

Wenn man kurz nach einander, d. h. etwa im Verlaufe von 1—2 Stunden, mehrere Streifen des gleichen Metalles in ein und dieselbe Salzlösung eintaucht, so bemerkt man im allgemeinen keine erhebliche Abnahme der inducirenden Wirkung. Eine Ausnahme hiervon macht nur das Magnesium. Während der erste Streifen sehr stark activ wird, sind alle folgenden nur schwach inducirt. Diese Erscheinung muss darauf zurückgeführt werden, dass die Lösung durch das Eintauchen des ersten Magnesiumstreifens eine, wenn auch nur minimale, Alkalität annimmt. Das folgt zunächst daraus, dass auch Magnesium fortgesetzt und zwar auf's prächtigste activirt wird, wenn die Lösung durch einen geringen Zusatz von Salzsäure sauer gehalten wird.

Man könnte nun daran denken, dass in saurer Lösung die Oberfläche des Metalles blank erhalten wird, während sie sich in neutraler Lösung mit einer Oxydschicht bedeckt, und dass diese die Induction verhindert. Daher wurde die neutrale Radiumsalzlösung mit ein wenig Ammoniumchlorid versetzt, welches ja gleichfalls das Magnesiumoxyd löst, wobei allerdings die Lösung alkalisch wird. In diesem Falle blieb die starke Activirung aus.

Diese Beobachtungen boten den Anlass, das Verhalten von Zink und Kupfer in schwach ammoniakalischer und in schwach salzsaurer Radiumchloridlösung zu prüfen. Dabei zeigte sich nun, dass das dem Magnesium chemisch verwandte Zink sich diesem völlig analog verhält, während Kupfer in beiden Lösungen etwa gleich stark inducirt wurde.

Zum Schluss sei nochmals betont, dass alle diese Versuche sich nur auf das erwähnte, schwach active Radiumpräparat beschränkten. Ob hochprocentige Radiumsalze analoge Erscheinungen geben, ist noch nicht untersucht worden.

17. Carl Bülow:

Zur Kenntniss des Curtius'schen 4-Bis-(3)-methylpyrazolons.

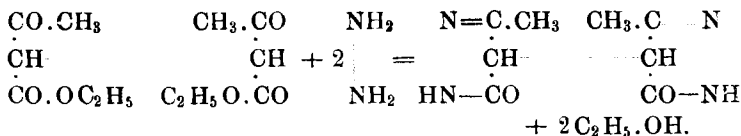
[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 28. November 1903.)

Lässt man, nach Curtius¹⁾, auf ein Molekül Diacetbernsteinsäureester in alkoholischer Lösung zwei Moleküle Hydrazinhydrat einwirken, so erwärmt sich nach wenigen Minuten das Gemisch, und alsbald scheidet sich aus ihm in reichlichen Mengen ein in fast allen

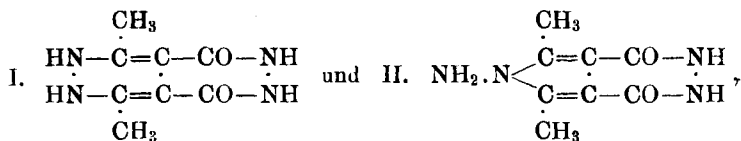
¹⁾ Curtius, Journ. für prakt. Chem. [2] 50, 519 [1894].

Mitteln schwer lösliches Krystallpulver ab. Die Reaction vollzieht sich, seiner Meinung nach, in der erwarteten Weise im Sinne der Gleichung:

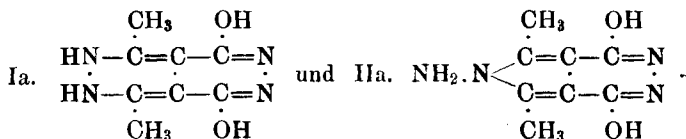


Der Zusammensetzung entsprechend, erhält die neue Verbindung den Namen 4-Bis-(3)-methylpyrazolon, und von ihren Eigenschaften wird erwähnt, dass sie beim Kochen mit verdünnten Säuren Hydrazin abspalte.

Bei Gelegenheit meiner Untersuchung über die Einwirkung von Hydrazin auf Diacetbernsteinsäureester¹⁾ stiegen mir Zweifel an der Richtigkeit der Formulirung des Bispyrazolons auf, vor allen Dingen wegen der erwähnten Abspaltbarkeit von Hydrazin durch Erhitzen mit Säuren. Diese Eigenschaft steht in scharfem Widerspruch zur angenommenen Formel. Ausserdem aber wissen wir auch, dass der Diacetbernsteinsäureester sich in allen seinen wichtigen Reactionen als 1.4-Diketon und nicht als Bis-1.3-Ketosäureester verhält. Solche Erwägungen mussten von vorne herein gerechte Bedenken gegen vorstehende Constitutionsformel hervorrufen, zumal ausser ihr noch zwei andere Formelbilder von gleich grossem Molekül und derselben procentischen Zusammensetzung theoretisch möglich sind, und zwar:



oder aber deren tautomere Enolformen:

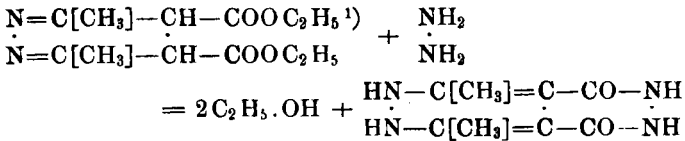


Da aber gerade diese seither nicht erörterten Formeln nicht nur der Bildungswahrscheinlichkeit, sondern auch dem chemischen Verhalten präcisen Ausdruck verleihen, so müssen sie der Curtius'schen vorgezogen werden. Sie sind zu interpretiren als die Hydrazide der 3.6-Dimethyldihydropyridazin-4.5- bzw. der *N*-Amido-2.5-dimethyl-

¹⁾ Bülow, diese Berichte 35, 4311—4322 [1902].

pyrrol-3.4-Dicarbonssäure, Verbindungen, die neben »Bispyrazolon« als Reactionsproducte der Einwirkung äquimolekularer Mengen von Hydrazin auf Diacetbernsteinsäureester entstehen. Dass säureamidartige Körper unter den oben genannten Bedingungen $\text{NH}_2 \cdot \text{NH}_2$ abspalten, liegt auf der Hand, und dass sie dem gegenüber gegen Alkalien etwa in ihrer tautomeren Enolform beständiger sind, nimmt nicht Wunder.

Es handelt sich also, dieser Sachlage gemäss, um die experimentelle Entscheidung zwischen den Formeln I und II. Der Beweis aber, dass wir es mit einer Substanz zu thun haben, die nach I zusammengesetzt ist, lässt sich leicht erbringen. Kocht man nämlich Dimethylpyridazindicarbonssäureester in concentrirt-alkoholischer Lösung mit überschüssigem Hydrazin, so bildet sich unter Alkoholabspaltung nach der Gleichung:



das 4-Bis-(3)-methylpyrazolon, eine Verbindung, die von jetzt an, ihrer Zusammensetzung entsprechend, als 3.6-Dimethyldihydro-pyridazin-4.5-dicarbonssäurecyclohydrazid bezeichnet werden soll. Die Berechtigung, der Verbindung die vorstehende Constitutionsformel, in welcher die beiden an Kohlenstoff 4 und 5 sitzenden Wasserstoffatome an Stickstoff 2 und 1 gewandert sind, zuzuertheilen, liegt darin, dass Bispyrazolon nach Schotten-Baumann's Reaction mit vier Molekülen Benzoylchlorid zu reagiren vermag.

Behandelt man *N*-Amido-2.5-dimethylpyrrol-3.4-dicarbonssäureester mit überschüssigem Hydrazin, so entsteht ein von dem eben genannten Hydrazid verschiedener Körper, über den später berichtet werden soll.

Experimenteller Theil.

3.6-Dimethyl-dihydro-pyridazin-4.5-dicarbonssäurecyclohydrazid.

2 g Dimethyldihydro-pyridazindicarbonssäureester werden in 20 ccm Alkohol gelöst, 2 ccm 50-procentiges Hydrazinhydrat hinzugegeben und 2 Stunden am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt. Dann verdampft man zwei Drittel des Alkohols und kocht die Restflüssigkeit nochmals 16 Stunden lang. Während dieser Zeit scheidet sich das Dihydro-pyridazinhydrazid in mikroskopisch kleinen, derben Krystallschuppen aus, die man absaugt und mit heissem Alkohol auswäscht.

¹⁾ Paal und Ueber, diese Berichte 36, 498 [1903].

Der Filtrerrückstand wird in 50 ccm Wasser suspendirt, eine zum Lösen der Substanz eben genügende Menge Aetzkalkilauge hinzugefügt, nun die Flüssigkeit zum Sieden erhitzt, und während des langsamen Wiedererkaltenlassens Kohlensäure eingeleitet. Währendessen krystallisirt das gereinigte Product in kleinen, derberen, weissen Krystallplättchen aus. Es bleibt beim Erhitzen im Schmelzpunktsröhrchen bis 275° auch in der Farbe völlig unverändert, zeigt die von Curtius angegebene charakteristische Eisenchloridreaction und die sonstigen dort genannten Eigenschaften. Ausbeute: 0.5 g. Zurückgewonnenes Pyridazin: 0.8 g.

0.1264 g Stbst.: 32.1 ccm N (15.4°, 740 mm).

$C_8H_{10}O_2N_4$. Ber. N 29.0. Gef. N 28.87.

Das Dimethyldihydropyridazindicarbonsäurecyclohydrazid wird nicht nur, seiner sauren Natur entsprechend, von verdünnter Ammoniakflüssigkeit, von Soda-, Alkali-Laugen und Barytwasser äusserst leicht aufgenommen, sondern es löst sich auch, im Gegensatz dazu, als Base ohne alle Schwierigkeiten in kalten, verdünnten Mineralsäuren, mit ihnen schön krystallisirende Additionsproducte bildend. Nach dieser Richtung hin gleicht die Substanz etwa den am Kohlenstoffatom 7 hydroxylsubstituirtten Chinolinen, deren Zwitternatur in ihren chemischen Eigenschaften ja ebenfalls deutlich zu Tage tritt¹⁾. Hier wie dort ist die Essigsäure nicht stark genug, um Salze zu bilden. Sie scheidet deshalb die amphotere Verbindung aus ihren alkalischen Lösungen aus. Oxalsäure nimmt sie in der Siedehitze auf; beim Wiedererkalten krystallisiren aus der Flüssigkeit kleine, zu Büscheln gruppirte, derbe Nadeln aus, deren Zusammensetzung durch die Analyse nicht ermittelt wurde.

Zur Darstellung des salzsauren Dimethyldihydropyridazindicarbonsäurecyclohydrazids wird das Bispyrazolon in möglichst wenig heisser, concentrirter, wässriger Salzsäure aufgenommen. Man stellt die Lösung 24 Stunden lang zum Auskrystallisiren hin, lässt die Lauge gut von dem Krystallfilz abtropfen und trocknet das Hydrochlorid im Vacuum über Schwefelsäure neben Aetzkali. Es bildet glänzend weisse, derbe Nadeln, die sich leicht und zunächst ohne sichtbare hydrolytische Spaltung in Wasser auflösen. Zusatz von Natriumacetat oder Natriumbicarbonat zu dieser Solution fällt sofort die Muttersubstanz wieder völlig aus, während stärkere Verdünnung eine langsame und theilweise Abscheidung von Bispyrazolon bewirkt. Dieser Dissociation entsprechend reagirt die nicht gerade unangenehm salzig schmeckende Lösung sauer. Fügt man etwas Eisenchlorid

¹⁾ Bülow und Issler, diese Berichte 36, 2447 [1903].

hinzu, so färbt sie sich schmutzig rothviolett. Gold- und Platin-Chlorid scheiden selbst aus concentrirteren salzsauren Solutionen keine krystallinischen Niederschläge ab.

0.1642 g salzsaures Salz: 0.1677 g AgCl.

$C_8H_{10}O_2N_4 \cdot HCl + H_2O$. Ber. Cl 25.6. Gef. Cl 25.27¹⁾.

Tetrabenzoyl-3.6-dimethyldihydropyridazin-4.5-dicarbon-säurecyclohydrazid.

Diese Verbindung wird nach der Schotten-Baumann'schen Methode durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf die stark alkalische Lösung des Bispyrazolons gewonnen. Das sich zunächst etwas schmierig ausscheidende Präparat lässt man unfiltrirt einen halben Tag lang stehen, saugt es dann ab, schlämmt den Rückstand mit Wasser an, giebt etwas Kalilauge hinzu, schüttelt gut durch, filtrirt auf's neue, wäscht mit Wasser aus und krystallisirt das Benzoylderivat aus heissem Alkohol um. Kleine, breite Nadeln, die bei 189—191° schmelzen. Sie sind in den gebräuchlichen organischen Solventien, mit Ausnahme von Ligroin, löslich.

0.1367 g Sbst.: 11.4 ccm N (17°, 736 mm). — 0.1348 g Sbst.: 0.3582 g CO₂, 0.0525 g H₂O.

$C_{36}H_{26}O_6N_4$. Ber. C 70.82, H 4.26, N 9.18.

Gef. » 70.60, » 4.2, » 9.36.

Bei einem Theil der Arbeit habe ich mich der eifrigen und sachgemässen Unterstützung meines Privatassistenten Hrn. Dr. Sautermeister zu erfreuen gehabt.

18. F. Krafft: Ueber Vacuumerzeugung ohne starkwirkende Pumpen oder flüssige Luft.

(Eingegangen am 14. December 1903.)

Nachdem meine Versuche die Vortheile des Arbeitens im Vacuum für zahlreiche Fälle genauer präcisirt hatten, äusserte sich das Interesse an diesem Gegenstand durch Mittheilung neuer Verfahren zur Vacuumerzeugung, von denen besonders dasjenige der HHrn. E. Fischer und C. Harries²⁾, sowie dessen für den kleineren Versuch bestimmte Modification des Hrn. E. Erdmann³⁾ Beachtung und Benutzung ver-

¹⁾ Die Analyse stammt von meinem früheren Privatassistenten Hrn. Dr. Oberheide.

²⁾ Diese Berichte 35, 2158 [1902]. ³⁾ Diese Berichte 36, 3456 [1903].