

zu gelangen ¹⁾. Wir hatten auch vorgehabt, diese Arbeit auf das Schwefelmonochlorid auszudehnen, aber da Michaelis und Luxembourg ²⁾ eine ähnliche Untersuchung veröffentlicht haben, werden wir dies natürlich unterlassen. Die Arbeit mit Schwefeldichlorid wird fortgesetzt.

Chicago, 26. Februar 1895.

101. Ernst Täuber: Pyridazin (*o*-Pyrazin).

[Mittheilung aus dem technolog. Institut der Universität Berlin.]

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Das von mir vor einigen Jahren ³⁾ dargestellte Phenazon enthält als mittleren Kern den Pyridazinring:



Es schien deshalb möglich, vom Phenazon aus zur Pyridazintetracarbonsäure, und von dieser vielleicht zum Pyridazin selbst zu gelangen, wenn sich die Oxydation des Phenazons, oder eines Substitutionsproductes desselben in geeigneter Weise bewerkstelligen liesse.

Nach meinen eigenen früheren Beobachtungen ⁴⁾ waren Oxydationsversuche beim Phenazon selbst wenig aussichtsvoll, dagegen konnte man erwarten, dass ein Dioxypheazon sich leichter angreifbar erweisen würde. Ich habe daher die Darstellung von symmetrischem Dioxypheazon auf verschiedenen Wegen versucht, ohne indessen zum Ziele zu gelangen. Nach diesem Misserfolge prüfte ich noch einmal, was früher nur flüchtig geschehen war, die Einwirkung von Kaliumpermanganat auf feinst vertheiltes Phenazon und fand, dass hierbei in der That eine Oxydation stattfindet. Ich muss also meine früheren Angaben ⁵⁾ in diesem Punkte berichtigen.

Die Oxydation des Phenazons vollzieht sich nicht gerade rasch, aber ausserordentlich glatt, indem in quantitativer Ausbeute die Pyridazintetracarbonsäure erhalten wird.

Diese Säure habe ich in der Form eines schwer löslichen Dikaliumsalzes isolirt. Sie ist wenig beständig und verliert schon

¹⁾ Americ. Chem. Journ. 15, 215.

²⁾ Diese Berichte 28, 165.

³⁾ Diese Berichte 24, 3081 ff.

⁴⁾ Diese Berichte 24, 3884 f.

⁵⁾ Diese Berichte 24, 3885.

beim Erwärmen mit verdünnten Mineralsäuren Kohlendioxyd, indem sie in eine schön krystallisirende Pyridazindicarbonsäure übergeht.

Diese Dicarbonsäure spaltet, wenn sie mit verdünnter Salzsäure unter Druck auf höhere Temperaturen erhitzt wird, wiederum Kohlendioxyd ab und geht, allerdings nicht sehr glatt, in Pyridazin über.

Ich lege in der heutigen Mittheilung meine bisherigen Beobachtungen nieder und spreche die Absicht aus, mich noch eingehend mit dem Gegenstande zu beschäftigen, um die noch zahlreiche vorhandenen Lücken später thunlichst auszufüllen.

Experimentelles.

1. Pyridazintetracarbonsäure.

Phenazon wird mit wenig Wasser möglichst fein zerrieben, sodann in Wasser suspendirt mit einigen Tropfen Kalilauge versetzt. Zu der im Kolben auf dem Wasserbade erwärmten Mischung fügt man allmählich unter häufigem Umschütteln eine 4procentige Lösung von Kaliumpermanganat hinzu. Die rothe Farbe des letzteren verschwindet immer langsam, bis man soviel zugefügt hat, wie sich für die Annahme eines glatten Ueberganges des Phenazons in Pyridazintetracarbonsäure berechnen lässt.

Für 3.6 g Phenazon werden 38 g Permanganat verbraucht. Bleibt die rothe Farbe dann bei längerem Erwärmen bestehen, so zerstört man den Ueberschuss des Oxydationsmittels mit etwas Alkohol, filtrirt von dem Manganniederschlage ab und dampft die Lösung stark ein. Die concentrirte Lösung wird gut gekühlt und mit Salzsäure langsam versetzt, bis Lakmuspapier kräftig geröthet wird. Dabei oder bald darauf entsteht ein voluminöser, weisser Niederschlag, welcher sich als das Dikaliumsalz der Pyridazintetracarbonsäure erwies.

Das Salz wird analysenrein, in feinen, weissen Nadelchen erhalten, wenn man es in siedendem Wasser löst, die heisse Lösung bis zur beginnenden Trübung mit Alkohol versetzt und erkalten lässt.

Analyse: Ber. für $C_8H_2K_2N_2O_8$.

Procente: K 23.54.

Gef. » » 23.49.

Das Salz ist in heissem Wasser mässig, in kaltem sehr schwer, in Alkohol unlöslich. Seine wässrige Lösung wird durch Eisenvitriol bordeauxroth gefärbt.

In der 10fachen Menge 15procentiger Salzsäure löst es sich beim Umschütteln in der Kälte oder bei ganz gelinder Wärme vorübergehend klar auf, aus der Lösung krystallisiren aber sehr bald glänzende, rhomboëderähnliche Krystalle, die nicht unverändert aus

heissem Wasser umkrystallisirt werden können und anscheinend krystallwasserhaltiges Monokaliumsalz der Pyridazintetracarbonsäure darstellen.

Analyse: Ber. für $C_6H_3KN_2O_8 + H_2O$.

Procente: K 12.53.

Gef. I » » 12.36.

» II » » 12.35.

Das Salz schwärzt sich beim Erhitzen über 150° allmählich, ohne indessen bis 275° zu schmelzen.

Die Pyridazintetracarbonsäure lässt sich auch durch ziemlich starke Schwefelsäure nicht aus ihren Salzen in Freiheit setzen. Auf ihre Darstellung in freiem Zustande wurde vorläufig verzichtet. Erwärmt man die Salze derselben mit verdünnten Mineralsäuren, so tritt Abspaltung von Kohlendioxyd ein und es bildet sich die

2. Pyridazindicarbonsäure.

Man stellt diese Verbindung am einfachsten dar, indem man das Dikaliumsalz der Tetracarbonsäure mit der 10fachen Menge 15procentiger Salzsäure 1 bis 2 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Da die entstandene Dicarbonsäure in Salzsäure leichter löslich ist als in Wasser, so dampft man die Salzsäure zu zwei Dritteln fort, füllt dann mit heissem Wasser wieder auf das ursprüngliche Volumen auf und lässt erkalten. Die auskrystallisirte Säure wird durch Umkrystallisiren aus siedendem Wasser vollkommen rein erhalten. Sie bildet farblose, prismatische Krystalle, die sich wenig über 200° dunkel färben und bei 205° unter Zersetzung schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_6H_4N_2O_4$.

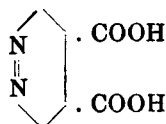
Procente: C 42.86, H 2.38, N 16.66.

Gef. » » 42.93, » 2.62, » 16.43.

Die Säure ist in Wasser schwer, in Alkohol unlöslich.

Sie bildet ein in Wasser leicht lösliches, schön krystallisirendes Ammonsalz, ein schwer lösliches, ebenfalls gut krystallisirendes Baryum- und ein unlösliches, weisses, amorphes Silbersalz.

Es ist mir nicht gelungen, aus der Säure ein Anhydrid darzustellen. Sowohl beim Erhitzen für sich, wie auch mit Essigsäureanhydrid erleidet sie eine tiefgreifende Zersetzung. Dennoch darf man wohl annehmen, dass sie wahrscheinlich die Constitution:



, besitzt; einmal wegen ihrer leichten und glatten

Bildungsweise und weil erfahrungsgemäss in stickstoffhaltigen, ringförmigen Gebilden Carboxylgruppen, die dem Stickstoff benachbart stehen, am leichtesten abgespalten werden, sodann weil ihre wässrigen

Lösungen durch Eisenvitriol nicht gefärbt werden. Alle Pyridin-carbonsäuren, welche eine oder mehrere Carboxylgruppen in benachbarter Stellung zum Stickstoff enthalten, geben mit Eisenoxydulsalzen rothe Färbungen, auch die symmetrische Pyridintetracarbonsäure, und die dieser vergleichbare Pyridazintetracarbonsäure zeigen diese Eigenschaft. Dass die Pyridazindicarbonsäure die Reaction nicht giebt, spricht daher gewiss für die obige Constitutionsformel.

Eine sichere Entscheidung dieser Frage musste ich indessen auf später verschieben. da ich vorläufig in erster Linie darnach strebte, das Pyridazin selbst darzustellen.

Die Ueberführung der Dicarbonsäure in das Pyridazin bereitete anfänglich erhebliche Schwierigkeiten.

Die Methoden, welche gewöhnlich zur Abspaltung von Kohlendioxyd bei Carbonsäuren Anwendung finden, führten nicht zum Ziel: Erhitzen der Säure für sich, trockne Destillation des Calcium- und des Baryumsalzes, selbst bei möglichst niedriger Temperatur im Vacuum, trockne Destillation des Silbersalzes ergaben kein fassbares Product.

Endlich wurde die Umwandlung durch Erhitzen der Säure mit verdünnter Salzsäure auf hohe Temperaturen erreicht.

Die Ausbeute bleibt freilich hinter der theoretischen erheblich zurück (40—50 pCt. der Theorie), aber die Base lässt sich auf diesem Wege doch beschaffen und ist leicht in sehr reinem Zustande zu erhalten.

3. Pyridazin.

Als beste Methode zur Darstellung des Pyridazins erwies sich bisher 12stündiges Erhitzen der Dicarbonsäure mit der 10fachen Menge 5procentiger Salzsäure im Rohr auf 200°. Der gelbbraune, flüssige Rohrinhalt, der etwas kohlige Substanz ausgeschieden enthält, wird zur Trockne verdampft, der Rückstand in wenig Wasser gelöst und die Lösung mit Kaliumcarbonat gesättigt. Hierdurch wird die Rohbase als dunkles Oel abgeschieden. Man nimmt sie mit Aether auf, wobei die Unreinigkeiten grösstentheils zurückbleiben, trocknet die ätherische Lösung mit Kaliumcarbonat und destillirt den Aether ab. Das Pyridazin bleibt als hellgelbes Oel zurück und wird durch Destillation über Baryumoxyd vollends gereinigt und von Wasser befreit.

Analyse: Ber. für $C_4H_4N_2$.

Procenle: C 60.00, H 5.00, N 35.00.

Gef. » » 59.88, » 5.34, » 35.10.

Moleculargewicht (ermittelt durch eine Dampfdichtebestimmung nach V. Meyer, in Benzoësäuredampf)

Ber. 80.0. Gef. 78.7.

Das Pyridazin ist dünnflüssig, wasserhell, siedet ganz constant bei 208° (corrig.) unter 760 mm Druck und erstarrt bei circa -15° zu einer weissen, krystallinischen Masse, die bei -8° schmilzt. Es ist mit Wasser in jedem Verhältniss mischbar, in Alkohol, Benzol und in Aether leicht löslich, in Petroläther unlöslich. Die Base besitzt einen an Pyridin erinnernden, aber nur sehr schwachen Geruch. Die wässrige Lösung reagirt auf Lakmus neutral. Pyridazin bildet vorwiegend leicht lösliche Salze: Weder Schwefelsäure, noch Chromsäure, noch Pikrinsäure erzeugen Niederschläge in der wässrigen Lösung der Base; das salzsaure Salz bildet farblose, zerfliessliche Prismen, mit Platinchlorid werden nur in conc. Lösungen der Base oder des salzsauren Salzes orangefarbige, krystallinische Niederschläge erhalten.

Charakteristisch ist das Verhalten gegen Goldchlorid. Selbst in sehr verdünnten Lösungen der Base erzeugt Goldchlorid einen citronengelben Niederschlag, der aus feinen Nadelchen besteht.

Er lässt sich aus heissem Wasser umkrystallisiren, ist in kaltem Wasser fast ganz unlöslich, schmilzt unter starker Zersetzung bei circa 110° und besitzt die Zusammensetzung $C_4H_4N_2 \cdot AuCl_3$ (ber. Procente Au 51.41; gef. 51.32).

Bei Gegenwart von überschüssiger Salzsäure bildet Goldchlorid in Pyridazinslösung einen anderen, orangefarbenen, gleichfalls krystallinischen Niederschlag, der einen etwas höheren Zersetzungspunkt besitzt als das hell citronengelbe Salz, und der beim Waschen mit Wasser, offenbar unter Verlust von Salzsäure, in dieses Salz übergeht.

Quecksilberchlorid ruft in wässrigen Lösungen der Base einen weissen Niederschlag hervor, der sich aus heissem Wasser umkrystallisiren lässt und dann in Nadelchen erhalten wird. In Salzsäure ist die Verbindung leicht löslich.

Beim Vergleich des Pyridazins mit dem isomeren Pyrazin zeigen sich charakteristische Unterschiede, von denen hervorgehoben sein mag, dass der Schmelzpunkt des Pyridazins um mehr als 60° niedriger, der Siedepunkt aber um mehr als 90° höher liegt als der des Pyrazins.

Ich bin mit der Herstellung grösserer Mengen Material beschäftigt und hoffe über die heute kurz beschriebenen Verbindungen bald ausführlicher berichten zu können.