

71. A. Bistrzycki und H. Simonis: Synthese von Pyridazonderivaten.

(Eingegangen am 25. Februar.)

Während die aromatischen *o*-Aldehydsäuren schon zu zahlreichen Ringbildungen zwischen ihren Seitenketten gedient haben, sind die ganz ähnlich gebauten aliphatischen 1,4-Aldehydsäuren auf ihre Fähigkeit, Derivate mit geschlossener Atomkette zu liefern, bisher fast gar nicht geprüft worden. Wir haben begonnen, die leichtest zugängliche

$\text{CBr} \cdot \text{COOH}$   
 $\text{1,4-Aldehydsäure, die Mucobromsäure, } \text{CBr} \cdot \text{CHO, in dieser Rich-}$   
 $\text{tung zu studiren. Trotzdem unsere Untersuchungen noch bei weitem}$   
 $\text{nicht abgeschlossen sind, sehen wir uns doch schon jetzt zur Mit-}$   
 $\text{theilung einiger Resultate veranlasst durch die in der Sitzung vom}$   
 $\text{13. Februar 1899 vorgetragene Arbeit der HHrn. S. Gabriel und}$   
 $\text{J. Colman über »eine Darstellung des Pyridazins und seiner De-}$   
 $\text{rivate«.}$

Erhitzt man eine concentrirte alkoholische Lösung äquimolekularer Mengen von Mucobromsäure und Phenylhydrazin eben bis zum Sieden und lässt dann erkalten, so scheidet sich aus dem dunkelgelben Reactionsgemisch auf Zusatz von etwas Wasser ein gelber Niederschlag ab. Er erweist sich unter dem Mikroskop als ein Gemisch von zwei Körpern, nämlich von tief gelben, relativ grossen Prismen und von kleinen, fast farblosen Nadeln. Erstere sind in verdünnter Sodalösung löslich, letztere nicht. Es lag daher von vornherein nahe<sup>1)</sup>), jene Prismen als die

$\text{CBr} \cdot \text{COOH}$   
 $\text{Mucobromphenylhydrazonsäure, } \text{CBr} \cdot \text{CH} = \text{N} \cdot \text{NHC}_6\text{H}_5,$

und die Nadeln als inneres Anhydrid dieser Säure zu betrachten.

Die vermutliche Hydrazonsäure liess sich leider in analysenreinem Zustande bisher nicht isoliren. Aus ihrer Lösung in wässriger Soda fällt sie auf Zusatz von Säuren nicht unverändert aus. Einige Krystalle, die aus dem Gemisch mechanisch herausgelesen worden waren, schmolzen zwischen 105 und 110°.

Dagegen gelang es leicht, das Hydrazonsäureanhydrid oder

$\text{BrC} \cdot \text{CO} \cdot \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ ,  
 $\text{Phenyldibrompyridazon, } \text{BrC} \cdot \text{CH} : \text{N},$

rein darzustellen. Entweder krystallisiert man einfach den in Sodalösung unlöslichen Anteil des Rohproductes wiederholt aus Alkohol um, oder besser, man kocht zunächst das ganze trockne Rohproduct

<sup>1)</sup> Vergl. z. B. Liebermann, diese Berichte 19, 764.

2 bis 3 Minuten mit Essigsäureanhydrid, um die beigemischte Säure in ihr inneres Anhydrid zu verwandeln. Zersetzt man dann das überschüssige Essigsäureanhydrid durch Stehenlassen mit kaltem Wasser, so scheidet sich ein nunmehr einheitlicher Körper aus, der aus Alkohol mehrfach umkristallisiert, glänzende, farblose, abgestumpfte, flache Prismen vom Schmp. 145° bildet. Sie sind unlöslich in Wasser, leicht löslich in Eisessig und Toluol. Verdünnte Mineralsäuren wie auch verdünnte Kalilauge lösen die Substanz nicht.

0.2068 g Sbst.: 0.2746 g CO<sub>2</sub>, 0.0385 g H<sub>2</sub>O. I

0.2290 g Sbst.: 0.2509 g AgBr.

0.2640 g Sbst.: 20.8 ccm N (19°, 711 mm).

C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>Br<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O. Ber. C 36.36, H 1.82, Br 48.48, N 8.48.

Gef. » 36.22, » 2.07, » 48.69, » 8.49.

Die Analyse des Körpers, seine Entstehungsweise und sein Verhalten begründen die oben angenommene Constitutionsformel.

#### Dibrompyridazon.

Wenn man eine concentrirte, heisse, wässrige Lösung von 2.6 g Mucobromsäure mit einer Lösung von 1.3 g Hydrazinsulfat und 2.7 g krystallisiertem Natriumacetat versetzt, so geräth die Mischung freiwillig ins Sieden, und sofort scheidet sich ein Niederschlag (2.5 g) ab, der, wie im vorigen Falle, nicht ganz einheitlich ist. Es gelingt aber hier schon durch etwa dreimaliges Umkristallisiren aus absolutem Alkohol, ein völlig reines Product in Form farbloser Nadelchen zu erhalten, die bei 224° schmelzen.

Sie sind unlöslich in Wasser und in Aether, wie auch in verdünnter Salzsäure, lösen sich aber in verdünnter Sodalösung besonders leicht beim gelinden Erwärmen.

0.2578 g Sbst.: 0.1758 g CO<sub>2</sub>, 0.0234 g H<sub>2</sub>O.

0.2297 g Sbst.: 0.3400 g AgBr.

0.2264 g Sbst.: 22.5 ccm N (15°, 713 mm).

C<sub>4</sub>H<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O. Ber. C 18.89, H 0.79, Br 63.00, N 11.03.

Gef. » 18.61, » 1.01, • 63.00, » 10.96.

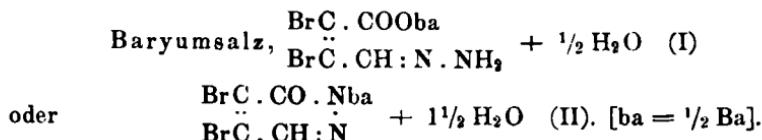
Die Verbindung ist, wie die vorhin beschriebene, ein Hydrazon-BrC.CO.NH-säureanhydrid, BrC.CH:N, das wohl besser als Dibrompyridazon bezeichnet wird. Im Sinne dieser Anschaufung ist sie ein Analogon des Phtalazons<sup>1)</sup>, dem sie allerdings im Verhalten gegen Salzsäure und Sodalösung nicht gleicht.

Pyridazole oder Ketodihydropyridazine sind zuerst<sup>2)</sup> durch (indirekte) Oxydation von Pyridazinonen oder Ketotetrahydropyridazinen dargestellt worden. Letztere sind aus γ-Ketonsäureestern und

<sup>1)</sup> Liebermann und Bistrzycki, diese Berichte 26, 535. Gabriel und Neumann, diese Berichte 26, 522.

<sup>2)</sup> Ach, Ann. d. Chem. 253, 46.

Hydrazinen schon mehrfach<sup>1)</sup> erhalten worden. Wir werden uns natürlich bemühen, die oben angenommene Constitution des Dibrompyridazons sicher zu stellen und es in andere einfache Derivate des Pyridazins<sup>2)</sup>, womöglich in dieses selbst, überzuführen.



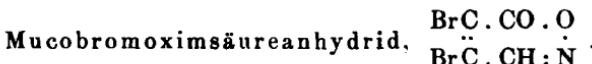
Das Dibrompyridazon bildet mit heissem Barytwasser ein Baryumsalz, das in schönen, weissen, wasserhaltigen Nadeln ausfällt. Bei  $110^{\circ}$  getrocknet, färbt sich das Salz intensiv gelb und verliert (auf das halbierte Molekül berechnet)  $1\frac{1}{2}$  Moleküle Wasser.

0.2270 g Sbst.: 0.0171 g H<sub>2</sub>O, 0.0774 g BaSO<sub>4</sub>.

$$\text{C}_4\text{HBr}_2\text{N}_2\text{Oba} + 1\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}. \quad \text{Ber. H}_2\text{O } 7.94, \text{ Ba } 20.15.$$

Gef. » 7.72, » 20.05.

Es bleibe vorläufig dahingestellt, ob dieses Salz unter Aufspaltung des Pyridazonringes zu Stande gekommen ist: Formel I, oder ob es der Formel II entspricht<sup>3</sup>). Im ersten Falle könnte beim Erhitzen des Salzes auf 110° eine Rückbildung des Ringes (unter Wasserabspaltung) angenommen werden.



Wir haben auch die Einwirkung von Hydroxylamin — aus dem Chlorhydrat durch die äquivalente Menge Soda freigemacht — auf eine kalte wässrige Lösung von Mucobromsäure eingehend untersucht (1897). — Beim Niederschreiben dieser Zeilen bemerken wir indessen, dass diese Reaction bereits 1894 von Hill und Cornelison<sup>4)</sup> studirt worden ist. Die schöne Arbeit der genannten Herren war uns entgangen, da sie in dem (früheren) Referatentheil dieser Berichte, den wir für vollständig gehalten hatten, fehlt.

Wir beschränken uns nun darauf, zu bemerken, dass sich unsere Beobachtungen mit denen von Hill und Cornelison decken. Den Schmelzpunkt des Oximsäureanhydrids (von uns aus Benzol-Ligroin krystallisiert) fanden wir bei  $125^{\circ}$ , während Hill und Cornelison  $117-118^{\circ}$  angeben, wobei sie allerdings bemerken, dass er sich je nach den Bedingungen des Erhitzens als variabel erwies.

Freiburg, Schweiz, I. Chem. Laboratorium der Universität.

<sup>1)</sup> Z. B. von E. Fischer, Ann. d. Chem. 236, 147 und Curtius, Journ. f. prakt. Chem. N. F. 50, 524.

<sup>2)</sup> E. Täuber, diese Berichte 28, 454.

<sup>3)</sup> Vergl. Liebermann und Bistrzycki, diese Berichte 26, 583.

<sup>4)</sup> American Chem. Journ. 16, 277.