

**99. Carl Bülow und Martin Lobeck:**  
**Über das Bisacetessigester-[oxalsäuredihydraxon], ein Beitrag**  
**zur Kenntnis der Zersetzungsprodukte der 1,3-Ketocarbonsäureester-[acyldihydraxone].**

[Mitteilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 12. Februar 1907.)

Curtius und seine Mitarbeiter haben durch direktes Verschmelzen von Monocarbonsäurehydraziden der allgemeinen Formel  $R.CO.NH.NH_2$  mit Acetessigester eine Reihe von Hydraxonen hergestellt und beschrieben<sup>1)</sup>.

Im Verein mit Schöfer und Schwann<sup>2)</sup> wurde auch der Versuch gemacht, Dihydraxide, und zwar zunächst Malonyldihydraxid, mit dem genannten 1,3-Ketosäureester zu kondensieren. Der Versuch mißlang, da aus der Reaktionsmasse »kein einheitliches Produkt erhalten werden konnte« (l. c., S. 187). Als sie dann Succinyldihydraxid anwandten, war das Endresultat gleich negativ.

Diese ergebnislosen Versuche dürften wohl die Ursache gewesen sein, daß das in derselben Arbeit weiter hinten (l. c., S. 194) beschriebene, im übrigen völlig gleich bearbeitete Oxalsäuredihydraxid nicht mehr auf sein Verhalten gegen acetessigsäures Äthyl untersucht worden ist.

Ohne schon heute in eine Erörterung über die zuerst genannten negativen Ergebnisse der Curtiusschen Untersuchungen eintreten zu wollen, müssen wir vorausschicken, daß die Kuppelung des Oxalsäuredihydraxids mit dem Acetessigester unter total abgeänderten Versuchsbedingungen, ohne alle Schwierigkeiten und in einer

<sup>1)</sup> Journ. für prakt. Chem. [2] **51**, 175 und 176: *o*-, *m*- und *p*-Nitrobenzoylhydrazinacetessigester, Schmp. 113, 106°, ?? »Verdünnte Säuren zerlegen die Verbindung leicht in die Komponenten.« — Ebenda **51**, 182: Formylhydrazinacetessigester, Schmp. 91°. — S. 187: Cyanacetylhydrazinacetessigester, Schmp. 98°. — S. 369: Glykolhydrazinacetessigester, Schmp. 112°. — Ebenda **52**, 273: Benzoylhydrazinacetessigester; wird durch Säuren und Alkalien in Benzhydraxid und Acetessigester (!) gespalten. — Ebenda **54**, 77: Isophthalhydrazinacetessigester »wird bereits durch Wasser in seine Komponenten gespalten«. — S. 83: Terephthaldihydraxinacetessigester, Schmp. 240°, »verwandelt sich durch bloßes Erwärmen mit wenig Wasser in eine gelbe Schmiere«. — Ebenda **58**, 222: Phenylsemicarbazidacetessigester, Schmp. 151°. — Ebenda **64**, 303: Acetessigesterphenylpropionylhydrazid, Schmp. 95°. — S. 318: Acetessigesterphenyllessigsäurehydrazid, Schmp. 105°. — S. 426: Acetessigesterpalmitylhydrazid, Schmp. 79—122°. — Ebenda **65**, 10: Acetessigesterthiohensäurehydrazid, Schmp. 112°. — S. 30: Brenzschleimsäureacetessigesterhydrazid, Schmp. 234°.

<sup>2)</sup> Journ. für prakt. Chem. [2] **51**, 180—196 [1895].

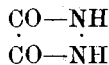
Ausbeute von 88—89% der Theorie, zum Bisacetessigester-[oxalsäuredihydraxon] vom Schmp. 133.5° führt.

Diese Verbindung haben wir, um eine Lücke auszufüllen, einer eingehenderen Untersuchung unterzogen. Denn wir wissen von den Kondensationsprodukten der Säurehydrazide mit den  $\beta$ -Ketosäureestern ganz allgemein nur, »daß sie auf keine Weise in ein Pyrazolonderivat übergeführt werden können«, und daß sie »über ihren Schmelzpunkt erhitzt, sich unter Bildung von sekundären, symmetrischen Säurehydraziden zersetzen«. (Journ. für prakt. Chem. [2] **50**, 284.)

Weiterhin stellte Curtius fest (Journ. für prakt. Chem. [2] **50**, 309—310), daß, »wenn man (beispielsweise) Benzoylhydrazid mit einem Ueberschuß von Acetessigester längere Zeit am Rückflußkühler kocht, sich die anfangs gelbliche Flüssigkeit nach und nach tief rot färbt«. Beim Erkalten scheiden sich dann aus der Reaktionsmasse glasglänzende, rotgelbe Krystallprismen aus, die umkrystallisiert bei 243° schmelzen. Der Verlauf der Wechselwirkung konnte aber nicht aufgeklärt werden, da sich zu den Analysen dieses Körpers keine stimmende Formel auffinden ließ.

Erhitzt man Bisacetessigester-[oxalsäuredihydraxon] langsam über seinen Schmelzpunkt bis auf 185°, so tritt lebhafte Zersetzung ein, wobei sich Alkohol und etwas Acetessigester, in einer Gesamtausbeute von 25% der angewandten Masse, abspalten. Erhält man die Temperatur längere Zeit konstant, so erstarrt das Ganze nach und nach zu einer festen, gelbbraun gefärbten Masse, der man durch kalten Alkohol leicht lösliche, harzige Produkte entzieht. Kocht man den hinterbleibenden Rest am Rückflußkühler mit absolutem Alkohol aus, so löst sich in ihm ein im reinen Zustande prächtig krystallisierender Körper vom Schmp. 247°, dem die Bruttoformel  $C_8H_8O_2N_2$  zukommt.

Da sich der nun verbleibende unlösliche Rückstand nicht umkrystallisieren läßt, so wurde er durch weiteres Auskochen mit Eisessig und zuletzt mit Pyridin gereinigt. Er ist äußerst schwer verbrennlich. Wir ermittelten deshalb seine Zusammensetzung, indem wir seine Spaltteile untersuchten, und fanden neben Hydrazin nur noch Oxalsäure auf. Deshalb sehen wir ihn als cyclisches Oxalsäurehydrazid von der Formel

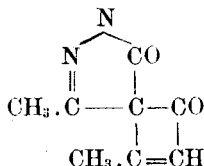


an. Seine Eigenschaften stehen mit ihr völlig im Einklang.

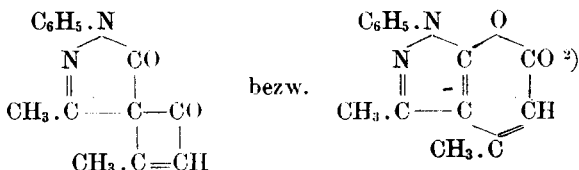
Das erste, bei 247° schmelzende Präparat erwies sich als identisch mit einer von Rosengarten<sup>1)</sup> erhaltenen Verbindung

<sup>1)</sup> Rosengarten, Ann. d. Chem. **279**, 242 [1894].

$C_8H_8O_2N_2$ , die bei der Kondensation von Hydrazin mit Acetyl-acetessigester, neben 2,3-Dimethyl-pyrazol-4-carbonsäure-ester und Methyl-pyrazolon, entstanden war. Er erteilt ihr die Konstitutionsformel

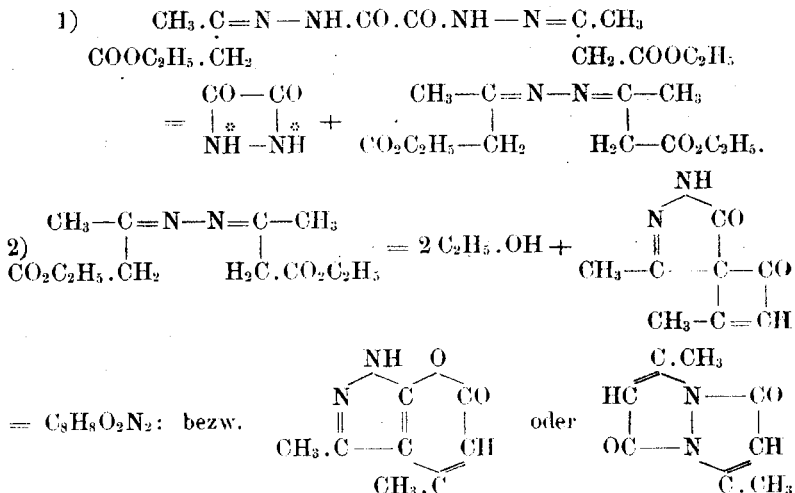


in Anlehnung an die erste Formulierung desjenigen Kuppelungsproduktes, welches sich nach Knorr<sup>1)</sup> bildet, wenn man Acetessigester auf Methyl-phenyl-pyrazolon bei 140° einwirken läßt.



Die Verbindung  $C_8H_8O_2N_2$  synthetisierten wir in analoger Weise durch Erhitzen von Methyl-pyrazolon mit Acetessigester.

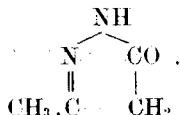
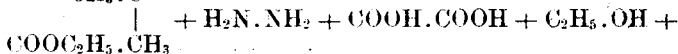
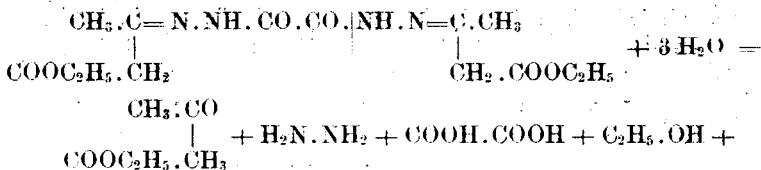
Aus diesen Befunden muß man schließen, daß sich Bis-acetessigester-[oxalsäuredihydrazon] beim Erhitzen über den Schmelzpunkt folgendermaßen spaltet:



<sup>1)</sup> Knorr, Ann. d. Chem. **238**, 183 [1887].

<sup>2)</sup> Cohn, Pyrazolderivate, S. 128, Nr. 235; Knorr, diese Berichte **28**, 714 [1895].





Die Curtiussche Behauptung, daß Acetessigester-[acydylhydrazone] »auf keine Weise in Pyrazolonderivate übergeführt werden können«, ist somit unhaltbar geworden.

Erwärmt man unser Dihydrizon mit Phenylhydrazin, so zerfällt es in Oxalsäuredihydrizid, während sich gleichzeitig Methyl-phenyl-pyrazolon bildet.

Kocht man es mit vier Mol.-Gew. einer *n*-Alkalilauge, so gewinnt man auch hier in guter Ausbeute Methyl-pyrazolon.

Essigsäureanhydrid wirkt auf Bisacetessigester-[oxalsäuredihydrizon] in der Weise ein, daß Diacetyl-oxalsäuredihydrizid abgespalten wird, während Schwefelsäure es völlig, bis zur Bildung von Hydrazinsulfat, zerlegt.

Erwärmt man äquivalente Mengen unseres Dihydrizons mit Benzaldehyd in wäßriger Lösung, so entsteht Bis-benzaldehyd-[oxalsäuredihydrizon], und läßt man es in konzentriert-schwefelsaurer Solution mit Resorcin stehen, so kann man neben anderen Spaltprodukten unschwer  $\beta$ -Methyl-umbelliferon isolieren.

#### Bisacetessigester-[oxalsäuredihydrizon].

5.6 g Oxalsäuredihydrizid wurden in 60 ccm kochenden Wassers aufgelöst, 14 ccm Acetessigester hinzugefügt, und das ganze tüchtig durchgeschüttelt. Da sich aber beim Erkalten der Flüssigkeit ein Teil des Esters aus ihm wieder in öligen Tröpfchen abschied, so mußten noch 30 ccm Alkohol zugegeben werden, um sie wieder in Lösung zu bringen. Läßt man das Reaktionsgemisch nun bei gewöhnlicher Temperatur vierundzwanzig Stunden lang stehen, so hat sich im Laufe dieser Zeit ein dichter Filz weißer Kristallnadeln ausgeschieden. Sie werden abgenutscht, mit insgesamt 80 ccm 45-prozentigem, kaltem Alkohol nachgewaschen und im Exsiccator getrocknet. Ausbeute 14.5 g = 88½ % der Theorie. Schmelzpunkt des Rohproduktes: 132—134°, der nochmals aus Spirit umkrystallisierten reinen Verbindung: 133.5°.

Aus der eingedampften Mutterlauge werden geringe Mengen eines weißen Körpers isoliert, dessen Schmp. über 300° liegt. Seine Konstitution wurde noch nicht ermittelt.

Die Ausbeute an Bisacetessigester-[oxalsäuredihydrazon] nimmt ab, wenn die wäßrige oder essigsäure Lösung der Komponenten am Rückflußkühler gekocht wird. Als Nebenprodukt entsteht in geringen Mengen das zuerst von Curtius und Jay beschriebene 3-Methyl-pyrazolon, welches entweder aus dem Bisacetessigester-[oxalsäuredihydrazon] gebildet wurde durch Abspaltung von Oxalsäure und Alkohol, oder auf die Weise, daß sich jenes in Acetessigester, Oxalsäure und Hydrazin, bezw. oxalsaures Hydrazin zerlegte. Da sich das genannte Pyrazolonderivat bereits in verdünnter wäßriger Lösung aus dem Ester und der Base zu bilden vermag, so ist sein Befund nicht nur nicht auffallend, sondern sogar bemerkenswert, daß es sich nur in so ganz untergeordnetem Maße nebenher bildet.

Bisacetessigester-[oxalsäuredihydrazon] ist leicht löslich in siedendem Wasser und kochendem Benzol, in Alkohol und Eisessig, sehr leicht löslich in Aceton, in Chloroform und Essigester, und schwierig, bezw. kaum in Ligroin, so daß es durch diese beiden aus den drei vorstehenden Solventien in krystallinischer Form abgetrennt werden kann. Es reduziert leicht und energisch Silber- und Goldlösungen, Kupferacetat beim Erwärmen und liefert mit Quecksilberchlorid einen weißen Niederschlag, der beim Erhitzen in Lösung geht, sich aber beim Erkalten wieder ausscheidet.

0.1221 g Sbst.: 0.2197 g CO<sub>2</sub>, 0.0720 g H<sub>2</sub>O. — 0.1568 g Sbst.: 24.2 ccm N (24.2°, 734 mm). — 0.1250 g Sbst.: 18.8 ccm N (22°, 737 mm).

C<sub>14</sub>H<sub>22</sub>O<sub>6</sub>N<sub>4</sub>. Ber. C 49.12, H 6.44, N 16.38.

Gef. » 49.06, » 6.61, » 16.42, 16.68.

#### Verhalten des Bisacetessigester-[oxalsäuredihydrazons] beim Erhitzen über seinen Schmelzpunkt.

Erhitzt man das bei 133½° schmelzende Dihydrazon auf 185—187°, so zersetzt es sich zunächst lebhaft unter Aufblähen und Blasenbildung, um schließlich zu einer gelben Masse zu erstarren.

Zur quantitativen Bestimmung der Reaktionsprodukte führten wir die Versuche folgendermaßen aus:

Je 10 g Bisacetessigester-[oxalsäuredihydrazon] wurden in einem Fraktionierkölbehen, welches sich in einem auf 185—190° erhitzten Metallbade befand, der trocknen Destillation unterworfen. Nach etwa 15 Minuten ist die Reaktion beendet und der Kolbeninhalt zu einer braunroten Masse erstarrt. In der Vorlage konnten 2.5 g einer schwach nach Essigester und stark nach Alkohol riechenden Flüssigkeit kondensiert werden. Das

festes Reaktionsprodukt wog 7.2 g. Demnach Verlust ca. 30%. Weitere Versuche unter gleichen Bedingungen ergaben durchaus ähnliche Resultate; desgleichen eine Vakuumdestillation bei 30 mm Druck: Angewandt 6 g; Rückstand 4.5 g.

Um die in ihm vorhandenen, verschiedenen Produkte von einander zu trennen, wurden 7 g feinst verrieben, mit 100 cem kaltem Alkohol angerührt und über Nacht stehen gelassen. Dadurch werden die schmierigen Anteile herausgelöst. Am nächsten Tage saugt man die tief rot gefärbte Lösung ab, wäscht den Filtrationsrückstand mit 10 cem Sprit nach, kocht ihn dann am Rückflußkühler mit abermals 100 cem Alkohol aus und filtriert siedend heiß. Den pulverförmigen, hellgelben Rückstand behandelt man in gleicher Weise mit 75 cem Weingeist. Dabei geht nur noch ganz wenig der festen Substanz in Lösung.

Der erste, kalte, alkoholische Auszug hinterläßt beim Verdampfen ein rotes zähes Öl: 2.8 g, aus dem reine Körper nicht isoliert werden konnten; der zweite, am Rückflußkühler gewonnene, setzt beim Erkalten und Stehenlassen eine reichliche Menge gelbroter Krystalle vom Schmp. 245—247° ab. Dampft man die Mutterlauge und das dritte Extrakt ein, so gewinnt man noch etwas mehr von derselben Substanz: Gesamtausbeute: 2.3 g.

Der in Alkohol unlösliche Rückstand ist amorph und kann auf 290° erwärmt werden, ohne zu schmelzen: 2.4 g.

Durch einfaches Umkrystallisieren aus Alkohol läßt sich der bei 245—247° schmelzende krystallinische Körper von seinen ihn färbenden Bestandteilen nicht freimachen; kocht man aber seine weingeistige Lösung mit reiner Tierkohle, so kann man das Präparat in klaren, durchscheinenden und stark lichtbrechenden Prismen erhalten. Schmp. 247°.

Die reine Substanz läßt sich fast unzersetzt destillieren. Sie löst sich in siedendem Wasser, in heißer Natriumacetatlösung, in kochendem Eisessig und kommt aus diesen Solventien unter geeigneten Bedingungen in prachtvollen derben Krystallen heraus. Von ganz verdünnten Alkalilaugen wird sie mit Leichtigkeit aufgenommen und daraus durch überschüssig eingeleitetes Kohlendioxyd wieder unverändert ausgefällt.

Eine Reihe von Elementaranalysen, ausgeführt nach der gebräuchlichen Methode, lieferten die folgenden Zahlen:

C 59.11, 59.49, 59.12, 59.56, 59.42. — H 5.19, 5.04, 5.17, 5.20, 5.13. —  
N 17.57, 17.49, 17.30, 17.23, 17.35, 17.36.

Da sich aus ihnen eine glaubhafte, empirische Formel nicht ableiten läßt, so wurde das durch Verbrennung erzeugte Wasser einer Prüfung unterzogen. Es reagiert sauer. Fügt man einen Tropfen desselben zu einer konzentriert-schwefelsauren Lösung von Oxalsäuredihydrazid, so färbt sie sich augenblicklich bordeaurrot: Bülow'sche Reaktion. Dadurch war der Beweis geliefert, daß die bei der Verbrennung entstehenden Stickstoffoxyde nicht völlig reduziert worden waren. Als wir die Analyse deswegen zunächst unter Luftabschluß ausführten und drei reduzierte Kupferspiralen vorlegten, erhielten wir, unter Ausschaltung des oben erwähnten Fehlers, die folgenden Werte:

0.1136 g Sbst.: 0.2425 g CO<sub>2</sub>, 0.0530 g H<sub>2</sub>O. — 0.1059 g Sbst.: 0.2267 g CO<sub>2</sub>, 0.0482 g H<sub>2</sub>O.

$C_8H_8O_2N_2$ . Ber. C 58.54, H 4.88, N 17.07.

Gef. » 58.27, 58.39, » 5.19, 5.10, » c. f. oben.

Bildung und Konstitution dieser Verbindung wurden in der Einleitung eingehend erörtert.

Synthetisch stellten wir die bei 247° schmelzende Substanz auf folgende Weise dar: 2.5 g Methyl-pyrazolon (Journ. für prakt. Chem. [2] 39, 27) und 4 g Acetessigester wurden in einem kurzen Reagenrohr im Metallbade erhitzt. Bei 150° begannen beide miteinander zu reagieren, wobei sich die Schmelze rot färbte, während Wasser und Alkohol entweichen. Nach 15 Minuten war die Kondensation beendet. Der Rückstand wurde zunächst mit kaltem Alkohol ausgezogen, der Rest aus siedendem Alkohol unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert: Helle durchscheinende Prismen vom Schmp. 247°.

0.1353 g Sbst.: 21.2 ccm N (24°, 736 mm).

$C_8H_8O_2N_2$ ). Ber. N 17.07. Gef. N 17.00.

Der beim Verschmelzen des Bisacetessigester-[oxalsäureäthylhydratzons] entstehende, in siedendem Alkohol unlösliche Rückstand kann auch durch Wasser, Eisessig, Nitrobenzol und andere gebräuchliche Solventien nicht in Lösung gebracht werden; dagegen wird er von siedender Natriumacetatlauge aufgenommen und scheidet sich daraus beim Erkalten wieder aus. Er ist leicht löslich in verdünnten Laugen, fällbar durch Kohlendioxyd oder Essigsäure. Kocht man seine ammoniakalische Solution bis eben der Geruch nach Ammoniak verschwunden ist, so fällt die filtrierte Lösung aus Silbernitrat einen gelben, aus Bariumchlorid einen weißen, aus Kupfersulfat einen grünen und aus Quecksilberchlorid einen gelblichweißen Niederschlag.

Zur weiteren bestmöglichen Reinigung wurde die »hochschmelzende Substanz« weiterhin auch noch mit Eisessig und dann mit Pyridin ausgekocht, wodurch ihr eine ganz geringe Menge gefärbten Produktes entzogen werden kann. Sie bleibt als immer noch gelblich gefärbtes Produkt zurück.

#### Elementaranalysen.

a) des nur durch Auskochen mit Alkohol gereinigten Produktes:

C 30.49, 30.54, H 4.11, 3.87, N 28.58, 29.06.

b) der in Kalilauge gelöst und durch Kohlendioxyd gefällten Sbst.:

C 31.74, H 4.48, N 29.74.

c) der mit Eisessig und Pyridin behandelten Verbindung:

C 29.34, 29.68, H —, N —.

Trotz der größten Sorgfalt bei Ausführung der Analysen konnte auch hier mit Hülle der Bülow'schen Reaktion bewiesen werden, daß sich die Verbrennung nicht einwandfrei durchführen ließ, da das im Chlorealciumrohr kondensierte Wasser oxydierend wirkende Stickstoffverbindungen enthielt. Demgemäß müssen die Zahlen für Stickstoff zu niedrig, für Kohlenstoff und Wasserstoff zu hoch ausfallen. Wir vermuten, daß der »hochschmelzen-

1) Inaugural-Dissertation von Paul Gutmann: Über den Hydrazinmonocarboester, S. 38. Heidelberg 1903.



den Substanz« die aus einem Mol. Hydrazin und einem Mol. Oxalsäure gebildete Verbindung  $C_2H_2O_2N_2$  zu Grunde liegt, deren Eigenschaften dem beobachteten Verhalten entsprechen würden.

#### Aufspaltung der »hochschmelzenden Substanz«.

1 g der Verbindung ohne Schmelzpunkt wurde 10 Stunden lang mit 75 ccm einer zehnpotentigen Natronlauge am Rückflußkühler gekocht. Die alkalische Flüssigkeit zeigt stark reduzierend wirkende Eigenschaften: Hydrazin. Sättigte man sie mit Kohlensäure ab, so schied sich nichts mehr aus, ein Beweis dafür, daß sie total verändert sein mußte. Deshalb wurde das Ganze mit etwas überschüssiger Salzsäure zur Trockne abgedampft und der feinst verriebene Rückstand im Soxhlet ausgeäthert. Verdampft man den Äther, so hinterbleibt Oxalsäure.

Erhitzt man die »hochschmelzende Substanz« vorsichtig mit konzentrierter, reiner Schwefelsäure, bis die Kohlenoxyd- und Kohlensäureentwicklung aufgehört hat, kühlt ab und verdünnt mit dem doppelten Volumen Wasser, so scheidet sich alsbald ein schwerer krystallinischer Niederschlag aus, den man aus nicht zu viel siedendem Wasser unkrystallisiert. Man erhält so derbe, glänzende Krystalle, die unschwer als Hydrazinsulfat erkannt wurden.

Die »hochschmelzende Substanz« geht beim Kochen mit 5-prozentigem Natriumacetat langsam in Lösung. Läßt man dann noch eine Stunde weiter sieden und nun erkalten, so scheidet sich beim Stehenlassen nichts aus. Demnach muß Aufspaltung erfolgt sein. Tatsächlich läßt sich auch leicht Hydrazin nachweisen; denn wenn man einen Teil der Reaktionsflüssigkeit mit etwas Benzaldehyd schüttelt, so fällt das bekannte Kondensationsprodukt aus, und fügt man Fehlingsche Lösung hinzu, so wird sie schnell reduziert. Dampft man den Rest mit verdünnter Schwefelsäure ein, so scheidet sich bei richtiger Konzentration Hydrazinsulfat in den charakteristischen, derben, schwer löslichen Krystallen aus. Auch Oxalsäure konnte unter den Spaltprodukten durch Umwandlung in ihr Calciumsalz leicht nachgewiesen werden.

#### Spaltung des Bisacetessigester-[oxalsäuredihydrazons].

a. Durch Kochen mit Wasser: Da ein Vorversuch zeigte, daß bei dieser Reaktion Acetessigester abgespalten wurde, der sich leicht durch seinen Geruch zu erkennen gab, so wurden, um Nebenreaktionen zu vermeiden, 5 g Bisacetessigester-[oxalsäuredihydrazon] mit 75 ccm Wasser unter Ersatz des verdampfenden Wassers der Destillation unterworfen. Da nach Verlauf von vier Stunden nur noch ganz reines Wasser überging, wurde nunmehr der Prozeß unter-

brochen. Aus dem filtrierten Kolbeninhalt hatten sich am nächsten Tage glänzende, weiße Krystalle abgeschieden, die bei 239—240° schmolzen. Engt man den Rückstand auf dem Wasserbade ein, so erhält man eine weitere Menge der gleichschmelzenden Substanz, im ganzen 1.6 g. Sie sind allen ihren Eigenschaften nach nichts anderes als Oxalsäuredihydrazid. Eine Stickstoffbestimmung bestätigte diese Annahme.

0.0712 g Sbst.: 30.4 ccm N (21°, 737 mm).

$C_2H_6O_2N_4$ . Ber. N 47.43. Gef. N 47.10.

Zum Nachweis des mit den Wasserdämpfen überdestillierten Acetessigesters wurde ein Teil des Destillates im Extraktionsapparat ausgeäthert. Nach dem Trocknen des Extraktes und dem Verdampfen des Lösungsmittels hinterblieben 0.8 g Oel. Es wurde in 2 ccm Alkohol aufgenommen und eine Lösung von 0.4 g Oxalsäuredihydrazid in 4 ccm Wasser hinzugefügt. Bis zum nächsten Tage hatten sich 0.6 g einer krystallinischen Substanz ausgeschieden, die unschwer als Bisacetessigester-[oxalsäuredihydrazon] erkannt werden konnte. Das isolierte Oel ist demnach acetessigsäures Äthyl.

b. Durch Kochen mit 6-prozentiger Natriumacetatlösung. 5 g Bisacetessigester-[oxalsäuredihydrazon] wurden mit 75 ccm Natriumacetatlösung zum Sieden erhitzt. Da alsbald der Geruch nach Acetessigester auftrat, erhitzen wir, um Nebenreaktionen tunlichst zu vermeiden, im offenen Kolben unter Ersatz der jeweils verdampfenden Flüssigkeitsmenge durch reines Wasser. Nach etwa zehn Minuten andauernden Kochens trübte sich die Lösung leicht. Die minimale Ausscheidung filtrierten wir ab und erhitzen das nunmehr klar bleibende Filtrat weitere 3 Stunden. Die zunächst auftretende rote Färbung macht nach und nach einer helleren Platz. Läßt man dann das Ganze im Eisschrank zwei Tage stehen, so setzen sich schön ausgebildete Krystalle ab. Durch Eindampfen der Mutterlauge gewinnt man eine zweite Portion. Aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, zeigen sie den Schmelzpunkt 215°, in Übereinstimmung mit dem bekannten Methyl-pyrazolon.

Ausbeute 1.5 g = 50% der Theorie.

0.1180 g Sbst.: 30.3 ccm N (20°, 737 mm).

$C_4H_6ON_2$ . Ber. N 28.57. Gef. N 28.45.

Engt man die Mutterlauge noch weiter ein und versetzt sie alsdann mit dem mehrfachen Volumen absoluten Alkohols, so fällt ein gallertiges Natriumsalz aus, welches durch sorgfältiges Abnutschen von dem in Lösung bleibenden Natriumacetat getrennt wird. Als seine verdünnte schwefelsäure Lösung im Extraktionsapparat aus-

geäthert wurde, konnten aus 3 g Rohsalz 0.35 g reine Oxalsäure isoliert werden. Außerdem konnten wir als viertes Spaltungsprodukt Hydrazin durch die Curtiusche Benzaldehydreaktion nachweisen.

c. Durch Erhitzen mit Phenylhydrazin: Gibt man zu einer siedenden alkoholischen Lösung von 4 g Bisacetessigester-[oxalsäuredihydrizon] in 60 ccm Alkohol 2.6 g Phenylhydrazin in 40 ccm Alkohol, so erstarrt alsbald das Ganze zu einem dicken Krystallbrei. Erhitzt man nun alles noch drei Stunden am Rückflußkühler zum Sieden, so wird der Niederschlag dichter. Man nutsch ihn ab und wäscht ihn gut mit kaltem absolutem Alkohol nach. Die Verbindung kennzeichnet sich leicht als Oxalsäuredihydrizid. Da die Menge 1.32 g betrug, während theoretisch überhaupt nur 1.38 g entstehen können, so ist die Spaltung glatt verlaufen. In sekundärer Reaktion muß sich aus dem abgetrennten Acetessigester und dem angewandten Phenylhydrazin Methyl-phenyl-pyrazolon gebildet haben.

0.1042 g Sbst.: 45.2 ccm N (23°, 733 mm).

$C_2H_6O_2N_4$ . Ber. N 47.43. Gef. N 47.10.

d. Durch Erhitzen mit Kalilauge: 1 g Dihydrizon wurde mit 10.24 ccm Kalilauge = 0.6748 g Ätzkali (4 Mol.) 40 Minuten am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Dann neutralisiert man mit Normalsalzsäure und übersättigt mit weiteren sechs Tropfen. Nach vierwöchentlichem Stehenlassen hatten sich 0.13 g schmelzpunktreinen Methyl-pyrazolons in wohl ausgebildeten Krystallen abgeschieden.

e. Durch Kochen mit Essigsäureanhydrid: 1 g des Bisacetessigester-[oxalsäuredihydrizons] erhitzen wir zwei Minuten lang mit 5 ccm Essigsäureanhydrid, kühlten ab, fügten 35 ccm Wasser hinzu, kochten, bis die ölige Reaktionsflüssigkeit vollkommen in Lösung gegangen war, und ließen sie nun sechs Stunden lang im Eisschrank stehen. Während dieser Zeit hatten sich 0.35 g blättrige Krystalle abgeschieden, die bei 273° unter lebhafter Zersetzung schmolzen. Die zunächst verdünnte, dann auf dem Wasserbade eingedampfte Mutterlauge lieferte durch Umkrystallisieren weitere 0.15 g derselben Verbindung. Gesamtausbeute 0.5 g. Der Körper wurde erkannt als Diacetyl-oxalsäuredihydrizid. Es krystallisiert mit zwei Molekülen Krystallwasser, das es durch längeres Liegenlassen über Schwefelsäure im evakuierten Exsiccator langsam teilweise abgibt. Das acetylierte Dihydrizid löst sich am besten in siedendem Wasser, außerdem in Alkohol und Eisessig, schwer in Aceton, kaum oder gar nicht in Benzol, Chloroform und Ligroin. Fügt man zur konzentriert-schwefelsauren Lösung Chromsäure, so wird sie sofort zu Chromoxyd reduziert.

## Wasserbestimmung des Diacetyl-oxalsäuredihydrazids.

I. 0.1768 g Sbst. bei 140° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet: Verlust 0.0268 g. — II. 0.1957 g Sbst. bei 140° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet: Verlust 0.0296 g.

$C_6H_{10}O_4N_4 + 2H_2O$ . Ber.  $H_2O$  15.13. Gef.  $H_2O$  15.16, 15.12.

Von I. wurde N bestimmt, von II. C und H.

0.1661 g Sbst.: 0.2150 g  $CO_2$ , 0.0742 g  $H_2O$ . — 0.1500 g Sbst.: 38.3 ccm N (25°, 736 mm).

$C_6H_{10}O_4N_4$ . Ber. C 35.65, H 4.95, N 27.72.

Gef. » 35.36, » 5.00, » 27.55.

f. Durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure wird das Bisacetessigester-[oxalsäuredihydrazon] völlig aufgespalten. Beim Erkalten der Lösung scheidet sich reines Hydrazinsulfat aus: 1 g geben 0.44 g umkrystallisiertes Salz.

g. Durch Behandlung mit Benzaldehyd: Erhitzt man 1 g Bisacetessigester-[oxalsäuredihydrazon] und 0.8 g Benzaldehyd mit 50 ccm Wasser eine Stunde am Rückflußkühler, so beginnt alsbald Trübung und dann die Ausscheidung weißer Flocken, deren Menge sehr schnell zunimmt: Bisbenzaldehyd-[oxalsäuredihydrazon]. Ausbeute 0.85 = 100%. Das Ausgangsmaterial ist demnach in primärer Reaktion glatt in Acetessigester und Oxalsäuredihydrazid zerfallen.

0.1004 g Sbst.: 16.3 ccm N (17°, 736 mm).

$C_{16}H_{14}O_2N_4$ . Ber. N 18.36. Gef. N 18.23.

h. Durch konzentrierte Schwefelsäure in Gegenwart von Resorcin. Läßt man 1 Mol.-Gew. des Dihydrazons mit 2 Mol.-Gew. Resorcin in konzentriert-schwefelsaurer Lösung stehen, gießt das Reaktionsgemisch auf Eis, filtriert das Ausgeschiedene ab und krystallisiert den löslichen Teil aus verdünntem Weingeist um, so erhält man in bester Ausbeute das bei 185° schmelzende  $\beta$ -Methyl-umbelliferon in glänzenden Nadeln mit allen seinen charakteristischen Eigenschaften. Nebenher bildet sich das Sulfat des Oxalsäuredihydrazids.