

4-Methyl-phloretin (VIII, H statt $C_6H_{11}O_5$).

0.191 g trocknes 4-Methyl-*p*-phlorrhizin werden mit 20 ccm $1\frac{1}{2}$ -proz. Salzsäure rückfließend 3 Stdn. gekocht. Nach 24 Stdn. erscheinen lange, farblose Nadelchen (0.083 g). Sie werden aus 10 ccm warmem 50-proz. Methanol umgelöst, wobei 1—2 ccm lange Nadeln gewonnen werden. Sie erweichen ab $193-194^0$ und schmelzen bei 196^0 .

2.850 mg Sbst.: 2.350 mg AgJ.

$C_{16}H_{16}O_5$ (288.29). Ber. $1CH_3O$ 10.76. Gef. CH_3O 10.89.

Die Mutterlauge, aus welcher das rohe Aglykon auskristallisiert, enthält nach der polarimetrischen Bestimmung 0.0776 g Glucose (ber. 0.0764 g).

Der Széchényi-Gesellschaft sagen wir für die materielle Hilfe unseren besten Dank.

195. Walter Hückel und Walter Jahnentz: Die Assoziation von Pyrazol und Pyridazin.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität u. Techn. Hochschule Breslau.]
(Eingegangen am 30. Oktober 1942.)

Die Zusammenhänge zwischen Kohäsion und Konstitution geben noch manche Rätsel auf. Auffallende Besonderheiten zeigen sich schon beim Blick auf die Siedepunkte bei den stickstoffhaltigen Heterocyclen von aromatischem Charakter. Von diesen wurden in einer früheren Arbeit¹⁾ zunächst Fünfringe von aromatischem Charakter, vor allem Pyrazol, Imidazol und Methylimidazol näher untersucht, um möglicherweise Beziehungen zwischen Siedepunktanomalie und anderen Moleküleigenschaften aufzudecken. Für das Imidazol und 4-Methylimidazol gelang dies, da hier zweifellos Zusammenhänge bestehen zwischen dem abnorm hohen Siedepunkt, dem hohen Dipolmoment, der Fähigkeit zur Wasserstoffbrückenbindung und in einer besonderen Art zu assoziieren, die sich aus dem Verhalten der Lösungen zu erkennen gibt. Beim Pyrazol fehlte diese letztere Besonderheit, wodurch der Siedepunktunterschied von rund 70^0 gegenüber dem Imidazol seine Erklärung fand. Nicht geklärt worden war beim Pyrazol das im Vergleich zum Imidazol auffallend niedrige Dipolmoment, weil die Untersuchungen damals kurz vor ihrem beabsichtigten Abschluß abgebrochen werden mußten. In der vorliegenden Arbeit sollte vor allem das einen ungewöhnlich hohen Siedepunkt besitzende Pyridazin mit dem sechsgliedrigen aromatischen Ring, das ebenso wie das Pyrazol zwei benachbarte Stickstoffatome besitzt, untersucht werden. In der Reihe der aromatischen Sechsringe mit ein und zwei Stickstoffatomen fällt das Pyridazin durch seinen hohen Siedepunkt sofort auf:

Pyridin 116^0 ; Pyridazin 207^0 ; Pyrimidin 124^0 ; Pyrazin 121^0 .

Auch für die bicyclischen Heterocyclen vom Naphthalintypus gilt diese Ausnahmestellung des Sechsrings mit zwei benachbarten Stickstoffatomen. Chinolin 237^0 ; Isochinolin 242^0 ; Phthalazin $315-317^0$; Chinazolin 243^0 ; Chinoxalin 229.5^0 .

Während in der Reihe der heterocyclischen Fünfringe der Ring mit zwei Stickstoffatomen in 1.3-Stellung, der Imidazolring, den höchsten Siedepunkt

¹⁾ W. Hückel, J. Datow u. E. Simmersbach, Ztschr. physik. Chem. [A] **186**, 129, [1940].

bedingt, ist es in der Reihe der heterocyclischen Sechsringe der Ring mit zwei Stickstoffatomen in 1.2-Stellung.

Ein wesentliches konstitutionelles Charakteristikum, das für die Ausnahmestellung des Imidazols verantwortlich zu machen ist, fehlt in der Reihe der aromatischen Heterocyclen mit Sechsring überhaupt:

Es ist kein zur Bildung einer Wasserstoffbrücke befähigtes Wasserstoffatom vorhanden. Hierin besteht auch ein Unterschied gegenüber dem Pyrazol. Dieses Wasserstoffatom ist freilich wohl sehr wesentlich mitbeteiligt an dem Zustandekommen des hohen Siedepunkts der stickstoffhaltigen Heterocyclen mit Fünfring, wie der Vergleich der Grundsubstanzen mit ihren *N*-Methyl-Derivaten zeigt, aber, wie bereits früher hervorgehoben wurde, nicht allein die Ursache²⁾.

Die Bedeutung des zur Bildung einer Wasserstoffbrücke befähigten Wasserstoffatoms für die Art des Zusammenhalts der Moleküle geht noch deutlicher als aus dem Vergleich von Pyrazol und Imidazol mit ihren *N*-Methyl-Derivaten aus dem Vergleich des Pyrazols mit dem Pyridazin hervor.

Die Molekulargewichtsbestimmungen in Benzol und Dioxan zeigen, daß diese beiden Lösungsmittel beim Pyrazol und Pyridazin verschieden wirken. Beim Pyridazin ist die an sich nicht erhebliche Assoziation in Benzol und Dioxan fast die gleiche — in Benzol ist sie ein wenig größer —, während das Pyrazol in Benzol wesentlich stärker assoziiert erscheint als in Dioxan, in dem der Assoziationsgrad sogar noch etwas kleiner ist als beim Pyridazin. Für die Konzentration 0.5 Mol je 1000 g Lösungsmittel errechnen sich folgende Assoziationsgrade:

Pyridazin in Benzol 25 %
Pyridazin in Dioxan 19 %

Pyrazol in Benzol 139 %
Pyrazol in Dioxan 11 %

Dioxan besitzt also beim Pyrazol eine spezifische entassoziierende Wirkung, da es die Wasserstoffbrücke der Doppelmoleküle zu lösen vermag. Im Zusammenhang mit dieser Fähigkeit steht die Tatsache, daß Pyrazol sehr viel löslicher in Dioxan als in Benzol ist. Beim Pyridazin ist ein solcher Unterschied nicht vorhanden; es mischt sich mit Benzol wie mit Dioxan in allen Verhältnissen.

Die dielektrische Polarisierung von Pyrazol und Pyridazin läßt die gleiche Art des Lösungsmiteleinflusses erkennen wie die Molekulargewichtsbestimmungen. Die bei ihr erhaltenen Zahlenwerte sind insofern nicht streng mit den auf kryoskopischem Wege ermittelten Assoziationsgraden vergleichbar, als die Messungen bei höheren Temperaturen und fast durchweg höheren Konzentrationen vorgenommen wurden als jene.

Ganz besonders deutlich tritt die spezifische entassoziierende Wirkung des Dioxans beim Pyrazol in Erscheinung. Die Polarisierung ist stark konzentrations- wie temperaturabhängig: Erniedrigung der Konzentration wie Erhöhung der Temperatur läßt sie stark anwachsen. Das aus ihr berechnete Dipolmoment, das früher bei 20° und einem f_2 von rund 0.1 zu 2.19 D angegeben worden war, erhebt sich bei 60° und einem f_2 von rund 0.03 zu 4.6 D.

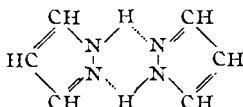
Extrapoliert man, was natürlich etwas gewagt ist, aus dem Verlauf der Polarisationskurve auf unendliche Verdünnung, so kommt man für das Dipolmoment des Pyrazols in Dioxan auf etwa 5.6 D, bei 20° nur auf 2.3 D.

²⁾ S. Fußn. 1, I. c., S. 131.

Es ist jedoch sehr wahrscheinlich, daß bei 20° bei extremer Verdünnung die Kurve der dielektrischen Polarisation einen stärkeren Anstieg mit abnehmender Konzentration hat als in dem Gebiete, in dem Messungen vorliegen (s. dazu weiter unten).

Die geringe entassoziierende Kraft des Benzols gegenüber dem Pyrazol zeigt sich darin, daß die Polarisation und damit auch das aus ihr berechnete Moment kaum konzentrationsabhängig ist, und daß der deutlich erkennbare Einfluß der Temperatur viel geringer ist als beim Dioxan.

Durch die neuen Beobachtungen an Dioxanlösungen ist die früher vermerkte Kleinheit des Dipolmoments vom Pyrazol, die theoretisch unverständlich war, erklärt. Sie ist einfach eine Folge der starken Assoziation in Benzollösung. Der starke Einfluß der Temperatur läßt vermuten, daß die durch das Lösungsmittel zu entassoziierenden Doppelmoleküle des Pyrazols ein sehr kleines Moment, vielleicht sogar das Moment Null besitzen und deshalb so stark bei der Berechnung des Dipolmoments ins Gewicht fallen. Das früher³⁾ gegebene Bild des Doppelmoleküls vom Pyrazol paßt recht gut zu dieser Annahme.



Bei den Konzentrationen, für die Messungen der dielektrischen Polarisation vorliegen, liegen nach den kryoskopischen Bestimmungen fast zu 100% Doppelmoleküle vor, wenn man nur diese und nicht auch Dreiermoleküle als im Gleichgewicht mit Einfachmolekülen annimmt. Bei einem Moment der letzteren von 6 D und dem Moment 0 für Doppelmoleküle würde ein Moment von 1.5 einem Gleichgewicht zwischen 25% Einfach- und 75% Doppelmolekülen entsprechen.

Während das niedrige Moment des Pyrazols in Benzollösung somit befriedigend erklärt erscheint, bleibt es noch rätselhaft, wieso in Dioxan das Moment bei 20° nur zu 2.2 D gefunden wird. Dieses würde einem Gleichgewicht von nahezu 40% Einfachmolekülen und fast 60% momentfreien Doppelmolekülen entsprechen. Nach den kryoskopischen Bestimmungen sind jedoch bei sogar noch etwas niedrigerer Temperatur (etwa 11°) bei den gleichen Konzentrationen, für die $\mu \sim 2$ D gefunden wird, nur nicht ganz 10% Doppelmoleküle vorhanden. Eine Deutung der Verschiedenheit der aus dielektrischen und kryoskopischen Messungen abgeleiteten Assoziationsgrade erscheint vorläufig noch nicht möglich.

Der neue Wert von rund 6 D für das Dipolmoment des Pyrazols paßt recht gut zu den früher theoretisch aus zwei verschiedenen Modellen berechneten Werten 6.4 und 5.5 D⁴⁾. Der erstere ist für die polare Zwitterion-Grenzformel abgeleitet. Er ist größer als der aus dem dielektrischen Inkrement der wäßrigen Lösung berechnete Wert 4.3 D⁵⁾, der den ersten Hinweis darauf gab, daß der früher aus der dielektrischen Polarisation in Benzollösung abgeleitete Wert 1.6—1.7 D für das Einzelmolekül zu klein sein müsse. Ob wirklich das freie Pyrazolmolekül ein Moment von 6 D hat, ist wegen der bei der Ableitung dieses Wertes gemachten Extrapolation unsicher; auch die Zahl 4.3 D ist bei der empirischen Natur der zu ihrer Berechnung benutzten Formel wenig sicher. Fest steht jedoch jetzt, daß

³⁾ S. Fußn. 1, 1. c., S. 156.

⁴⁾ S. Fußn. 1, 1. c., S. 151.

⁵⁾ W. Hückel u. W. Jahrentz, B. 74, 652 [1941].

die isolierte Pyrazol- und Inidazolmolekel nicht so sehr unterschiedliche Momente besitzen, wie es früher schien.

Pyridazin besitzt ein sehr hohes Dipolmoment von rund 4 D. Dessen Abnahme mit zunehmender Konzentration ist in Benzol und Dioxan ungefähr gleich stark. Hier besteht in beiden Lösungsmitteln Analogie mit dem kryoskopischen Verhalten. Eine einzelne in Tetrachlorkohlenstoff bei einem f_2 von rund 0.08 vorgenommene Messung ergab, daß in diesem Lösungsmittel kaum eine Assoziation stattfindet, denn das Dipolmoment war merklich größer als in Benzol bei der gleichen Konzentration und ungefähr gleich dem höchsten Wert, der bei den kleinsten gemessenen Konzentrationen ($f_2 \sim 0.01$) in Benzol und in Dioxan gefunden wurde.

Nimmt man das Moment des nicht assoziierten Pyridazinmoleküls zu 4.0 D an, so ergibt sich eine interessante zahlenmäßige Beziehung zum Moment des Pyridins, das zu 2.23 D angegeben wird. Berechnet man nämlich auf Grund des Prinzips der Vectoraddition das Moment des Pyridazins aus dem des Pyridins wie bei einem orthosubstituierten Benzolderivat aus dem Monosubstitutionsprodukt, so erhält man die richtige Zahl von ~ 4 D (genauer 3.86 D). Nach dem gleichen Rechenverfahren müßte Pyrimidin dasselbe Moment wie das Pyridin besitzen, was noch durch den Versuch zu prüfen ist, und das Pyrazin in Übereinstimmung mit den Meßergebnissen an substituierten Pyrazinen momentfrei sein.

Es liegt nun nahe, den hohen Siedepunkt des Pyridazins einfach auf sein hohes Dipolmoment zurückzuführen, das viel höher ist als das der anderen stickstoffhaltigen Heterocyclen mit aromatischem Sechsring. Dafür scheint weiter zu sprechen, daß das Nitrobenzol, das ebenfalls ein bei 4 D liegendes Dipolmoment hat, nur wenige (3—4) Grade höher siedet als das Pyridazin. Die Kurven der dielektrischen Polarisierung von Pyridazin und Nitrobenzol in Benzollösungen fallen fast zusammen. Dennoch erscheint die Schlußfolgerung, den hohen Siedepunkt in beiden Fällen ausschließlich auf das gleich hohe Dipolmoment zurückzuführen, gewagt. Denn obwohl im dielektrischen Verhalten beide Verbindungen sehr ähnlich sind, besteht ein deutlicher Unterschied in der Temperaturabhängigkeit ihrer Oberflächenspannung. Das deutet darauf hin, daß die Kohäsion und damit auch die Assoziationserscheinungen von Pyrazol und Nitrobenzol doch nicht ganz von der gleichen Art sind.

Oberflächenspannung: Nitrobenzol verhält sich hinsichtlich seiner Oberflächenspannung als normale Flüssigkeit, seine Eötvössche Konstante ist 2.1 und nicht temperaturabhängig. Pyridazin hat dagegen eine zu kleine Eötvössche Konstante, die überdies temperaturabhängig ist und von 1.2 zwischen 0° und 35° auf 1.6 zwischen 100° und 155° ansteigt. Hiernit reiht sich das Pyridazin in die typisch assoziierten Flüssigkeiten ein. Das ist deswegen besonders bemerkenswert, weil bisher erheblich zu niedrige Eötvössche Konstanten nur bei solchen Flüssigkeiten beobachtet worden sind, deren Moleküle ein zur Wasserstoffbrückenbindung befähigtes Wasserstoffatom besitzen. Pyridazin ist die erste assoziierte Flüssigkeit, der dieses Merkmal fehlt.

Beim Pyrazol, das ein zur Brückenbindung befähigtes Wasserstoffatom enthält, ist die Eötvössche Konstante ungefähr ebenso groß wie beim Pyridazin. Da sich wegen des höheren Schmelzpunkts des Pyrazols die Beobachtungen auf einen kleineren Temperaturbereich erstrecken als beim Pyridazin, ist nicht festzustellen, ob eine merkliche Temperaturabhängigkeit besteht. Daß trotz annähernd gleicher Größe der Konstanten die Verhältnisse

beim Pyridazin und Pyrazol dennoch verschieden liegen, geht daraus hervor, daß das Pyrazol normale Werte der Eötvösschen Konstanten (2.04 zwischen 80° und 110°, 2.24 zwischen 110° und 155°) ergibt, wenn man bei der Berechnung des Molekularvolumens das doppelte Molekulargewicht einsetzt. Beim Pyridazin ist das nicht der Fall. Im flüssigen Pyrazol wird man demnach Doppelmolekülbildung annehmen dürfen, wobei der Zusammentritt der Moleküle möglicherweise nach der früher³⁾ gegebenen Formel stattfindet.

Beschreibung der Versuche.

Darstellung von Pyridazin.

Pyridazin wurde auf dem von R. Marquis⁶⁾ angegebenen Wege aus Furan hergestellt, das mit einem Gemisch von Salpetersäure und Essigsäureanhydrid nitrirt und acetyliert und weiter mit Hydrazinhydrat umgesetzt wurde. Die Vorschrift wurde für größere Mengen etwas abgeändert.

40 g Furan wurden in 80 g Essigsäureanhydrid gelöst und bei —5° während ungefähr 2 Stdn. tropfenweise mit dem Nitriergegemisch versetzt, das vorher aus 200 g konz. Salpetersäure (*d* 1.5) und 320 g Essigsäureanhydrid bei 0° bereitet worden war. Die Temperatur soll stets unter 0° bleiben, dann tritt keine unerwünschte Oxydation ein. Anschließend wurde noch 3 Stdn. gerührt, dann das Reaktionsprodukt auf 400 g Eis gegossen und mit 1 l Wasser verdünnt. Nach Verschwinden der letzten Tröpfchen von Essigsäureanhydrid wurde 3-mal mit je 500 ccn Äther extrahiert, die äther. Lösung 3-mal mit Wasser ausgewaschen und dann vorsichtig mit Natriumbicarbonatlösung neutralisiert. Sobald diese nicht mehr schäumte, vielmehr mit rotbrauner Farbe ablief, war die Neutralisation beendet.

Nun wurde die äther. Lösung 1—2 Tage mit Natriumsulfat getrocknet, der Äther abgedampft (die letzten Anteile im Vak.) und das hinterbliebene rotbraune, zersetzliche Öl (Nitroacetofuran) sofort weiter verarbeitet. Es wurde in 500 ccn Äthanol gelöst; zu der Lösung wurden auf je 10 g Nitroacetofuran 5.7 g reines Hydrazinhydrat in kleinen Mengen durch einen Rückflußkühler zugefügt und 10 g wasserfreie Soda zugegeben. Nach 3—4-stdg. Kochen auf dem Wasserbad wurde der Alkohol größtenteils verjagt und der Rückstand destilliert.

Unter gewöhnlichem Druck wurde bei 95—135° hauptsächlich nicht umgesetztes Hydrazinhydrat abgetrieben und dann unter vermindertem Druck weiter destilliert. Unter 12 mm wurden 3 Fraktionen aufgefangen. Vorlauf bei 65°, Hauptfraktion 65—100°, Nachlauf 100—130°. Nochmalige Fraktionierungen lieferten in der bei 82—84° übergehenden Fraktion ein ziemlich reines, gelbliches Rohpyridazin; die letzte Fraktion Sdp. ab 120° erstarrte teilweise zu gelblichen Krystallen.

Ausbeuten im Mittel mehrerer Versuche:

Rohes Nitroacetofuran etwa 40 g = etwa 40% d. Th.; Rohpyridazin etwa 9 g = 20% d. Theorie.

⁶⁾ Compt. rend. Acad. Sciences **132**, 140 [1901]; **134**, 776 [1902]; **136**, 368 [1903]; Ann. Chim. [8] **4**, 216 [1905]; zur Nitrierung des Furans s. a. B. T. Freure u. J. R. Johnson, Journ. Amer. chem. Soc. **53**, 1142 [1931]. Die Synthese von Gabriel (B. **42**, 654 [1909]), die über das Pyridazon führt und bis zu diesem ganz gut geht, erscheint wegen der vielen Zwischenstufen und des Verbrauchs großer Mengen von Jodwasserstoff bei der Reduktion des Pyridazons wesentlich ungünstiger.

Reinigung des Pyridazins: Das Rohpyridazin vom Sdp.₁₃ 81—84°, Sdp.₇₆₀ 197° enthielt noch Wasserspuren. Zu deren Entfernung wurde es über Bariumoxyd destilliert, in Benzol gelöst, mehrere Tage über Bariumoxyd getrocknet und nach Abdestillieren des Benzols über Bariumoxyd bei 12 mm destilliert. Nach 3-maliger Wiederholung war das Pyridazin rein. Es wurde im Exsiccator in Stickstoffatmosphäre aufbewahrt.

Die bei der Darstellung des Pyridazins als Nebenprodukt erhaltene, aus dem Nachlauf auskristallisierende Verbindung schmolz, aus einem Gemisch von Alkohol und Äther oftmals umkristallisiert, bei 141°. Sie war in Äther und Benzol kaum, in Aceton leicht löslich. Die Analyse stimmt annähernd auf die Bruttoformel $C_6H_6O_2N_2$.

5.093 mg Sbst.: 9.640 mg CO_2 , 3.960 mg H_2O , 0.104 mg Rest. — 8.547 mg Sbst.: 1.813 ccm N_2 (22.5°, 758.3 mm).

$C_6H_6O_2N_2$. Ber. C 52.25, H 4.35, N 20.28. Gef. C 52.70, H 4.44, N 19.43.

Diese Bruttoformel entspricht einem Acetoxypyridazin, $CH_3CO_2 \cdot C_4H_3N_2$, dessen Entstehung (als α -Verbindung) aus dem Nitroacetofuran ganz einleuchtend wäre.

Eigenschaften des Pyridazins.

Schmelzpunkt, an einer Menge von 15 g mit geeichtem Thermometer bestimmt, —6.4° (Gabriel gibt —8° an).

Siedepunkt im Stickstoffstrom bei 762.5 mm 207.4° (korr.). Eine Kontrolle des Thermometers wurde mit reinem Nitrobenzol (Schmp. 5.7°, Sdp. 210.8°) vorgenommen (Gabriel gibt 205—208° an). Bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck verändert sich das Pyridazin an der Luft; im Stickstoffstrom ist die Zersetzung viel geringer, kann aber auch nicht vollständig verhindert werden. Sdp.₁₃ 83°.

Dichte, Brechungsindex, Molrefraktion bei 20.0° (von Brühl⁷⁾ gefundene Zahlen in Klammern).

d_4^{20} 1.10535 ($d_4^{20.5}$ 1.1035);

n_D^{20} 1.51634, n_{He}^{20} 1.52115, n_B^{20} 1.53337;

($n_D^{23.5}$ 1.51842, n_D^{25} 1.52311, n_B^{25} 1.53541 bei 23.5°);

M_D^{20} 21.89 (22.00), M_{He}^{20} 22.06 (M_D^{25} 22.16), M_B^{25} 22.49 (22.60).

Dichte bei verschiedenen Temperaturen, in einem Pyknometer von 4.04573 ccm Inhalt bei 34.2° bestimmt.

0°	20.0°	34.2°	55.7°	79.7°	99.9°	156.0°
1.12371	1.10535	1.09345	1.07400	1.05364	1.03547	0.98546

Die Dichte ändert sich linear mit der Temperatur: d_4^t 1.12371 — 0.000882 t.

Pyridazin mischt sich mit Wasser, Benzol, Dioxan und Alkohol in jedem Verhältnis. In Äther ist es gut löslich, aber nicht in jedem Verhältnis mischbar; in Cyclohexan löst es sich so gut wie gar nicht.

Oberflächenspannung.

Die Oberflächenspannung wurde, anders als in der Arbeit von Simmersbach, der nach der Steighöhenmethode gearbeitet hat, nach der Methode des maximalen Blasendrucks bestimmt. Die Apparatur war dieselbe, die Mills und Robinson⁸⁾ benutzt haben, von der sie sich nur darin unterschied, daß der Behälter für die zu messende Flüssigkeit mit nur einem Schliff versehen war, so daß die Capillaren auszuwechseln waren; so wurde an Substanz gespart. Die weite Capillare hatte einen Durchmesser von etwa 0.4 mm, die enge von 0.05. Der Druck im mit Wasser gefüllten Manometer wurde mit einem Kathetometer abgelesen, das auf 0.2 mm genaue Ablesungen erlaubte. Die Berechnung der Oberflächenspannung geschah nach der von Sugden⁹⁾ angegebenen Formel

⁷⁾ Ztschr. physik. Chem. **22**, 388 [1897].

⁸⁾ Journ. chem. Soc. London **1927**, 1823.

⁹⁾ Journ. chem. Soc. London **125**, 29 [1924].

$\gamma = A \cdot P (1 + 0.69 r_2 g \cdot D/P) = A \cdot P \Phi$; darin $P = H \cdot d_{H_2O} \cdot 981 \text{ Dyn/qcm}$; H = Druckunterschied in ccm Wasser, r_2 = Radius der weiten Capillare, D = Dichte.

Die Konstante A dieser Formel wurde durch Messungen mit Benzol ermittelt, dessen Oberflächenspannung genau bekannt ist. Durch diese wurde gleichzeitig die Fehlergrenze der Messungen zu $\pm 0.15\%$ des jeweils gefundenen Wertes von γ festgelegt. Als Bezugswert wurde $\gamma_{\text{Benzol}}^{20.0^\circ} = 28.88$ benutzt. Die Eichung mit Benzol diente gleichzeitig zur Ermittlung der Fehlergrenzen der Methode. Bei $\gamma = 30 \text{ Dyn/cm}$ war sie ± 0.05 ; bei $\gamma = 72 \pm 0.1$.

Es wurde jedesmal das Mittel aus 7 Ablesungen gebildet.

Oberflächenspannung von Pyridazin.

t	d_4^t	γ Dyn/cm	Molare Oberflächenenergie	Eötvös-Konstante
0.0°	1.12371	50.15	861.7	1.22 \pm 0.07 (17°)
34.0°	1.09362	46.87	820.1	1.19 \pm 0.11 (45°)
55.4°	1.07430	44.87	794.6	1.43 \pm 0.09 (68°)
80.4°	1.05302	42.29	758.9	1.35 \pm 0.11 (90°)
99.7°	1.03553	40.38	732.8	1.60 \pm 0.04 (127°)
154.6°	0.98671	34.40	644.6	
Mittelwert zwischen 0 und 154°				1.41 \pm 0.01

Nitrobenzol, Schmp. $+5.7^\circ$ (korr.).

t	d_4^t	γ	Eötvös-Konstante	
8.5°	1.21240	45.43	2.71 (14°)	2.39
20.0°	1.20113	43.77	2.26 (30°)	
40.0°	1.18147	41.25	2.14 (50°)	2.08
60.0°	1.16210	38.88	1.99 (70°)	
80.0°	1.14280	36.71	2.14 (87°)	
95.0°	1.12840	34.98		

Die Eötvössche Konstante ist bei allen Temperaturen normal; der hohe Wert bei 14° ist wahrscheinlich durch Meßfehler bedingt, die sich bei dem kleinen Temperaturintervall zwischen 8.5° und 20° besonders stark auswirken. Jedenfalls ist sie nicht, wie es nach den Messungen von F. M. Jaeger¹⁰⁾ scheinen könnte, bei tieferen Temperaturen zu klein; abgesehen von den für 8.5° und 20° gefundenen Werten stimmen die Zahlen Jaegers mit den hier angegebenen gut überein.

Viscosität, im Viscosimeter nach Ubbelohde bestimmt.

Pyridazin		Pyridazin in Benzol bei 20.0°; $c = 0$, $\eta_{\text{abs.}} \cdot 10^3 = 6.49$			
t	$\eta_{\text{abs.}} \cdot 10^5$	Konz. Mol/1000 g	η	$\eta_{\text{spezif.}}$	$k_m = \eta_{\text{sp}}/c$
20.0°	2049 \pm 1.8	0.1537	660	0.0173	0.112
40.0°	1471 \pm 0.5	0.3772	676	0.0421	0.112
60.0°	1118 \pm 0.5	0.4649	682	0.0507	0.109
		0.6551	698	0.0767	0.117
80.0°	910 \pm 0.7	0.7629	706	0.0891	0.117
		1.1694	736	0.1350	0.115
90.0°	821 \pm 0.5	1.3008	747	0.1523	0.117

¹⁰⁾ Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **101**, 112 [1917] (von 5—35° 1.53, von 35—71° 1.93).

Chinolin, durch oftmalige Fraktionierung im Vak. gereinigt, Sdp.₇₅₅ 236.6° (korr.), Sdp.₁₂ 111.7°, Schmp. —16°.

	20.0°	40.0°	60.0°	80.0°	95.0°
$\eta \cdot 10^5$	3839	2404	1670	1250	1027

Die Viscosität ist größer als beim Pyridazin, ebenso ihre Temperaturabhängigkeit.

Molekulargewicht von Pyridazin.

In Benzol. $E = 5.12$.

Es wurden zwei Versuchsreihen gemessen: Reihe I $G = 14.25160$ g; II $G = 13.93189$ g.

	g Pyridazin	c Mol/1000 g	f_2	Δt	Mol.-Gew.
I	0.09735	0.0853	0.00658	0.415	84.3
I	0.18399	0.1612	0.01238	0.736	89.8
II	0.19126	0.1784	0.01317	0.787	89.4
I	0.31177	0.2730	0.02086	1.203	93.1
I	0.42529	0.3728	0.02825	1.563	97.8
II	0.66064	0.6171	0.04421	2.311	105.1
II	0.89951	0.8285	0.05924	2.916	113.3

In Dioxan. $E = 4.66$.

$G = 16.24314$ g.

g	c Mol/1000 g	f_2	Δt	Mol.-Gew.
0.09745	0.0746	0.00652	0.338	82.8
0.19751	0.1436	0.01248	0.669	85.1
0.39024	0.2986	0.02562	1.250	89.8
0.58712	0.4493	0.03806	1.787	94.3
1.0005	0.7656	0.06315	2.829	101.5

Dielektrisches Inkrement von Pyridazin¹¹⁾ bei 10° $\delta = ds/dc = 2.13$; dx/dc 12.4.

Aus δ berechnet sich μ nach der Formel¹¹⁾ $\mu = \delta + 12.4/1.93$ zu 5.35 D, während 4.0 gemessen worden ist. Die Formel stimmt hier also weniger gut als beim Pyridazon, für das die Differenz zwischen berechnetem und beobachtetem Wert nur 0.04 ist. Im Gegensatz zum Pyridazon und anderen Verbindungen, für die die Formel gilt, ist aber das Pyridazin kein Molekül vom Typus eines Zwitter-Ions.

Dipolmomente. Pyridazin.

Pyridazin in Benzol.

$t = 20.0^\circ$

Pyridazin	Benzol	f_2	d_4^{20}	ϵ	P_2	$\mu \cdot 10^{18}$
0.06119	5.94368	0.00994	0.88127	2.563	387.5	4.05
0.12251	5.55161	0.02106	0.88268	2.864	348.1	3.84
0.37250	5.70187	0.05987	0.88587	3.100	331.6	3.78
0.18571	5.84138	0.03007	0.89236	3.948	298.8	3.62
0.54913	5.58164	0.08741	0.89717	4.708	266.8	3.40
1.61447	5.37375	0.33656	0.92761	10.450	190.8	2.82

Pyridazin in Dioxan.

$t = 20.0^\circ$.

Pyridazin	Dioxan	f_2	d_4^{20}	ϵ	P_2	$\mu \cdot 10^{18}$
0.09311	6.10742	0.01694	1.03574	2.710	351.6	3.95
0.23352	6.77480	0.03656	1.03748	3.235	337.6	3.87
0.44078	6.4979	0.06952	1.03882	4.233	297.6	3.61
1.08496	6.77754	0.14974	1.04531	7.228	230.1	3.14
1.68815	7.78541	0.19260	1.04797	9.105	206.2	2.95
1.61954	6.36441	0.21872	1.05049	9.385	163.7	2.81

¹¹⁾ B. 74, 655 [1941].

Pyridazin in Tetrachlorkohlenstoff.

Pyridazin	CCl ₄	f ₂	d ₄ ²⁰	ε	P ₂	μ · 10 ¹⁸
0.43870	9.32939	0.08281	1.5591	5.144	324.3	3.91

Dipolmomente. Pyrazol.

a) t = 20.0°.

t	Pyrazol	Dioxan	f ₂	d ₄ ²⁰	ε	P ₂	μ · 10 ¹⁸
20			0	1.03390	2.278	—	—
20	0.14953	7.86482	0.02436	1.03527	2.472	123.6	2.23
20	0.30128	9.34521	0.04101	1.03671	2.615	122.7	2.22
20	Messung Datow ¹²⁾		0.1096	1.038	3.2	120.4	2.19
20	1.05845	6.48099	0.17661	1.04291	3.967	109.1	2.06
20	1.56247	5.42730	0.27438	1.04686	4.945	95.5	1.90
20	2.63863	5.40041	0.39099	1.05131	6.877	89.0	1.82
20	3.49392	5.07868	0.47467	1.05523	8.379	82.7	1.74

Löslichkeitsgrenze f₂ = 0.55; Molrefraktion von Pyrazol 18.8.

b) t = 60.0°.

t	Pyrazol	Dioxan	f ₂	d ₄ ²⁰	ε	P ₂	μ · 10 ¹⁸
60			0	0.98945	2.195	—	—
60	0.20100	8.77196	0.02921	0.99158	2.390	415.0	4.60
60	0.28088	8.52408	0.04148	0.99129	2.490	333.1	4.14
60	0.52773	9.46457	0.06824	0.99458	2.745	256.6	3.58
60	0.68673	8.26765	0.09836	0.99583	2.930	204.2	3.15
60	1.24782	6.90171	0.1919	1.00182	3.746	148.6	2.64
60	2.19017	5.53868	0.34183	1.01002	5.862	99.19	2.31

196. Burckhardt Helferich und Johanna Werner: Über Anhydride von Glykol-glykosiden.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Universität Leipzig.]

(Eingegangen am 6. November 1942.)

Vor kurzem wurde ein eigentümliches Anhydrid des Glykol-β-d-glucosids beschrieben, dem auf Grund seiner Zusammensetzung und seiner Eigenschaften die Formel I zugeschrieben wurde¹⁾.

Die Verbindung kann nicht nur aus dem freien Glykol-β-d-glucosid-jodhydrin gewonnen werden. Auch das entsprechende Chlorhydrin ist dazu reaktionsfähig genug. Noch einfacher gelingt die Herstellung dieser Substanz aus dem Tetraacetyl-β-d-glucosido-glykolchlorhydrin durch Rückkochen mit wäßrig-alkoholischem Alkali (s. u.). Ebenso kann die Verbindung gewonnen werden aus dem Tetraacetyl-glykol-β-d-glucosid durch Mesylierung der freien OH-Gruppe des Glykols in dieser Verbindung und Abspaltung von Essigsäure und Methansulfonsäure mit alkalischen Mitteln aus der Verbindung II.

Ein ganz analoger Ringschluß gelingt ebenso leicht aus dem Tetraacetyl-α-d-glucosido-glykolchlorhydrin (III). Das so entstehende Glykol-α-d-glucosid-anhydrid (IV) zeigt ebenfalls die starke Verfestigung der gluco-

¹²⁾ S. Fußn. 1.¹⁾ B. Helferich u. J. Werner, B. **75**, 949 [1942].