

ein wenig konisch ausgebohrte Mündung des Eisenrohres hineinragt. Als Induktionsrolle ist die einer elektrischen Klingelleitung gerade zweckmäßig. Besitzt die Induktionsrolle eine genügende Drahtlänge, so reicht bereits eine Betriebsspannung von 2 Volt aus, um einen gasdichten Verschluss herbeizuführen. Das Eisenrohr wird mit dem Gasleitungsrohr aus Glas mit Gummischlauch verbunden. Der die Glocke verschließende Korken wird mit einer dicken Schicht Marineleim gedichtet. Für metallangreifende Gase können alle Metallteile mit einer Paraffinschicht isoliert werden.

### 116. Carl Bülow: Über das Bis-acetessigester-[malonyldihydrizon], eine Substanz mit drei reaktionsfähigen Methylengruppen.

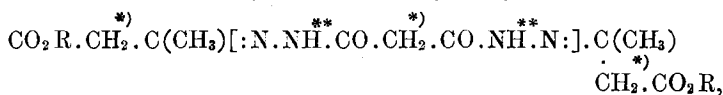
[Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 17. Februar 1908.)

Curtius, Schöfer und Schwan haben vor 16 Jahren<sup>1)</sup> »Malon-dihydrizid« gewonnen und außer dem salzsauren Salz noch seine Benzaldehyd-, *p*-Oxybenzaldehyd- und Zimtaldehyd-Kondensationsprodukte hergestellt. Als sie versuchten, auch Acetessigester mit dem Dihydrizid zu kondensieren, »vermochten sie kein einheitliches Produkt zu erhalten«; ihre diesbezüglichen Versuche verliefen also nach jeder Richtung hin resultatlos.

Und doch kann man auch hier, wie beim Bis-acetessigester-[oxalsäuredihydrizon]<sup>2)</sup>, ohne besondere Schwierigkeiten zum Ziele gelangen, wenn man die berechneten Mengen der Komponenten mit einander verreibt und das flüssige Gemisch bei einer Temperatur von 35° mehrere Stunden lang stehen läßt.

Das Bis-acetessigester-[malonyldihydrizon]:



ist schon wegen der drei in ihm enthaltenen reaktionsfähigen Methylengruppen<sup>3)</sup> eine chemisch interessante Substanz. Da indessen auch noch die Wasserstoffatome<sup>\*\*</sup> der Imide sauren Charakter haben<sup>3)</sup>,

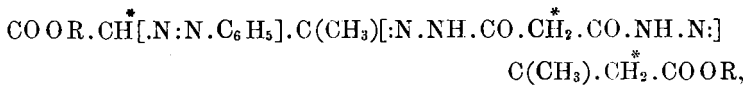
<sup>1)</sup> Dissertation, Kiel 1892; Journ. für prakt. Chem. [2] **51**, 180 [1894].

<sup>2)</sup> Ich bearbeite gemeinsam mit Hrn. cand. chem. Bozenhardt das Thema.

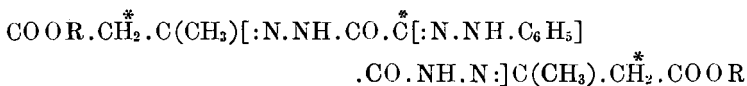
<sup>3)</sup> Bülow, diese Berichte **38**, 2369 [1905].

so kann man, von dem Präparat ausgehend, zu einer ganzen Reihe neuer Abkömmlinge gelangen, deren Bildung und Reaktionen für die theoretische Erkenntnis derartiger Verbindungen von einigem Werte sein dürfte<sup>1)</sup>.

Heute will ich nur berichten über die Einwirkung von Diazoverbindungen auf Bis-acetessigester-[malonyldihydraxon]. Der einfachst gelegene Fall wäre der, daß äquimolekulare Mengen der beiden Substanzen in geeigneten Lösungsmitteln auf einander einwirken. Sollte dabei die Kondensation nur äquimolekular verlaufen, so würde die Frage zu entscheiden sein, mit welcher der Methylengruppen die Kupplung vor sich geht; denn es ist die Bildung zweier stellungsisomeren Verbindungen möglich. Beteiligte sich dabei nur einer der beiden gleichwertigen Acetessigesterreste, so entstände der Körper:



d. h. {[Anilin-azo]-acetessigester}-acetessigester-[malonyldihydraxon]; zöge jedoch das Diazoniumchlorid vor, sich mit dem Methyleneest der Malonsäure zu vereinigen, so müßte sich das Bis-acetessigester-[mesoxalyl-(phenylhydraxon)-dihydraxon] von der Zusammensetzung



bilden, weil Hydrazone entstehen, wenn sich Diazokörper mit Malonsäureester vereinigen<sup>2)</sup>.

Nun ist es indessen leicht und mit Sicherheit zu beweisen, welche von beiden Verbindungen das Endprodukt der Reaktion wäre, da die zuletzt formulierte sich zweifelsfrei aufbauen läßt: Man führt das aus Phenylidiazoniumchlorid und Malonsäureester gewonnene Mesoxalsäureester-(phenylhydraxon) in das Hydrazid



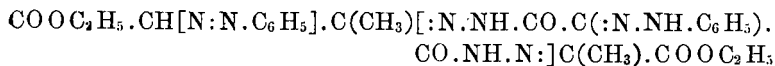
über und kondensiert dieses mit zwei Molekülen Acetessigester.

Vereinigen sich zwei Moleküle Diazoniumverbindung mit einem Bis-acetessigester-(malonyldihydraxon), so sind gleichfalls zwei Isomere möglich,

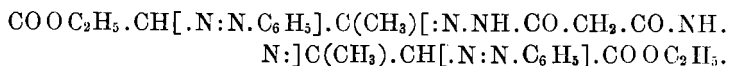
<sup>1)</sup> Bülow und Lobeck, diese Berichte **40**, 708 [1907].

<sup>2)</sup> R. Meyer, diese Berichte **21**, 118 [1888]; **24**, 1241 [1891]. Bülow und Ganghofer, diese Berichte **37**, 4169 [1904]. Ch. Schmitt, Ann. chim. phys. [8] **12**, 406 und Chem. Zentralbl. **1908**, I, 234.

1. das unsymmetrische {[Anilin-azo]-acetessigester}-acetessigester-(mesoxalyl-phenylhydrazon-dihydrazon):



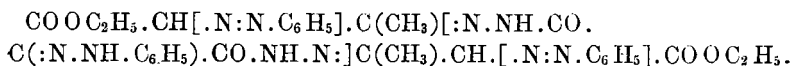
2. das symmetrische Bis- {[Anilin-azo]-acetessigester}-malonyldihydrazon:



Wiederum kann man letzteres zum entscheidenden Vergleiche synthetisieren durch Kupplung von zwei Molekülen [Anilin-azo]-acetessigester mit einem Molekül Malonyldihydrazid.

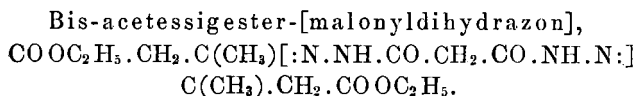
Der dritte und letzte Fall liegt am einfachsten:

Drei Moleküle Diazoniumchlorid treten zusammen mit einem Bis-acetessigester-(malonyldihydrazon) zum Bis- {[Anilin-azo]-acetessigester} - mesoxalyl - (phenylhydrazon)-dihydrazon:



Stellungsisomerie ist ausgeschlossen. Durch die Bildung dieser Substanz aber wird der grundlegende Beweis geliefert, daß im neuen Bis-acetessigester-(malonyldihydrazon) drei reaktionsfähige Methylen-gruppen vorhanden sind.

### Experimenteller Teil.



Das zur Kombination verwandte Malonyldihydrazid<sup>1)</sup> wurde nach den Angaben von Bülow und Weidlich<sup>2)</sup> dargestellt.

Läßt man 5 g desselben, die mit 12 g Acetessigester feinst verrieben werden, fünfzehn Stunden lang bei einer Temperatur von 30° stehen, so ist das Ganze zu einem festen, etwas nach Acetessigester riechendem Kuchen erstarrt, der nur an vereinzelt Stellen gelblich, sonst von rein weißem Aussehen ist. Das fein verriebene Kupplungsprodukt löst man, indem man es mit 30 ccm Chloroform am Rückflußkühler zum gelinden Sieden erhitzt, kühlt die Solution ab,

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

<sup>2)</sup> Bülow und Weidlich, diese Berichte **39**, 3373 [1905]. Ruhemann, diese Berichte **27**, 1661 [1894].

fügt 70 ccm Ligroin hinzu, erwärmt wiederum zum Kochen und filtriert die heiße Lösung von einem geringen, ungelöst gebliebenen Rückstand ab. Er besteht zum überwiegenden Teil aus nicht in Reaktion getretenen, größeren Partikelchen von Malonyldihydrazid, das durch den Schmelzpunkt als solches identifiziert wurde.

Aus dem Filtrat hat sich bis zum nächsten Tage ein dichter Filz ganz kleiner, feinsten Nadelchen abgeschieden. Er wird abgenutscht, zusammengepreßt und nach und nach mit 25 ccm Ligroin gewaschen. Man trocknet das Präparat sorgfältig bei einer Temperatur von 40—45°. Ausbeute 11.5 g.

Bis-acetessigester-[malonyldihydrazon] ist leicht löslich in Alkohol, Aceton, Benzol, Chloroform, Essigester, Eisessig, Ameisensäure und oxalsaurem Äthyl, schwerer in Tetrachlorkohlenstoff und Schwefelkohlenstoff. Es kann deshalb durch die letztgenannten Flüssigkeiten aus seinen Lösungen in krystallinischer Form gefällt werden.

Von kaltem Wasser wird das Dihydrazon ohne Schwierigkeiten aufgenommen. Läßt man diese Lösung einige Monate lang gut verstopft, d. h. bei gleichbleibender Konzentration und bei einer 20° nicht überschreitenden Temperatur stehen, so zersetzt es sich tiefgreifend. Es setzt sich ein weißer, krystallinischer Körper ab, während die Lösung gelb wird. Die ausgeschiedene Verbindung schmilzt unter lebhafter Zersetzung bei 147°, wobei sie sofort in eine neue übergeht, deren Schmelzpunkt bei 243—244° liegt. Über diese Spaltungsreaktionen und die dabei entstehenden Produkte wird demnächst ausführlicher berichtet werden.

Das Bis-acetessigester-[malonyldihydrazon] schmilzt beim langsamen Erhitzen bei 96—96½°. Steigert man die Temperatur ganz allmählich auf 147—150°, so beginnt es sich unter Hinterlassung eines gelben Öles zu zersetzen.

0.1188 g Sbst.: 0.2189 g CO<sub>2</sub>, 0.0767 g H<sub>2</sub>O. — 0.1023 g Sbst.: 0.1888 g CO<sub>2</sub>, 0.0657 g H<sub>2</sub>O. — 0.0750 g Sbst.: 0.1383 g CO<sub>2</sub>, 0.0476 g H<sub>2</sub>O. — 0.1111 g Sbst.: 15.6 ccm N (16°, 733 mm). — 0.0740 g Sbst.: 10.4 ccm N (18°, 742 mm).

C<sub>15</sub>H<sub>21</sub>O<sub>6</sub>N<sub>4</sub>. Ber. C 50.56,

H 6.74.

Gef. » 50.25, 50.33, 50.29, » 7.22, 7.18, 7.10.

Ber. N 15.73. Gef. N 15.99, 15.94.

Bis-[[anilin-azo]-acetessigester]-mesoxalyl(phenylhydrazon)-dihydrazon,

COOC<sub>2</sub>N<sub>5</sub>.CH[.N:N.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>].C(CH<sub>3</sub>){:N.NH.CO.C(:N.NH.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>).CO.NH.N}C(CH<sub>3</sub>).CH[.N:N.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>].COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.

Um die Kupplung von Diazoverbindungen mit Bis-acetessigester [malonyldihydrazon] zu studieren, ließ ich zwei Moleküle diazotiertes

Anilin auf ein Molekül des genannten Dihydrasons einwirken. Das Versuchsendprodukt war kein einheitliches, da verschiedene Kombinationen neben Spaltstücken entstanden waren. Für die vorläufige Beurteilung der Reaktionsfähigkeit des Bis-acetessigester-[malonyldihydrasons] aber ist von besonderem Interesse die Isolierung des Bis-{{Anilin-azo}-acetessigester}-mesoxalyl-(phenylhydrazon)-dihydrasons, da dessen Bildung den vollgültigen Beweis liefert, in wie hohem Maße alle drei Methylengruppen geneigt sind, besondere Umsetzungen zu erleiden, selbst wenn die einwirkenden Substanzen ihrer molekularen Menge nach nicht ausreichen, um den theoretischen Anforderungen gerecht zu werden.

3.6 g Bis-acetessigester-[malonyldihydrason] löst man in 40 ccm Alkohol, 6.0 g Natriumacetat in 25 ccm kaltem Wasser, gibt beides zusammen und erniedrigt die Temperatur auf  $+10^{\circ}$ . Dann läßt man die aus 1.86 ccm Anilin hergestellte eiskalte Diazoniumchloridlösung durch einen Tropftrichter langsam und unter gutem Rühren einfließen. Alsbald färbt sich die Reaktionsflüssigkeit intensiv gelb, unter gleichzeitiger Trübung. Um diese nach Möglichkeit aufzuheben und die Zusammenlegung zu vereinfachen, fügt man nach und nach, entsprechend dem Zulauf der Diazolösung, 1100 ccm gewöhnlichen Alkohol hinzu. Trotzdem bleibt ein Teil des Kombinationsprodukts ungelöst: winzige, zu Kugeln aggregierte Nadelchen.

Nach etwa 16-stündigem Stehenlassen hat die Farbe der alkoholischen Lösung das Intensitätsmaximum erreicht und die Abscheidung sich vermehrt. Sie wird abgenutscht und, da sie beim Verbrennen auf dem Platinblech einen ganz minimalen Rückstand (wahrscheinlich Chlornatrium) gibt, auf dem Filter mehrere Male mit heißem Wasser ausgelaugt. Rohausbeute 1.16 g. Das Präparat ist in siedendem Alkohol sehr schwer löslich. Verhältnismäßig leicht wird es dagegen von kochendem Eisessig aufgenommen, aus dem es sich, wenn man die Lösung sofort wieder abkühlt, in feinen, kurzen Nadelchen so vollständig abscheidet, daß die Mutterlauge nur äußerst schwach gelb gefärbt erscheint. Löst man aber den Rest der Substanz in 80 ccm Eisessig langsam auf, läßt längere Zeit kochen, filtriert heiß, erhitzt das Filtrat nochmals zum Sieden bis die ausgeschiedenen krystallinischen Flocken wieder in Lösung gegangen sind, und läßt die Flüssigkeit dann langsam auf kleiner Flamme erkalten, so hat sich ein großer Teil des angewandten Präparates durch die Einwirkung des Eisessigs verändert. Es sind zwei Körper entstanden; der eine ist in Alkohol schwer, der andere in ihm leicht löslich. Mit ihrer Untersuchung bin ich beschäftigt.

Von schwer löslichem Bis-{{Anilin-azo}-acetessigester}-mesoxalyl(phenylhydrazon)-dihydrason hatten sich nach 24-

stündigem Stehenlassen nur 0.33 g, allerdings in reinster Form, scharf bei  $222\frac{1}{2}^{\circ}$  schmelzend, abgeschieden.

0.0925 g Sbst.: 0.2006 g CO<sub>2</sub>, 0.0444 g H<sub>2</sub>O. — 0.1087 g Sbst.: 19.8 ccm N (14°, 747 mm).

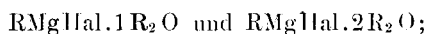
C<sub>33</sub>H<sub>36</sub>O<sub>6</sub>N<sub>10</sub>. Ber. C 59.28, H 5.39, N 20.96.

Gef. » 59.15, » 5.37, » 21.35.

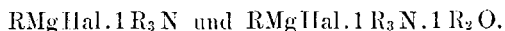
### 117. W. Tschelinzeff: Über die gegenseitigen Umwandlungen der Magnesium-Ammonium- und Magnesium-Oxonium-Komplexverbindungen.

(Eingegangen am 21. Februar 1908.)

Die uns bis jetzt bekannten Ätherkomplexe der magnesiumorganischen Verbindungen können durch die folgenden beiden Schemata ausgedrückt werden:



Aminkomplexe aber können, wie ich dies in meiner vorigen Arbeit<sup>1)</sup> gezeigt habe, bei den einfacheren Aminen vom Typus R<sub>3</sub>N nur in Form von Verbindungen, die dem ersteren Schema analog sind, das ist mit einem Molekül des tertiärenamins erhalten werden; solche Komplexe erwiesen sich aber fähig, noch Äther zu addieren und gemischte »Amin-Ätherkomplexe« zu bilden, so daß an die erwähnten Komplexe noch zwei Reihen anzuschließen sind:



Wenn man bei der Darstellung dieser Komplexe von individuellen magnesiumorganischen Verbindungen ausgeht, so ist der Prozeß, nach dem sie dabei entstehen, eine »direkte Anlagerung«, die für Komplexe der ersten drei Arten in meinen früheren Mitteilungen von thermochemischer Seite studiert worden ist; wenn wir aber die einen Komplexe aus den anderen darstellen, so wird dabei »Substitution« und »Verdrängung« (Umsatz) stattfinden. Bei dem Studium der Erscheinungen dieser Art habe ich gefunden, daß man auf diesem Wege sowohl von Ammoniumkomplexen zu Oxoniumkomplexen, wie auch umgekehrt von Oxonium- zu Ammoniumkomplexen übergehen kann, und außerdem aus Ammoniumverbindungen andere Ammoniumverbindungen, und aus Oxonium- andere Oxoniumverbindungen

<sup>1)</sup> Diese Berichte **40**, 1487 [1907]; Journ. Russ. Phys.-chem. Ges. **39**, Heft 8, 1250.