt.

0.1798 g Sbst.: 0.0610 g Au.

$C_{15}H_{12}ON_2, HCl, AuCl_3$. Ber. Au 34.23. Gef. Au 33.93.

Das anomale Salz $(C_{15}H_{12}ON_2, HCl)_2 AuCl_3$ ist dunkler gefärbt und bildet feine, goldgelbe Nadelchen, die sich bei ca. 100° zersetzen.

Das Chloroplatinat stellt braungelbe Kryställchen dar, die sich bei 200° zu zersetzen beginnen.

Die Entalkylierung des Anisyl-cinnolins gelingt mit größter Leichtigkeit durch 2-stündiges Kochen mit konzentrierter Bromwasserstoffsäure. Die Phenolbase wird mit Ammoniak gefällt und krystallisiert aus heißem Alkohol in hellgelben Blättchen, die bei 230° schmelzen¹⁾. 4-Oxyphenyl-cinnolin ist in Äther, Benzol und Ligroin sehr wenig löslich.

0.1968 g Sbst.: 0.5440 g CO₂, 0.0826 g H₂O. — 0.2008 g Sbst.: 22 ccm N (21°, 770 mm).

$C_{14}H_{10}ON_2$. Ber. C 75.64, H 4.53, N 12.61.

Gef. » 75.39, » 4.69, » 12.70.

In Natronlauge löst sich das hellfarbige Oxyphenyl-cinnolin mit intensiv dunkelgelber Farbe; aus konzentrierter Lösung scheidet sich das Natriumsalz in hellroten, öligen Tröpfchen ab, die sich beim

¹⁾ Ein derartig starkes Heranfrücken des Schmelzpunktes ist auch sonst öfter beobachtet worden. Vergl. weiter unten.

Reiben mit einem Glasstabe in ein kanariengelbes Krystallmagma verwandeln, dessen Schmelzpunkt bei 85° liegt.

Aus heißer, 20-prozentiger Schwefelsäure fällt das Sulfat der Phenolbase als hellroter Niederschlag aus, der aus Alkohol in Blättchen vom Schmp. 210° herauskommt: $C_{14}H_{10}ON_2, H_2SO_4$. Das Chloroplatinat bildet, aus Alkohol krystallisiert, rotgelbe Kryställchen, die sich bei 252° zersetzen: $(C_{14}H_{10}ON_2, HCl)_2PtCl_4^1)$.

4-Anisyl-cinnolinsäure (III) und 4-Anisyl-pyridazin-5-carbonsäure (IV).

Die Oxydation des Anisyl-cinnolins findet nur in der Wärme, dann aber in sehr glatter Weise statt.

5 g der Anisylbase wurden mit 250 ccm Wasser auf dem Wasserbade erhitzt und allmählich mit einer heißen Lösung von 25 g Permanganat in 500 g Wasser versetzt. Nach mehrstündigem Erhitzen wird der Rest des Permanganats durch wenig Alkohol zerstört, der Manganschlamm abfiltriert und die alkalische Lösung auf etwa 100 ccm eingedampft. Schwefelsäure fällt dann die Anisyl-cinnolinsäure in einer Ausbeute von 5 g.

Die rohe Säure, die sich in heißem Wasser mit gelber Farbe löst, wird daraus unter Zusatz von einigen Tropfen Schwefelsäure umkrystallisiert und bildet dann feine, weiße Nadelchen, die bei 205° unter Zersetzung schmelzen. Sie ist sehr wenig löslich in Benzol und Äther, leichter in heißem Alkohol. Rauchende Salzsäure löst sie mit gelber Farbe, beim Verdünnen mit Wasser scheidet sie sich ungefärbt wieder ab. Sie enthält immer 1 Mol. Wasser, das auf keine Weise ohne gleichzeitige Abspaltung eines Moleküls Kohlendioxyd entfernt werden kann. Erhitzt man die Säure 2 Stunden im Trockenschrank, so entsteht glatt die 4-Anisyl-pyridazin-5-monocarbonsäure, die man auch erhält, wenn man die Dicarbonsäure mit wenig Schwefelsäure auf ein kleines Volumen eindampft oder einfach schmilzt. Der Schmelzpunkt beider Säuren ist also derselbe, 205° . Beim Eindampfen mit verdünnter Salpetersäure entsteht eine Nitro-anisylpyridazin-monocarbonsäure (s. u.).

0.2348 g Sbst.: 0.4572 g CO_2 , 0.0906 g H_2O . — 0.2282 g Sbst.: 18.6 ccm N (11° , 767 mm).

$C_{13}H_{10}O_5N_2, H_2O$. Ber. C 53.39, H 4.13, N 9.61.

Gef. » 53.12, » 4.31, » 9.88.

Versetzt man eine heiße, wäßrige Lösung der Dicarbonsäure mit Silbernitrat, so entsteht ein saures Silbersalz der Formel $C_{13}H_9O_5N_2Ag_2$, $C_{13}H_9O_5N_2Ag$, während aus der mit Ammoniak neutralisierten Lösung der Säure durch Silbernitrat ein normales Salz, $C_{13}H_9O_5N_2Ag_2, H_2O$, ausfällt, dessen Wassergehalt erst bei 120° abgegeben wird.

¹⁾ Analysen vergl. Dissertation von Gaus, S. 23.

Ein gut krystallisierendes, normales Bariumsalz erhält man in glänzend weißen Blättchen, wenn die heiße, wäßrige Lösung der Säure mit Chlorbarium versetzt wird.

0.2214 g Sbst. gaben beim Glühen 0.1068 g BaCO_3 .

$\text{C}_{13}\text{H}_8\text{O}_5\text{N}_2\text{Ba}$. Ber. Ba 33.56. Gef. Ba 33.58.

Die 4-Anisyl-pyridazin-5-carbonsäure (IV) wird, aus Alkohol krystallisiert, in schwach hellgelben, langen Nadeln erhalten, die bei 205° schmelzen, in Wasser, Äther und Benzol sehr schwer, in heißem Alkohol leichter löslich sind. Sie löst sich in Mineralsäuren mit gelber Farbe und gibt in salzsaurer Lösung mit Platinchlorid einen Niederschlag eines Platindoppelsalzes.

0.2168 g Sbst.: 0.4988 g CO_2 , 0.0882 g H_2O .

$\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_3\text{N}_2$. Ber. C 62.58, H 4.37.

Gef. » 62.75, » 4.76.

Das oben erwähnte Nitroderivat bildet feine verfilzte, hellgelbe Nadelchen vom Schmp. 230° (unter Zersetzung). Bei stärkerem Erhitzen verpufft diese Säure unter Entwicklung brauner Dämpfe. Die Stellung der Nitrogruppe ist nicht ermittelt und die anfängliche Annahme, daß sie an Stelle des eliminierten Carboxyls getreten sei, ließ sich nicht stützen, da weder die Chinolinsäure noch die unten erwähnte Pyridazin-4.5-dicarbonensäure durch gleiche Behandlung mit verdünnter Salpetersäure irgendwie verändert werden. Die Nitrogruppe befindet sich daher wohl im Anisolrest.

0.2355 g Sbst.: 0.4492 g CO_2 , 0.0725 g H_2O . — 0.2136 g Sbst.: 29.2 ccm N (21° , 760 mm).

$\text{C}_{12}\text{H}_9\text{O}_3\text{N}_3$. Ber. C 52.3, H 3.3, N 15.3.

Gef. » 52.02, » 3.44, » 15.6.

Durch Reduktion mittels Ferrosulfat und Ammoniak geht sie in eine bei 225° unter Zersetzung schmelzende Amino-anisyl-pyridazin-5-carbonsäure über, die in feinen hellbraunen Nadelchen krystallisiert, in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich ist, unlöslich in Benzol und Chloroform.

4-Anisyl-pyridazin (V) und 4-[p-Oxy-phenyl]-pyridazin.

Zur Abspaltung der Carboxylgruppe aus der Anisyl-pyridazin-carbonsäure wurde diese mit Natronkalk gemischt und im Vakuum destilliert. Das nur in geringen Mengen überdestillierende braune Öl erstarrte alsbald und wurde beim Umkrystallisieren aus heißem Ligroin in fast farblosen langen Nadeln vom Schmp. 85° erhalten. Die Base löst sich in Mineralsäuren mit gelber Farbe und ist leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, schwer in Ligroin.

0.1928 g Sbst.: 0.5002 g CO_2 , 0.0952 g H_2O . — 0.2418 g Sbst.: 30.6 ccm N (15° , 765 mm).

$C_{11}H_{10}ON_2$. Ber. C. 70.93, H 5.41, N 15.1.
Gef. » 70.75, » 5.53, » 14.94.

Erhitzt man die Base (0.5 g) mit rauchender Bromwasserstoffsäure (10 ccm) zwei Stunden am Rückflußkühler und neutralisiert mit Ammoniak, so scheidet sich das 4-[*p*-Oxyphenyl]-pyridazin kristallinisch ab und bildet nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol farblose lange Nadeln vom Schmp. 242°. Die Phenolbase löst sich in Säuren wie Alkalien mit gelber Farbe und ist sehr wenig löslich in Benzol und Äther, leichter in Alkohol. Der hohe Schmelzpunkt entspricht dem des isomeren 3-Oxyphenyl-pyridazins (227°) von Gabriel¹⁾ und Poppenberg²⁾, das der neuen Base auch in der Löslichkeit gleicht.

0.1822 g Sbst.: 25.7 ccm N (20°, 765 mm).

$C_{10}H_8ON_2$. Ber. N 15.92. Gef. N 16.23.

4-[*p*-Oxyphenyl]-pyridazin-5-carbonsäure (VI).

Wenn man die wasserhaltige Anisyl-cinnolinsäure (III) in Eisessig löst und mit rauchender Bromwasserstoffsäure zwei Stunden am Rückflußkühler kocht, so findet unter gleichzeitiger Abspaltung von Kohlensäure eine glatte Entalkylierung statt. Man dampft die Essigsäure fort und versetzt die bromwasserstoffsäure Lösung so lange mit konzentriertem Ammoniak, bis Tropaeolinpapier nur noch ganz schwach gefärbt wurde. Die sich dann ausscheidende Säure wird aus heißem Wasser umkrystallisiert und bildet dunkelgelbe Nadeln, die bei 225° unter Zersetzung schmelzen. Die Säure enthält wie das Ausgangsmaterial ein Molekül Wasser ziemlich fest gebunden, das erst bei 120° abgegeben, beim Umkrystallisieren aus Wasser danach aber nicht wieder aufgenommen wird. Der Schmelzpunkt der wasserfreien Säure liegt bei 240°. Sie ist identisch mit der durch Entalkylierung aus der 4-Anisyl-pyridazin-5-carbonsäure gewonnenen Substanz. Die Säure löst sich in Säuren und Alkalien mit gelber Farbe, ist löslich in Alkohol, wenig in Äther und Benzol. Das Silbersalz bildet ein gelbes Pulver.

0.2438 g Sbst. verloren 0.0182 g H_2O bei 120°. — 0.2218 g Sbst.: 23.8 ccm N (21°, 765 mm).

$C_{11}H_8O_3N_2, H_2O$. Ber. H_2O 7.69, N 11.90.
Gef. » 7.46, » 12.36.

In bequemerer Weise wird die wasserfreie Säure aus der Anisyl-pyridazin-5-carbonsäure gewonnen, indem man 5 g davon in 100 ccm Bromwasserstoffsäure löst und zwei Stunden am Rückflußkühler kocht. Beim Neutralisieren mit Ammoniak scheidet sich dann diese viel

¹⁾ B. 32, 407 [1899].

²⁾ B. 34, 3261 [1901].

schwerer lösliche Säure sofort als gelbe Krystallmasse ab, die aus einer heiß gesättigten, wäßrigen Lösung in langen, dunkel citronengelben Nadeln vom Schmp. 240° heraustritt. Sie ist reichlich löslich in heißem Alkohol, unlöslich in Äther, Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff. In verdünnten Säuren und Alkalien löst sie sich leicht mit gelber Farbe.

0.0830 g Sbst.: 0.1854 g CO₂, 0.0306 g H₂O.

C₁₁H₈O₃N₂. Ber. C 61.09, H 3.73.

Gef. » 60.91, » 4.12.

Pyridazin-4,5-dicarbonensäure, $\begin{array}{c} \text{N.CH:C.COOH} \\ \text{N.CH:C.COOH} \end{array}$

Die Oxydation der Oxyphenylsäure durch Permanganat findet schon leicht bei gewöhnlicher Temperatur statt. Man löst 3 g der Säure in verdünnter Natronlauge und 200 ccm Wasser, fügt 18 g Permanganat in 300 ccm Wasser allmählich unter Umschütteln hinzu und erwärmt zum Schluß eine Stunde auf dem Wasserbade. Die vom Manganschlamm abgesaugte Flüssigkeit wird mit Essigsäure neutralisiert und auf etwa 30 ccm eingedampft, wonach sich beim Erkalten die Pyridazin-dicarbonensäure in theoretischer Ausbeute (2.2 g) ausscheidet. Aus heißem Wasser umkrystallisiert, bildet sie in reinem Zustande farblose, spröde Prismen, die sich bei 208° bräunen und unter starkem Aufschäumen und Schwärzung bei 209—210° schmelzen. Täuber¹⁾, der die Säure aus Phenazon erhalten hat, gibt 205°, Gabriel²⁾ 212—213° an, doch ist an der Identität nicht zu zweifeln, da sie in den von Gabriel angegebenen Eigenschaften genau übereinstimmt. So gibt Kupfersulfat eine himmelblaue Fällung, die sich in mehr Kupfersulfat auflöst, Chlorcalcium liefert beim Einengen ein heiß lösliches, rhombisches Krystallpulver, Chlorbarium einen schwer löslichen, schuppigen Niederschlag. Wir fanden, daß die Säure in verdünnter Salzsäure in der Kälte kaum löslich ist, sich in siedendem Wasser und konzentrierter Säure auflöst, in Alkohol, Äther, Chloroform und Schwefelkohlenstoff unlöslich ist.

0.1147 g Sbst.: 0.1815 g CO₂, 0.0304 g H₂O.

C₆H₄O₄N₂. Ber. C 42.84, H 2.4.

Gef. » 43.1, » 2.9.

Pyridazin.

Die Destillation der Dicarbonensäure mit Natronkalk gab sehr geringe Mengen einer nicht sicher identifizierbaren Base, deren Gold-

¹⁾ B. 28, 451 [1895].

²⁾ B. 36, 3376 [1903].

doppelsalz etwas höher schmolz, als Täuber (l. c.) angibt. Es wurde daher die Dicarbonsäure nach seinem Verfahren mit 10-prozentiger Salzsäure 12 Stunden im Rohr auf 200° erhitzt und die Base dann durch Pottasche abgeschieden. Der Siedepunkt lag bei 208° (wie bei Täuber), und der Geruch erinnert an Pyridin. Mit Platinchlorid wurde ein Platindoppelsalz erhalten, das feine gelbe Nadeln bildet und bei 180° sich zersetzt.

0.2082 g Sbst.: 0.0703 g Pt.

$(C_4H_4N_2, HCl)_2PtCl_4$. Ber. Pt 34.20. Gef. Pt 34.05.

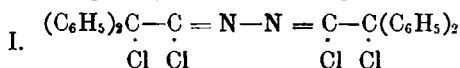
Die Arbeit wird fortgesetzt.

Rostock, im Oktober 1912.

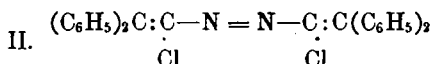
404. R. Stollé und F. Schmidt: Über die Einwirkung von Alkalien auf Bis-diphenylacet-hydrazidchlorid.

(Eingegangen am 10. Oktober 1912.)

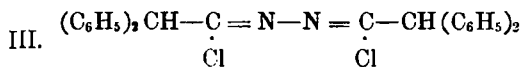
R. Stollé und J. Laux¹⁾ haben gezeigt, daß die Halogenabspaltung aus Bis-diphenyl-chloracet-hydrazidchlorid (I) bei



Einwirkung von Quecksilber nur in 1.6-Stellung unter Bildung eines chlorhaltigen Azokörpers (II) statthat.



Die Möglichkeit der Bildung einer den Iminen entsprechenden chlorfreien Verbindung war nun noch durch Abspaltung von Chlorwasserstoff aus Bis-diphenylacet-hydrazidchlorid (III) gegeben.



Einwirkung von Natriumalkoholat in der Kälte oder Kochen mit Natronlauge führen in der Tat zu einem chlorfreien Körper, der aber als Tetraphenyl-bernsteinsäurenitril erkannt wurde. Die Atomgruppierung $(C_6H_5)_2C:C:N.N:C:C(C_6H_5)_2$ scheint also nicht beständig zu sein; die Bindung zwischen den Stickstoffatomen wird gelöst, und die beiden Hälften treten zu Tetraphenyl-bernsteinsäurenitril zusammen.

¹⁾ B. 44, 1127 [1911].