

Ber. Co 18.2, Cl 10.9, SO<sub>4</sub> 44.4, NH<sub>3</sub> 26.3.

Gef. » 18.0, 17.9, » 11.0, 11.1, » 44.7, 44.5, » 26.1, 25.9.

Aus einer mit Salpetersäure angesäuerten Lösung des Salzes wurde bei Zimmertemperatur mit Silbernitrat kein Silberchlorid gefällt; beim Kochen schied sich Silberchlorid langsam ab. Aber auch nach zweistündigen Kochen war die Fällung nicht quantitativ: es wurden so 10.4 und 10.7 pCt. Chlor in dem Salze gefunden.

Kiel, Chemisches Universitätslaboratorium.

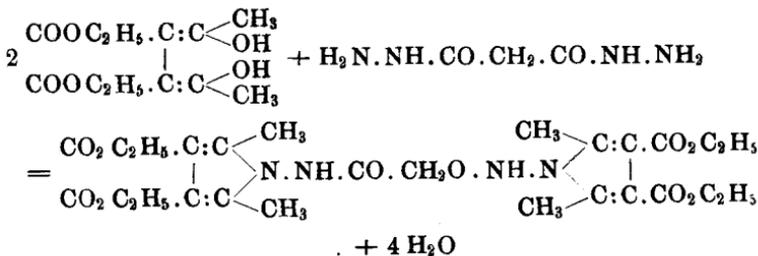
### 537. Carl Bülow und R. Weidlich: Condensationsproducte von Dihydraxiden zweibasischer Säuren.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Univers. Tübingen.]

(Eingegangen am 8. October 1906.)

C. Bülow<sup>1)</sup> hat gezeigt, dass Pyrrolderivate entstehen, in denen eine Amidogruppe am Kernstickstoff hängt, wenn man Hydrazin in eisessigsaurer Lösung auf Diacetbernsteinsäure-ester einwirken lässt. Diese Reaction wurde dann auf Säurehydrazide übertragen<sup>2)</sup>.

Wir haben nun gefunden, dass auch die von Curtius hergestellten Dihydraxide der Malon- und Bernstein-Säure, sowie das von uns neu gewonnene der Monomethylmalonsäure in analoger Weise reagiren. Lässt man z. B. das erstgenannte auf jenes 1.4-Diketon einwirken, so geht die Condensation nach der Gleichung:



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

<sup>2)</sup> Ebenda und diese Berichte 37, 2424 [1904]; 38, 2366, 3914 [1905]; 39, 647 [1906].

vor sich. Es entsteht Malonyl-*bis*-[*N*-amido-2.5-dimethyl-pyrrol-3.4-dicarbonssäureester], eine Verbindung, deren eingehende Untersuchung, der mittelständigen Methylengruppe wegen, einige beachtenswerthe Resultate zu liefern verspricht.

Die Reaction verläuft auch in analogen Fällen vollkommen eindeutig; Pyridazinabkömmlinge entstehen nicht.

Alle Repräsentanten der neuen Reihe von Säurederivaten, in denen an Stelle des Hydroxyls der Carboxylgruppe der einwerthige *N*-Imido-2.5-dimethyl-pyrrol-dicarbonssäureester hängt, zeichnen sich, soweit sie bis dahin untersucht worden sind, ohne Ausnahme durch ihre saure Natur aus. Sie lösen sich insgesamt in verdünnter Natronlauge leicht auf und können aus ihren Solutionen durch Essigsäurezusatz wieder unverändert gefällt werden.

Aus dieser Eigenschaft muss man schliessen, dass die dem Carbonyl benachbarte Imidogruppe die Trägerin der aciden Eigenschaften dieser Verbindungen ist.

### Experimenteller Theil.

#### Malonyl-dihydrazid.

Curtius, Schöfer und Schwann<sup>1)</sup> stellten das Hydrazid durch einfaches Zusammengeben von »gleichen Molekülen« Malonsäureester und Hydrazinhydrat in der Kälte, oder durch Erhitzen auf 120° im zugeschmolzenen Rohr dar, während Ruhemann<sup>2)</sup> es »durch Erhitzen der alkoholischen Lösung« der Componenten gewann. In bester Ausbeute und reinsten Form wird Malonyldihydrazid erhalten, wenn man 17 g Malonsäureäthylester, gelöst in 125 ccm absolutem Alkohol, mit 22.5 g Hydrazinhydrat (50-procentig) mischt und 5 Stunden lang am Rückflusskühler erhitzt. Beim Erkalten scheidet es sich als Krystallbrei ab, der durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus 90-procentigem Alkohol gereinigt wird. Die eingeengte Mutterlauge liefert weitere Mengen. Ausbeute 17.5 g.

Der reine Körper schmilzt bei 154° (Curtius 152°), ist leicht löslich in Wasser und Eisessig, schwerer in Alkohol und sehr wenig in Aceton, Aether, Benzol, Chloroform und Ligroin. Verdünnte Laugen nehmen ihn leicht auf, beim Einleiten von Kohlensäure fällt das Dihydrazid unverändert aus.

#### Malonyl-*bis*-[1-amino-2.5-dimethyl-pyrrol-3.4-dicarbonssäurediäthylester].

Mischt man die Lösungen von 4 g Malonyldihydrazid in 20 ccm Wasser und von 14.2 g Diacetbernsteinsäureester in 120 ccm Eisessig

<sup>1)</sup> Curtius, Schöfer und Schwann, Journ. für prakt. Chem. [2] 51, 188 [1895].

<sup>2)</sup> Ruhemann, diese Berichte 27, 1661 [1894].

und erhitzt sie 5 Stunden lang am Rückflusskühler zum Sieden, so ist die Condensation zum Pyrrolderivat beendet. Wird zur noch heissen Flüssigkeit so viel Wasser hinzugegeben, bis eben leichte Trübung aufzutreten beginnt, so scheiden sich beim Erkalten ölige, bald erstarrende Tröpfchen ab, während nach längerem Stehenlassen aus der Lösung eine weitere Menge des Combinationsproductes in nadeligen Büscheln herauskrystallisirt.

Das abfiltrirte und aus verdünntem Alkohol mehrere Male umkrystallisirte Präparat schmilzt bei 122°.

Malonyl-bis-[1-amino-2.5-dimethyl-pyrrol-3.4-dicarbon-säureester] ist leicht löslich in Aceton, Aethyl- und Methyl-Alkohol, Benzol, Chloroform und Eisessig, kaum in Aether, Ligroin und Wasser. Verdünnte Aetzalkalien nehmen ihn mit Leichtigkeit auf, Zusatz von Säuren, selbst Kohlensäure, fällen ihn daraus wieder unverändert aus. Die Verbindung krystallisirt mit einem Mol. Wasser, das beim Trocknen über Schwefelsäure im evacuirten Exsiccator nicht verloren geht.

0.1897 g Sbst.: 0.3800 g CO<sub>2</sub>, 0.1464 g H<sub>2</sub>O. — 0.1559 g Sbst.: 0.3151 g CO<sub>2</sub>, 0.0909 g H<sub>2</sub>O. — 0.1472 g Sbst.: 12.2 ccm N (17°, 734 mm). — 0.1557 g Sbst.: 13.3 ccm N (17°, 733 mm).

C<sub>27</sub>H<sub>36</sub>O<sub>10</sub>N<sub>4</sub>.H<sub>2</sub>O. Ber. C 54.54, H 6.40, N 9.34.  
Gef. » 54.61, 54.57, » 6.23, 6.47, » 9.45, 9.70.

#### Malonyl-diacetyl-dihydrazid.

Uebergiesst man Malonyl-dihydrazid mit der doppelten Menge des berechneten Essigsäureanhydrides, so löst es sich zunächst unter starker Selbsterwärmung und erstarrt dann wieder zu einem festen Krystallbrei. Das Reactionsproduct wird zur Zerstörung des überschüssigen Anhydrides kurze Zeit mit absolutem Alkohol gekocht, der Rückstand abfiltrirt und aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Aus der erkaltenden Lösung fällt das Malonyl-diacetyl-dihydrazid als weisses Pulver aus, das, im Exsiccator getrocknet, bei 228° schmilzt. Es ist leicht löslich in siedendem Wasser, schwer in absolutem Alkohol und Eisessig, unlöslich in Aceton, Benzol, Chloroform und Ligroin.

0.0992 g Sbst.: 0.1406 g CO<sub>2</sub>, 0.0495 g H<sub>2</sub>O. — 0.0327 g Sbst.: 21.2 ccm N (15.5°, 723 mm).

C<sub>7</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub>. Ber. C 38.89, H 5.56, N 25.92.  
Gef. » 36.76, » 5.55, » 26.05.

#### Diacetophenon-malonyldihydrazon, (CH<sub>3</sub>)(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)C:N.NH.CO.CH<sub>2</sub>.CO.NH.N:C(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)(CH<sub>3</sub>).

Zur Condensation löst man 2 g Malonyldihydrazid in möglichst wenig Wasser, giebt 4 g Acetophenon in 20 ccm Alkohol hinzu und erhitzt die Mischung 10 Minuten lang zum Sieden. Auf Zusatz von Wasser fällt das Kuppelungsproduct als weisse, breiige Masse aus.

Es wird nach dem Abnutschen und Waschen mit heissem Wasser aus Eisessig oder Alkohol umkrystallisirt, schmilzt bei 221<sup>o</sup>, ist leicht löslich in den siedenden, genannten Solventien, sehr wenig in Wasser, Aceton, Aether, Benzol und Ligroin. Verdünnte Alkalien nehmen die Verbindung mit Leichtigkeit auf, überschüssige Kohlensäure fällt sie daraus wieder aus.

0.1977 g Sbst.: 0.4897 g CO<sub>2</sub>, 0.1068 g H<sub>2</sub>O. — 0.1612 g Sbst.: 23.5 ccm N (17<sup>o</sup>, 739 mm).

C<sub>19</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>N<sub>4</sub>. Ber. C 67.86, H 5.95, N 16.67.  
Gef. » 67.58, » 6.00, » 16.68.

#### Monomethyl-malonyl-dihydrazid.

Giebt man 5 g Methylmalonsäureester und 5.8 g Hydrazinhydratlösung (50 pCt.) zusammen, so scheidet sich nicht sofort, wie beim Malonsäureester, das Dihydrazid ab; erst nach fünftägigem Stehenlassen beginnt seine Ausscheidung. Aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, schmilzt es bei 179<sup>o</sup>.

In weit besserer Ausbeute erhält man Monomethylmalonyldihydrazid durch mehrstündiges Kochen der Componenten in absolut-alkoholischer Lösung. Seine Löslichkeitsverhältnisse und die besonderen Eigenschaften stimmen überein mit denen des nichtmethylirten Productes.

0.1518 g Sbst.: 0.1828 g CO<sub>2</sub>, 0.0973 g H<sub>2</sub>O. — 0.1189 g Sbst.: 39.3 ccm N (16<sup>o</sup>, 741 mm).

C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>N<sub>4</sub>. Ber. C 32.87, H 6.85, N 38.36.  
Gef. » 32.84, » 7.12, » 38.07.

#### Monomethylmalonyl-bis-[1-amido-2.5-dimethyl-pyrrol-3.4-dicarbonensäurediäthylester].

Die Darstellung dieser Verbindung schliesst sich eng an diejenige der nichtmethylirten an. Ihre Eigenschaften stimmen im Grossen und Ganzen mit denjenigen des Malonyl-bis-[1-amido-2.5-dimethyl-pyrrol-3.4-dicarbonensäureesters] überein. Der Schmelzpunkt liegt bei 139—140<sup>o</sup>.

0.3000 g Sbst.: 24.9 ccm N (17<sup>o</sup>, 757 mm).

C<sub>28</sub>H<sub>38</sub>O<sub>10</sub>N<sub>4</sub>. Ber. N 9.50. Gef. N 9.60.

#### Dibenzaldehyd-monomethylmalonyldihydrazon.

Uebergiesst man 3 g Monomethyl-malonyl-dihydrazid mit der doppelten Menge des berechneten Benzaldehyds und erwärmt etwas, so geht jenes in Lösung. Alsbald aber erstarrt das Ganze unter starker Wärmeentwicklung zu einer krümeligen Masse. Man reinigt das

Condensationsproduct durch Waschen mit Aceton und Umkrystallisieren aus Essigsäure. Die Verbindung schmilzt bei 249°, ist leicht löslich in Eisessig und Alkohol, sehr wenig in Wasser, Aceton, Aether, Benzol und Ligroin.

0.3 g Sbst.: 0.7385 g CO<sub>2</sub>, 0.1540 g H<sub>2</sub>O. — 0.3 g Sbst.: 45 ccm N (17°, 757 mm).

C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>N<sub>4</sub>. Ber. C 67.10, H 5.60, N 17.38.  
Gef. » 67.12, » 5.70, » 17.30.

Monomethylmalonyl-diacetyl-dihydrazid. Darstellung und Eigenschaften sind denen des nichtmethylirten Productes ähnlich. Schmp. 225°.

0.1736 g Sbst.: 0.2665 g CO<sub>2</sub>, 0.0997 g H<sub>2</sub>O. — 0.1050 g Sbst.: 22.4 ccm N (16.5°, 737 mm).

C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub>. Ber. C 41.74, H 6.10, N 24.35.  
Gef. » 41.87, » 6.38, » 24.43.

Das Succinyl-dihydrazid<sup>1)</sup> wird mit besserer Ausbeute als nach den Curtius'schen Angaben gewonnen, wenn man 1 Mol Bernsteinsäureester mit 2 Molen Hydrazinhydrat in absolut-alkoholischer Lösung 6 Stunden lang am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt. Es schmilzt bei 166°.

0.2079 g Sbst.: 0.2522 g CO<sub>2</sub>, 0.1337 g H<sub>2</sub>O. — 0.1003 g Sbst.: 33.6 ccm N (16°, 738 mm).

C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>N<sub>4</sub>. Ber. C 32.87, H 6.85, N 38.36.  
Gef. » 33.08, » 7.14, » 38.45.

#### Succinyl-bis-[1-amido-2.5-dimethyl-pyrrol-3.4-dicarbonsäureäthylester].

2 g Succinyl-dihydrazid, gelöst in 6 ccm Wasser, und 7.1 g Diacetbernsteinsäureester in 60 ccm Eisessig werden 4 Stunden am Rückflusskühler zum Kochen erhitzt. Dann fügt man 80 ccm Wasser hinzu und siedet noch 2 Stunden. Versetzt man nun die heisse Lösung mit Wasser, bis eben Trübung auftreten will, und lässt erkalten, so scheidet sich das Kuppelungsproduct in öligen, bald erstarrenden Tropfen aus. Nach 24 Stunden filtrirt man es ab und krystallisirt das Pyrrolderivat aus verdünntem Alkohol um. Schmp. 173°.

Die neue Verbindung ist leicht löslich in heissem Aceton, Alkohol, Benzol, Chloroform und Eisessig, sehr wenig in Wasser, Aether und Ligroin.

0.1220 g Sbst.: 0.2534 g CO<sub>2</sub>, 0.0722 g H<sub>2</sub>O. — 0.1766 g Sbst.: 0.3668 g CO<sub>2</sub>, 0.1071 g H<sub>2</sub>O. — 0.1340 g Sbst.: 11.2 ccm N (18.5°, 739 mm).

C<sub>28</sub>H<sub>38</sub>O<sub>10</sub>N<sub>4</sub>. Ber. C 56.94, H 6.44, N 9.50.  
Gef. » 56.64, 56.83, » 6.57, 6.73, » 9.51.

Succinyl-diacetyl-dihydrazid wird dargestellt wie das entsprechende Malonylderivat. Schmp. 233°. Es ist leicht löslich in Wasser, schwerer in

<sup>1)</sup> Curtius, Journ. für prakt. Chem. 51, 190 [1894].

Alkohol und Eisessig, sehr wenig in Aceton, Aether, Benzol, Chloroform und Ligroin.

0.1241 g Sbst.: 0.1887 g CO<sub>2</sub>, 0.0684 g H<sub>2</sub>O. — 0.0945 g Sbst.: 20.3 ccm N (17°, 737 mm).

C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub>. Ber. C 41.74, H 6.10, N 24.35.

Gef. » 41.47, » 6.12, » 24.52.

### 538. Hartwig Franzen und O. von Mayer: Ueber die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf complexe Kobaltsalze.

[Mittheilung aus dem chem. Institut der Universität Heidelberg]

(Eingegangen am 8. October 1906.)

Erwärmt man complexe Kobaltsalze längere Zeit mit verdünntem Hydrazinhydrat auf dem Wasserbade, so entweicht Ammoniak, und es entstehen Kobaltsalze, die zwei oder drei Moleküle Hydrazin im Molekül enthalten. So entsteht z. B. aus dem Chloropentamminkobaltichlorid, [ClCo(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>]Cl<sub>2</sub>, das Kobaltochlorididihydrazin, CoCl<sub>2</sub>(N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.

Dasselbe Salz entsteht aus dem Hexamminkobaltichlorid,



und aus dem Aquopentamminkobaltichlorid [(H<sub>2</sub>O)Co(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>]Cl<sub>3</sub>. Analoge Salze wurden aus dem Bromid, Oxalat etc. erhalten. Lässt man dagegen auf complexe Kobalt-Sulfate oder -Nitrats verdünntes Hydrazinhydrat einwirken, so erhält man Salze mit drei Molekülen Hydrazin. So entsteht z. B. aus Kobaltipentamminsulfat das Kobaltosulfat-trihydrazin, CoSO<sub>4</sub>(N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub>. Auf etwas andere Weise können analoge Nickelsalze gewonnen werden.

#### Kobaltochlorid-dihydrazin, CoCl<sub>2</sub>(N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.

##### I. Darstellung aus Chloropentammin-chlorid.

10 g Chloropentamminchlorid werden in einem Erlenmeyer-Kolben mit eingeschlifffem Steigrohr mit 20 g 50-procentigem Hydrazinhydrat übergossen und das Ganze auf dem Wasserbade erhitzt. Schon beim gelinden Erwärmen beginnt heftige Ammoniakentwicklung, die bei unvorsichtigem Erhitzen sich leicht so weit steigern kann, dass die ganze Masse überschäumt. Ist die Hauptreaction beendet, so wird noch 1/2 Stde. unter öfterem Umschütteln auf dem Wasserbade erhitzt, dann abgesaugt, zuerst mit Wasser, dann mit Alkohol gewaschen und im Vacuumexsiccator getrocknet. Ausbeute nahezu quantitativ.

0.6588 g Sbst.: 0.5324 g CoSO<sub>4</sub>. — 1.0028 g Sbst.: 1.4691 g AgCl. — 0.1430 g Sbst.: 36.4 ccm N (15°, 749 mm).

CoH<sub>8</sub>N<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>. Ber. Co 30.39, N 28.93, Cl 36.53.

Gef. » 30.60, » 29.23, » 36.53.