

Diphenylamin wurde in Substanz durch den Schmelzpunkt 59° charakterisirt. Asym. Diphenylhydrazin wurde identificirt durch sein Benzalderivat, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$, gelbe Krystalle vom Schmelzpunkt 122° und sein Acetophenonderivat, $\frac{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{C H}_3} > \text{C} : \text{N} \cdot \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$, Schmelzpunkt 97° .

Diese Untersuchungen ergaben, dass die Isonitrosogruppe durch überschüssiges Hydrazinhydrat verdrängt und durch die Hydrazogruppe $(\text{NH}_2 \cdot \text{N})''$ ersetzt wird, während die Nitroso- und Nitrogruppe zur Amidogruppe reducirt werden, wobei sich event. interessante Zwischenproducte fassen lassen werden.

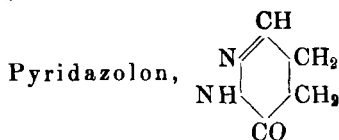
Diese Versuche sind daher nur als vorläufige zu betrachten und werden im hiesigen Institut fortgesetzt werden.

393. R. v. Rothenburg: Ueber das Pyridazonon.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Kiel.]

(Eingegangen am 5. August).

Diese Berichte 25, 3441 habe ich gezeigt, wie man durch Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Oxalessigester zum Pyrazolon-(3)-Carbonsäureester gelangt, und von diesem durch Verseifen zur Carbonsäure und durch die Kalksalzdestillation derselben zum Pyrazolon selbst. Ganz analog musste man zum freien



gelangen, wenn man den Oxalessigester durch den Succinyloameisenester ¹⁾:

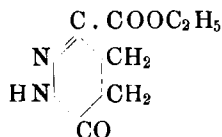


ersetzte.

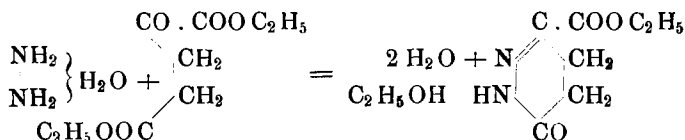
Den Succinyloameisenester stellte ich nach den Angaben von F. Anderlini und E. Bovisi¹⁾ dar, von deren Methode ich nur insofern abwich, als ich zur Condensation des Ameisenesters und Bernsteinesters statt Natriumäthylat metallisches Natrium verwendete. Zu dem mir allein zugänglichen Referat in den Berichten füge ich noch hinzu, dass die Ausbeute etwa 80 pCt. des Bernsteinesters beträgt und der im Vacuum rectificirte Ester einen eigenthümlichen Geruch und hellblaue Fluorescenz, ähnlich dem Petroleum, zeigte.

¹⁾ F. Anderlini und E. Bovisi. Gazz. chim. 22, 2, 439—442; Atti d. R. Acc. d. Lincei Rndet. 1892, II. Sem. 253—255; diese Berichte 26, Ref. 91.

Pyridazonon-(3)-Carbonsäureäthylester,



Hydrazinhydrat und Succinylameisenester zu gleichen Molekülen reagiren in alkoholischer Lösung unter gelinder Erwärmung. Der Pyridazonon-(3)-Carbonsäureester ist sehr leicht löslich in allen Lösungsmitteln und nur im Exsiccator über Schwefelsäure zur Krystallisation zu bringen. Er bildet aus 30 pCt. Alkohol kleine körnige Krystalle vom Schmp. 171.5—172°.



Analyse: Ber. für $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_3$.

Procente: C 49.4, H 5.9, N 16.7, O 28.2.

Gef. » » 49.4, » 6.3, » 16.7, » 27.6.

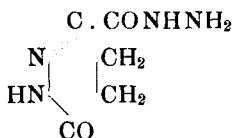
Dem Pyridazonon-(3)-Carbonsäureester mangelt die ganze Krystallisationsfähigkeit des Pyrazolon-(3)-Carbonsäureesters, von dem er sich auch sonst scharf charakteristisch unterscheidet.

Mit Silbernitrat giebt der Ester eine weisse, lichtempfindliche, mit Kupfersulfat eine blaugrüne Fällung.

Mit salpetriger Säure und Diazobenzolsalzen entstehen keine Nitrosoverbindung resp. Azokörper. Das (1)-Methyl- und (1)-Aethyl-derivat, erhalten durch mehrstündiges Erhitzen mit den entsprechenden Alkyljodiden im Bombenrohr auf 100°, sind garnicht bisher zur Krystallisation gebracht worden.

Beim Erhitzen mit Hydrazinhydrat, einige Stunden auf dem Wasserbade, bildet der Ester

Pyridazonon-(3)-Carbonylhydrazin,



Dasselbe bildet gleich dem Ester körnige Krystalle, die über 250° schmelzen und sehr leicht löslich sind.

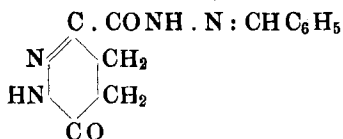
Analyse: Ber. für $\text{C}_5\text{H}_8\text{N}_4\text{O}_2$.

Procente: N 35.9.

Gef. » » 36.2.

Das Carbonylhydrazin bildet beim Schütteln mit Benzaldehyd:

Pyridazonon-(3)-Carbonylbenzalhydrazin,



Weisse Flocken, aus Alkohol, worin schwer löslich, vom Schmp jenseits 250°.

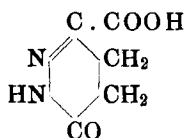
Analyse: Ber. für $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O}_2$.

Procente: N 23.0.

Gef. » » 23.6.

Der Pyridazonon-(3)-Carbonsäureester wird beim Versuche, ihn zu verseifen, durch Säuren sehr schnell unter Abspaltung von Hydrazinsalzen zersetzt, die als Hydrazinsulfat (Schmp. 254°) und Benzalazin (Schmp. 93°) isolirt wurden; gleichzeitig erleidet die frei werdende Succinyloameisensäure tiefgreifende Zersetzung. Günstiger verläuft die Verseifung durch Erwärmen mit verdünnter Natronlauge im Wasserbade; auch hierbei wird zwar ein grosser Theil des Pyridazonon-(3)-Carbonsäureesters unter Hydrazinabspaltung zersetzt, daneben entsteht aber die in Wasser ziemlich schwer lösliche, daraus in undeutlichen krystallinischen Massen sich abscheidende

Pyridazonon-(3)-Carbonsäure,



Dieselbe schmilzt jenseit 250° unter Zersetzung.

Analyse: Ber. für $\text{C}_5\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_3$.

Procente: N 19.7.

Gef. » » 20.2.

Silbersalz, weisse, lichtempfindliche Fällung mit Ammoniak und Silbernitrat.

Analyse: Ber. für $\text{C}_4\text{H}_5\text{N}_2\text{O} \cdot \text{COOAg}$.

Procente: Ag 43.4.

Gef. » » 42.8.

Kalksalz, weisses, körniges Pulver, mittels Calciumchlorid erhalten; Krystallprismen aus Wasser.

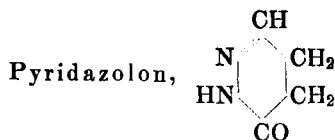
Analyse: Ber. für $[\text{C}_4\text{H}_5\text{N}_2\text{O} \cdot \text{COO}]_2\text{Ca}$.

Procente: Ca 12.4.

Gef. » » 12.9.

Kupfersulfat erzeugt eine blaugrüne, Bleiacetat eine weisse Fällung.

Beim Destilliren des mit überschüssigem Natronkalk verriebenen pyridazon-(3)-carbonsauren Kalkes tritt ein intensiver Geruch auf, der zugleich an den des Pyridins und Pyrazolons erinnert, und ein braunes Oel, leichter als Wasser, geht über. Dasselbe ist das



Es wurde bisher noch nicht in ganz reinem Zustande wegen zu geringer Ausbeute erhalten und gab nur ein annäherndes Analysenresultat. Sdp. zwischen 165—172°.

Analyse: Ber. für $\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2\text{O}$.

Procente: N 28.6.

Gef. » » 29.7.

(Bei 0.0539 g Substanz)

Säuren und Alkalien spalten daraus schon bei gelindem Erwärmen Hydrazin ab, als Hydrazinsulfat und Benzalazin isolirt.

Da bei der Verseifung des Pyridazon-(3)-Carbonsäureesters der grösste Theil desselben unter Abspaltung von Hydrazinhydrat resp. dessen Salzen zerstört wird, so sollen Versuche angestellt werden, den Succinyloameisenester selbst zur Succinyloameisensäure zu verseifen, um diese dann mit Hydrazinhydrat zur Pyridazon-(3)-Carbonsäure zu condensiren, die allem Anscheine nach das Pyridazon bei der Kalksalzdestillation in besserer Ausbeute liefert, als die Pyrazolon-(3)-Carbonsäure das Pyrazolon.

Das Studium des Pyridazolons und seiner einfachsten Derivate wird fortgesetzt.

394. Georg Cohn: Condensationsproducte einbasischer Säuren mit Resorcin.

(Eingegangen am 7. August.)

Die Farbstoffe, welche durch Condensation einbasischer Säuren mit Phenolen entstehen, sind bisher noch nicht eingehend untersucht worden, obschon von verschiedenen Seiten ¹⁾ die Entstehung derartiger Reactionsproducte angedeutet, — nicht exact bewiesen — wurde. Im Folgenden sollen auszugsweise die durch Einwirkung des Resorcins

¹⁾ O. Fischer, Ann. d. Chem. 14, 206, 137; Carl Zulkowsky, Monatshefte für Chemie 5, 221—227. Nencki und Sieber, Journal f. prakt. Chem. [2] 23, 54.