

das Jodkalium zu früh hinzu, so bekommt man allerdings viel höhere Zahlen für Thiosulfat, also zu kleine für den Permanganatverbrauch. In diesem Falle ist nicht alle salpetrige Säure oxydirt, und der Rest davon setzt seinerseits ebenfalls Jod in Freiheit, welches auch Thiosulfat zur Rücktitration verbraucht. Ein solcher Fehler verräth sich aber immer von selbst, indem die durch Thiosulfat entfärbten Lösungen in kurzer Zeit, oft schon nach wenigen Secunden, wieder blau werden; das in der Flüssigkeit in solchem Fall gebildete Stickoxyd oxydirt sich eben bald weiter zu salpetriger Säure und diese setzt erneut Jod in Freiheit. Eine durch Permanganat vollständig oxydirte Nitritlösung bleibt dagegen nach Jodkaliumzusatz und Rücktitration mindestens eine Viertelstunde völlig farblos.

Ludwigshafen a. Rh., 27. November 1905.

#### 678. Carl Bülow: Condensationsproducte des Oxalsäuredihydrazids. I.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 24. November 1905.)

In einer früheren Abhandlung<sup>1)</sup> habe ich gezeigt, dass bei der Einwirkung von Hydrazin auf Diacetbernsteinsäureester *N*-Amido-[2.5-dimethylpyrrol-3.4-dicarbonensäureester] entsteht.

Diese von Curtius übersehene Reaction verläuft zwischen den genannten Componenten fast quantitativ, wenn man in essigsaurer Lösung arbeitet. Unter gleichen Experimentalbedingungen wirken die Hydrazide von Monocarbonensäuren in analoger Weise auf das 1.4-Diketon ein, wie ich das für Benzoyl- und Phenylacetyl-Hydrazin nachzuweisen versuchte<sup>2)</sup>.

Ich habe nun den einfachsten Repräsentanten der Säuredihydrazide<sup>3)</sup>, das Oxalsäuredihydrazid, welches Curtius und seine Mitarbeiter Schöfer und Schwann nur auf sein Verhalten gegen salpetrige Säure, Quecksilberoxyd, Benzaldehyd, *p*-Oxybenzaldehyd und Zimmtaldehyd untersuchten, nach jener oben gekennzeichneten Richtung hin einer Prüfung unterzogen und constatiren können, dass das Endproduct der Reaction zwischen ihm und Diacetbernsteinsäureester

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

<sup>2)</sup> Bülow, diese Berichte 35, 4317, 4320 [1902].

<sup>3)</sup> Curtius, Schöffer und Schwann, Journ. für prakt. Chem. [2] 51, 194 [1895].

weder ein Hydrazon noch ein Pyridazinderivat, sondern Oxamid-bis-[2.5-dimethylpyrrol-3.4-dicarbonensäurediäthylester] ist.

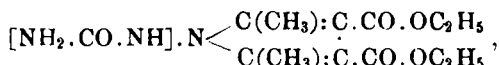
Verseift man den Ester und erhitzt die entstandene Säure über ihren Schmelzpunkt, so bildet sich ein Product, welches, wenn man es in Alkohol aufnimmt, mit dieser Lösung einen Fichtenspahn tränkt und ihn dann mit Salzsäure betupft, in schönster Weise die Pyrrol-reaction zeigt.

Zu derselben Verbindung, dem 1-Oxamid-bis-[2.5-dimethylpyrrol]:



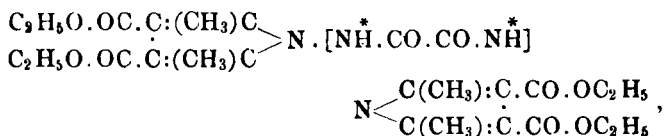
gelangt man auf einfachere Weise durch Zusammenlegen von Oxal-säuredihydrazid mit Acetonylaceton. Es erinnert in einigen seiner Eigenschaften an die Muttersubstanz, das Oxamid.

Gegen verdünnte Kalilauge verhalten sich die neuen Präparate ähnlich wie der nach dieser Richtung hin genau untersuchte *N*-Ureido-[2.5-dimethylpyrrol-3.4-dicarbonensäureester]<sup>1)</sup>:



für welchen ich den Beweis lieferte, dass die dem Ringstickstoff be-nachbarte Imidogruppe und nicht etwa die tautomere Gruppe:  $\text{NH}_2 \cdot \text{C}(\text{OH}) : \text{N} : \text{N} : \text{Pyrr}$  die Trägerin der sauren Eigenschaften dieses Pyrrolabkömmlings ist; denn verschmilzt man das aus seinem Natriumsalz und Dimethylsulfat zu gewinnende Methylirungsproduct mit festem Aetzkali, so lässt sich aus der Schmelze *N*-Methylamido-[2.5-dimethylpyrrol-3.4-dicarbonensäure] isoliren.

Dementsprechend ist anzunehmen, dass auch im Oxamid-bis-[2.5-dimethylpyrrol-3.4-dicarbonensäuredimethylester]:



die mit einem Stern bezeichneten Wasserstoff-Atome durch Metalle vertreten werden können. Die Lösungen solcher Salze sind aber, da sie stark alkalisch reagiren, hydrolytisch weitgehend gespalten.

Die neuen Verbindungen, und im übrigen auch die sonst noch durch meine Untersuchungen bekannt gewordenen, in der Amidogruppe acylirten Derivate des *N*-Amido-[2.5-dimethylpyrrol-3.4-dicar-

<sup>1)</sup> Bülow, diese Berichte 38, 2369 [1905].

bonsäureesters] schliessen sich in dieser Beziehung also eng an die Säureanilide, speciell an das der Ameisensäure an, welches, nach den Untersuchungen von Tobias<sup>1)</sup> und A. W. Hofmann<sup>2)</sup>, durch Zusatz concentrirter Natronlauge zu seiner wässrigen Lösung ein Natriumsalz der Formel  $O:HC.N(Na).C_6H_5$  liefert. Uebergiesst man es mit viel Wasser, so wird durch Hydrolyse aus ihm das Natrium ebenfalls so vollständig als Natriumhydroxyd abgespalten, dass man seine Gesamtmenge durch Titration mittels  $\frac{1}{10}$ -n. Schwefelsäure, unter Zusatz von Phenolphthalein als Indicator, bestimmen kann. Den Säureaniliden reihen sich die Säurehydrazide an. Beide indessen verhalten sich total verschieden, verglichen mit den acylirten *N*-Amidoabkömmlingen des Pyrrols in ihrem Verhalten gegen siedende Alkalilaugen. Während aus diesen selbst bei längerem Kochen mit zehnpromcentiger Kalilösung der Säurerest äusserst schwer oder garnicht abgespalten wird, gelingt ja, wie bekannt, die Zerlegung der Anilide und Hydrazide in Säure und Base bei gleicher Behandlung verhältnissmässig leicht.

*N*-Oxamid-bis-[2.5-dimethylpyrrol-3.4-dicarbonensäure-diäthylester].

2 g Oxalsäuredihydrazid und 8.8 g Diacetberosteinsäureester werden mit 120 ccm Eisessig und 10 ccm Wasser eine Stunde zum Sieden am Rückflusskühler erhitzt. Während dieser Zeit scheidet sich bereits ein grosser Theil des Reactionsproductes in Krystallblättchen aus. Man lässt das Ganze 24 Stunden stehen, giesst die Mutterlauge ab, kocht das Krystallpulver zuerst, um etwa unangegriffenes Dihydrazid zu entfernen, mit Wasser, dann mit Alkohol aus, filtrirt und wäscht mit heissem Alkohol nach. Das feuchte Präparat kann im Dampftrockenschrank bei 100° getrocknet werden. Ausbeute 8.6 g, Theorie: 9.4 g. Schmp. 291–293°.

Der *N*-Oxamid-bis-[2.5-dimethylpyrrol-3.4-dicarbonensäurediäthyleste:] ist in den meisten gebräuchlichen, organischen Solventien schwer oder nicht löslich, einigermaassen gut in Eisessig, am besten aber in siedendem Nitrobenzol. Das beim Erkalten auskrystallisirte reine Präparat wäscht man mit Chloroform aus. Der Ester ist ohne Verseifung leicht löslich in sehr verdünnten Alkalilaugen und in Ammoniakflüssigkeit und wird daraus durch Einleiten überschüssiger Kohlensäure unverändert ausgefällt. Concentrirte Schwefelsäure nimmt ihn leicht auf; giesst man die farblose Lösung auf Eis, so scheidet er sich wieder in Krystallflocken ab.

<sup>1)</sup> Tobias, diese Berichte 15, 2450 [1882].

<sup>2)</sup> A. W. Hofmann, Ber. der Berl. Akad. 1865, 659.

Die übrigen Eigenschaften sind in der Einleitung besprochen worden.

0.1329 g Sbst.: 0.2695 g CO<sub>2</sub>, 0.0738 g H<sub>2</sub>O. — 0.1418 g Sbst.: 12.9 ccm N (24.3°, 734 mm).

C<sub>26</sub>H<sub>34</sub>O<sub>10</sub>N<sub>4</sub>. Ber. C 55.52, H 6.05, N 9.96.

Gef. » 55.33, » 6.17, » 9.92.

*N*-Oxamid-bis-[2.5-dimethylpyrrol].

4 g Acetonylacetone wurden mit 20 ccm Eisessig übergossen, dann 2 g Oxalsäuredihydrazid, fein zerrieben, hinzugefügt und tüchtig geschüttelt. Das Ganze bleibt etwa 5 Minuten stehen. Schon während dieser kurzen Zeit war eine Veränderung der Substanzen vorgegangen, da sich am Boden des Kölbchens eine Schicht fest angesetzt hatte. Sie war nicht mehr durch Schütteln in Suspension zu bringen (Hydrazon?), sondern musste mit dem Glasstab aufgerührt werden. Dann bringt man das Reaktionsgemisch über freier Flamme schnell zum Sieden. Alsbald schied sich aus der vorübergehend entstehenden Lösung der grösste Theil des Condensationsproductes in schweren, weissen, glänzenden Krystallblättchen ab. Durch weiteres Kochen waren sie nicht wieder in Lösung zu bringen. Nach dem Erkalten wird der Krystallbrei auf der Nutsche abgesaugt und nach und nach mit 20 ccm Eisessig gewaschen. Ausbeute: 3.2 g analysenreinen Präparates.

Das *N*-Oxamid-bis-[2.5-dimethylpyrrol] löst sich in siedendem Alkohol ziemlich leicht auf, noch besser in Aceton, wird aber aus beiden durch Wasserzusatz unschwer ausgefällt. Auch aus Essigester kann man es umkrystallisiren. Nur schwierig löst sich das Pyrrolderivat in Eisessig und Benzol, fast garnicht in Ligroin, wird dagegen von verdünnter Kalilauge leicht aufgenommen und aus ihr bereits durch Einleiten überschüssigen Kohlendioxyds, selbstverständlich also erst recht durch stärkere Säuren, wieder abgeschieden. Betupft man einen Fichtenspahn zuerst mit einer alkoholischen Lösung der Verbindung, alsdann mit concentrirter Salzsäure, so tritt die schön purpurrothe »Pyrrolreaction« in Erscheinung. Löst man ein wenig des krystallisirten Oxamidabkömmlings in concentrirter Schwefelsäure und bringt sie dann mit Phenanthren in Eisessig zusammen, so entsteht die bordeauxrothe Färbung der »Laubenheimer'schen Reaction«.

0.1841 g Sbst.: 0.4133 g CO<sub>2</sub>, 0.111 g H<sub>2</sub>O. — 0.1111 g Sbst.: 19.6 ccm N (15.6°, 737 mm). — 0.1535 g Sbst.: 27 ccm N (14.1°, 738 mm).

C<sub>14</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>N<sub>4</sub>. Ber. C 61.31, H 6.55, Br 20.44.

Gef. » 61.24, » 6.75, » 20.23, 20.31.