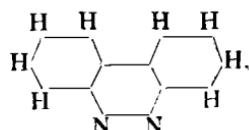


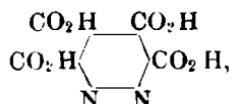
58. S. Gabriel und James Colman: Synthese des Pyridazins und seiner Derivate.

[Aus dem I. Berliner Universitätslaboratorium; vorgetragen in der Sitzung von Hrn. S. Gabriel.]

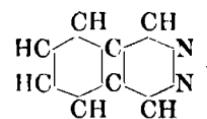
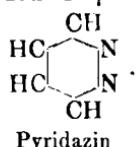
Das Pyridazin, $C_6H_4N_2$, welches von E. Täuber¹⁾ aus dem Phenazon,



gewonnen worden ist, indem er dieses zunächst zur Pyridazintetracarbonsäure,

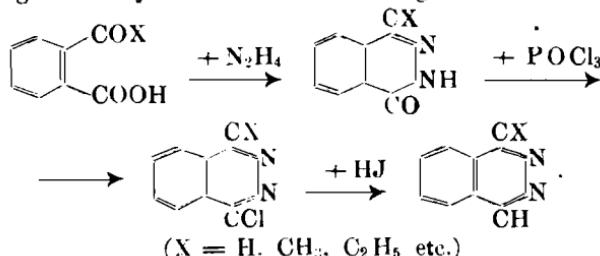


oxydierte und alsdann aus ihr 4 Moleküle Kohlensäure abspaltete, steht bezüglich seiner Constitution zum Phtalazin in demselben Verhältniss wie das Benzol zum Naphtalin:



Wir haben daher versucht, die Synthese des Phtalazins bezw. seiner Derivate, die von S. Gabriel und seinen Mitarbeitern²⁾ ausgeführt worden ist, unter Benutzung eines entsprechend gewählten Ausgangsmaterials zum Aufbau des Pyridazins und seiner Abkömmlinge zu verwerthen.

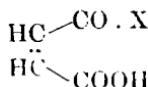
Die genannte Synthese hatte sich in folgenden Phasen vollzogen:



¹⁾ Diese Berichte 28, 451.

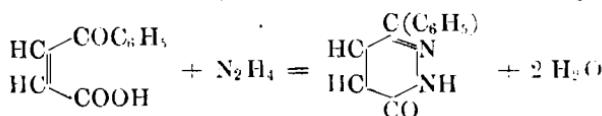
²⁾ S. Gabriel und A. Neumann, diese Berichte 26, 521, 705; S. Gabriel und G. Eschenbach, ebenda 30, 54; O. Bromberg, ebenda 29, 1440. S. auch die später erscheinenden Arbeiten von G. Daube und V. Paul. Bezuglich des Phtalazins vgl. S. Gabriel und G. Pinkus, ebenda 26, 2210, sowie S. Gabriel und Fr. Müller, ebenda 28, 1830.

Man sollte also, wenn man auf analogem Wege zu einem Pyridazin gelangen wollte, von einer ungesättigten γ -Ketonsäure der Formel:



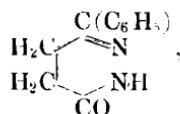
ausgehen.

Eine leicht zugängliche Säure dieser Constitution ist die Benzoyl acrylsäure, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{H}$, welche am bequemsten nach H. v. Pechmann¹⁾ aus Maleinsäureanhydrid und Benzol unter Zuhilfenahme von Aluminiumchlorid bereitet wird. Unsere Versuche, 1 Mol. dieser Säure mit 1 Mol. Hydrazin im Sinne der Gleichung



zu Phenylpyridazon umzusetzen, schlugen jedoch fehl, indem wenigstens unter den von uns innegehaltenen Bedingungen nur 1 Mol. Wasser austrat und das Hydrazon der angewandten Säure sich bildete.

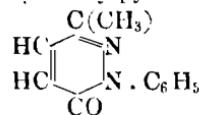
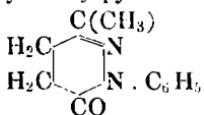
Wir griffen deshalb auf die entsprechende gesättigte γ -Ketonsäure, die Benzoylpropionsäure, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$, zurück, deren Ester nach Th. Curtius²⁾ und E. v. Rothenburg³⁾ mit Hydrazin in erwünschter Weise zum Phenylpyridazinon (Phenylpyridazolon).



zusammentritt.

Für unser nächstes Ziel, aus dieser Verbindung je 1 Wasserstoffatom der beiden Methylengruppen abzuspalten und zum Phenylpyridazon zu gelangen, glaubten wir eine Beobachtung von Friedrich Ach⁴⁾ verwerthen zu können; der genannte Forscher hat nämlich gezeigt, dass durch Einwirkung von Chlorphosphor

Phenylmethylpyridazinon⁵⁾ in Phenylmethylpyridazon



übergeht.

¹⁾ Diese Berichte 15, 885; s. a. W. Königs und E. Wagstaffe, ebenda 26, 558.

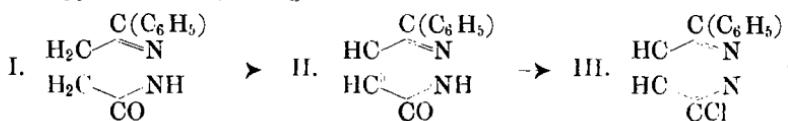
²⁾ Journ. f. prakt. Chem. 50, 508 (diese Berichte 28, R. 69).

³⁾ Journ. f. prakt. Chem. 51, 140 (diese Berichte 28, R. 240).

⁴⁾ Ann. d. Chem. 253, 44 (diese Berichte 22, R. 673).

⁵⁾ = Anhydrid der Phenylhydrazonlävulinsäure.

Man sollte demnach erwarten, dass unter analogen Bedingungen Phenylpyridazinon (I) in Phenylpyridazon (II) resp. weiter in Phenylchlorpyridazin (III) übergehen würde:



Versuche, die wir nach dieser Richtung mit Phosphortri- und -pentachlorid sowie mit Phosphoroxychlorid in der Hitze wie bei gewöhnlicher Temperatur anstellten, lieferten jedoch keine fassbaren Producte.

Dagegen vermochten wir die gewünschte Wasserstoffabspaltung, d. h. den Uebergang von I in II, dadurch zu bewerkstelligen, dass wir uns des Broms bedienten.

Das so gewonnene Phenylpyridazon konnte durch Phosphoroxychlorid in Phenylchlorpyridazin (III) umgewandelt und dies durch Jodwasserstoff zu Phenylpyridazin reducirt werden.

Wir stellen uns nun die weitere Aufgabe, aus dieser Base das Phenyl durch Oxydation etc. zu entfernen, um zum Pyridazin selber zu gelangen.

Da die Aboxydation des Phenyls bekanntlich erleichtert wird, wenn man es zuvor hydroxylirt, so wurde die Base nitrit und dann über die Amidoverbindung in ein Hydroxylderivat verwandelt.

Bei diesen zahlreichen Operationen schmolz aber das Material derart zusammen, dass zur Beschaffung einer für die Oxydation ausreichenden Menge Oxybase ein sehr grosser Aufwand von Material erforderlich gewesen wäre.

Um nun die drei letztgenannten Operationen der Nitrirung, Amidirung und Hydroxylirung zu ersparen, wählten wir die Ausgangsmaterialien derart, dass unter Beibehaltung des oben skizzirten synthetischen Ganges statt des Phenylpyridazins direct ein Oxyphenylpyridazin resultirte. Zu dem Ende wurde statt der Benzoylpropionsäure, die man bekanntlich aus Bernsteinsäureanhydrid und Benzol mit Chloraluminium erhält, deren Aethoxylderivat, $\text{C}_2\text{H}_5\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ (Aethoxybenzoylpropionsäure), aus Bernsteinsäureanhydrid und Phenol synthetisirt. Die weiteren Umwandlungen dieser Säure vollzogen sich wesentlich im erwarteten Sinne und ergaben das gewünschte Oxyphenylpyridazin; dies wurde zur Pyridazincarbonsäure oxydirt, welche beim Schmelzen in Kohlensäure und Pyridazin zerfiel.

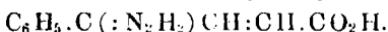
I. Benzoylacrylsäure.

Die Darstellung der Benzoylacrylsäure möge mit einigen Worten geschildert werden, da ihr Entdecker, v. Pechmann, nur kurz erwähnt, dass sie aus Benzol, Maleinsäureanhydrid und Chloraluminium

entsteht. Eine Lösung von 10 g Maleinsäureanhydrid in 100 ccm Benzol wird im Kolben allmählich mit 15 g Chloraluminium (gepalvert) unter Umschütteln versetzt und unter zeitweiligem Umschwenken 6 Stunden lang im Wasserbade auf 55—60° erwärmt. Dabei tritt eine langsame Salzsäureentwicklung ein, die schliesslich ganz aufhört. Alsdann wird der Kolbeninhalt, eine zähe, dickflüssige Masse unter einer klaren Benzolschicht, mit 40 ccm Wasser und einigen Cubiccentimetern Salzsäure durchgeschüttelt, wobei die zähe Masse unter freiwilliger Erwärmung verschwindet. Die klare Benzolschicht wird noch warm von der sauren Unterlauge getrennt und mit Wasser gewaschen; sie erfüllt sich schon beim Erkalten mit Kristallen der Benzoyleacrylsäure, die man der Benzolschicht durch Schütteln mit verdünnter Natronlauge völlig entzieht und mit Salzsäure aus der Lösung niederschlägt. Die Rohsäure (12 g) liefert beim Umkristallisiren aus etwa 480 ccm kochendem Wasser etwa 9 g reine Säure.

Die *Einwirkung des Hydrazins* auf die vorliegende Säure wurde unter ähnlichen Bedingungen geprüft, wie sie weiter unten bei den gesättigten Ketonsäuren innegehalten worden sind. Es wurden 2 g der Säure mit 10 ccm Wasser übergossen und so lange mit wässrigem Hydrazin versetzt, bis eben neutrale Lösung eingetreten war. Die Flüssigkeit gestand beim Erwärmen auf dem Wasserbade nach wenigen Minuten zu einem Krabbelpfropf; nach einstündigem Erhitzen liess man ihn erkalten, sog ihn ab und krystallisierte ihn aus siedendem Alkohol um. Die Substanz bildet feine, zu Flocken vereinigte, farblose Krystalle und schmilzt bei 185—186° unter Aufschäumen zusammen; die Schmelze erstarrt dann wieder krystallinisch und verflüssigt sich nun noch nicht bei 250°. Der neue Körper ist, wie seine leichte Löslichkeit in verdünntem Ammoniak zeigt, eine Carbonsäure und zwar der Analyse zu Folge das

Hydrazon der Benzoyleacrylsäure,



0.1022 g Sbst.: 0.2391 g CO₂, 0.0509 g H₂O.

C₁₀H₁₀N₂O₂. Ber. C 63.15, H 5.26.

Gef. » 63.68, » 5.52.

Es gelang uns nicht, durch Abspaltung von 1 Mol. Wasser das vorliegende Hydrazon in das unten beschriebene Phenylpyridazon überzuführen.

II. Benzoylepropionsäure.

Zur Darstellung dieser Säure soll man nach E. Burcker¹⁾ 10 Theile Benzol mit 1 Theil Bernsteinsäureanhydrid und 1.5 Theilen

¹⁾ Ann. chim. phys. [5] 26, 435.

gepulvertem Chloraluminium 4 Tage in der Kälte stehen lassen. Wir fanden es vortheilhafter, die Menge des Benzols auf die Hälfte (5 Theile) herabzusetzen und das Gemisch 6 Stunden lang im Wasserbade auf 60° zu erhalten. Während dieser Zeit entwickelten die zähen, braunen Brocken, die das Benzol durchsetzten, langsam Salzsäure; alsdann wurde zur Zersetzung der Aluminiumverbindungen Wasser und etwas Salzsäure zugefügt, und aus dem Kolbeninhalt das Benzol mit Dampf abgeblasen. Das im Kolben verbliebene Oel erstarnte beim Erkalten krystallinisch; es wurde gewaschen, mit verdünnter Natronlauge bis zur eben eintretenden alkalischen Reaction gekocht und die Lösung, welche Benzoylpropionsäure neben unveränderter Bernsteinsäure enthielt, — ohne sie vorher von ungelösten flockigen Verunreinigungen abzufiltriren — mit heißer Chlorbaryumlösung so lange versetzt, als noch eine Fällung (Baryumsuccinat) eintrat. Aus der nunmehr nach dem Erkalten filtrirten Lösung fiel farblose Benzoylpropionsäure auf Zusatz von Salzsäure aus. Ausbeute: 32 g aus 50 g Bernsteinsäureanhydrid¹⁾.

Dass der (Methyl-) Ester der Ketonsäure leicht in Phenylpyridazinon übergeht, haben Th. Curtius²⁾ und E. v. Rothenburg²⁾ gezeigt. Im vorliegenden Falle war es bequemer, die

Einwirkung des Hydrazins an der Säure selber zu probiren, die dann auch zum gewünschten Körper führte. Zu dem Ende wurden 30 g Benzoylpropionsäure in 160 ccm Normal-Kali heiß gelöst, mit einer heißen Lösung von 21 g Hydrazinsulfat in 160 ccm Normal-Kali versetzt und 1 Stunde lang auf dem Wasserbade erhitzt. Hierbei schoß das Phenylpyridazinon in langen Nadeln an und seine Menge nahm noch beim Erkalten der Flüssigkeit zu. Es schmilzt, wie Curtius angibt, bei 149—150°.

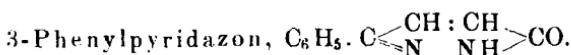
Phenylpyridazinon und Brom.

Man löst 70 g Phenylpyridazinon in 200 ccm Eisessig durch Erwärmen auf dem Wasserbade auf und tropft 65 g Brom ein: sobald sich die ersten Tropfen entfärbt haben, nimmt man die Lösung vom Wasserbade, da sich während der Reaction reichlich Wärme entwickelt. Ist alles Halogen zugeflossen, so erhitzt man die nahezu farblose Lösung noch 15 Minuten auf 100°; sie erstarrt beim Erkalten — zuweilen auch schon in der Wärme — zu einem Krystallbrei, den man nach mehrständigem Stehenlassen absaugt und auf Thon trocknet. Die neue Substanz ist anscheinend Monobromphenylpyridazinon; von ihrer Analyse wurde Abstand genommen, da sie beim Umkrystallisieren leicht Bromwasserstoff verliert.

¹⁾ M. Kugel (Ann. d. Chem. 299, 50) hat nach Burcker's Verfahren 70 g Benzoylpropionsäure aus 100 g Bernsteinsäureanhydrid erhalten.

²⁾ s. oben.

Durch einmaliges Umkristallisiren aus siedendem, wasserhaltigem Alkohol erhält man Krystalle, welche nur noch Spuren Brom enthalten und für die weiter unten geschilderten Umsetzungen genügend rein sind: sie bestehen aus



Der für die Analyse bestimmte Anteil ward mehrmals aus Alkohol umkristallisiert, ohne dass er die Halogenreaction (Grünfärbung der Flamme beim Verbrennen am Kupferdraht) völlig verloren hätte:

- I. 0.2233 g Sbst.: 0.5719 g CO₂, 0.0958 g H₂O.
- II. 0.2137 g Sbst.: 0.5493 g CO₂, 0.1010 g H₂O.
- III. 0.2211 g Sbst.: 0.5698 g CO₂, 0.1010 g H₂O.
- IV. 0.1685 g Sbst.: 24.4 ccm N (22.5°, 751 mm).
- V. 0.1037 g Sbst.: 21.5 ccm N (21.5°, 759.5 mm).

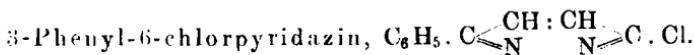
C₁₀H₈N₂O. Ber. C 69.77, H 4.65, N 16.28.
Gef. » 69.80, 70.08, 70.28. » 4.80, 5.20, 5.08, » 16.16, 16.60.

Die Substanz löst sich leicht in heissem Alkohol, schwer in heissem Wasser und schmilzt bei 201—202°.

Sie wird im Gegensatz zum Pyridazinon mit Leichtigkeit von fixen Alkalien gelöst und scheidet sich aus dieser Lösung durch Säure oder Salmiak wieder aus.

Phenylpyridazon und Phosphoroxychlorid

geben, wenn sie im Mengenverhältniss von 10 g zu 30 ccm gemischt und dann gelinde gekocht werden, sehr bald eine farblose Lösung. Nach 1/4-stündigem Erhitzen giesst man sie auf zerstossenes Eis, wobei sich nach dem Zerfall des überschüssigen Chlorids ein Krystallbrei bildet (10 g). Die abgesogene Masse liefert beim Umkristallisiren aus etwa 10 Theilen heissem Alkohol lauge, flache, farblose Nadeln (8.5 g) vom Schmp. 160°, welche bestehen aus



- I. 0.2379 g Sbst.: 0.5540 g CO₂, 0.0815 g H₂O.
 - II. 0.1985 g Sbst.: 26.2 ccm N (23°, 759 mm).
 - III. 0.1508 g Sbst.: 0.1160 g AgCl.
- C₁₀H₇ClN₂. Ber. C 63.00, H 3.67, N 14.70, Cl 18.63.
Gef. » 63.58, » 3.82, » 14.86, » 18.56.

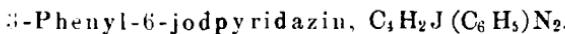
Die Substanz ist eine schwache Base; sie wird aus ihrer Lösung in starker Salzsäure durch Wasser wieder niedergeschlagen.

Beim Kochen mit alkoholischem Natriummethylat liefert der Körper Kochsalz und eine in Alkohol leicht lösliche, chlorfreie Base in fächerförmig verwachsenen Nadeln vom Schmp. 116—117°, welche offenbar 3-Phenyl-6-methoxy-pyridazin, C₁₀H₈(C₆H₅)(OCH₃)N₂,

darstellt, sich nicht in verdünnter Salzsäure löst und schön krystallisierte Salze mit Chlorwasserstoff, Kaliumbichromat, Pikrinsäure und Gold- und Platin-Chlorid ergibt.

Phenylchlorpyridazin und Jodwasserstoff.

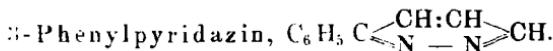
Lässt man ein Gemisch von 2.5 g rothem Phosphor, 5 g Chlorbase und 30 ccm Jodwasserstoffsäure (Schmp. 127°) 1—2 Stunden am Rückflusskühler kochen, so bilden sich gelblichgraue Krusten resp. Brocken, welche ausser dem unveränderten Phosphor in der Säure schwimmen. Die nach dem Verdünnen mit Wasser abfiltrirte und ausgewaschene Masse wird mit viel absolutem Alkohol ausgekocht und die Lösung siedend vom Phosphor abfiltrirt, worauf sie beim Erkalten schneeweisse Nadelchen abscheidet. Der Körper sintert von etwa 163° an, schmilzt bei 169—170° und ist den Analysen zu Folge



0.2663 g Sbst.: 0.2212 g AgJ.

$\text{C}_{10}\text{H}_7\text{J N}_2$. Ber. 45.03. Gef. 44.89 J.

Kocht man das obige Gemisch der Chlorbase mit Jodwasserstoff und Phosphor dagegen längere Zeit, nämlich 4—5 Stunden lang, so ist nach Verlauf dieser Zeit die Jodbasis völlig in Lösung gegangen und nur noch rother Phosphor ungelöst. Es werden nun 30 ccm heißes Wasser zugefügt und die Lösung heiß filtrirt; das Filtrat erstarrt meist freiwillig oder beim Zusatz von noch etwas Wasser allmählich zu einem Brei flacher, gelber Nadeln; sie stellen das Jodhydrat einer halogenfreien Base dar. Diese ist das erwartete



Die aus der Lösung des Jodhydrats mit Kali abgeschiedene Base erstarrt krystallinisch, schiesst aus kochendem Wasser oder Ligroin in flachen, langen Nadeln an, die getrocknet eine perlmutterglänzende Masse bilden, löst sich leicht in Alkohol und Aether, schmilzt bei 102—103° und siedet unzersetzt bei 330—332° (unc.). Sie sublimirt langsam auf dem Wasserbade in irisirenden Blättchen und riecht sehr ähnlich dem Diphenyl.

I. 0.2090 g Sbst.: 0.5928 g CO_2 , 0.1011 g H_2O .

II. 0.2318 g Sbst.: 37.6 ccm N (25° 759 mm).

$\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2$. Ber. C 76.92, H 5.13, N 17.95.

Gef. ≈ 77.36, ≈ 5.37, ≈ 18.07.

Das vom Jodhydrat (s. o.) der Base entfallene Filtrat liefert, wenn man es zur Wiedergewinnung der Jodwasserstoffsäure im Vacuum eindampft, einen dunkeln, zähen Rückstand; aus ihm können, wenn man ihn in heißem Wasser unter Zusatz von etwas Schwefigsäure löst, mit Kali weitere Mengen Phenylpyridazin abgeschieden werden.

Die Gesammtausbeute aus 75 g Chlorbase betrug 31 g destillirtes Phenylpyridazin, d. h. 50 pCt. der Theorie. Die Base löst sich leicht in Säuren und liefert schön krystallisirende Salze.

Das Chlorplatinat, $(\text{C}_1\text{H}_8\text{N}_2)_2\text{H}_2\text{PtCl}_6$, schiesst in haarfeinen schwach gelblichen Nadeln an.

0.2219 g Sbst.: 0.0610 g Pt.

$\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{PtCl}_6$. Ber. Pt 26.91. Gef. Pt 27.49.

Das Chloraurat, $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2 \cdot \text{HAuCl}_4$, fällt aus der Lösung des Chlorhydrats zunächst als zähes, gelbes Gerinnsel, ballt sich zu einer harzigen Masse zusammen, wird durch Kochen mit 20-procentiger Salzsäure krystallinisch und geht dann in Lösung, die beim Erkalten zu einem Brei goldgelber gekrümmter Nadeln erstarrt. Schmp. 159°.

0.309 g Sbst.: 0.1235 g Au.

$\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{AuCl}_4$. Ber. Au 39.72. Gef. Au 38.89.

Das Jodhydrat, $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2 \cdot \text{HJ}$, ist oben beschrieben:

0.2605 g Sbst.: 0.2155 g Ag. J.

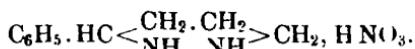
$\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{J}$. Ber. J 44.72. Gef. J 44.71.

Das Pikrat fällt aus der alkoholischen Lösung der Componenten in krystallinischen Körnern vom Schmp. 127° aus.

Derivate des Phenylpyridazins.

a) *Hydrirung.* In eine am Rückflusskühler siedende Lösung von 2 g Phenylpyridazin in 100 ccm absolutem Alkohol trägt man 10 g Natrium ein. Sobald das Metall in Lösung gegangen ist, wird der Alkohol mit Dampf abgeblasen; das im Kolben verbliebene, auf der Natronlauge schwimmende, basische Öl (1.9 g) zieht man mit Aether aus und übergiesst es nach Verjagen des Aethers mit verdünnter Salpetersäure, wobei es unter starker Erwärmung und Röthung sich momentan löst. Die Lösung erstarrt schnell zu röhlichen Krystallen, die man absaugt, mit Salpetersäure wäscht und aus ca. 4 ccm siedendem Wasser unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisiert. Sie sind den Analysen nach das

Nitrat des Phenylhexahydropyridazins,



0.2020 g Sbst.: 0.3880 g CO_2 , 0.1251 g H_2O .

0.2298 g Sbst.: 0.4508 g CO_2 , 0.1448 g H_2O .

0.1185 g Sbst.: 18.6 ccm N (20°, 766 mm).

0.1382 g Sbst.: 22.0 ccm N (17°, 774 mm).

$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2 \cdot \text{HNO}_3$. Ber. C 53.33, H 6.67, N 18.67.
Gef. » 52.39, 53.50, » 6.88, 7.00, » 18.18, 18.89.

Das Salz bildet farblose, derbe, flache Nadeln, sintert von 179° an und schmilzt bei 187°. Die daraus durch Kali abgeschiedene

Base ist ein Oel, welches sich merklich in Wasser mit alkalischer Reaction löst, fettaminartig riecht und Fehling'sche Lösung reducirt.

Das Pikrat der Base, $C_{10}H_{14}N_2 \cdot C_6H_3N_3O_7$, tritt in schwerlöslichen, gelben Prismen oder Stäbchen vom Schmp. 170—171° auf.

0.1950 g Sbst.: 0.3518 g CO_2 , 0.0813 g H_2O .

$C_{16}H_{17}N_5O_7$. Ber. C 49.10, H 4.35.

Gef. » 49.20, » 4.63.

Aus der vom rohen Nitrat entfallenen salpetersauren Mutterlange konnten nach dem Uebersättigen mit Alkali kleine Mengen eines basischen Oels abgeblasen werden, das dem Wasser alkalische Reaction ertheilte; aus Mangel an Material unterblieb seine Untersuchung.

b) *Nitrirung.* Eine Lösung von 2 g Phenylpyridazin in 8 ccm Vitriolöl wird unter Kühlung allmählich mit 1.4 g Kaliumnitrat versetzt und nach 15 Minuten in 120 ccm Wasser gegossen; die klare abgekühlte Lösung übersättigt man unter Kühlung mit Ammoniak. Es entsteht eine gelbliche Emulsion, welche man absaugt, wäscht und aus viel kochendem Wasser umkrystallisiert. Der Körper bildet mikroskopische Nadelchen, löst sich in heissem Benzol und Alkohol, sowie in Säuren und wird aus seiner Lösung in Essigester durch Ligroin wieder abgeschieden. Er ist den Analysen zu Folge

Nitrophenylpyridazin, $C_{10}H_7N_2 \cdot NO_2$.

und zwar anscheinend ein Gemisch von Isomeren, da er in der Hauptmenge bei ca. 151° schmilzt, der Rest erst gegen 195° völlig geschmolzen ist.

0.2133 g Sbst.: 0.4655 g CO_2 , 0.0706 g H_2O .

$C_{10}H_7N_3O_2$. Ber. C 59.70, H 3.48.

Gef. » 59.52, » 3.69.

Zur *Reduction* wird eine Lösung von 2 g Nitrobase in 15 ccm rauchender Salzsäure mit 7 g krystallisiertem Zinnchlorür versetzt. Die Mischung trübt sich milchig, erhitzt sich stark, nachdem man sie gelinde angewärmt hat, und wird völlig klar, um beim Erkalten krystallinisch zu erstarrten. Die Krystalle werden auf Thon abgesogen, dann in Wasser gelöst, die Lösung mit Kali bis zur Wiederauflösung des Zinns übersättigt und dann mehrmals mit Aether ausgezogen. Die Aussüge hinterlassen beim Verdunsten ein gelbes Oel (1.5 g), welches beim Reiben zu einer kreideähnlichen Masse erstarrt. Sie löst sich leicht in kochendem Wasser oder Alkohol, krystallisiert aus verdünntem Alkohol in rhombischen Täfelchen, erwacht gegen 110°, schmilzt bei 120—124° und löst sich leicht in Säuren. Die Base ist *Amidophenylpyridazin*, $C_{10}H_7N_2 \cdot NH_2$.

0.1500 g Sbst.: 0.3866 g CO_2 , 0.0751 g H_2O .

$C_{10}H_9N_3$. Ber. C 70.17, H 5.26.

Gef. » 70.29, » 5.26.

Zur Ueberführung in die *Oxybase* wird 0.5 g Amidobase in 10 ccm 10-proc. Schwefelsäure gelöst, mit 0.2 g Natriumnitrit in 10 ccm Wasser versetzt und dann langsam erwärmt. Nach Beendigung der Gasentwicklung wird die Lösung von dunkeln Flocken abfiltrirt, mit Thierkohle entfärbt und mit Ammoniak übersättigt. Es entsteht dabei eine Emulsion, die sich zu Krystallchen (0.15 g) verdichtet. Die Substanz löst sich leicht in fixem Alkali und schiesst aus kochendem Wasser in breiten, glimmerartigen Plättchen an, welche bei ca. 170° erweichen und bei 177—180° schmelzen. Die Analysen deuten auf das erwartete *Oxyphenylpyridazin*, $C_{10}H_7N_2 \cdot OH$.

0.1651 g Sbst.: 0.4258 g CO_2 , 0.0738 g H_2O .

$C_{10}H_8N_2O$. Ber. C 69.77, H 4.65.

Gef. „ 70.34, „ 4.96.

Es ist mit dem weiter unten beschriebenen *p-Oxyphenylpyridazin* nicht identisch.

III. *p-Aethoxybenzoylpropionsäure*¹⁾.



Zur Darstellung dieser Säure werden 10 g Bernsteinsäureanhydrid in 50 ccm Phenol heiss gelöst und die Lösung schnell unter Umschwenken abgekühlt, damit das Anhydrid sich möglichst fein verteilt wieder abscheidet. Dann fügt man unter Umschütteln 15 g Chloraluminium (gepulvert) allmählich hinzu, wobei unter freiwilliger Erwärmung und Salzsäureentwickelung eine homogene, zähe, flüssige, rothe Masse entsteht. Nachdem der mit einem Chlорcalciumrohr verschlossene Kolben 5 Stunden gestanden hat, versetzt man das Produkt mit Wasser und etwas Salzsäure, wobei die Farbe verschwindet. Dann bläst man das unveränderte Phenol mit Dampf ab. Das im Kolben verbliebene Oel erstarrt beim Erkalten, wird sammt den nach dem Abkühlen aus der wässrigen Schicht abgeschiedenen Krystallen abfiltrirt und in 50 ccm siedendem, 96-prozentigem Alkohol gelöst. Aus der Lösung schiesst die neue Säure in rhombischen, flachen Platten vom Schmelzpunkt 138—139° an. Die Ausbente betrug 10—14 g.

¹⁾ Aus der Beobachtung Nourrisson's (diese Berichte 19, 989), dass sich aus Phtalsäureanhydrid und Anisol Para-Anisolphthaloylsäure,

(2) $CO_2H \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot OCH_3/4$) bildet, lässt sich schliessen, dass die obige analoge Condensation zwischen Bernsteinsäureanhydrid und Phenol ebenfalls zu einer Paraverbindung, (2) $CO_2H \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot OC_2H_5/4$), geführt hat.

Zwei von Hrn. stud. F. Ehrlich ausgeführte Analysen ergaben:

0.1496 g Sbst.: 0.3548 g CO₂, 0.0929 g H₂O.

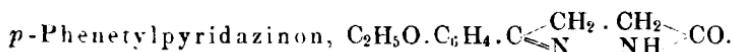
0.1839 g Sbst.: 0.4402 g CO₂, 0.1083 g H₂O.

C₁₂H₁₄O₄. Ber. C 64.87, H 6.31.

Gef. » 64.68, 65.28, » 6.90, 6.54.

Umsetzung mit Hydrazin.

Man löst 10 g der vorbeschriebenen Säure in 45 ccm n-Natron, fügt dazu eine Lösung von 5.9 g Hydrazinsulfat in 45 ccm n-Natron und erhitzt die Mischung 1 Stunde im Kolben auf dem Wasserbade; sie erstarrt schon in den ersten 10 Minuten zu einem Brei farbloser, flacher, langer Nadeln, die man nach dem Erkalten der Flüssigkeit abfiltrirt (7.5 g). Die Substanz erweicht bei ca. 142°, schmilzt bei 145—146°, löst sich schwer in kochendem Wasser, leichter in siedendem Alkohol und ist nach einer Analyse des Hrn. stud. C. Knabe das erwartete



0.1545 g Sbst.: 0.3752 g CO₂, 0.0922 g H₂O.

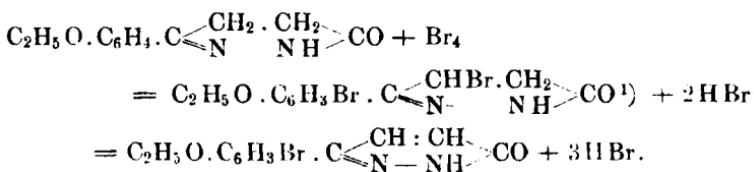
C₁₂H₁₄N₂O₂. Ber. C 66.05, H 6.42.

Gef. » 66.19, » 6.53.

Phenetylpyridazinon und Brom.

Während bei der oben beschriebenen Einwirkung von 1 Mol.-Gew. Brom auf 1 Mol.-Gew. Phenetylpyridazinon ein Bromderivat auftritt, das bei dem Umkrystallisiren das Brom wieder völlig verliert, erhält man bei der analogen Bromirung von Phenetylpyridazinon mit nur 1 Mol.-Gew. Brom Producte, die Brom hartnäckig zurückhalten. Diese Erscheinung ist offenbar darauf zurückzuführen, dass im letzteren Fall das Halogen nicht nur in ein Methylen des Pyridazinonringes eintritt, sondern auch in den Phenylrest eingeht, welcher der Bromirung leichter zugänglich ist, als der Phenylrest.

Wir haben daher statt eines Moleküls Brom deren zwei in Anwendung gebracht und dadurch ein Product erhalten, welches nach dem Umkrystallisiren von den beiden, zunächst aufgenommenen Bromatomen nur noch eines zurückhielt, das sich zweifellos im Phenylreste befindet, während das zweite als Bromwasserstoff ausgetreten ist und dadurch die Doppelbindung zwischen den beiden Methylenkohlenstoffatomen des Phenetylpyridazinons bewirkt hat:



Bromphenetylpyridazon.

Die Bromirung gestaltete sich demnach wie folgt:

22 g Phenetylpyridazinon werden in 200 ccm kaltem Eisessig gelöst und zunächst mit 16 g Brom versetzt; es entsteht ein ziegelrothes Krystallpulver, dessen Farbe sehr bald in Gelb umschlägt, indem das Ganze zu einem gelben Krystallbrei gesteht. Auf's Wasserbad gestellt, wird letzterer immer heller und bildet schliesslich eine farblose Lösung. In diese (heiss) werden nun von Neuem 16 g Brom eingetröpfelt, dessen Färbung fast völlig verschwindet; alsdann giebt man 200 ccm heisses Wasser und einige Cubiccentimeter wässrige Schwefligsäure zur Bindung des freien Broms hinzu. Die Flüssigkeit scheidet beim Erkalten farblose, schifförmige Nadeln (20 g) ab, welche um 220° zu sintern beginnen und bei 240—243° schmelzen, aus heisser, starker Essigsäure in schönen, wasserhellen Rhomben anschliessen und von fixem Alkali, nicht von Ammoniak gelöst werden.

0.1374 g Sbst.: 0.0874 g AgBr.

0.1219 g Sbst.: 10.2 ccm N (16°, 752 mm).

0.1448 g Sbst.: 12.0 ccm N (19°, 766 mm).

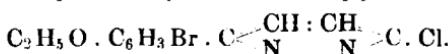
$\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{BrN}_2\text{O}_2\text{Br}$. Ber. Br 27.12, N 9.49.

Gef. : 27.07, · 9.78, 9.75.

Bromphenetylpyridazon und Phosphoroxychlorid

werden in dem Mengenverhältniss 25 g : 75 ccm 15 Minuten gelinde gekocht. die klare Lösung auf zerschlagenes Eis gegossen, der nach der Zersetzung des Chlorids entstandene Krystallbrei abgesogen, gewaschen und in etwa 500 ccm siedendem Alkohol aufgenommen. Beim Erkalten schiessen lange, farblose Nadeln (18.5 g) vom Schmp. 152—153° an, welche sich in starker Salzsäure lösen und durch Wasser wieder abgeschieden werden. Sie sind das erwartete

3-Bromphenetyl-6-chloropyridazin.



0.2242 g Sbst.: 0.2373 g (AgCl + AgBr).

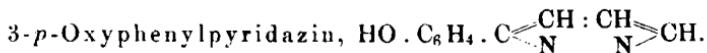
$\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{BrClN}_2\text{O}$. Ber. (Cl + Br) 36.84.

Gef. » 36.88.

¹⁾ Das Brom im Pyridazinonring kann auch an dem mit CO verknüpften Kohlenstoffatom stehen.

Bromphenetylchlorpyridazin und Jodwasserstoff.

Eine innige Mischung von 60 g Bromchlorkörper mit 30 g rothem Phosphor wird mit 300 ccm Jodwasserstoffsäure vom Sdp. 127° so lange am Rückflusskühler gekocht, bis die aufangs entstandene graugelbe, pulvrige Masse in Lösung gegangen und die Säure nur noch vom überschüssigen Phosphor erfüllt ist. Dies ist nach etwa 5-stündigem Kochen der Fall. Den Kolbeninhalt giesst man noch heiß in eine Schale, lässt ihn einige Stunden erkalten und saugt die dabei abgeschiedenen röthlichen Krystallkrusten samt dem Phosphor über einem Conus, dann auf Thon ab; sie werden nun in heissem Wasser unter Zusatz von etwas Schwefligsäure gelöst, die Lösung filtrirt und noch heiß mit Ammoniak schwach übersättigt, worauf sich ein weisses, aus kleinen Nadelchen bestehendes Pulver abscheidet, die nach dem Trocknen eine kreideähnliche Masse darstellt (24 g). Letztere ist das gesuchte



0.1885 g Sbst.: 0.4799 g CO₂ und 0.0825 g H₂O.

0.1369 g Sbst.: 20 ccm N (18.5°, 756 mm).

C₁₀H₈N₂O. Ber. C 69.77, H 4.65, N 16.28.

Gef. → 69.40. → 4.86. 16.81.

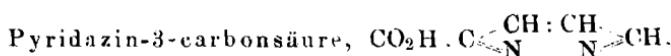
Die Oxybase löst sich schwer in kochendem Wasser, leicht in Alkohol, nicht in Benzol, ziemlich leicht in heissem Essigester, spurenweise in Aether; sie wird ferner von Säuren und fixen Alkalien aufgenommen.

Somit ist durch die kochende Jodwasserstoffsäure das Molekül des Bromphenetylchlorpyridazins an drei Stellen angegriffen, d. h. Aethyl, Chlor und Brom durch Wasserstoff ersetzt worden.

Oxydation des Oxyphenylpyridazins.

Man löst 21 g Phenoxybase in etwa 125 ccm n-Kali unter Erwärmen auf, verdünnt die Flüssigkeit mit etwa 1.5 L kaltem Wasser und lässt in die durch eine Turbine bewegte Lösung 5-prozentige Permanganatlösung eintröpfeln, welche zunächst momentan entfärbt wird: wenn etwa 2500—2700 ccm hinzugeflossen sind, bleibt die Färbung bestehen. Jetzt wird das Ganze nach Zusatz von etwas Alkohol gekocht, bis die Röthung verschwunden ist, die Lösung vom Braunstein abfiltrirt, das Filtrat mit Salzsäure eben schwach angesäuert und über freiem Feuer, schliesslich auf dem Wasserbade bis zum Brei abgedampft. Die braune Masse nimmt man mit der eben hinreichenden Menge lauen Wassers auf und versetzt die tiefbraune Lösung mit verdünnter Salzsäure so lange, als sich noch ein rehfarbenes, feines, amorphes Pulver abscheidet, das sich beim Erwärmen zu schwarzen Massen zusammen-

ballt. Die davon nach dem Erkalten abfiltrirte Lösung ist nur noch hellgelb gefärbt, oder hellt sich zu dieser Farbe auf, wenn man vorsichtig kleine Mengen Salzsäure hinzufügt und filtrirt. Sie wird nun kochend heiss mit heißer Kupfervitriollösung versetzt, wobei sie sich grün färbt und ein blaugrünes, sandiges Krystallpulver ausfallen lässt. Dies saugt man nach einigen Stunden ab, löst es nach dem Auswaschen in Ammoniak, und entkupfert die heiße Lösung mit Schwefelwasserstoff. Das Filtrat vom Schwefelkupfer hinterlässt beim Verdunsten auf dem Wasserbade eine farblose, krystallinische Kruste (14 g) von Ammoniumsalzen; sie werden mit 100 ccm *n*-Salzsäure gelöst und auf dem Wasserbade eingedampft; den dabei verbliebenen, bräunlichen Rückstand verröhrt man in kaltem Wasser, um den Salmiak (und die freigewordene Oxalsäure) zu lösen, wobei etwa 4.2 g einer bräunlichen, körnigen Masse ungelöst bleiben. Letztere liefert, nach dem Absaugen aus kochendem Wasser unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisiert, schief abgeschnittene, gestreifte Nadeln resp. Blättchen vom Schmelzpunkt 200—201°; diese sind



0.1553 g Sbst.: 0.2743 g CO₂, 0.0486 H₂O.

0.1356 g Sbst.: 26.6 ccm N (19.5°, 762 mm).

C₅H₄N₂O₂. Ber. C 48.39, H 3.22, N 22.58.

Gef. » 48.17, » 3.48, » 22.60.

Die Pyridazinecarbonsäure löst sich leicht in Alkalien und Ammoniak, sowie in Säuren. Ihre wässrige Lösung gibt mit Eisenvitriol eine orangerothe Färbung. Aus ihrer Lösung in warmer, 14-prozentiger Salzsäure schiesst beim Erkalten das Chlorhydrat in farblosen, kurzen Prismen an. Das Chloroplatinat wird in gelblichen Blättchen resp. Krystallkörnern erhalten, wenn man die alkoholische Lösung der Componenten mit Aether füllt. Das Golddoppelsalz gewinnt man beim Einengen der Lösung der Componenten als citronengelbes, krystallinisches Pulver. Aus der mit Ammoniak neutralisierten heißen Lösung der Säure fällt durch Silbernitrat das Silbersalz als fein flockiger Niederschlag, durch Kupfervitriol das Kupfersalz, (C₅H₃N₂O₂)₂Cu, beim Erkalten in spitzen, zu Drusen vereinten, hellblauen Rhomben aus.

0.2440 g Sbst.: 0.0623 g CuO.

C₁₀H₆N₄O₄Cu. Ber. CuO 25.71.

Gef. » 25.53.



entsteht glatt, wenn die vorgenannte Carbonsäure destillirt wird. Es geht dabei als farblose, mit Wasser mischbare Flüssigkeit über, hat bei 18.1° die Dichte 1.1108 (bezogen auf Wasser von 16.5°) und zeigt den Siedepunkt 206—206.2° (Faden ganz im Dampf) bei 752.5 mm Druck;

E. Täuber fand 208° bei 760 mm. Die Base wurde durch ihr Goldsalz, $C_4H_4N_2AuCl_3$, identifiziert:

0.2893 g Sbst.: 0.1475 g Au.

$C_4H_4N_2AuCl_3$. Ber. 51.40.

Gef. 50.98.

Die Angaben E. Täuber's haben wir durchaus bestätigt gefunden und möchten nur hinzufügen, dass die Base auch durch ein schwerlösliches Pikrat, $C_4H_4N_2 \cdot C_6H_3N_3O_7$, ausgezeichnet ist. Zur Darstellung dieses Salzes werden 0.2 g Base mit Salzsäure eingedampft, der verbliebene Krystallbrei in heissem Wasser gelöst und mit 25 ccm $\frac{1}{10}$ n-Natriumpikratlösung heiß vermischt, wobei die Flüssigkeit sehr schnell zu einem Brei seidenglänzender, citronengelber Nadeln erstarrt.

0.2009 g Sbst.: 40.6 ccm N (16°, 748 mm).

$C_{10}H_7N_5O_7$. Ber. 22.65.

Gef. 23.26.

Das Salz beginnt von 160° an zu sintern, wobei es sich dunkelgrün färbt; bei ca. 170° ist es ganz schwarz geworden und bei 175° völlig geschmolzen.

59. Carl von Schéele: Ueber einige Methoden zur Rein-darstellung der Ceritmetalle.

(Eingegangen am 13. Februar.)

Mehrere von den Forschern, deren Namen mit den wichtigsten Entdeckungen auf dem Gebiete der seltenen Erden eng verknüpft sind, haben einem näheren Studium der Methoden zur Darstellung derselben ihre Kräfte gewidmet. Schon Marignac stellte genaue Untersuchungen über die Löslichkeit der Salze von seltenen Erden an, und verschiedene Fractionirungsmethoden sind u. A. von Cleve, Welsbach, Schottländer, Krüss etc. untersucht und ausgearbeitet worden. Aber obwohl auf diesem Gebiete bereits Bedeutendes geleistet worden ist, bleibt dennoch hier noch viel zu thun übrig.

Neuerdings sind genane und ausführliche Löslichkeitsbestimmungen auf diesem Gebiete von W. Muthmann und H. Rölig¹⁾ ausgeführt worden. Der von diesen Forschern eingeschlagene Weg scheint mir der beste zu sein, denn hinsichtlich der Löslichkeit der Salze zeigen die seltenen Erden bedeutende Unterschiede unter einander, und es scheint, als ob, wenigstens in vielen Fällen, die Fractionirungsmethoden, die in wiederholten Umkrystallisirungen irgend eines Salzes der Erden

¹⁾ Zeitschr. f. anorg. Chemie 16, 450 und diese Berichte 31, 1718.