

löslichkeit der Verbindung). Im Harn erscheint innerhalb 1 Std. kein Jodalkali, wohl aber (in geringen Mengen) am nächsten Tage.

Dijodcampher vermag in Nährbouillon bei 0.1 pCt., 1 pCt. und 10 pCt. Zusatz Bacterienwachsthum nicht zu hemmen, d. h. an den Stellen nicht, wo der Dijodcampher (wegen seiner Schwerlöslichkeit) nicht hingelangt. Bei ioniger Mischung mit Nähragar tritt Bacterienwachsthum nicht ein. Bei 37° ist die Jod-Abspaltung so stark, dass nach 48 Stunden reichlich Jod sublimirt ist. Dijodcampher wirkt stärker reizend als Jodcampher. Am Auge wirkt er nicht ätzend (offenbar weil er rasch fortgeschwemmt wird), aber heftig reizend. An der Magenschleimhaut erzeugt er heftige haemorrhagische Entzündung. Auf blossgelegte Hautstellen in Form von Dauerverband gebracht, reizt, bezw. ätzt der Dijodcampher. Diese Wirkungen sind durch die leichten Jodabspaltungen zu erklären. Der Dijodcampher dürfte daher nicht auf Wundflächen oder Geschwüre, bei denen man Reizung vermeiden muss, gebracht werden. Dagegen dürfte er eventl. (vielleicht!) brauchbar sein, wenn man gerade reizend, und nebenbei resorbirend, wirken will, also bei allen chronischen Ekzemen und Aehnlichem. Auf der unverletzten Haut wirkt 1-proc. Salbe nicht reizend, stärker concentrirte wurde nicht probirt.

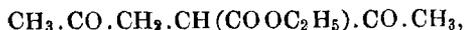
Heidelberg, Mai 1904.

### 328. G. Korschun: Die Einwirkung von Hydrazin auf Diaceto-propionsäureester.

[Mittheilung aus dem pharm.-chem. Institut der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 21. Mai 1904.)

Die Einwirkung von Hydrazinen auf  $\gamma$ -Diketone war bereits Gegenstand zahlreicher Untersuchungen, die gezeigt haben, dass dabei nicht nur normale Hydrazine, sondern auch heterocyklische Verbindungen entstehen können. Die Untersuchungen über die Einwirkung von Hydrazinen auf  $\alpha, \beta$ -Diacylpropionsäureester fehlten jedoch noch. Es schien daher von Interesse zu sein, die Einwirkung der Hydrazine auf einen von den Diacylpropionsäureestern, nämlich auf  $\alpha, \beta$ -Diacetopropionsäureester (Acetonyl-acetessigester),



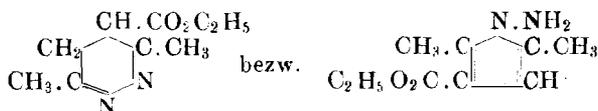
zu untersuchen.

Als meine Arbeit schon dem Schlusse nahe war, erschien die interessante Abhandlung der HHrn. Borsche und Spannagel

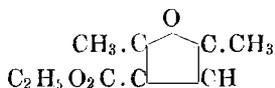
» $\alpha$ ,  $\beta$ -Diacetylpropionsäureester und primäre Hydrazine«<sup>1)</sup>, in der unter anderem die Versuche über Einwirkung von Phenylhydrazin auf Diacetopropionsäureester erwähnt sind<sup>2)</sup>. Da aber die HH. Borsche und Spannagel hierbei »keine charakterisierbare Substanz isoliren konnten«, so hielt ich mich für berechtigt, die Untersuchung der Reaction zwischen Phenylhydrazin und Diacetopropionsäureester fortzusetzen.

Ich habe nun hierbei nur Derivate, die von dem Diacetopropionsäureester als Diketon sich ableiten, erhalten. Versuche, den Diketoester als  $\beta$ -Ketosäure reagieren zu lassen, schlugen bisher fehl.

Wie nach Analogie mit Diacetobernsteinsäureester zu erwarten war, sollte bei der Reaction des Diacetopropionsäureesters mit Hydrazin je nach den Versuchsbedingungen ein Pyridazin- oder Amidopyrrol-Derivat entstehen:

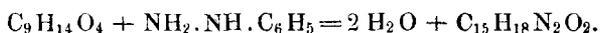


Ich habe jedoch gefunden, dass bei Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Diacetopropionsäureester in alkoholischer Lösung neben dem Pyridazinderivat nicht ganz unbeträchtliche Mengen eines Furfuranderivates:



und eines anderen Körpers, dessen Constitution ich nicht festgestellt habe, entstehen.

Obwohl die Untersuchung der Reaction zwischen Phenylhydrazin und Diacetopropionsäureester durch Verharzung sehr erschwert wird, konnte ich doch das Dihydrazon und eine Säure erhalten. Der von mir nicht isolirte Ester dieser Säure bildet sich nach der Gleichung:



Diacetopropionsäureester.

Es lag die Vermuthung nahe, dass diese Säure ein Pyridazin- oder Pyrrol-Derivat sei. Dem widersprechen aber die Analysen der Silbersalze. Diese Salze, im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet, enthalten 2 Moleküle Wasser mehr, als der Formel des Pyridazin- oder Pyrrol-Derivates entspricht. Von diesen zwei Molekülen Wasser lässt sich das eine verhältnissmässig leicht entfernen, das andere aber erst bei einer hohen Temperatur, bei der das Silbersalz selbst unbe-

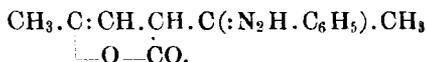
<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 331, 298 [1904].

<sup>2)</sup> loc. cit. 307, 315.

ständig ist. Dieses Verhalten dürfte zu der Annahme, dass in dem Körper kein Pyrrol- oder Pyridazin-Derivat:



sondern ein Lacton der Formel:



vorliegt, berechtigen.

Diese Erklärung soll jedoch nur mit Vorbehalt gegeben werden, besonders deswegen, weil die Säure, bezw. der entsprechende Ester, nicht nur bei der Reaction in alkoholischer, sondern auch in essigsaurer Lösung entsteht, d. h. unter Bedingungen, bei denen, nach Untersuchungen von Japp und Klingemann<sup>1)</sup>, Klingemann<sup>2)</sup>, Alex. Smith<sup>3)</sup> und Anderen,  $\gamma$ -Diketone mit Phenylhydrazin unter Bildung von Pyridazin- oder Pyrrol-Derivaten reagiren. Um die Constitution der Säure festzustellen, wäre es wichtig das Monohydrizon des Diacetopropionsäureesters zu untersuchen<sup>4)</sup>. Leider schlugen die Versuche das Monohydrizon zu erhalten fehl. Da ich die Arbeit vorläufig unterbrechen muss, so bleibt die Constitution der Säure noch fraglich.

### Experimenteller Theil.

Diacetopropionsäureester stellte ich nach der von J. Ossipoff und mir<sup>5)</sup> angegebenen Methode dar, indem ich Chloraceton in ätherischer Lösung auf Natriumacetessigester reagiren liess. Letzterer wurde frisch bereitet, doch zeigte es sich, dass von Kahlbaum bezogener Natriumacetessigester dieselbe Ausbeute an Diketon ergab: aus 150 g Natriumacetessigester wurden 60 g synthesesreiner Diketonester erhalten. Das bei der Reaction entstehende Product wurde unter vermindertem Druck destillirt, wobei die Fraction von möglichst constantem Siedepunkt aufgefangen wurde. Der so gesammelte Diketonester wurde so genügend rein für die meisten Synthesen erhalten.

<sup>1)</sup> Journ. chem. Soc. 57, 582.

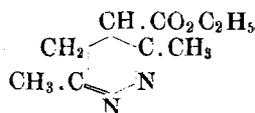
<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 269, 104 [1892].

<sup>3)</sup> Ann. d. Chem. 289, 310 [1895].

<sup>4)</sup> Vergl. die Untersuchung von Borsche und Spannagel über die Einwirkung des Phenylhydrazins auf den Phenacylacetessigester (loc. cit).

<sup>5)</sup> Journ. Russ. phys.-chem. Ges. 35, 630 [1903]: Chem. Centralblatt 1903, II 1281.

Der  
 3.6-Dimethyl-4.5-dihydro-  
 pyridazin-4-monocarbonsäureester,



ist zuerst von Bülow<sup>1)</sup> durch partielle Verseifung des entsprechenden Dicarbonsäureesters und Kohlensäure-Abspaltung erhalten worden. Diese Verbindung wurde gleichzeitig von C. Paal und Ueber auch durch partielle Verseifung des Dicarbonsäureesters gewonnen und eingehend untersucht<sup>2)</sup>.

Die Darstellung dieses Körpers aus Diacetopropionsäureester gelingt am bequemsten folgendermassen: Der Ester wird in wenig (annähernd 1 Vol.) absolutem Alkohol gelöst, hierzu wird ein nicht allzugrosser Ueberschuss von Hydrazinhydrat zugegeben und dann soviel absoluter Alkohol, bis das Hydrazinhydrat vollständig sich mit der alkoholischen Lösung des Esters mischt. Es tritt energische Reaction ein, wobei die Flüssigkeit sich bis zum Sieden erwärmt, worauf bald eine Ausscheidung von Krystallen beginnt. Nach längerem Stehenlassen wird der reichliche Niederschlag abgesaugt, mit wenig kaltem Alkohol nachgewaschen und aus verdünntem Alkohol oder aus Ligroin umkrystallisirt.

Das so erhaltene Dihydropyridazinderivat schmilzt bei 108—110°, wie auch von Paal und Ueber angegeben wurde. Beim anfangs schnellen, zum Schluss langsamen Erhitzen<sup>3)</sup> schmilzt der Körper vollständig bei 108°.

0.2195 g Sbst.: 0.4770 g CO<sub>2</sub>, 0.1512 g H<sub>2</sub>O. — 0.2056 g Sbst.: 27.9 ccm N (15.5°, 733 mm).

C<sub>9</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 59.34, H 7.74, N 15.36.  
 Gef. » 59.28, » 7.65, » 15.28.

Arbeitet man dagegen in einer zu verdünnten Lösung, so findet keine Krystallausscheidung statt, und die Trennung des Dihydropyridazinderivates von anderen Reactionsproducten bietet einige Schwierigkeiten. Zur Charakteristik dieses Körpers sei noch Folgendes erwähnt: Obgleich er sich in wässriger Salzsäure löst, hat er doch so schwache basische Eigenschaften, dass er auch aus saurer Lösung durch Aether sich extrahiren lässt. Es ist dieses eine bequeme Methode zur vollständigen Isolirung dieses Dihydropyridazinderivates aus dem Gemisch mit dem entsprechenden Pyridazinderivat.

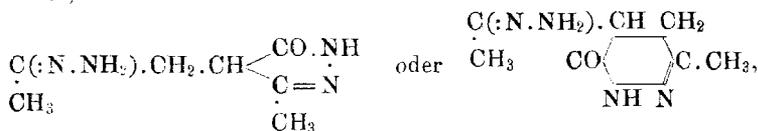
Zur Bestimmung der Ausbeute wurde 12 g Diacetopropionsäureester in Reaction mit Hydrazinhydrat in alkoholischer Lösung gebracht. Die Flüssigkeit wurde bei gewöhnlicher Temperatur eingedunstet und der Rückstand aus Ligroin umkrystallisirt. Es wurden so 4 g Dihydropyridazinderivat (theilweise oxydirt zu Pyridazinderivat) erhalten.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 35, 4313 [1902].      <sup>2)</sup> Diese Berichte 36, 501 [1903].

<sup>3)</sup> Ann. d. Chem. 255, 217 [1889]; diese Berichte 37, 314 [1904].

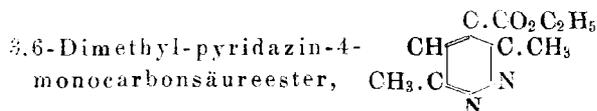
Um festzustellen, dass der von mir erhaltene Körper wirklich das Dihydropyridazin- und nicht event. das isomere Amidopyrrol-Derivat sei, habe ich eine kleine Menge des Körpers mit salpetriger Säure oxydirt und dabei das entsprechende Pyridazinderivat vom Schmp. 55—56° erhalten.

In der Annahme, dass bei Ueberschuss von Hydrazin beide Carboxylgruppen des Diacetopropionsäureesters reagiren würden eventuell unter Bildung eines Pyrazolon- oder Pyridazinon-Derivates, beispielsweise,



wurde zu einer Lösung von 2 $\frac{1}{2}$  Mol.-Gew. Hydrazinhydrat in nicht zu wenig Alkohol langsam unter beständigem Schütteln eine alkoholische Lösung des Diacetopropionsäureesters (1 Mol.-Gew.) eingegeben. Die abgeschiedenen Krystalle erwiesen sich jedoch als Dimethyl-dihydropyridazinmonocarbonsäureester vom Schmp. 108°.

Dieser Versuch wurde vor Erscheinen der Arbeit von Bülow<sup>1)</sup> gemacht, der zeigte, dass das Curtius'sche »4-Bis-(3)-methylpyrazolon«<sup>2)</sup>, das bei der Einwirkung von 2 Molekülen Hydrazin auf ein Molekül des Diacetobernsteinsäureesters entsteht, kein Pyrazolon-derivat, sondern 3,6-Dimethyl-dihydropyridazin-4,5-dicarbonsäurecyclohydrazid ist. Nach dieser Arbeit von Bülow und der für die meisten Fälle geltenden Theorie von Alex. Smith<sup>3)</sup>, könnte man erwarten, dass die Diacylpropionsäureester mit einem Ueberschuss Hydrazin nur unter Bildung von Dihydropyridazinderivaten reagiren werden. Die Richtigkeit dieser Ueberlegung wird noch dadurch bestätigt, dass Phenacylacetessigester nach Untersuchungen von C. Paal und O. Matzdorff mit überschüssigem Hydrazin nur ein Pyridazinderivat bildet<sup>4)</sup>.



ist zuerst von C. Paal und J. Ueber durch Oxydation des entsprechenden Dihydroderivates mit Salpetersäure erhalten und näher

<sup>1)</sup> Diese Berichte 37, 91 [1904].

<sup>2)</sup> Journ. für prakt. Chem. [2] 50, 519 [1894].

<sup>3)</sup> Journ. chem. Soc. 57, 648 [1890]; Ann. d. Chem. 289, 310 [1895]; diese Berichte 35, 2170 [1902].

<sup>4)</sup> Die Arbeit soll später publicirt werden.

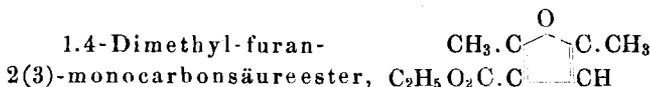
untersucht worden<sup>1)</sup>. Ich erhielt diesen Körper aus der Mutterlauge nach Abfiltriren des Dihydropyridazinderivates durch Oxydation des noch in der Mutterlauge gelösten Dihydroderivates mit salpetriger Säure.

In diesem Falle geht die Oxydation nicht so glatt, wie bei dem Dicarbonsäureester<sup>2)</sup>, denn nach der Einwirkung eines grösseren Ueberschusses von salpetriger Säure bleibt immerhin noch ein Theil des Dihydroderivates unoxydirt, das sich aus der sauren Lösung durch Aether extrahiren lässt. — Nach Abfiltriren des Dihydroderivates wurde der grösste Theil des Alkohols abdestillirt, der mit etwas Wasser verdünnte Rückstand mit Essigsäure versetzt und in die Flüssigkeit portionsweise ein Ueberschuss einer concentrirten, wässrigen Natriumnitritlösung eingetragen. Dann wurde die Flüssigkeit wiederum mit Wasser verdünnt, hierzu etwas schwache Salzsäure zum Binden des Pyridazinderivates gegeben und die unten beschriebenen neutralen Producte mit Aether extrahirt, mit denen zusammen auch noch nicht oxydirtes Dihydroderivat extrahirt wurde. In der wässrigen Lösung stumpfte ich die Säure mit Sodalösung ab, wobei sich das Pyridazinderivat zum Theil abschied, das mit Aether ausgeschüttelt wurde. Der mit Calciumchlorid getrocknete, ätherische Auszug hinterlässt nach dem Abdestilliren des Lösungsmittels ein dickes, schwarzes Oel, das beim Erkalten zum grössten Theil zu einer mit Oel durchtränkten, krystallinischen Masse erstarrt. Das beigemengte Oel wurde durch Ausstreichen der Masse auf Thonplatten entfernt und die zurückbleibende, gelbe, krystallinische Substanz aus Ligroin umkrystallisirt.

Die Krystalle schmelzen beim vorsichtigen Erwärmen bei 54.5—55° und lassen sich ganz gut unter vermindertem Druck destilliren. Destillirt man aber unter gewöhnlichem Druck, so geht ein schwarzes Oel über, das erst nach längerem Stehen zum Theil krystallinisch erstarrt. Die von nicht erstarrendem Oel getrennten Krystalle erwiesen sich als unzersetztes Pyridazinderivat. Die Analyse des unter vermindertem Druck überdestillirten Dimethylpyridazinmonocarbon säureesters ergab:

0.0933 g Sbst.: 0.2058 g CO<sub>2</sub>, 0.0576 g H<sub>2</sub>O. — 0.0881 g Sbst.: 12 ccm N (15.5°, 738 mm).

C<sub>9</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 60.00, H 6.66, N 15.55.  
Gef. » 60.05, » 6.83, » 15.45.



bildet, sich, ebenso wie die weiter unten beschriebene Verbindung, als Nebenproduct der Reaction zwischen Diacetopropionsäureester und Hydrazinhydrat in alkoholischer Lösung. Die Anwesenheit des Furfuranderivates macht sich durch den Geruch bemerkbar. Ausserdem

<sup>1)</sup> Diese Berichte 36, 512 [1903].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 36, 2538 [1903].

hat der Versuch gezeigt, dass neben den erwarteten basischen Verbindungen bei der Reaction auch neutrale Producte entstehen.

Diese wurden, wie bei dem Dimethylpyridazinmonocarbonsäureester beschrieben ist, möglichst vollständig von dem Dihydropyridazinderivat getrennt. Der erhaltene ätherische Auszug wurde mit Kaliumcarbonat getrocknet, der Aether abdestillirt und der Rückstand unter vermindertem Druck fractionirt. Dabei geht zuerst ein dickes, gelbes Oel über, das den charakteristischen Geruch des Dimethylfuranesters besitzt. Dann steigt die Temperatur von 125—140° auf 170—175° (bei 12 mm Druck), und es destillirt ein krystallinischer Körper über, der sich bei Untersuchung als Dimethyldihydropyridazinmonocarbonsäureester erwies. Endlich geht bei einer hohen Temperatur bis 300° ein dickes, gelbes Oel über, das in der Vorlage zu einer zähen, halbdurchsichtigen Masse erstarrt.

Schon beim Arbeiten mit einer kleineren Menge des Diacetopropionsäureesters konnte ich durch Verseifung der bei 135—140° und 12 mm Druck siedenden Fraction eine Säure erhalten, die bei 135—136°, d. h. bei derselben Temperatur wie Dimethylfuranmonocarbonsäure, schmilzt. — Die aus einer grösseren Menge des Diketoesters erhaltene erste Fraction von 135—140° wurde zwei Mal unter gewöhnlichem Druck destillirt, wobei 2 Fractionen, die eine vom Sdp. 205—210°, die zweite vom Sdp. 210—214° bei 740 mm Druck, insgesamt 3½ g aus 190 g Diketoester, aufgefangen wurden. Eine Analyse der niedriger siedenden Fraction ergab eine für die Formel  $C_9H_{14}O_3$  zu niedrige Kohlenstoffzahl. Dies findet eine Erklärung darin, dass, wie die Probe von Lassaigue ergab, die Substanz noch geringe Mengen einer stickstoffhaltigen Beimengung enthält:

0.2779 g Sbst.: 0.6486 g  $CO_2$ , 0.1866 g  $H_2O$ .

$C_9H_{14}O_3$ . Ber. C 64.29, H 7.14.

Gef. » 63.65, » 7.46.

Die Verbindung wurde mit alkoholischer Kalilauge verseift, die Flüssigkeit nach der Verseifung mässig mit Wasser verdünnt und mit einem grösseren Ueberschuss von Salzsäure versetzt, wobei die basischen, stickstoffhaltigen Substanzen in Lösung blieben und Dimethylfuranmonocarbonsäure sich abschied. Diese Säure wurde zwei Mal aus Wasser umkrystallisirt. Schmp. 135—135.5°.

0.2444 g Sbst.: 0.5370 g  $CO_2$ , 0.1282 g  $H_2O$ .

$C_7H_8O_3$ . Ber. C 59.97, H 5.77.

Gef. » 59.92, » 5.86.

#### Hochmolekulare Säure $(C_7H_8N.COOH)_n$ (?)

Das zweite neutrale Product der Reaction zwischen Hydrazin und Diacetopropionsäureester, das wie erwähnt, in der Form einer zähen, halbdurchsichtigen Masse erhalten wurde, liess sich nicht umkrystalli-

siren. Durch Kochen dieses Productes mit alkoholischer Kalilauge und nachfolgendes Ansäuern wird eine kleine Menge einer Säure erhalten, die mehr oder weniger leicht löslich in den üblichen Lösungsmitteln, ausgenommen Wasser, Ligroin und Petroläther, ist und bei einer über dem Siedepunkt der Schwefelsäure liegenden Temperatur unter Zersetzung und Bildung eines krystallinischen Sublimates schmilzt. Die Säure wurde theils aus verdünnter Essigsäure, theils aus Essigester-Ligroin umkrystallisirt:

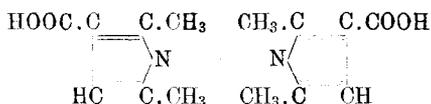
0.3690 g Sbst.: 0.8151 g CO<sub>2</sub>, 0.1963 g H<sub>2</sub>O. — 0.3528 g Sbst.: 0.7828 g CO<sub>2</sub>, 0.1908 g H<sub>2</sub>O. — 0.2250 g Sbst.: 18.2 ccm N (17°, 727 mm). — 0.1416 g Sbst.: 11.7 ccm N (16°, 731 mm).

Ber. C 60.24, 60.49, H 5.91, 6.01, N 8.98, 9.32.

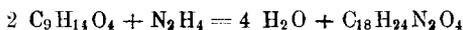
Diese Daten entsprechen der Formel C<sub>7.75</sub>, H<sub>9.08</sub>, N, O<sub>2.36</sub>. Der hohe Siedepunkt des Esters und das Verhalten der freien Säure beim Erhitzen lassen auf ein hohes Molekulargewicht schliessen.

Was die Natur der Säure betrifft, so dürfte sie ein Einwirkungsproduct der salpetrigen Säure auf das unten beschriebene Amidopyrrolderivat sein, welches sich event. unter den Producten befand, die nach Abfiltriren des Dimethyldihydropyridazincesters der Einwirkung der salpetrigen Säure ausgesetzt worden sind<sup>1)</sup>.

Andererseits aber sei darauf hingedeutet, dass die Resultate der Analysen annähernd mit der Formel der 1-Bis-2.5 Dimethylpyrrol-3(4)-monocarbonsäure:



übereinstimmen, deren Ester nach der Gleichung:



Diacetopropion-  
säureester

entstehen könnte:

C<sub>14</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 60.81, H 5.85, N 10.07.

Gef. » 60.24, 60.49, » 5.91, 6.01, » 8.98, 9.32.

Der Unterschied in dem Stickstoffgehalt dürfte wohl dadurch erklärt werden, dass die Säure sehr schwer verbrennbar ist. Die Stickstoffbestimmung der mit Bleichromat gemischten Säure ergab:

0.1524 g Sbst.: 14.2 ccm N (16°, 727 mm).

C<sub>14</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>. Ber. N 10.07. Gef. N 10.37.

Begreiflicherweise kann man jedoch dieser einzigen Analyse vorläufig keinen entscheidenden Werth zusprechen.

<sup>1)</sup> Vergl. die Einwirkung der salpetrigen Säure auf den Dimethylamido-pyrroldicarbonsäureester: Bülow, diese Berichte 35, 4317 [1902].

## 1-Amido-2.5-dimethyl-pyrrol-3(4)-monocarbonsäureester.

Lässt man den Diacetopropionsäureester, in Eisessig gelöst, mit Hydrazinhydrat reagieren<sup>1)</sup>, so tritt eine totale Verharzung ein. Die Reaction verläuft aber ganz glatt, wenn man den Diacetopropionsäureester in alkoholischer Lösung mit essigsäurem Hydrazin reagieren lässt.

Der Diketoester wird in 3–5 Gewichtstheilen Alkohol gelöst, hierzu werden einige Tropfen Eisessig zugegeben und dann ein Ueberschuss (annähernd  $1\frac{1}{2}$  Mol.-Gew.) einer mit Eisessig angesäuerten alkoholischen Hydrazinlösung. Es tritt Selbsterwärmung ein und die Flüssigkeit wird je nach dem Grad der Reinheit des Diketoesters mehr oder weniger dunkel. Nach 12-stündigem Stehen wird die Flüssigkeit auf dem Wasserbade  $\frac{1}{2}$ –1 Stunde erwärmt, dann in eine Schale gegossen und auf dem Wasserbade eingedunstet, wobei ein öliges, nach Essigsäure riechender Rückstand erhalten wird. Dieser, mit nicht zu viel Wasser versetzt, wird bald oberflächlich krystallinisch. Bei sorgfältigem Durchmischen der öligen Masse erstarrt sie zu einem Krystallbrei von feinen verfilzten Nadeln. Arbeitet man mit dem durch Einwirkung des Phenylhydrazins von chlorhaltigen Substanzen befreiten Diketoester, so ist die Ausbeute an Rohproduct fast theoretisch: aus 20 g Diketoester wurden 18.2 g Amidopyrrolderivat (94.1 pCt. der theoretischen Menge) erhalten.

Die so erhaltenen Krystalle werden mit kaltem Wasser ausgewaschen und aus Ligroïn, zur Analyse noch aus heissem Wasser, umkrystallisirt. Schmp. 87–88°.

0.2195 g Sbst.: 0.4782 g CO<sub>2</sub>, 0.1572 g H<sub>2</sub>O. — 0.1118 g Sbst.: 15.2 ccm N (15.5°, 734 mm).

C<sub>9</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 59.34, H 7.74, N 15.36.

Gef. » 59.42, « 7.96, » 15.29.

Die Verbindung hat demnach die gleiche Zusammensetzung wie der Dimethyldihydropyridazinester, ist aber im Gegensatz zu diesem gegen Luftsauerstoff sehr beständig. Sie ist sehr leicht löslich in den üblichen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von kaltem Ligroïn, Petroläther und Wasser. Aus kalten wässrigen Lösungen lässt sie sich aussalzen. Ebenso wird sie aus der kalten alkoholischen Lösung durch Alkalien ausgeschieden. Sie löst sich nur in nicht zu verdünnten Mineralsäuren.

Bisher ist es noch nicht gelungen, den Körper zu benzoyliren oder zu acetyliren. Ebenso widerstand der Körper verseifenden Agentien. Nach 13-stündigem Kochen mit alkoholischer Kalilauge krystallisirt er beim Erkalten unverändert aus. Beim Erhitzen mit Kalilauge im Einschlussrohr bis auf 120° wird die Substanz anscheinend auch nicht verändert; bei höherer Temperatur tritt aber voll-

<sup>1)</sup> Vergl. diese Berichte 35, 4311 [1902].

ständige Zersetzung ein. Deshalb halte ich die von mir angegebene Constitution des Körpers als eines Amidopyrrollderivates nur für wahrscheinlich, aber nicht für sicher festgestellt.

Die weitere Untersuchung ist in Angriff genommen.

### 329. G. Korschun: Die Einwirkung von Phenylhydrazin auf Diaceto-propionsäureester.

[Mittheilung aus dem pharm.-chem. Institut der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 21. Mai 1904.)

Mit der Einwirkung von Phenylhydrazin auf Diacetopropionsäureester haben sich die HHrn. Borsche und Spannagel<sup>1)</sup> beschäftigt, aber keine charakterisierbare Substanz erhalten, wahrscheinlich, weil sie mit einem zu unreinen Diketoester gearbeitet haben. Wie aus ihrer Mittheilung hervorgeht, wurde der Diketoester von ihnen nach Angaben von Weltner (diese Berichte 17, 66 [1884]) aus Chloraceton und Natriumacetessigester dargestellt. Destillirt man aber das entstehende Product, wie dies Weltner empfiehlt, unter gewöhnlichem Druck, so tritt stets eine erhebliche Zersetzung des Diketoesters ein.

Dihydrazon des Diacetopropionsäureesters,  
 $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{COOC}_2\text{H}_5) \cdot \text{C}(\text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CH}_3$ .

Selbst der unter vermindertem Druck destillirte Diketoester wird in alkoholischer Lösung durch Phenylhydrazin stark verharzt. Lässt man ihn aber in ätherischer Lösung mit Phenylhydrazin reagiren, so entsteht ganz glatt das Dihydrazon.

Der Diketoester wird in dem mehrfachen Volumen absoluten Aethers gelöst und hierzu eine ätherische Lösung von Phenylhydrazin im Ueberschuss zugegeben. Es tritt Erwärmung ein, wobei die Flüssigkeit mehr oder weniger dunkel wird und bald eine Krystallausscheidung beginnt. Nach einigen Stunden wird der Niederschlag abfiltrirt und mit Aether ausgewaschen. Die erhaltenen Krystalle zeigen die Chlorreaction von Beilstein, weil die chlorhaltigen Beimengungen des Diketoesters mit dem Phenylhydrazin das in Aether unlösliche Chlorwasserstoffsalz des Phenylhydrazins bilden<sup>2)</sup>. Das Phenylhydrazinsalz wird durch Auswaschen mit kochendem Wasser entfernt und das Dihydrazon aus Alkohol umkrystallisirt.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 331, 315 [1904].

<sup>2)</sup> Vergleiche das Verhalten des Phenylhydrazins gegen Chloroform etc. H. Brunner, diese Berichte 30, 2584 [1897]; H. Brunner und K. Eiermann, diese Berichte 31, 1406 [1898].