Ersteres wurde mit $\frac{1}{10}$ -n. Natronlauge bis zur neutralen Reaction versetzt, die Flüssigkeit auf dem Wasserbade bis zur Trockne eingedampft, dann der Rückstand über freier Flamme völlig entwässert und das trockne Salz mit etwas arseniger Säure fein verrieben. Erhitzt man das Gemisch im Reagensrohr genügend hoch, so bildet sich das durch seinen widerwärtigen, betäubenden Geruch unverkennbare Kakodyloxyd, $[(\text{CH}_3)_2\text{As}]_2\text{O}$, wodurch das Vorhandensein von Essigsäure in Fraction 1 bewiesen worden ist.

In der zweiten konnte die Anwesenheit von Acetonylaceton auf folgende Art bestätigt werden. Bülow und Schlotterbeck¹⁾ hatten im Jahre 1899 die bis dahin bei der Kuppelung von Diazoniumsalzlösungen mit aliphatischen Componenten noch nicht constatirte Beobachtung gemacht, dass sich Acetylaceton nicht nur nach allen bekannten Methoden, sondern auch in stark salzsaurer Lösung mit *o*-, *m*- und *p*-Nitrodiazobenzol zu Combinationsproducten zusammenlegen lässt. Dementsprechend wurde Fraction 2 in Wasser aufgenommen, tüchtig durchgeschüttelt, filtrirt und zum Filtrat eine sorgfältig bereitete salzsaure Diazoniumlösung aus *m*-Nitränilin hinzugefügt. Dann lässt man das Gemisch bei 0° zwölf Stunden lang stehen. Während dieser Zeit hatte sich ein gelber, flockiger Niederschlag von $[m\text{-Nitränilin-azo-}]\text{acetylaceton}$ ausgeschieden, der aus Eisessig umkrystallisirt wurde. Man erhält den Azokörper in orangefarbenen Blättchen, die bei 140° schmelzen, entsprechend den Bülow-Schlotterbeck'schen Angaben.

Es bilden sich also bei der Einwirkung von 1 Mol. Phtalylchlorid auf 2 Mol. Natrium-acetylaceton vor allen Dingen Phtalyl-acetylaceton und β -Acetyl- α,γ -diketohydrinden, dann aber auch in Nebenreaction: Phtalsäure und Essigsäure, und es wird 1 Mol. Acetylaceton zurückgewonnen.

671. C. Paal und Carl Koch: Ueber das 3,6-Dimethyl-pyridazin.

[Mittheilung aus dem pharm.-chem. Institut der Universität Erlangen.]
(Eingegangen am 7. November 1904.)

Vor einiger Zeit haben C. Paal und J. Ueber²⁾ aus dem Basengemenge, welches bei der Verseifung des 3,6-Dimethyl-dihydropyridazin-dicarbonsäureesters mit Barythydrat entsteht, durch Oxydation mit Wasserstoffperoxyd und nachfolgende fractio-

¹⁾ Bülow und Schlotterbeck, diese Berichte 35, 2187 [1902].

²⁾ Diese Berichte 36, 497 [1903].

nirte Destillation das 3,6-Dimethyl-pyridazin in noch nicht völlig reinem Zustande als eine bei 210—216° siedende und unscharf bei 24—33° schmelzende, krystallinische Substanz abgeschieden. Wir haben nun die Base in reiner Form durch Spaltung der 3,6-Dimethyl-pyridazin-Monocarbonsäure und Dicarbonsäure mit verdünnter Salzsäure erhalten, nach welcher Methode von E. Täuber¹⁾ schon früher das Pyridazin aus seiner Tetra- bzw. Di-Carbonsäure dargestellt wurde.

Wie schon mitgetheilt²⁾, lässt sich der Dimethyldihydropyridazindicarbonsäureester durch salpetrige Säure sehr glatt zum entsprechenden Pyridazinester oxydiren, aus dem durch Verseifung die Dicarbonsäure mit fast quantitativer Ausbeute entsteht.

Der Dimethyl-pyridazin-monocarbonsäureester wurde von Paal und Ueber (l. c.) aus seinem Dihydroderivat durch Oxydation mittels Salpetersäure dargestellt. In noch besserer Ausbeute entsteht er bei Anwendung von salpetriger Säure als Oxydationsmittel.

a) Aus 3,6-Dimethyl-pyridazin-dicarbonsäure: Zur Darstellung der Dicarbonsäure wurde der Ester in wenig Alkohol gelöst und mit etwas mehr als der berechneten Menge alkoholischen Kalis versetzt. Die Mischung erstarrte zu einem Krystallbrei des von Paal und Ueber (l. c.) beschriebenen Kaliumsalzes der Dicarbonsäure. Die Masse wurde mit Wasser bis zur Lösung verdünnt, der Alkohol durch Erwärmen verflüchtigt und aus der concentrirten Flüssigkeit die Säure mittels Salzsäure in fast quantitativer Ausbeute abgeschieden.

Zur Gewinnung des Dimethylpyridazins wurde die Dicarbonsäure mit der zehnfachen Menge 5-proc. Salzsäure 6 Stunden im zugeschmolzenen Rohr auf 200° erhitzt. Beim Oeffnen des Rohrs entweicht unter Aufschäumen Kohlendioxyd. Der braungefärbte Rohrinhalt enthält geringe Mengen harziger Producte, von denen abfiltrirt wird. Das eingedampfte Filtrat liefert einen dunkelgefärbten, krystallinischen Rückstand, der, in wenig Wasser aufgenommen und mit festem Kaliumcarbonat versetzt, die freie Base als braunes Oel absonderte. Es wurde mit Aether ausgeschüttelt, wobei harzige Flocken, welche die Dunkelfärbung verursachten, ungelöst blieben. Der getrocknete ätherische Auszug hinterlässt nach dem Abdestilliren des Lösungsmittels die Base als krystallinisch erstarrendes, gelbes Oel, das nach zweimaliger Destillation fast vollständig bei 214—215° (uncorr.) übergeht.

¹⁾ Diese Berichte 28, 454. [1895].

²⁾ Diese Berichte 36, 2538 [1903].

b) Aus Dimethyl-pyridazin-monocarbonsäure: Als Ausgangsmaterial diente der von Bülow¹⁾, C. Paal und J. Ueber²⁾, sowie G. Korschun³⁾ beschriebene 3.6 Dimethyldihydropyridazinmonocarbonsäureester⁴⁾.

Er wurde in der zehnfachen Menge Eisessig gelöst und etwas mehr als die zur Oxydation erforderliche Menge Kaliumnitrit in concentrirter, wässriger Lösung zugegeben. Die Einwirkung der salpetrigen Säure geht rasch vor sich. Die Flüssigkeit wurde mit wenig Wasser verdünnt und Kaliumcarbonat im Ueberschuss eingetragen, wobei sich der Dimethylpyridazinmonocarbonsäureester krystallinisch abschied. Der reine Ester destillirt, wie Korschun (l. c.) fand, bei vermindertem Druck unzersetzt. Aber auch bei Atmosphärendruck lässt sich die reine Substanz in kleinen Mengen unter nur ganz geringfügiger Zersetzung destilliren. Ihr Siedepunkt liegt bei 243°. Zur Verseifung wurde der Ester in sehr wenig Alkohol gelöst und alkoholisches Kali in geringem Ueberschuss hinzugefügt. Nach kurzem Stehen krystallisiert das Kaliumsalz in weissen Nadeln aus, die abfiltrirt und mit wenig Alkohol gewaschen werden. Durch Eindunsten des Filtrats konnten noch weitere Mengen des Salzes gewonnen werden. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ.

Zur Darstellung des Dimethyl-pyridazins wurde das Kaliumsalz (1 Th.) mit 10-proc. Salzsäure (5 Th.) im Einschmelzrohr 6 Stunden auf 200° erhitzt und der Röhreninhalt in der oben angegebenen Weise weiter verarbeitet.

Die Ausbeute an Dimethylpyridazin betrug bei Anwendung der Dicarbonsäure 70 pCt. der theoretischen Menge. Noch besser ist sie, wenn man vom Kaliumsalz der Monocarbonsäure ausgeht. Aus 2 Th. Kaliumsalz wurden 1.1 Th. Rohbase, 97 pCt. der Theorie entsprechend, erhalten. Die reine Base destillirt, wie erwähnt, unzersetzt bei 214–215°, bei 20 mm Druck siedet sie bei 109–110°. Sie erstarrt zu einer hygroskopischen, strahlig-krystallinischen, weissen Masse von schwach basischem Geruch, die sich an der Luft braun färbt. Auch beim Aufbewahren im verschlossenen Gefäss nimmt sie nach einiger Zeit bräunliche Farbe an. Die Substanz schmilzt, im beiderseits geschlossenen Capillarröhrchen erwärmt, bei 32° und ist mit Wasser, Aether und Alkohol in jedem Verhältniss mischbar.

Eine Analyse des allerdings noch nicht ganz reinen Dimethylpyridazins ist schon in der Mittheilung von Paal und Ueber (l. c.) angeführt.

¹⁾ Diese Berichte 35, 4311 [1902].

²⁾ Diese Berichte 36, 497 [1903].

³⁾ Diese Berichte 37, 2183 [1904].

⁴⁾ Eine grössere Menge des Esters verdanken wir Hrn. Privatdocent G. Korschun, der die Substanz im hiesigen Institut aus Acetonylacetessigester und Hydrazinhydrat dargestellt hatte.

Das Chlorhydrat, $C_6H_8N_2.HCl$ wurde von Paal und Ueber (l. c.) in Form sehr hygroskopischer, bräunlich gefärbter Nadeln erhalten. Durch Eindampfen der salzsauren Lösung der reinen Base resultirt ein weisser, krystallinischer Rückstand. Löst man ihn in wenig absolutem Alkohol und überschichtet mit Aether, so krystallisirt das Salz in prächtigen, weissen, flachen Nadeln und Blättern vom Schmp. 184° , die sich sehr leicht in Wasser und Alkohol lösen.

Das reine Salz ist weit weniger hygroskopisch als das Rohproduct.

0.0956 g Sbst.: 0.0958 g AgCl.

$C_6H_8N_2.HCl$. Ber. HCl 25.26. Gef. HCl 25.48.

Das normale Goldsalz, $C_6H_8N_2.HAuCl_4$, wurde schon von Paal und Ueber (l. c.) beschrieben. Wir erhielten es aus der wässrigen Lösung des reinen Chlorhydrats auf Zusatz wässriger Goldchloridlösung in schönen, gelben, bei 170° schmelzenden Nadeln, die sich schwer in Wasser, leicht in Alkohol lösen.

$C_6H_8N_2Cl_4Au$. Ber. Au 43.93. Gef. Au 43.98.

Das Platinsalz, $(C_6H_8N_2)_2.H_2PtCl_6$, krystallisirt beim Vermischen concentrirter alkoholischer Lösungen von Chlorhydrat und Platinchlorid nach längerem Stehen in gelbrothen Prismen. Aus wässriger Lösung erhielten wir es bei sehr langsamer Verdunstung in grossen, derben, dunkelrothbraunen Krystallen, die keinen scharfen Schmelzpunkt zeigten, sondern sich über 200° unter Schwarzfärbung zersetzten. Das Salz ist in Wasser sehr leicht löslich. In wässrigem Alkohol nimmt die Löslichkeit mit steigendem Alkoholgehalt ab. In absolutem Alkohol ist das feste Salz so gut wie unlöslich. Die Substanz enthält kein Krystallwasser.

0.1142 g Sbst.: 0.1571 g AgCl, 0.0359 g Pt.

$C_{12}H_{16}N_4Cl_6Pt$. Ber. Cl 34.00, Pt 31.14.

Gef. » 34.06, » 31.44.

Mit Quecksilberchlorid vereinigt sich das Chlorhydrat der Base zu einer Verbindung $C_6H_8N_2.HCl.2HgCl_2$, die sich in schwerlöslichen, weissen Nadeln abscheidet, wenn man wässrige Lösungen der Componenten mischt. Die Substanz schmilzt bei 140° .

0.5648 g Sbst.: 0.383 g HgS.

$C_6H_8N_2Cl_2Hg_2$. Ber. Hg 58.30. Gef. Hg 58.46.

Auch das freie Dimethylpyridazin giebt mit Quecksilberchlorid ein schon von Paal und Ueber (l. c.) kurz erwähntes Additionsproduct $C_6H_8N_2.HgCl_2$, das beim Zusammenbringen der Componenten in wässriger Lösung in feinen, weissen Nadelchen ausfällt. In derselben Form erhielten wir die Verbindung auch bei Anwendung alkoholischer Lösungen von Base und Sublimat. Das Additionsproduct zeigt den Schmp. 115° .

0.152 g Sbst.: 0.0935 g HgS.

$C_6H_8N_2Cl_2Hg$. Ber. Hg 52.77. Gef. Hg 53.03.

Das Pikrat der Base, $C_6H_8N_2 \cdot C_6H_2(NO_2)_3.OH$, krystallisirt beim Vermischen alkoholischer Lösungen von Pikrinsäure und Dimethylpyridazin in gelben, seideglänzenden Nadelchen aus, die bei 164° schmelzen.

0.241 g Sbst.: 45 ccm N (18° , 740 mm).

$C_{12}H_{11}N_5O_7$. Ber. N 20.77. Gef. N 20.98.

3.6-Dimethyl-hexahydropyridazin,

3.6-Dimethylpyridazin wird in alkoholischer Lösung durch energische Reduction mit metallischem Natrium in die Hexahydrobase übergeführt.

Dimethylpyridazin wurde in der zehnfachen Menge absoluten Alkohols gelöst und in die siedende Lösung, welche sich in einem mit Rückflusskühler versehenen Kolben auf dem Wasserbade befand, die vierfache Menge Natrium in kleinen Stücken eingetragen. Um die Reaction in lebhaftem Gange zu erhalten, haben wir von Zeit zu Zeit etwas Alkohol nachgegossen. Nachdem alles Natrium gelöst war, wurde mit Wasser verdünnt und die Flüssigkeit im Wasserdampfstrom destillirt. Zur Bindung der Base fängt man das Destillat in vorgelegter verdünnter Salzsäure auf und dunstet die Lösung auf dem Wasserbade ein. Während des Eindampfens färbt sich die Flüssigkeit intensiv roth. Nach dem Erkalten erstarrte der Rückstand zu einer rothen, strahlig-krystallinischen Masse des Chlorhydrats der neuen Base. Aus der concentrirten, wässrigen Lösung des rohen Salzes schied Aetzkali die Hexahydrobase als dunkles Oel ab, das mit Aether extrahirt und nach dem Trocknen mit Aetzkali und Abdestilliren des Lösungsmittels der Destillation unterworfen wurde. Die Hauptmenge der Base ging bei 180° als fast wasserhelle Flüssigkeit über, die sich an der Luft allmählig dunkel färbte.

Das Dimethylpiperidazin bleibt auch in der Kälte flüssig; es zeigt starken, unangenehm basischen, an Piperidin erinnernden Geruch und ist mit Wasser und den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln mischbar.

0.2206 g Sbst.: 0.509 g CO_2 , 0.247 g H_2O . — 0.1536 g Sbst.: 34 ccm N (22° , 740 mm).

$C_6H_{14}N_2$. Ber. C 63.24, H 12.44, N 24.56.

Gef. » 62.93, » 12.28, » 24.39.

Das Chlorhydrat, $C_6H_{14}N_2.HCl$, wurde aus dem rohen Salz (s. o.) in folgender Weise gewonnen: Das rothgefärbte Salz wurde in

wenig Alkohol gelöst und unter Schütteln absoluter Aether in kleinen Antheilen zugefügt, wodurch ein Theil des Salzes zugleich mit den färbenden Verunreinigungen gefällt wird. Die dadurch vom Farbstoff befreite Lösung überschichtet man vorsichtig mit Aether und lässt dann im verschlossenen Gefäss in der Kälte stehen. Das reine Chlorhydrat krystallisirt langsam in schönen, weissen, concentrisch gruppirten Prismen aus, die bei 164° schmelzen und im Gegensatz zum salzsauren Salz der Pyridazinbase nicht hygroskopisch sind. Das Salz ist äusserst leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Aus der Mutterlauge und aus den zuerst abgeschiedenen syrupösen Antheilen des Salzes konnten durch fractionirte Fällung der alkoholischen Lösung mit Aether noch weitere Mengen des reinen Chlorhydrats gewonnen werden.

0.102 g Sbst.: 0.098 g AgCl.

$C_8H_{14}N_2 \cdot HCl$. Ber. HCl 24.25. Gef. HCl 24.44.

Die Versuche zur Darstellung von Gold-, Platin- und Quecksilber-Chloridsalzen misslangen, da die Base resp. deren Chlorhydrat rasch Reduction unter Abscheidung der betreffenden Metalle bewirkte.

672. P. D. Zacharias: Bemerkungen zur Arbeit von Wilhelm Biltz: Beiträge zur Theorie des Färbvorganges.

(Eingegangen am 1. October 1904.)

Hr. W. Biltz hat vor kurzem eine Arbeit »Ueber die gegenseitige Beeinflussung colloidal gelöster Stoffe«¹⁾ und im Anschluss daran auch »Beiträge zur Theorie des Färbvorganges«²⁾ veröffentlicht, welche mich zu folgender kurzen Notiz nöthigen.

Hr. Biltz hat eine Reihe von Versuchen mit anorganischen Colloidallösungen von Elementarsubstanzen und Metallsulfiden, sowie anderen Verbindungen ausgeführt und damit das Thatachenmaterial in dankenswerther Weise bereichert. Was aber seine Gedanken und Schlussfolgerungen betrifft, so kann er auf Priorität keine Ansprüche erheben, da alles in meinen Publicationen³⁾ über die Theorie des Färbvorganges, den Zustand und die Eigenschaften der Colloide und die Chemie der Textilfasern enthalten ist.

¹⁾ Diese Berichte 37, 1095—1116 [1904].

²⁾ ebenda S. 1766—1775.

³⁾ Färberzeitung 1901, 149, 165. Zeitschr. f. physik. Chem. 39, 468 [1902]. Chemiker-Zeitung 1902, 290. Zeitschr. f. Farben- u. Textil-Chemie 2, 233 [1903]. *Αί Θεωρίαι τῆς βαφικῆς*. Athen 1900. [Ein Band in 80. 146 Seiten.]