

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

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

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 nahe¹⁾, jene Prismen als die

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

und die Nadeln als inneres Anhydrid dieser Säure zu betrachten.

Die vermuthliche 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

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

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

¹⁾ 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 umkrystallisirt, 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_2 , 0.0385 g H_2O .¹

0.2290 g Sbst.: 0.2509 g AgBr.

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

$\text{C}_{10}\text{H}_6\text{Br}_2\text{N}_2\text{O}$. 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 krystallisirtem 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 Umkrystallisiren 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_2 , 0.0234 g H_2O .

0.2297 g Sbst.: 0.3400 g AgBr.

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

$\text{C}_4\text{H}_2\text{Br}_2\text{N}_2\text{O}$. Ber. C 18.89, H 0.79, Br 63.00, N 11.03.

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

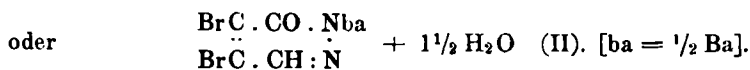
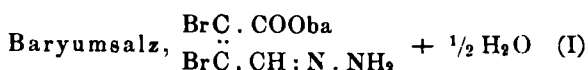
Die Verbindung ist, wie die vorhin beschriebene, ein Hydrazonsäureanhydrid, $\text{BrC} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}$
 $\text{BrC} \cdot \text{CH} : \text{N}$, das wohl besser als Dibrompyridazon bezeichnet wird. Im Sinne dieser Anschauung ist sie ein Analogon des Phtalazons¹⁾, dem sie allerdings im Verhalten gegen Salzsäure und Sodalösung nicht gleicht.

Pyridazone oder Ketodihydropyridazine sind zuerst²⁾ durch (indirecte) Oxydation von Pyridazinonen oder Ketotetrahydropyridazinen dargestellt worden. Letztere sind aus γ -Ketonsäureestern und

¹⁾ Liebermann und Bistrzycki, diese Berichte 26, 535. Gabriel und Neumann, diese Berichte 26, 522.

²⁾ Ach, Ann. d. Chem. 253, 46.

Hydrazinen schon mehrfach¹⁾ erhalten worden. Wir werden uns natürlich bemühen, die oben angenommene Constitution des Dibrompyridazons sicher zu stellen und es in andere einfache Derivate des Pyridazins²⁾, womöglich in dieses selbst, überzuführen.



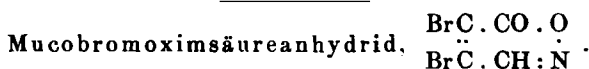
Das Dibrompyridazon bildet mit heissem Barytwasser ein Barymsalz, das in schönen, weissen, wasserhaltigen Nadeln ausfällt. Bei 110° getrocknet, färbt sich das Salz intensiv gelb und verliert (auf das halbirte Molekül berechnet) 1½ Moleküle Wasser.

0.2270 g Subst.: 0.0171 g H₂O, 0.0774 g BaSO₄.

C₄HBr₂N₂Oba + 1½ H₂O. Ber. H₂O 7.94, 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 entspricht³⁾. Im ersteren 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 Cornelison⁴⁾ studirt worden ist. Die schöne Arbeit der genannten Herren war uns entgangen, da sie in dem (früheren) Referatentheile 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 krystallisirt) fanden wir bei 125°, während Hill und Cornelison 117—118° angeben, wobei sie allerdings bemerken, dass er sich je nach den Bedingungen des Erhitzens als variabel erwies.

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

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

²⁾ E. Täuber, diese Berichte 28, 454.

³⁾ Vergl. Liebermann und Bistrzycki, diese Berichte 26, 533.

⁴⁾ American Chem. Journ. 16, 277.