

700. Carl Bülow und C. Bozenhardt:  
Über Malonyl-dihydrzone und ihre Spaltprodukte.

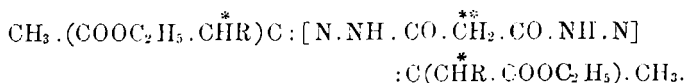
[Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 7. Dezember 1909.)

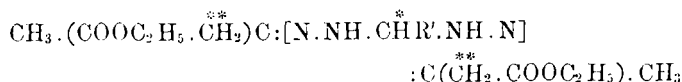
Vor einiger Zeit stellte Bülow<sup>1)</sup> durch Zusammenlegen von Malonyldihydrzid mit Acetessigester bei Zimmertemperatur in vorzüglicher Ausbeute das Bisacetessigester-[malonyldihydrzon] dar. 16 Jahre früher hatten Curtius, Schöfer und Schwan<sup>2)</sup> bei gleichartigen Versuchen überhaupt »kein einheitliches Produkt« zu erhalten vermocht. Sie arbeiteten bei erhöhter Temperatur.

Wir haben neuerdings die Kondensationsreaktion auf substituierte Ausgangsmaterialien übertragen, um die Grenzen des Gebietes festzulegen. Dann untersuchten wir eingehend die zersetzende Wirkung einer Reihe von Reagenzien auf das einfachste dieser Dihydrzone, durchforschten die Spaltprodukte und gewannen endlich — bei höheren Temperaturen arbeitend — eine Reihe von wohlcharakterisierten Verbindungen.

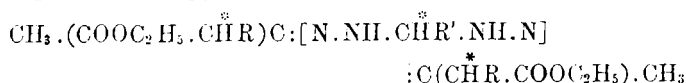
Die Kondensation von Malonyldihydrzid mit monomethylen-substituierten 1.3-Ketocarbonsäureestern, wie Methyl-, Äthyl-, Isopropyl- und Benzyl-acetessigester, verläuft unter geeigneten Bedingungen ohne Schwierigkeit und mit guter Ausbeute. Die Zusammensetzung der neuen Körper entspricht der Formel:



Ebenso glatt läßt sich umgekehrt Monomethyl- und -äthylmalonyldihydrzid mit nicht substituiertem Acetessigester zu



zusammenlegen. Dagegen gelang uns die Darstellung von Dihydrzonen der allgemeinen Gruppierung:



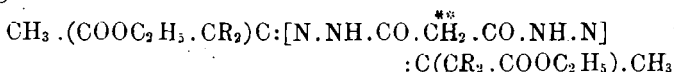
nicht, die entstehen sollten, wenn in jedem der beiden Komponenten ein Wasserstoffatom durch Alkyl ersetzt worden ist.

<sup>1)</sup> C. Bülow, diese Berichte **41**, 643 [1908].

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

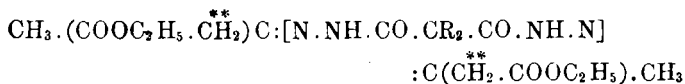
Die Existenzfähigkeit von Bis-acetessigester-[malonyldihydrason]-alkylderivaten ist also davon abhängig, daß in ihnen zum mindesten vier symmetrisch verteilte Methylenwasserstoffe \* vorhanden sind.

Diese Annahme findet noch eine weitere Stütze in der Beobachtung, daß sich Malonyldihydrasid nicht mit Dimethyl-acetessigester zu



verkuppeln ließ.

Der korrespondierende Versuch, Dimethyl-malonyldihydrasid mit 2 Mol. Acetessigester zu



zusammenzuschließen, scheiterte daran, daß wir erstgenanntes, trotz wiederholter Bemühungen, nicht darzustellen vermochten. Dieses negative Resultat steht in Einklang mit den Untersuchungen von Emil Fischer und Alfred Dilthey<sup>1)</sup> über die Einwirkung von Ammoniak auf die verschiedenen Diäthylmalonsäureester; denn sie erreichten »trotz Variation der Bedingungen die Bildung des Diamids  $[\text{NH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CR}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2]$  entweder gar nicht, oder nur in geringem Maße.«

Erhitzt man die wäßrige Lösung von Bis-acetessigester-[malonyldihydrason] zum Kochen, so wird ein Teil des Acetessigesters abgespalten, der sich mit den Wasserdämpfen verflüchtigt. Zur chemischen Identifizierung entzieht man ihn dem Destillat durch Ausschütteln mit Äther, verjagt das Lösungsmittel und verwandelt den öligen Rückstand durch Kombination mit Malonyldihydrasid wieder in das Ausgangsmaterial. Im Destillationsrückstand fanden wir in prozentisch beträchtlichen Mengen 3-Methyl-5-pyrazolon, neben einem in allen organischen Solvenzien »so gut wie unlöslichen Körper.« Wir sprechen ihn als ein Polymeres des Cyclomalonsäurehydrazids,

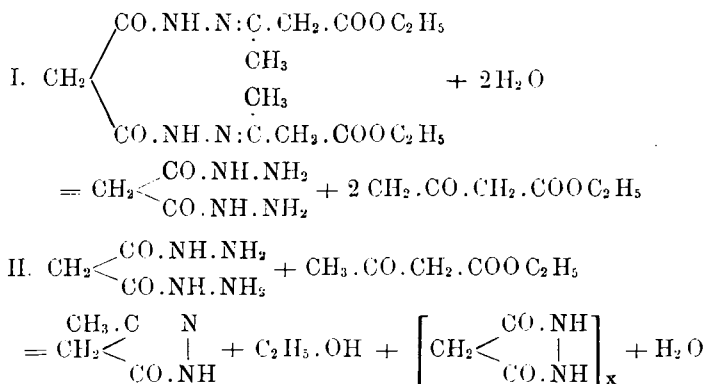
$\text{CH}_2 \begin{matrix} \text{CO} \cdot \text{NH} \\ \text{CO} \cdot \text{NH} \end{matrix}$ , an; denn er besitzt die Bruttoformel  $[\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_2\text{N}_2]_x$ , und

v. Rothenburg<sup>2)</sup> will das monomolekulare »3.5-Pyrazolidon« bereits gewonnen haben. Das bedarf der Bestätigung; denn er gibt zur Begründung seiner Behauptung nur eine schlecht stimmende Stickstoffzahl an und hat das aus dem »Pyrazolidon« und Benzaldehyd gewonnene Kondensationsprodukt überhaupt nicht analysiert.

<sup>1)</sup> Emil Fischer und A. Dilthey, diese Berichte **35**, 844 [1902].

<sup>2)</sup> v. Rothenburg, Journ. f. prakt. Chem. [2] **51**, 76 [1895].

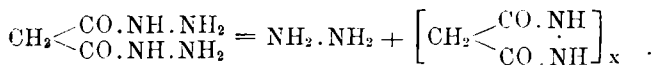
Die Aufspaltung des Bis-acetessigester-[malonyldihydrazons] ist also durch die beiden Gleichungen:



zu formulieren.

Die Ermittlung der Zusammensetzung des »so gut wie unlöslichen Körpers« bereitete besondere Mühen, da die ersten Elementaranalysen wenig befriedigende und wechselnde Analysenzahlen ergaben. Das hatte seinen Grund in der beträchtlichen Schwierigkeit der völligen Reduktion der bei der Verbrennung entstehenden Oxydationsprodukte des Stickstoffs. Denn wir fanden selbst bei allersorgfältigster Arbeit, wenn wir das Elementaranalysenwasser mittels der umgekehrten Bülow'schen Reaktion<sup>3)</sup> untersuchten, bemerkenswerte Mengen von oxydierend wirkenden Stickstoffverbindungen. Diese Tatsache beeinflusst naturgemäß die Exaktheit der gefundenen Prozentzahlen: Kohlenstoff und Wasserstoff mußten zu hohe Werte ergeben, Stickstoff zu niedrige.

Den exakten Beweis für die Zusammensetzung der Verbindung  $[\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_2\text{N}_2]_x$  führten wir durch Auf- und Abbau. Als wir sie durch 10-prozentige, siedende Natronlauge oder auch durch längeres Kochen mit Natriumacetatlösung total aufspalteten, konnten wir in fast theoretischen Mengen Hydrazin und Malonsäure isolieren. Andererseits synthetisierten wir sie, wiederum in quantitativer Ausbeute, indem wir Malonyldihydrazid mit reichlichen Mengen von Eisessig am Rückflußkühler kochten:



Das losgetrennte Hydrazin wurde als Sulfat abgeschieden.

<sup>3)</sup> Bülow, diese Berichte **42**, 2213 [1909].

Dem Wasser ähnlich wirkt kochende Natriumacetatlösung auf Bis-acetessigester-[malonyldihydrazon] ein. Als Spaltstücke treten neben dem Acetessigester noch auf: 3-Methyl-5-pyrazolon und Malonyldihydrazid, welches aber in sekundärer Reaktion in das von Bülow und Weidlich<sup>1)</sup> beschriebenen Diacetylmalonyldihydrazid übergeht.

Zerlegt man unter geeigneten Bedingungen das Bis-acetessigester-[malonyldihydrazon]:

a) durch Phenylhydrazin, so zerfällt es in Malonyl-dihydrazid und 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon, das durch Kochen mit Eisenchloridlösung in Pyrazolblau<sup>2)</sup> übergeführt wurde;

b) durch Kalilauge in Malonsäure und 3-Methyl-5-pyrazolon;

c) durch Essigsäureanhydrid in den Ester und Diacetylmalonyldihydrazid;

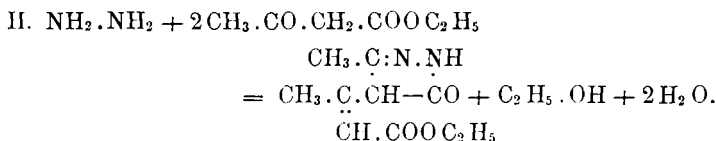
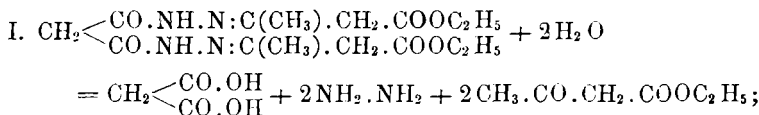
d) durch verdünnte Schwefelsäure in Malonsäure, Hydrazin und die Zersetzungsprodukte des Acetessigesters;

e) durch äquivalente Mengen Benzaldehyd in Acetessigester und Bis-benzaldehyd-[malonyldihydrazon];

f) durch Resorcin und kalte, konzentrierte Schwefelsäure in Malonsäure, Hydrazinsulfat und *p*-Methyl-umbelliferon.

Interessanter gestaltet sich die Zertrümmerung des Bis-acetessigester-[malonyldihydrazons] durch monatelanges Stehenlassen mit Wasser bei Zimmertemperatur. Dabei nimmt die Flüssigkeit bald saure Reaktion an, während sich körnig-krystallinische Krusten auszuscheiden beginnen. Nach 4 Monaten wurden die Spaltstücke isoliert. Der ausgeschiedene Körper erwies sich als der schon von L. Wolff aus dem Azin des Acetessigesters dargestellte [3-Methyl-5-pyrazolon-4-isopropylencarbonsäureester.

Seine Bildungsweise ist folgendermaßen zu veranschaulichen:

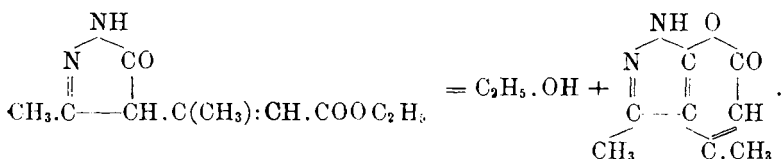


<sup>1)</sup> Bülow und Weidlich, diese Berichte **39**, 3374 [1906].

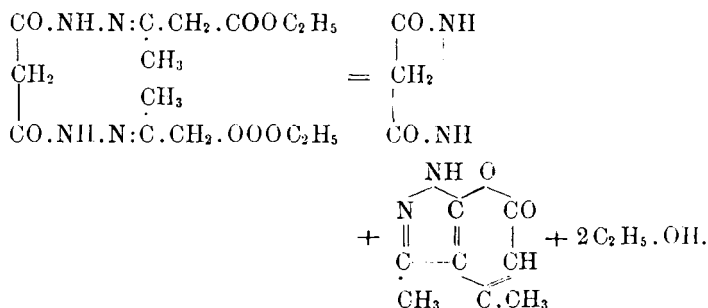
<sup>2)</sup> Knorr, Ann. d. Chem. **238**, 171 [1887].

Daneben wurden Malonsäure und polymeres Cyclomalonylhydrazid:  $[C_3H_4O_2N_2]_x$  isoliert.

[3-Methyl-5-pyrazolon]-4-isopropylencarbonsäureester konnte durch Erhitzen in sein » $\delta$ -Lacton«, das 3.4-Dimethyl-[1.2-pyrazo-6.7-pyron]<sup>1)</sup> übergeführt werden:



Dasselbe Produkt entsteht, wenn man Bis-acetessigester-[malonyldihydrazon] im Metallbade langsam erhitzt. Die Reaktion beginnt bei 125°. Neben dem Pyrazo-pyron bilden sich Alkohol und polymeres Cyclomalonylhydrazid im Sinne der Gleichung:



Und endlich: Geht man nicht vom fertigen Dihydrazon aus, das ja bei Zimmertemperatur aus Malonyldihydrazid und Acetessigester gewonnen wird, sondern erhitzt das Gemisch der Komponenten, in demselben Gewichtsverhältnisse wie dort, zur Kondensation direkt auf dem Wasserbade, so bilden sich [3-Methyl-pyrazolon]-4-isopropylencarbonsäureester, polymeres Cyclomalonylhydrazid und erhebliche Mengen schmelzpunktreiner Malonsäure bzw. ihres Hydrazinsalzes.

#### Experimenteller Teil.

Das zu den folgenden Versuchen dienende Malonyldihydrazon des Acetessigesters wurde nach dem Verfahren von Bülow<sup>2)</sup> dar-

<sup>1)</sup> Knorr und Rosengarten, Ann. d. Chem. **279**, 242 [1894]. — Paul Guttman, Dissert., Heidelberg 1903. — L. Wolff, diese Berichte **38**, 3036 [1905]. — Bülow und Schaub, diese Berichte **41**, 1945 [1908] — Bülow und Lobeck, diese Berichte **40**, 709 [1907].

<sup>2)</sup> C. Bülow, diese Berichte **41**, 643 [1908].

gestellt, welches uns 80 % der Theorie an schmelzpunktreinem Produkte lieferte.

Spaltung des Bis-acetessigester-[malonyldihydrazons].

a) Durch siedendes Wasser. 3 g Bis-acetessigester-[malonyldihydrazon] wurden in 75 ccm Wasser gelöst und unter teilweisem Ersatz des verdampfenden Wassers der Destillation unterworfen. Man setzt die Operation so lange fort, bis kein Ester mehr übergeht. Das ist nach ungefähr drei Stunden der Fall. Die zurückbleibende Flüssigkeit (25 ccm) besitzt eine gelbliche Farbe. In ihr schwimmt eine geringe Menge schmutzig-grauen, gallertigen Zersetzungsproduktes, das man abnutscht und mit 15 ccm Wasser wäscht. Das Filtrat wird mit 45 ccm absolutem Alkohol gemischt und zwei Tage im Eisschrank stehen gelassen. Nach dieser Zeit hatten sich an den Gefäßwandungen schöne, glasglänzende Krystalle abgesetzt, die, aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, bei 153—154° schmolzen und durch die Analyse als Malonyldihydrazid identifiziert wurden.

0.1235 g Sbst.: 45.5 ccm N (16°, 740 mm).

$C_3H_8O_2N_4$ . Ber. N 42.42. Gef. N 42.37.

Die alkoholische Mutterlauge des Malonyldihydrazids wurde auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft. Dabei hinterbleiben 0.8 g eines gelblich-weißen, krystallinischen Körpers. Wird seine Auflösung in 5 ccm Alkohol mit etwas Tierkohle gekocht und die Flüssigkeit filtriert, so scheiden sich im Laufe einiger Tage große, durchscheinende Krystalle ab. Ausbeute 0.66 g. Ihr Schmp. 215°, die übrigen Eigenschaften und eine Analyse charakterisieren das Präparat als 3-Methyl-5-pyrazolon.

0.1781 g Sbst.: 44.7 ccm N (16°, 740 mm).

$C_4H_6ON_2$ . Ber. N 28.54. Gef. N 28.86.

Zum Nachweis des im Destillat enthaltenen Acetessigesters wurde es in einem Extraktionsapparate mit Äther erschöpft, der Auszug mit entwässertem Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel verjagt. Es hinterbleiben 1.2 g eines Öles, das mit 0.6 g fein verriebenen Malonyl-dihydrazid gemischt und dann bei Zimmertemperatur sich selber überlassen wurde. Nach einigen Stunden ist die Kondensation vollendet und das primäre Öl zu einem gelblich-weißen Kuchen erstarrt. Man reinigt ihn durch Umkrystallisieren aus einem Chloroform-Ligroin-Gemisch. Weiße Nadeln, die bei 96° schmelzen: Bis-acetessigester-[malonyldihydrazon].

Das oben erwähnte gallertige Zersetzungsprodukt hatte nach dem Trocknen schmutzig-gelbe Farbe und wog 0.45 g. Diese

Substanz ist in den üblichen organischen Solvenzien so gut wie unlöslich; sie wird von sehr viel kochendem Wasser aufgenommen, scheidet sich aber daraus beim Erkalten wieder in grauen Flocken ab. Den Niederschlag kann man durch Zusatz von viel Alkohol beschleunigen. In verdünnten Alkalilauge löst er sich mit Leichtigkeit auf; Einleiten von Kohlendioxyd — besser noch Zusatz von Essig- und Mineralsäuren — fällen ihn wieder aus. Schmelzpunkt unscharf bei 260—270°.

Zur Gewinnung größerer Mengen dieses Präparates wurden 15 g Bis-acetessigester-[malonyldihydrazon] durch siedendes Wasser gespalten, indem man dessen Lösung in 200 ccm Wasser 30 Stunden lang im offenen Becherglase unter Ersatz des verdampfenden Wassers kochte. Am Ende der Operation waren 150 ccm Lösung vorhanden, die man dann zur Trockne eindampfte. Der Trockenrest wird zweimal mit je 40 ccm Alkohol eine halbe Stunde lang am Rückflußkühler ausgekocht, das Ungelöste abfiltriert und mit 20 ccm Alkohol nachgewaschen. Die vereinigten Auszüge entfärbt man mit Tierkohle. Aus dem eingeeengten Filtrat krystallisieren 3 g 3-Methylpyrazolon aus.

Der unlösliche Rückstand wog nach dem Trocknen 4.5 g. Man löst ihn in möglichst wenig Natronlauge auf, verdünnt die Flüssigkeit auf 500 ccm und übersättigt sie dann unter starkem Rühren mit 10-prozentiger Essigsäure bis zur schwach sauren Reaktion. Dabei fällt die gelöste Substanz in feinen, amorphen Flocken wieder aus. Den Niederschlag nutschts man ab, wäscht ihn mit viel heißem Wasser, zuletzt mit siedendem Alkohol aus und wiederholt die ganze Reihe der Operationen zur völligen Reinigung noch zweimal.

So erhält man endlich das schwer lösliche Spaltungsprodukt des Bis-acetessigester-[malonyldihydrazons] als weißlich-graues, amorphes Pulver vom Schmp. 266—267°.

Erhitzt man die Verbindung im Reagenzrohr bis zur Zersetzung, so entweichen reichliche Mengen von Ammoniak und Dämpfe, die einen mit konzentrierter Salzsäure befeuchteten Fichtenspan rot färben. Auf dem Platinblech erhitzt, verkohlt das Präparat und hinterläßt einen graphitartigen, äußerst schwer verbrennlichen Rückstand. Wir wollen es als *poly-Cyclomalonylhydrazid*<sup>1)</sup> bezeichnen, da wir bei seiner Aufspaltung nur Hydrazin und Malonsäure isolieren konnten.

Löst man *poly-Cyclomalonylhydrazid* in verdünntem Ammoniak und erhitzt es zum Sieden, bis der Geruch verschwunden ist, so gibt die filtrierte Lösung mit den meisten Metallsalzlösungen unlösliche, amorphe Niederschläge.

Die Verbrennungen liefern aus weiter hinten angegebenen Gründen teils wechselnde, teils nicht ganz befriedigende Resultate. Wir greifen die bestimmenden heraus:

<sup>1)</sup> v. Rothenburg (Journ. f. prakt. Chem. [2] 51, 76 [1894]) will das monomolekulare Pyrazolidon als gelbes Öl erhalten haben!

0.1255 g Sbst.: 0.1622 g CO<sub>2</sub>, 0.0496 g H<sub>2</sub>O. — Präparat gereinigt durch Auskochen mit Eisessig, Nitrobenzol und Pyridin: 0.1358 g Sbst.: 0.1770 g CO<sub>2</sub>, 0.0520 g H<sub>2</sub>O. — 0.0923 g Sbst.: 22.5 ccm N (21°, 740 mm).

[C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>]<sub>x</sub>. Ber. C 36.00, H 4.00, N 28.00.  
Gef. » 35.25, 35.55, » 4.42, 4.28, » 27.56.

#### Aufspaltung des *poly*-Cyclomalonylhydrazids.

α) Mit Natronlauge. Erhitzt man 1 g *poly*-Cyclomalonylhydrazid 10 Stunden lang mit 100 ccm 10-prozentiger Natronlauge am Rückflußkühler, so ist die Spaltung vollendet; denn es entsteht keine Trübung mehr, wenn man eine Probe der Lösung mit Essigsäure übersättigt. Auch reduziert sie sofort Fehlingsche Lösung und gibt in ausgezeichneter Weise die Curtiussehe Hydrazinprobe.

Nun säuert man die Gesamtflüssigkeit schwach mit verdünnter Salzsäure an und verdampft sie auf dem Wasserbade zur Trockne. Dann wird der fein verriebene Salzurückstand während 6 Stunden im Soxhlet-Apparat mit Äther ausgezogen und der Extrakt mit entwässertem Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Verjagen des Lösungsmittels hinterbleiben schöne, zentimetergroße Krystalltafeln von stark saurem Geschmack. Sie wurden aus wenig heißem Wasser unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert und in rein weißer Farbe gewonnen. Eigenschaften und Schmelzpunkt charakterisieren sie als Malonsäure. Ausbeute 0.97 g = 93 % der Theorie.

0.2568 g Sbst.: 0.3278 g CO<sub>2</sub>, 0.0907 g H<sub>2</sub>O.  
C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 34.61, H 3.84.  
Gef. » 34.81, » 3.94.

β) Mit konzentrierter Schwefelsäure. Erhitzt man 1 g *poly*-Cyclomalonylhydrazid mit 10 ccm konzentrierter Schwefelsäure, bis die Entwicklung von Kohlenoxyd und Kohlendioxyd aufgehört hat, kühlt ab und verdünnt die Säure mit dem doppelten Volumen Wasser, so scheidet sich nach einiger Zeit ein schwerer Niederschlag aus, der aus wenig siedendem Wasser umkrystallisiert wird: Hydrazinsulfat vom Schmp. 253—255°. Ausbeute 1.2 g = 90 % der Theorie.

γ) Mit 6-prozentiger Natriumacetatlösung. 1 g feinst gepulvertes *poly*-Cyclomalonylhydrazid wurde mit 200 ccm 6-prozentiger Natriumacetatlösung am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Nach zwei Stunden war alles in Lösung gegangen. Läßt man jetzt erkalten, dann scheidet sich ein großer Teil der Verbindung wieder unverändert ab. Setzt man aber das Kochen noch weitere 10 Stunden fort, so gibt eine Probe die Curtiussehe Hydrazin-



reaktion und reduziert Fehlingsche Lösung. Übersättigt man die Reaktionsflüssigkeit mit Salzsäure, dampft ab, verjagt die in Freiheit gesetzte Essigsäure und den Überschuß der Mineralsäure durch völlige Eintrocknung und extrahiert den verriebenen Salzrückstand im Soxhlet-Apparat, so erhält man auch in diesem Falle fast die berechnete Menge Malonsäure.

Im Extraktionsrückstande befindet sich das Hydrazin als Chlorhydrat. Es wird als Sulfat isoliert.

#### Einwirkung von Salpetersäure auf *poly*-Cyclomalonylhydrazid.

1 g Substanz wurde in 10 ccm eiskalter Schwefelsäure aufgelöst, die Lösung in eine Kältemischung gestellt und tropfenweise mit einem Gemisch von 1 g Salpetersäure (63 %  $\text{HNO}_3$ ) und 5 ccm reiner Schwefelsäure unter starkem Rühren versetzt. Jeder einfallende Tropfen erzeugt heftiges Aufschäumen. Das entweichende Gas trübt Kalkwasser, besteht also zum Teil aus Kohlendioxyd. Nach Beendigung der Reaktion wird die gelb gefärbte Säure auf Eis gegossen. Dabei bleibt sie klar im Gegensatz zu einer nicht oxydierten Lösung von *poly*-Cyclomalonylhydrazid in konzentrierter, kalter Schwefelsäure, aus der sich unter sonst gleichen Umständen das Hydrazid wieder unverändert abscheidet. Da man in der neutralisierten Lösung weder durch Fehlingsche Lösung, noch durch die Curtiusche Reaktion Hydrazin nachweisen kann, so ist die angewandte Substanz durch die Salpetersäure nicht nur gesprengt, sondern es sind auch ihre Spaltstücke unter den obwaltenden Umständen total verbrannt worden.

#### Versuche zur Gewinnung des *poly*-Cyclomalonylhydrazids aus Malonyl-dihydrazid.

a) Durch Einwirkung von Wasser. Kocht man eine Lösung von 3 g Malonyl-dihydrazid in 100 ccm Wasser 40 Stunden lang unter stetem Ersatz des verdampfenden Lösungsmittels, so beobachtet man keinerlei Veränderung. Die Flüssigkeit bleibt auch nach dem Einengen auf 10 ccm klar und liefert, mit 30 ccm absolutem Alkohol gemischt, wieder 2.8 g reines Malonyl-dihydrazid vom Schmp. 153—154° zurück.

b) Durch Einwirkung von Eisessig. Läßt man 5 g Malonyl-dihydrazid, gelöst in 40 ccm Eisessig, einen Tag lang bei gewöhnlicher Temperatur stehen, so bleibt die Lösung völlig klar; die angewandte Substanz hat sich nicht verändert. Erhitzt man sie aber rückfließend zum Sieden, so trübt sie sich bereits nach wenigen Minuten. Die Ausscheidung nimmt schnell zu, und alsbald verwandelt sich die ganze Flüssigkeit in eine weiße Gallerte. Um die Umsetzung zu vervollständigen, haben wir weitere 40 ccm Eisessig hinzugefügt und das Ganze noch 5 Stunden auf Wasserbad gesetzt. Fügt man nun 50 ccm absoluten Alkohol hinzu, so wird

der Niederschlag feinkörnig-amorph und gut filtrierbar. Im Filtrat ist abgespaltenes Hydrazin mit Leichtigkeit erkennbar. Es kann als Sulfat isoliert werden.

Die weiße, amorphe Verbindung reinigt man zunächst durch Auswaschen mit viel heißem Wasser, dann mit Alkohol und zuletzt mit 30 ccm Äther. Nun wird sie in ganz verdünnter Natronlauge gelöst, durch Essigsäurezusatz ausgefällt und zum zweiten und dritten Mal demselben Reinigungsprozeß unterworfen.

Das Präparat stimmt in allen seinen Eigenschaften überein mit dem wie oben aus Bis-acetessigester-[malonyldihydrazon] gewonnenen, nur erscheint es, seiner weißeren Farbe wegen, reiner. Es färbt sich bei 258° braun und schmilzt, wie jenes, bei 262—263° unter stürmischer Zersetzung. Ausbeute an gereinigter Substanz 3.65 g = 96% der Theorie.

Zur Elementaranalyse dieser äußerst schwierig zu verbrennenden Substanz ist das Folgende zu bemerken: Trotzdem zwei langē reduzierte Kupfer-Spiralen vorgelegt waren, und trotzdem die Operation in langsamstem Tempo vorgenommen wurde, enthielt das im Chlorcalciumrohr kondensierte Wasser noch saure Oxyde des Stickstoffs, wie durch die umgekehrte Bülow'sche Reaktion nachgewiesen werden konnte. Zu dem Zwecke löst man etwas Oxal-diphenylhydrazid in kalter, reiner, konzentrierter Schwefelsäure auf. Fügt man dahinzunun einen Tropfen jenes Elementaranalysenwassers und erwärmt auf 30—40°, so färbt sich die Säure bordeauxrot. Diese Methode bietet eine vorzügliche Kontrolle auf den mehr oder minder glatten Verlauf von Analysen schwer verbrennlicher, stickstoffhaltiger Verbindungen.

Im vorliegenden Falle gelang uns, trotz vieler Mühe, die völlige Reduktion der während der Verbrennung entstehenden nitrosen Gase nicht, wengleich sie ein hohes Maximum erreichte, wie aus dem schwachen Auftreten der obigen Farbenreaktion hervorging. Immerhin müssen aus diesem Grunde die Werte für Stickstoff etwas zu niedrig, die für Kohlenstoff und Wasserstoff etwas zu hoch ausfallen, was denn auch in der Tat der Fall war. Die Substanz wurde 6 Stunden bei 120° getrocknet.

0.0914 g Sbst.: 0.1223 g CO<sub>2</sub>, 0.0380 g H<sub>2</sub>O. — 0.0941 g Sbst.: 0.1260 g CO<sub>2</sub>, 0.0371 g H<sub>2</sub>O. — 0.1123 g Sbst.: 26.8 ccm N (16°, 742 mm). — 0.1083 g Sbst.: 26.1 ccm N (16°, 737 mm). — 0.0931 g Sbst.: 23.1 ccm N (17°, 728 mm).

x-C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 36.00, H 4.00, N 28.00,

Gef. » 36.49, 36.52, » 4.65, 4.41, » 27.52, 27.60, 27.98.

**Aufspaltung des Bis-acetessigester-[malonyldihydrazons].**

b) Durch Natriumacetat. Kocht man 3 g Bis-acetessigester-[malonyldihydrazon] in einem Becherglase mit 45 ccm einer 6-prozentigen Natriumacetatlösung so lange, bis der Geruch nach abgespaltenem Acetessigester verschwunden ist, so schlägt die Farbe von Gelb nach schmutzig Violettrot um. Die Zerlegung ist nach 3 Stunden beendet. Man dampft die

filtrierte Flüssigkeit ein und läßt sie mehrere Tage im Eisschrank stehen. Währenddessen scheidet sich 3-Methyl-5-pyrazolon in großen Krystallen ab, die gereinigt bei 215° schmelzen. Ausbeute 1.1 g = 55% der Theorie.

0.1191 g Subst.: 30 ccm N (17°, 735 mm).

$C_4H_6ON_2$ . Ber. N 28.57. Gef. N 28.78.

Die filtrierte, acetathaltige Mutterlauge wurde auf 10 ccm eingengt und mit der dem angewandten essigsäuren Natrium entsprechenden Menge verdünnter Schwefelsäure versetzt. Dann dampft man das Ganze auf dem Wasserbade langsam zur Trockne, zieht das fein verriebene Salzgemenge am Rückflußkühler dreimal mit je 20 ccm 70-prozentigem Alkohol aus und kocht die vereinigten Extrakte eine halbe Stunde mit Tierkohle. Nach dem Erkalten der heiß filtrierten Lösung scheiden sich große, glasglänzende Krystallnadeln ab. Ausbeute 1.1 g. Nochmals aus Alkohol umkrystallisiert, schmelzen sie bei 229°. Sie wurden als Malonyl-diacetyldihydrazid<sup>1)</sup> erkannt.

0.1115 g Subst.: 25.9 ccm N (20°, 734 mm).

$C_7H_{12}O_4N_4$ . Ber. N 25.92. Hef. N 26.13.

c) Durch Phenylhydrazin. Zu einer kochenden Lösung von 4 g Bis-acetessigester-[malonyldihydrazon] in 60 ccm absolutem Alkohol wird eine Lösung von 2.5 g frisch destilliertem Phenylhydrazin in 40 ccm Alkohol gegossen. Bereits nach kurzer Zeit beginnt die Abscheidung weißer Krystallnadeln. Nach dreistündigem Siedelassen am Rückflußkühler ist die Reaktion beendet. Man läßt das Ganze dann einen Tag im Eisschrank stehen, nützt den Niederschlag ab und wäscht ihn mit 20 ccm Alkohol nach. Der nochmals aus 30 ccm Alkohol umkrystallisierte Filz bildet weiße Nadeln vom Schmp. 152—153°: Malonyl-dihydrazid. Ausbeute 1.4 g = 94% der Theorie.

0.0926 g Subst.: 34.5 ccm N (17°, 735 mm).

$C_3H_8O_2N_4$ . Ber. N 42.42. Gef. N 42.41.

Dampft man die Mutterlauge ein, so hinterbleibt ein dickes Öl, welches zur Hauptsache aus 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon besteht. Zum Beweise dafür wurden 2 g desselben mit 200 ccm 10-prozentiger Eisenchloridlösung 2 Stunden gekocht. Dabei bildete sich ein violett gefärbter Niederschlag, der filtriert und sorgfältig mit heißem Wasser ausgewaschen wurde. Er wird nach dem Trocknen bei 100° in Chloroform aufgenommen und durch Ätherzusatz wieder ausgefällt: 0.8 g. Indigoblauer Filz kleiner violetter Nadelchen, die bei 230—232° unter Zersetzung schmelzen. Sie stimmen überein mit dem von Knorr beschriebenen Pyrazolblau.

0.1748 g Subst.: 25 ccm N (18°, 740 mm).

$C_{20}H_{16}O_2N_4$ . Ber. N 16.30. Gef. N 16.34.

d) Durch Kalilauge. 1 g des Dihydrazons wurde eine Stunde am Rückflußkühler mit 13.3 ccm Normalkalilauge (4 Mol.) erhitzt, die Reaktionsflüssigkeit dann mit Normalsalzsäure neutralisiert und mit  $\frac{1}{2}$  ccm übersättigt. Nach mehrwöchentlichem Stehenlassen im Eisschrank hatte sich

<sup>1)</sup> Bülow und Weidlich, diese Berichte **39**, 3375 [1906].

das bekannte 3-Methyl-pyrazolon vom Schmp. 215° abgetrennt. Ausbeute 0.15 g = 65% der Theorie. Durch Einengen der Mutterlauge wurden noch etwas mehr erhalten, dieses abfiltriert und der Rest eingedampft. Dem trocknen Rückstand konnten im Soxhlet 0.25 g Malonsäure, Schmp. 132°, entzogen werden = 86% der Theorie.

e) Durch Essigsäureanhydrid. Übergießt man 1 g des Dihydrazons mit 5 ccm Essigsäureanhydrid und läßt es bei gewöhnlicher Temperatur stehen, so löst es sich darin nach kurzer Zeit unter Erwärmung auf. Nach eintägigem Stehen ist das Ganze zu einem weißen Krystallkuchen erstarrt. Derselbe wurde zur Zerstörung des überschüssigen Anhydrids mit 30 ccm absolutem Alkohol eine Stunde am Kühler gekocht. Man filtriert das Ungelöste ab und krystallisiert es aus verdünntem Alkohol um: Weiße Nadeln, die bei 228° schmelzen. Seine Eigenschaften charakterisieren das Präparat als Malonyl-diacetyldihydrazid. Ausbeute 0.58 g = 80% der Theorie.

0.2058 g Sbst.: 0.2926 g CO<sub>2</sub>, 0.1036 g H<sub>2</sub>O. — 0.1486 g Sbst.: 34.7 ccm N (20°, 734 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. » 38.77, » 5.63, » 26.28.

f) Durch Benzaldehyd. Kocht man die Lösung von 1.2 g Dihydrazon in 50 ccm Wasser und gibt 0.8 g Benzaldehyd hinzu, so beginnt die Flüssigkeit sich bald zu trüben unter Ausscheidung von Bis-benzaldehyd-[malonyldihydrazon]. Nach einer Stunde ist die Spaltung beendet. Das schwer lösliche Dihydrazon wird aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Es besitzt die von Curtius, Schöfer und Schwan (l. c.) angegebenen Eigenschaften. Schmp. 226°. Ausbeute 0.93 g = 99% der Theorie. Zweites Spaltprodukt: Acetessigester.

0.0854 g Sbst.: 15 ccm N (17°, 740 mm).

C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>N<sub>4</sub>. Ber. N 18.18. Gef. 18.12.

g) Durch konzentrierte Schwefelsäure in Gegenwart von Resorcin. Läßt man 1.2 g Bis-acetessigester-[malonyldihydrazon] mit 0.8 g Resorcin in konzentriert-schwefelsaurer Lösung stehen, so bildet sich in guter Ausbeute 3-Methyl-umbelliferon. Es wird nach bekannten Methoden isoliert und gereinigt. Unverkennbar durch die prachtvolle Fluorescenz seiner stark verdünnten alkalischen Lösungen. Schmp. 185°. Daneben bildet sich das Sulfat des Dihydrazids.

Verhalten des Bis-acetessigester-[malonyldihydrazons]  
bei längerem Stehenlassen seiner wäßrigen Lösung bei  
Zimmertemperatur.

10 g des fein verriebenen Dihydrazons wurden mit soviel kaltem Wasser übergossen, bis eine gesättigte Lösung entstand. Dazu waren 150 ccm erforderlich. Die filtrierte Solution blieb in einem verschlossenen Stöpselglas im Dunkeln bei ca. 18—20° stehen. Dabei nimmt die anfangs farblose und neutral reagierende Flüssigkeit schon nach einigen Tagen gelbe Farbe und

saure Reaktion an. Nach 14 Tagen setzten sich am Boden des Gefäßes winzige, warzenförmige Komplexe ab, die sich sehr langsam vermehrten. Währenddessen wird die Lösung rot. Nach 3 Monaten wurde der Bodensatz abgenutscht. Das Filtrat riecht stark nach Acetessigester. Als das Filtrat noch einen weiteren Monat beiseite gestellt worden war, hatte sich wiederum eine dünne Kruste krystallinischer Substanz ausgeschieden.

a) Untersuchung des festen Anteils.

Das mit Wasser gewaschene und im Exsiccator getrocknete Präparat ist gelb gefärbt, geruch- und geschmacklos und ohne scharfen Schmelzpunkt. Es sintert bei 184—186° zusammen und schmilzt endgültig bei 245—246°. Ausbeute 2.55 g. Die Verbindung löst sich sehr schwer in Wasser, Alkohol und Eisessig, nicht in Äther, Benzol und Ligroin, dagegen mit Leichtigkeit in verdünnter Natronlauge. Zur Reinigung löst man 1.5 g durch längeres Kochen mit 100 ccm 70-prozentigem Alkohol am Rückflußkühler, fügt Tierkohle hinzu, läßt noch eine Stunde sieden und filtriert dann. Beim Erkalten scheiden sich 0.92 g einer weißen, mikrokrystallinischen Substanz aus. Durch Einengen der Mutterlauge wurden weitere 0.4 g gewonnen. Der reine Körper zeigt die auffallende Erscheinung, bei 186° zu schmelzen, sofort wieder fest zu werden und sich dann aufs neue erst bei 246—247° zu verflüssigen. Aus seinen Eigenschaften und Elementaranalysen geht hervor, daß er übereinstimmt mit Ludw. Wolfs 3-Methyl-5-pyrazolon-4-isopropylencarbonsäureester.

Bei der Verbrennung schließt man die Luft ab und legt zwei lange, reduzierte Kupferspiralen vor; zuletzt Sauerstoff.

0.1039 g Sbst.: 0.2180 g CO<sub>2</sub>, 0.0630 g H<sub>2</sub>O. — 0.2005 g Sbst.: 0.4210 g CO<sub>2</sub>, 0.1205 g H<sub>2</sub>O. — 0.1195 g Sbst.: 14.2 ccm N (21°, 742 mm). — 0.1800 g Sbst.: 21.2 ccm N (21°, 742 mm).

C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 57.14, H 6.65, N 13.34.

Gef. » 57.22, 57.26, » 6.78, 6.72, » 13.47, 13.36.

b) Untersuchung des roten Filtrates.

Um alle weitergehenden Zersetzungen zu vermeiden, wurden 50 ccm der gefärbten Lösung in einer flachen Schale im Vakuumexsiccator über Chlorcalcium bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen, bis keine Gewichtsabnahme mehr stattfand. Es hinterbleibt ein nach Acetessigester riechendes, stark sauer reagierendes Öl, vermengt mit einem festen, gelben, amorphen Körper. Gesamtgewicht 1.6 g.

Zunächst wurde das Gemisch zweimal mit je 20 ccm kaltem Wasser ausgelaut, wodurch ihm die sauren und nach Acetessigester riechenden Bestandteile entzogen wurden, während ein gelbes, um 267° schmelzendes, amorphes Pulver zurückbleibt. Es wird gereinigt durch Auflösen in verdünntem Alkali und Ausfällen mit Kohlensäure: *poly*-Cyclomalonyldihydrazid vom Schmp. 265°. Ausbeute 0.85 g. Zur sicheren Charakterisierung wurde es nach vorne beschriebenen Methoden mittels 10-prozentiger Natronlauge aufgespalten und dann 0.8 g Malonsäure = 90% der Theorie isoliert.

Der wäßrige Auszug des gelben Öles wurde wiederum im Exsiccator auf 10 ccm eingeengt, mit Bicarbonatlösung neutralisiert und dann dreimal mit je 15 ccm Äther ausgeschüttelt. Trocknet man den Extrakt mit wasserfreiem Natriumsulfat und verdampft das Lösungsmittel, so hinterbleiben 0.25 g eines gelben Öles, welches zum größten Teile aus Acetessigester besteht; denn man kann aus ihm und 0.15 g Malonyldihydrazid 0.3 g völlig reines Bis-acetessigester-[malonyldihydrazon] vom Schmp. 96° gewinnen.

Aus der neutralisierten und extrahierten wäßrigen Flüssigkeit läßt sich schließlich auf geeignete Weise 0.15 g reine Malonsäure isolieren.

Zur unzweifelhaften Identifizierung des aus dem Bisacetessigester-[malonyldihydrazon], wie oben, gewonnenen 3-Methyl-5-pyrazolon-4-isopropylencarbonsäureesters erhitzten wir 1 g desselben im gewogenen Reagenrohr auf 195° solange, bis keine Dämpfe von Alkohol mehr entweichen. Die Gewichtsabnahme betrug 0.21 g. Theorie 0.23 g. Der Rückstand, aus heißem Alkohol umkrystallisiert, bildet derbe, farblose Prismen, die bei 247° schmelzen: 3.4-Dimethyl-1.2-pyrazo-6.7-pyron.

0.1340 g Sbst.: 0.2892 g CO<sub>2</sub>, 0.0588 g H<sub>2</sub>O. — 0.1560 g Sbst.: 24.1 ccm N (23°, 738 mm).

C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 58.53, H 4.87, N 17.07.  
Gef. » 58.86, » 4.90, » 17.29.

#### Verhalten des Bisacetessigester-[malonyldihydrazons] beim Erhitzen im Metallbad über seinen Schmelzpunkt.

9 g des fein zerriebenen Dihydrazons wurden im kleinen Fraktionierkolben langsam im Metallbade erwärmt. Die Temperatur wurde zunächst solange auf 98° erhalten, bis alles zu einer klaren Flüssigkeit geschmolzen war und dann erst weiter erhitzt. Als das Bad 144° angenommen hatte, zeigte das ins Dihydrazon tauchende Thermometer 125° an. Nun begann die Reaktion: denn ohne weitere Wärmezufuhr stieg es rasch auf 138°, während gleichzeitig sich ein gelber Körper abzuseiden anfang. Sie war nach 15 Minuten beendet. Um die sämtlichen flüchtigen Bestandteile aus dem zähen Öle auszutreiben, mußten wir das Metallbad auf 155° anheizen. Die klare, überdestillierte Flüssigkeit wog 1.18 g und bestand aus einem Gemisch von Alkohol und Ester. Nach 24 Stunden war der Inhalt des Kölbchens zu einer gelben Masse erstarrt, die nur an vereinzelt Stellen schmierige Bestandteile aufwies. Sie wurde mit 100 ccm Alkohol übergossen und unter häufigem Umschütteln zwei Tage stehen gelassen, dann der ungelöste Rückstand abgenutscht, zerdrückt, dreimal mit je 20 ccm Alkohol gewaschen und bei 100° getrocknet: 4.8 g.

#### a) Behandlung des ungelösten Teiles.

Kocht man die gepulverte Masse eine Stunde am Rückflußkühler mit 50 ccm Alkohol aus, so geht ein Teil in Lösung. Das Nichtgelöste wurde abgenutscht: gelbes, amorphes Pulver, das zur Reinigung noch zweimal mit je 20 ccm siedendem Alkohol ausgewaschen wurde. Die vereinigten alko-

holischen Filtrate werden längere Zeit mit Tierkohle gekocht. Läßt man die dann auf 40 cm eingedampfte Flüssigkeit drei Tage im Eisschrank stehen, so hatten sich 2.4 g große, glasglänzende Prismen von starker Lichtbrechung abgeschieden. Schmp. 247°; und auch in allen sonstigen Eigenschaften völlig übereinstimmend mit Welffs  $\delta$ -Lacton, dem 3.4-Dimethyl-1.2-pyrazo-6.7-pyron Bülow's.

0.2560 g Subst.: 38.4 cm N (22°, 742 mm).

$C_8H_8O_2N_2$ . Ber. N 17.07. Gef. N 16.95.

Das zurückgebliebene, gelbe, amorphe Pulver wog nach dem Trocknen 1.9 g. Es wurde mit Eisessig und Pyridin ausgekocht, dann in verdünnter Natronlauge gelöst und durch Kohlensäure wieder ausgefällt. Die schmutzig-graue, bei 266° schmelzende Substanz ist *poly*-Cyclomalonylhydrazid. Aus 1 g der Verbindung wurden beim Aufspalten mit 10-proz. Natronlauge 0.9 g schmelzpunkt-reine Malonsäure, gleich 86% der Theorie, gewonnen.

#### b) Behandlung des gelösten Teiles.

Dampft man den alkoholischen Auszug des Schmelzrückstandes auf dem Wasserbade ein, so hinterbleibt eine zähe, rote Schmiere von stark saurer Reaktion. Sie löst sich leicht in verdünnter Lauge. Leitet man Kohlensäure ein, so fallen perlmutterglänzende Kryställchen aus: 0.92 g. Sie schmelzen, aus verdünntem Alkohol unter Zusatz von Tierkohle unkristallisiert, bei 247°, sind also 2.3-Dimethyl-1.2-pyrazo-6.7-pyron.

Die Bicarbonat enthaltende Mutterlauge wurde mit Salzsäure übersättigt und ihr — nach beschriebenem Verfahren — 0.6 g Malonsäure entzogen. Große, trikline Tafeln vom Schmp. 132°.

#### Kondensation von Malonyl-dihydrazid mit Acetessigester bei Wasserbadtemperatur.

Erwärmt man 4 g Malonyl-dihydrazid mit 9 g Acetessigester auf dem Wasserbade, so löst es sich im Laufe einer halben Stunde unter Gelbfärbung. Dann setzt die Reaktion unter Schaumbildung ein. Sie ist nach 6 Stunden beendet. Läßt man erkalten, so erstarrt der Rest zu einem rotgelben, nach Acetessigester riechenden Kuchen. Einen Tag später zieht man ihn mit 60 cm kaltem Wasser aus.

Der getrocknete, weißlich-gelbe Rückstand wog 3.2 g. Er wird in 150 cm verdünntem Alkohol durch Kochen am Rückflußkühler gelöst und Thierkohle hinzugefügt. Aus dem erhaltenen Filtrat schied sich 2.2 g eines rein weißen, kleinkrystallinischen Körpers aus, der sich bei 184—186° zersetzt, dann wieder fest wird und nun definitiv bei 245° schmilzt. Das sind die charakteristischen Eigenschaften des Wolffschen 3-Methyl-5-pyrazolon-4-isopropylencarbon-säureesters.

0.1555 g Subst.: 0.5255 g  $CO_2$ , 0.0940 g  $H_2O$ . — 0.1513 g Subst.: 17.8 cm N (20°, 740 mm).

$C_{10}H_{14}O_3N_2$ . Ber. C 57.14, H 6.65, N 13.34.

Gef. » 57.09, » 6.74, » 13.35.

Der eingedampfte wäßrige Auszug bildet eine rote Schmiere. Aus ihr isolierten wir 1.9 g *poly*-Cyclomalonylhydrazid und 0.8 g schmelzpunktne Malonsäure und erkannten Acetessigester und Hydrazin durch ihre Reaktionen.

Es gelang uns bis jetzt nicht, Bis-acetessigester-[malonyldihydrazon] als solches zu benzoylieren oder zu acetylieren. Es zersetzte sich bei diesen Versuchen stets tiefergreifend.

#### Bis-methylacetessigester-[malonyldihydrazon].

1.35 g Malonyl-dihydrazid wurden mit 3.2 g Methyl-acetessigester kondensiert, indem man nach der von Bülow gegebenen Vorschrift zur Darstellung des Bis-acetessigester-[malonyldihydrazons] arbeitet. Das verriebene Rohprodukt wurde zur Entfernung unangegriffenen Dihydrazons mit eiskaltem Wasser angerührt, dann abgenutscht und mit 20 ccm Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen im Vakuum-exsiccator über Schwefelsäure löst man das Dihydrazon in 10 ccm siedendem Chloroform, versetzt das Filtrat mit soviel Ligroin, bis Trübung aufzutreten beginnt, und läßt das Gemisch nun einige Tage in der Kälte stehen. Währenddessen hatte sich ein Teil des gelösten Präparates in rein weißen, an den Wandungen haftenden Krusten abgesetzt. Wiederholt man das Verfahren, so kann alles Dihydrazon in schön krystallinischer Form ausgefällt werden. Dabei ist jeweils peinlichst ein Überschuß von Ligroin zu vermeiden, weil sich sonst Öltröpfchen bilden, die erst nach wochenlangem Stehen in den krystallinischen Zustand übergehen.

Bis-methylacetessigester-[malonyldihydrazon] ist in kaltem Wasser viel schwerer löslich, als die nicht methylierte Verbindung. Im übrigen sind seine Löslichkeitsverhältnisse dieselben, wie bei letzterem. Es schmilzt bei 109—110°.

0.2092 g Sbst.: 0.4069 g  $CO_2$ , 0.1379 g  $H_2O$ . — 0.3243 g Sbst.: 42.7 ccm N (21°, 726 mm). — 0.1680 g Sbst.: 22.2 ccm N (19°, 728 mm).

$C_{17}H_{28}O_6N_4$ . Ber. C 53.12, H 7.30, N 14.58.

Gef. » 53.05, » 7.37, » 14.60, 14.78.

#### Bis-äthylacetessigester-[malonyldihydrazon].

Das Kupplungsprodukt wurde aus 1.3 g Malonyl-dihydrazid und 3.6 g Äthyl-acetessigester hergestellt und nach dem beim Methyl-derivat näher beschriebenen Verfahren gereinigt. Weißer, feinkrystallinischer Körper, der bei 106—106½° schmilzt und die Löslichkeitsverhältnisse des niederen Homologen zeigt.



0.1216 g Sbst.: 0.2485 g CO<sub>2</sub>, 0.0866 g H<sub>2</sub>O. — 0.1232 g Sbst.: 15 ccm N (18°, 734 n.m).

C<sub>19</sub>H<sub>32</sub>O<sub>6</sub>N<sub>4</sub>. Ber. C 55.60, H 7.80, N 13.66.  
Gef. » 55.74, » 7.94, » 13.79.

#### Bis-isobutylacetessigester-[malonyldihydrason].

Es wird dargestellt aus 1.3 g Malonyl-dihydrazid und 3.9 g Isobutyl-acetessigester. Man erhält das Präparat in schönen, großen Krystallen, wenn man das getrocknete Rohprodukt in viel siedendem Ligroin unter Zusatz von wenig Chloroform am Rückflußkühler löst und dann einen Teil des Lösungsmittels im Vakuum abdestilliert.

Bis-isobutylacetessigester-[malonyldihydrason] schmilzt bei 104—105° und ähnelt in seinen Löslichkeitsverhältnissen und sonstigen Eigenschaften dem Methylhomologen.

0.1469 g Sbst.: 0.3160 g CO<sub>2</sub>, 0.1146 g H<sub>2</sub>O. — 0.1492 g Sbst.: 16.2 ccm N (21°, 742 mm).

C<sub>23</sub>H<sub>40</sub>O<sub>6</sub>N<sub>4</sub>. Ber. C 58.94, H 8.55, N 12.00.  
Gef. » 58.70, » 8.72, » 12.28.

#### Bis-benzylacetessigester-[malonyldihydrason].

Die aus 1.3 g Malonyl-dihydrazid und 5 g Benzyl-acetessigester gewonnene Verbindung bildet feine weiße Nadelchen, die bei 129—130° schmelzen, schwer löslich sind in kaltem Wasser und sich im übrigen den verwandten Körpern ähnlich verhalten.

0.1231 g Sbst.: 0.2920 g CO<sub>2</sub>, 0.0739 g H<sub>2</sub>O. — 0.1084 g Sbst.: 10.3 ccm N (20°, 731 mm).

C<sub>29</sub>H<sub>36</sub>O<sub>6</sub>N<sub>4</sub>. Ber. C 64.92, H 6.71, N 10.44.  
Gef. » 64.70, » 6.71, » 10.64.

#### Bis-oxalessigester-[malonyldihydrason].

Erwärmt man 2.66 g Malonyl-dihydrazid und 7.8 g Oxalessigester auf 35—40°, so erstarrt das zuerst dickkölige Kondensationsprodukt schon nach kurzer Zeit zu einem schneeweißen, harten Kuchen. Den verriebenen Rohkörper wäscht man gut mit Wasser aus und krystallisiert ihn nach dem Trocknen aus einem Chloroform-Ligroin-Gemisch um. Man erhält so das Dihydrason als einen weißen, glänzenden Filz großer Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 127° liegt. Die eingehende Untersuchung dieser vielversprechenden Substanz behalten wir uns vor. Sie ist das erste Beispiel eines Säurehydrasons des Oxalesters. Seine Spaltungen und Umsetzungen führen zu interessanten Ergebnissen.

0.0679 g Sbst.: 0.1199 g CO<sub>2</sub>, 0.0372 g H<sub>2</sub>O. — 0.1182 g Sbst.: 0.2100 g CO<sub>2</sub>, 0.0660 g H<sub>2</sub>O. — 0.1429 g Sbst.: 15 ccm N (19°, 726 mm). — 0.0820 g Sbst.: 8.5 ccm N (17°, 732 mm).

C<sub>19</sub>H<sub>28</sub>O<sub>10</sub>N<sub>4</sub>. Ber. C 48.30, H 5.93, N 11.65.  
Gef. » 48.27, 48.46, » 6.13, 6.25, » 11.73, 11.75.

Bis-acetessigester-[monomethyl-malonyldihydrazon].

1.5 g des nach Bülow und Weidlich<sup>1)</sup> hergestellten Monomethyl-malonyldihydrazids wurden mit 2.8 g Acetessigester auf dem Wasserbade erwärmt. Dabei bildet sich zunächst ein gelbes Öl, das nach einigen Stunden zu einer weißen Masse erstarrt. Da die Kombination in Wasser sehr leicht löslich ist, wird sie zerkleinert und zunächst im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet, dann mit kaltem Äther ausgezogen, der Rückstand in siedendem Benzol am Rückflußkühler gelöst und das abgekühlte Filtrat mit absolutem Äther versetzt, bis sich die Mischung eben zu trüben beginnt. Nach einigen Tagen hat sich das Bis-acetessigester-[monomethylmalonyldihydrazon] in weißen, kleinen, schneeflockig aggregierten Krystallen abgesetzt, die man abnutscht und mit Äther nachwäscht. Will man das Präparat, wie die vorhergehenden, aus Chloroform und Ligroin umkrystallisieren, so muß man mit dem Zusatz des letzteren sehr vorsichtig zu Werke gehen, da das Hydrazon große Neigung zeigt, sich unliebsam in Öltröpfchen auszuschcheiden. Die reine Verbindung schmilzt bei 92—93°. Sie löst sich außer in Wasser auch sehr leicht in den anderen, von uns gebrauchten Solvenzien mit Ausnahme von Äther und Ligroin.

0.2166 g Sbst.: 0.4110 g CO<sub>2</sub>, 0.1370 g H<sub>2</sub>O. — 0.2241 g Sbst.: 30.7 ccm N (16°, 726 mm). — 0.2016 g Sbst.: 27.35 ccm N (16.5°, 726 mm).

C<sub>16</sub>H<sub>26</sub>O<sub>6</sub>N<sub>4</sub>. Ber. C 51.63, H 7.03, N 15.14.  
Gef. » 51.75, » 7.07, » 15.35, 15.40.

Bis-acetessigester-[monoäthyl-malonyldihydrazon].

Die Darstellung des noch nicht bekannten Monoäthyl-malonyldihydrazids geschah analog derjenigen des niederen Homologen durch Zusammenlegen von Monoäthyl-malonsäureester mit etwas mehr als der berechneten Menge Hydrazinhydrat in siedender, absolut-alkoholischer Lösung. Es krystallisiert in langen verfilzten Nadeln aus, die nach wiederholtem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol bei 166° schmelzen.

0.0992 g Sbst.: 31.3 ccm N (20°, 726 mm).  
C<sub>5</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>N<sub>4</sub>. Ber. N 35.00. Gef. N 35.26.

<sup>1)</sup> Bülow und Weidlich, diese Berichte **39**, 3375 [1906].

Bis-acetessigester-[monoäthyl-malonyldihydrizon] wird gewonnen durch Erwärmen von 2 g des Hydrazids mit 3.5 g des Ketocarbonsäureesters auf dem Wasserbade. Man reinigt das Produkt wie beim Monomethylderivat angegeben worden ist: kleine, weiße Krystallnadeln. Schwer löslich in Äther, Ligroin, Schwefelkohlenstoff und Tetrachlorkohlenstoff. Schmp. 104—104 1/2°.

0.2158 g Sbst.: 0.4200 g CO<sub>2</sub>, 0.1408 g H<sub>2</sub>O. — 0.2315 g Sbst.: 30.2 ccm N (18°, 732 mm). — 0.1544 g Sbst.: 20.1 ccm N (18°, 732 mm).

C<sub>17</sub>H<sub>25</sub>O<sub>6</sub>N<sub>4</sub>. Ber. C 53.12, H 7.30, N 14.58.

Gef. » 53.08, » 7.30, » 14.74, 14.71.

### 701. Th. Zerewitinoff: Über die organischen Salze der Violursäure.

[I. Mitteilung, aus dem Chem. Labor. der Kaiserl. Techn. Hochschule zu Moskau.]  
(Eingegangen am 2. Dezember 1909.)

Die Violursäure gibt mit Metallen, ja sogar mit denjenigen, deren Ionen farblos erscheinen, verschiedenfarbige Salze. Die nähere Untersuchung dieser Salze wurde von A. Hantzsch<sup>1)</sup>, P. C. C. Isherwood<sup>2)</sup> und B. Issaias<sup>3)</sup> ausgeführt. Außer der Violursäure ist die Erscheinung der Polychromie charakteristisch auch für die Oximido-ketonsalze (A. Hantzsch und W. Kemmerich)<sup>4)</sup>. Da aber die gewöhnlichen Oximsalze sich nicht durch Polychromie auszeichnen, so schreibt A. Hantzsch die Ursache dieser Erscheinung dem Komplex Ring  $\left\langle \begin{array}{l} \text{C.O} \dots \\ \text{C.N.O} \dots \end{array} \right\rangle (\text{Me}, \dots\dots\dots)$  zu.

Auch eine andere Erscheinung ist für Violurate sehr charakteristisch, und zwar die von A. Hantzsch als »Chromotropie« bezeichnete. Merkwürdigerweise gibt die Violursäure nicht selten mit einem und demselben Metall verschiedenfarbige, also isomere Salze. A. Hantzsch will die Ursache dieser Isomerie in gegenseitigen Beziehungen der Doppelbindungen und Nebervalenzen sehen; er schreibt sogar den farblosen, sowie auch den drei verschiedenfarbigen Salzen (gelb, rot und blau) bestimmte Konstitutionsformeln zu. Die nähere Besprechung dieser Formeln muß dabingestellt werden, da bis jetzt keine einzige Tatsache festgestellt worden ist, die dieses Problem in definitiver Weise zu lösen erlauben würde. Die violetten, orangen

<sup>1)</sup> Diese Berichte **42**, 966 [1909].

<sup>2)</sup> Diese Berichte **42**, 986 [1909].

<sup>3)</sup> Diese Berichte **42**, 1000 [1909].

<sup>4)</sup> Diese Berichte **42**, 1007 [1909].