

## 215. A. Wohl: Die intermolekulare und intramolekulare Reaktionsfähigkeit von Hydrazoniumverbindungen (Zur Kenntnis des Verlaufs organisch-chemischer Vorgänge, II. Mitteil.<sup>1)</sup>).

[Aus d. Organ.-chem. Laborat. d. Techn. Hochschule zu Danzig.]

(Eingegangen am 11. April 1931.)

Die Auffassung organisch-chemischer Reaktionen als eine Folge von An- und Umlagerungen ist früh<sup>2)</sup> und oft<sup>3)</sup> zum Ausdruck gekommen und insbesondere seit 1907 durch E. Fischers<sup>4)</sup> Eintreten dafür den Chemikern geläufig geworden. Trotzdem aber wird bei allen den zahlreichen Erörterungen über den Verlauf und die Geschwindigkeit organisch-chemischer Reaktionen oder über die Bindungsfestigkeit von Atomen und Atomgruppen am Kohlenstoff im allgemeinen wenig darauf Rücksicht genommen, daß es sich dabei vielfach nicht um einsinnig verlaufende oder einsinnig vergleichbare Vorgänge handelt, sondern daß man unterscheiden müsse, ob die untersuchten Reaktions- oder Bau-Bedingungen auf die primäre Addition durch Nebenvalenzen, die Umlagerung zur Hauptvalenz-Bindung oder die Stabilisierung<sup>5)</sup> beschleunigend<sup>6)</sup> oder hemmend wirken, und daß nicht die Bindungsverhältnisse des Ausgangs-, sondern des Zwischenproduktes den Fortgang bestimmen.

Vor längerer Zeit wurde darauf hingewiesen, daß die hohe Reaktionsfähigkeit von  $\text{Br}-\text{Br}$ ,  $\text{HO}-\text{Cl}$ ,  $\text{HO}-\text{NO}$ ,  $\text{H}_2\text{N}-\text{OH}$ ,  $\text{H}_2\text{N}-\text{NH}_2$  usw. und ihrer Derivate mit der Konjugation der Nebenvalenzen an den Schlüssel-

<sup>1)</sup> vergl. B. 64, 1357 [1931].

<sup>2)</sup> Kekulé, Lehrbuch, 1867; Horstmann, B. 10, 802 [1877]; van't Hoff, Ansichten über organ. Chemie [1878], I, S. 77 u. 245; Michael, Zahlreiche Abhandlungen seit 1899, z. B. B. 43, 625 [1910].

<sup>3)</sup> vergl. Armstrong, Chem. News 22, 28 [1909]; A. Werner, B. 44, 879 [1911]; A. 386, 66 [1911]; Engler, Chem.-Ztg. 1912, 1269; Schmidlin, B. 43, 2806 [1910]; Reich, B. 46, 373 [1913]; Reddelin, Journ. prakt. Chem. [2] 91, 220 [1915]; Wieland, B. 48, 1099 [1915]; Dehn, Journ. Amer. chem. Soc., 39, 2646 [1917]; Hantzsch, Ztschr. Elektrochem. 29, 243 [1923] u. a. m., z. B. neuerdings B. 58, 1483, 2054 [1925], 60, 2085 [1927], 64, 236 [1931]. Daneben wird aber auch primäre Dissoziation als erste Reaktionsstufe angenommen, vergl. z. B. Compt. rend. Acad. Sciences 157, 281, 774 [1913], Ztschr. physikal. Chem. (B.) 9, 178 [1930]. Auf die Abgrenzung beider Arten von Vorgängen von einander soll in einer folgenden Abhandlung eingegangen werden.

<sup>4)</sup> B. 40, 495 [1907]; A. 381, 123 [1911].

<sup>5)</sup> Natürlich können die erste und zweite oder zweite und dritte Phase auch zusammenfallen. Das Erstere ist z. B. der Fall bei der Anlagerung atomaren Wasserstoffs an eine Doppelbindung, wobei die primäre Addition zugleich zur Hauptvalenz-Bindung führt; das zweite bei eigentlichen Substitutionen, also z. B. bei der Einwirkung von Brom-acetamid auf ungesättigte Kohlenstoffverbindungen mit beweglichem Wasserstoff, bei der ohne Hauptvalenz-Anlagerung an die Doppelbindung  $\text{CH}_3\text{CO.NH}$  und H aus dem primären Additionsprodukt zusammentritt und Br an Stelle des Wasserstoffs und entsprechend unter Halogen-Abspaltung bei andern Halogenierungen, vergl. B. 52, 51 [1919], 54, 476 [1921], und kürzlich Straus, B. 63, 1868 [1930].

<sup>6)</sup> So wirkt z. B. der Schwefel als Katalysator bei Bildung von Thioharnstoffen aus Schwefelkohlenstoff und Aminen auf die Stabilisierung beschleunigend, indem er sich in dem Zwischenprodukt an die SH-Gruppe zu  $(\text{S})_n\text{H}$  addiert, das ein stärkeres Säure-Anion ist als SH und sich demnach leichter mit dem Wasserstoffkern der benachbarten SH-Gruppe abspaltet usw. Ähnlich wirken auch die sog. Halogen-Überträger bei der Halogenierung aromatischer Verbindungen vielfach nicht auf Anlagerung des Halogens beschleunigend, wie sich das aus dem Unterschied der Bildungs-Bedingungen

atomen ( $\text{Hg}$ ,  $\text{O}$ ,  $\text{N}$ ,  $\text{C} = \text{C}$ ) zusammenhängt, und daß diese starke Reaktionsfähigkeit auf die dadurch bedingte Erleichterung der primären Addition zurückzuführen sei<sup>7)</sup>. Diese primäre Addition, bei der die reagierenden Moleküle beim Stoß zunächst aneinandergesammelt werden, wie gleichartige Moleküle bei der Flüssigkeits-Bildung, führt zu der von Kekulé als „großes Molekül“ bezeichneten Vorverbindung<sup>8)</sup>, deren Bildung, da Ablösungsarbeit an verbundenen Atomen dabei nicht zu leisten ist, keine Aktivierungswärme erfordert. Es wurde damals dargelegt, daß so z. B. wohl das Verschwinden der typischen Reaktionsfähigkeit der Hydrazin-Derivate gegen die Carbonylgruppen in den quartären Hydrazoniumsalzen, in denen eine Konjugation zweier ungesättigter Stickstoffatome nicht mehr vorliegt, auf die Hemmung der primären Addition zurückzuführen sei und eine nähere Untersuchung dieser Frage in Aussicht gestellt; sie ist dann vor 5 Jahren<sup>9)</sup> durchgeführt worden.

Eine Prüfung dieser Auffassung von der Hemmung der primären Addition erschien so durchführbar, daß man die inter- und intramolekulare Reaktionsfähigkeit der auf Umsetzbarkeit zu prüfenden Atomgruppen verglich<sup>10)</sup>. Im ersteren Falle bedurfte es ja der primären Addition, und das Ausbleiben des Vorganges deutete, wenn andere Gründe ausgeschlossen wurden, auf die Hemmung derselben. Trat dann im zweiten Falle, wo die zu verknüpfenden Atomgruppen bereits in einem Molekül vereinigt waren, die erwartete Reaktion unter wesentlich gleichen Bedingungen ein, so sprach das dafür, daß keine anderen Gründe, z. B. Besonderheiten der räumlichen Zuordnung<sup>11)</sup>, dem Ausbleiben im ersteren Falle entgegenstanden haben.

Von diesem Gesichtspunkte aus ist das intermolekulare Verhalten einer quartären Hydrazinverbindung, die eine acetalisierte Aldehydgruppe enthält, gegen andere Aldehyde mit dem intramolekularen Verhalten nach Spaltung der Acetalgruppe verglichen worden. Es

von Benzol-hexachlorid und chlorierten Benzolen ergibt, sondern ebenfalls auf die Stabilisierung. Durch Verknüpfung mit den durch Hauptvalenz an den Kern addierten Halogenen entstehen z. B. mit Eisenchlorid usw. Komplexe, die Ionen stärkerer Säuren darstellen und von denen sich derjenige am leichtesten abspaltet, der den beweglichsten Wasserstoff am benachbarten Kohlenstoffatom des Zwischenproduktes findet, das ja nicht mehr Benzol-Charakter hat, und für das die bekannten Regeln über Lockerung des Wasserstoffs in der aliphatischen Reihe gelten (Erklärung der *meta*-Substitution an Benzol-Derivaten).

<sup>7)</sup> B. 52, 54 [1919]; vergl. die Steigerung des Additionsvermögens der Doppelbindung in Enolen (K. H. Meyer, A. 398, 71, 80 [1913]).

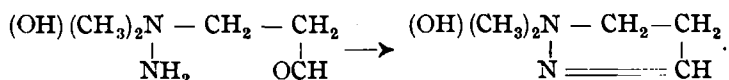
<sup>8)</sup> Reddelin, Journ. prakt. Chem. [2], 91, 220 [1915]; vergl. B. 58, 1483 [1925], 64, 236 [1931].

<sup>9)</sup> Alex Pranschke: „Über das  $\beta$ -Hydrazino-propionacetal“, Dissertat., Danzig, Oktober 1926.

<sup>10)</sup> Intramolekulare Ionen-Reaktion, vergl. z. B. die allgemeine Indifferenz der Fluoride und die Umsetzung von  $\text{F} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$  mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (Swarts Bull. Akad. Belg. 1914 7).

<sup>11)</sup> Daß Bedingungen der räumlichen Zuordnung der Atome im Molekül für den Eintritt oder die Behinderung von Reaktionen eine Rolle spielen, kann keinem Zweifel unterliegen gegenüber den zahlreichen Erfahrungen, wie über die Anhydrid-Bildung von *cis*- und *trans*-Dicarbonsäuren, dem Ausbleiben der Vier- bzw. Achtring-Bildung bei der Polymerisation von Acetylen bzw. Isopren und vielem mehr (vergl. z. B. Ztschr. physikal. Chem. (B) 12, 194 [1931]). Immerhin aber ist eine große Zahl von sog. sterischen

ergab sich, daß  $\beta$ -Dimethylhydrazonium-propionaldehydacetat,  $\text{H}_2\text{N}\cdot\text{N}(\text{OH})(\text{CH}_3)_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ , ebenso wie die einfachere quartäre Hydrazinoverbindung  $\text{H}_2\text{N}\cdot\text{N}(\text{OH})(\text{CH}_3)_3$  gegen Aldehyde vollkommen indifferent ist, daß sie aber nach Aufspaltung der Acetalgruppe intramolekular die normale Reaktionsfähigkeit zeigt, indem in neutraler Lösung der Dimethylhydrazonium-propionaldehyd in die Pyrazolin-Verbindung übergeht:



Zur Darstellung des  $\beta$ -Dimethylhydrazonium-propionaldehyds diente das  $\beta$ -Hydrazino-propionacetat,  $\text{H}_2\text{N}\cdot\text{NH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ ; daneben wird die zweifach substituierte Base  $\text{H}_2\text{N}\cdot\text{N}[\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2]_2$  erhalten. Für die Methylierung des Hydrazino-propionacetals zum quartären Salz erwies sich die Anwendung von Methyljodid in Äther sowohl in bezug auf die Ausbeute, wie auch hinsichtlich der Leichtigkeit der Ausführung als günstigster Weg.

Der Verlauf ist, wie bei der Methylierung des Hydrazin-Hydrats nach Harries und Haga<sup>12)</sup>, einfach. Es wurden das *asymm.* Methylhydrazino-propionacetat,  $\text{H}_2\text{N}\cdot\text{N}(\text{CH}_3)\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ , und das aus diesem durch Anlagerung von einem weiteren Molekül Jodmethyl entstehende quartäre Hydrazoniumsalz  $\text{H}_2\text{N}\cdot\text{N}(\text{CH}_3)_2[\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2]\text{J}$  erhalten, indem sich das Jodmethyl nur an den basischeren, also den bereits alkylierten Stickstoff anlagert und keine Verbindungen bildet, die an beiden Stickstoffatomen Methylgruppen tragen. Entsprechend liefert die Reduktion des Jodsalses der quartären Base, die mit Natrium in alkohol. Lösung ausgeführt wurde, als eines der Reduktionsprodukte Ammoniak.

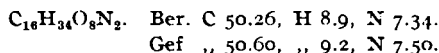
Das saure Oxalat der quartären Acetalbase, unter Zusatz eines Überschusses von Calciumcarbonat mit Benzaldehyd oder *p*-Nitrobenzaldehyd behandelt, ergab kein Hydrazon, und ebenso verhielt sich die früher<sup>13)</sup> schon als Fluorid untersuchte Trimethylhydrazoniumverbindung von Harries.

Aus dem quartären Jodsatz wurde dann ein durch das Platindoppelsalz gekennzeichnetes Chlorhydrat dargestellt und darin die Acetalgruppe mit rauchend. Salzsäure gespalten. Das Chlorhydrat des Hydrazinoaldehyds konnte seiner stark hygroskopischen Eigenschaften wegen auch nur durch sein Platindoppelsalz gekennzeichnet werden. Beim Umkrystallisieren desselben erfolgte schon durch Lösen in heißem wäßrigen Aceton die Kondensation zu einem Platindoppelsalz des methylierten Pyrazolins, das sich aber, je nach der Geschwindigkeit des Erhitzens, in einem Intervall von 191–195° zersetzte, also für eine Identifikation nicht besonders geeignet war.

Behinderungen, insbesondere da, wo man früher einen Einfluß der Raum-Erfüllung angenommen hat, auf Hemmung der primären Addition zurückzuführen, dadurch, daß die sonst primär wirksamen Additionsstellen von Schlüsselatomen in Nebenvalezen-Ringen intramolekular abgesättigt sind und so durch Schwächung des Dipolmoments intermolekular nicht zur Wirkung kommen; vergl. Anschütz, *Ztschr. Elektrochem.* **10**, 580 [1904]; *A.* **346**, 379 [1906]; *A. Wohl*, *B.* **47**, 3476 [1914], **54**, 476 [1921]; *Wieland*, *B.* **63**, 572 [1930]. <sup>12)</sup> *B.* **31**, 56 [1898]. <sup>13)</sup> *B.* **52**, 54 [1919].



bindung mehrere Male mit wenig Wasser geschüttelt und dann erst mit Äther aufgenommen. Nach dem Trocknen der ätherischen Lösung mit Pottasche und dem Verjagen des Äthers wurde sie im Hochvakuum aus einem Schwefelsäure-Bade destilliert. Sdp.<sub>0,7</sub> 125°. Die Base ist ein farbloses Öl von aromatischem Geruch, das in Alkohol und Äther leicht, in Wasser schwer löslich ist. Sie reduziert Fehlingsche Lösung erst in der Wärme. Ihr einfach saures Oxalat, das in absol. Alkohol löslich ist, ergab:

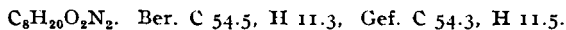


Da sich die reine primäre Base im gleichen Volumen Wasser klar löst, ist eine merkliche Menge an sekundärer Base darin an dem Auftreten von Öltröpfchen erkennbar.

$\beta$ -[N<sup>α</sup>-Methyl-hydrazino]-propionacetal, H<sub>2</sub>N.N(CH<sub>3</sub>)[CH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.CH(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>]. Es wurden gleiche Mole, und zwar 20 g Hydrazino-acetal, in 50 ccm Wasser gelöst, 6.9 g festes KOH und 15.5 g frisch destilliertes Dimethylsulfat, verwendet. Nach 2-stdg. Schütteln in der Kälte war das Dimethylsulfat verschwunden. Das Wasser wurde im Vakuum der Wasserstrahl-Pumpe abdestilliert und die Base von dem auskrystallisierten Kaliummethylsulfat mittels Äthers getrennt. Sdp.<sub>0,1</sub> 55–56°.

Ebenso wie das *asymm.* Dimethyl-hydrazin niedriger siedet als das Methyl-hydrazin, hat auch diese Verbindung einen niedrigeren Siedepunkt als das Hydrazino-acetal; da die Differenz aber nur 20° beträgt, geht etwas von der primären Base mit über. Die Abscheidung derselben gelingt als in Alkohol schwer lösliches saures Oxalat.

2.7 g Base, in 20 ccm absol. Alkohol gelöst, wurden mit 1.4 g wasserfreier Oxalsäure in 20 ccm absol. Alkohol zusammengebracht. Es fiel ein Niederschlag, im Verhältnis zu den angewandten Reagenzien, in geringer Menge, der sich durch Analyse als Oxalat des Hydrazino-propionacetals erwies. Aus dem Filtrat nach dem Verjagen des Alkohols im Vakuum mit KOH in Freiheit gesetzt, mit Äther aufgenommen, getrocknet und nochmals destilliert, war die Base rein.



Die Verbindung ist eine wasserklare Flüssigkeit von intensivem, an Heringslake erinnerndem Geruch. Sie ist in Wasser leicht löslich und durch KOH nicht so leicht aussalzbar wie das Hydrazino-acetal. Von Äther wird sie schwerer aufgenommen.

Jodmethylat des  $\beta$ -[Methyl-hydrazino]-propionacetals, H<sub>2</sub>N.N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>[CH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.CH(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>]. J: 8.3 g Hydrazino-acetal und 3.3 g KOH werden in 30 ccm Wasser gelöst. Dazu werden 14.6 g Jodmethyl hinzugegeben. Nach 12-stdg. Schütteln in der Kälte war das Jodmethyl verschwunden. Die alkalisch reagierende Lösung wurde im Vakuum stark eingengt und unter Kühlung mit 60-proz. KOH versetzt. Es schied sich eine ölige Flüssigkeit auf der Kalilauge ab, die zum größten Teil in der Kälte krystallinisch erstarrte. Die Krystalle wurden über Asbest filtriert und mit wenig Alkohol und Äther gewaschen. Nach dem Trocknen betrug ihre Gewichtsmenge 5.3 g = 33% d. Th. Das zunächst isolierte Salz war bräunlich gefärbt. Als bestes Medium zur Umkrystallisation erwies sich die 7-fache

Menge heißen Amylalkohols, der in der Kältemischung ca. 85% der Verbindung wieder auskristallisieren läßt.

$C_9H_{22}O_2N_2J$ . Ber. C 33.9, H 7.2, N 8.8, J 39.93

Gef. „ 33.71, „ 7.5, „ 9.0, J 39.85, 40.09, 39.88.

Das in sechsseitigen Säulen kristallisierte Jodmethylat des  $\beta$ -[N<sup>α</sup>-Methyl-hydrazino]-propionacetals ist nach 1-maligem Umlösen rein weiß, wird aber im Sonnenlichte nach kurzer Zeit gelblich. Es schmilzt bei 91°. Die wäßrige Lösung reagiert schwach alkalisch, wohl infolge der Anwesenheit der freien Aminogruppe. Es ist in 50-proz. KOH unlöslich, ist also das Salz einer quartären Base, und da zwei Methylgruppen eingetreten sind, ist damit die Struktur der Verbindung festgelegt. Sie wurde weiter dadurch bestätigt, daß durch Reduktion Ammoniak abgespalten wurde.

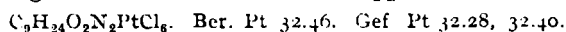
In einem Kolben von 200 ccm Inhalt werden 0.6385 g Jodmethylat und 5 g Natrium mit absol. Äther überschichtet. In einem zweiten Kolben, der mit dem ersten durch ein Überleitungsrohr verbunden war, wurde 96-proz. Alkohol zum Sieden erhitzt. Die heißen Alkohol-Dämpfe bringen das Jodsalz allmählich in Lösung und reagieren gleichzeitig mit dem Natrium unter Wasserstoff-Entwicklung. Um das gebildete Ammoniak quantitativ aufzufangen, war noch ein zweites gebogenes Ableitungsrohr im ersten Kolben angebracht, das in einen abwärts geneigten Kühler mündete, der mit einer Vorlage verbunden war, wie sie bei der quantitativen Ammoniak-Bestimmung üblich ist. In der Vorlage befanden sich 50 ccm  $n/10$ -HCl. Die nachfolgende Titration ergab einen Ammoniak-Gehalt, der ca. 9% höher lag als der berechnete, da wohl die andere Komponente, die tertiäre Base, mit Alkohol-Dämpfen etwas flüchtig ist. Aus der wäßrigen Lösung wurde das Ammoniak von neuem übergetrieben und als Ammoniumchlorid identifiziert.

Besser als in wäßriger Lösung verläuft die Methylierung in Äther: 10 g Hydrazino-acetal wurden in 25 ccm absol. Äther gelöst und 17.6 g Methyljodid unter Kühlung zugetropft. Es schied sich alsbald eine flüssige Schicht der Jodhydrate unter dem Äther ab, die durch Einstellen in Eis rasch zur Krystallisation gebracht werden konnte. Hierzu läßt man sofort 7 g 50-proz. KOH hinzufließen, die das quartäre Salz zur Abscheidung bringt. Es wird über Asbest scharf abgenutscht, mit Äther gewaschen, um Basenreste zu entfernen. Reste von KOH lassen sich am besten durch sofortiges Aufstreichen auf einen Tonteller entfernen. Es werden 16 g = 81% d. Th. an Rohprodukt erhalten. Nach 1-maligem Umkrystallisieren aus Amylalkohol ist das Salz analysenrein und schmilzt bei 91°. In der ätherischen Lösung bleibt ein kleiner Anteil, der nach dem Verjagen des Äthers und Trennung vom Hydrazino-acetal im Hochvakuum sich als die zuvor mit Dimethylsulfat erhaltene tertiäre Base erwies.

Chlorid  $H_2N.N(CH_3)_2[CH_2.CH_2.CH(OC_2H_5)_2].Cl$ : 1.5 g analysenreines Jodid wurden in wäßriger oder alkohol. Lösung mit dem 3-fachen Überschuß an säure-frei gewaschenem Silberchlorid 1 Stde. geschüttelt. Nach Abfiltrieren der Silbersalze und Verjagen des Alkohols im Vakuum hinterblieb eine sirupöse, farblose Masse, die erst nach mehrtägigem Stehen über Schwefelsäure im Exsiccator zu strahligen Krystallen erstarrte. Die Verbindung ist so hygroskopisch, daß sie an der Luft sofort zerfließt. Ihre wäßrige Lösung reagiert, ebenso wie die des quartären Jodsalzes, schwach alkalisch. Zu ihrer Identifizierung wurde ein Platindoppelsalz hergestellt.

ca. 0.2 g des Chlorides wurden in 1 ccm Wasser gelöst und die berechnete Menge Platintetrachlorid, in 5 ccm absol. Alkohol gelöst, hinzugegeben. Es

fielen sofort eigelbe Nadeln, die mit wenig Alkohol und Äther gewaschen, über Schwefelsäure bis zur Gewichtskonstanz getrocknet wurden. Die Platin-Bestimmung ergab, daß die Base in dem Doppelsalz zweisäurig fungiert.



#### Spaltung des Acetals.

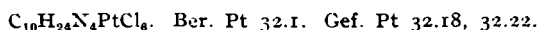
a) in salzsaurer Lösung: Chlormethylat des  $\beta$ -[N<sup>α</sup>-Methylhydrazino]-propionaldehyds,  $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHO}) \cdot \text{Cl}$ : Eine Lösung von 5 g quartärem Jodsalz wurde wie beschrieben in das Chlorid überführt und bis zur Trockne über Schwefelsäure eingedunstet. Die sirupöse Masse des Chlorides (ca. 3.5 g) wurde nun in 5 ccm Wasser aufgenommen und in der Kältemischung ein langsamer Strom von HCl-Gas eingeleitet bis zur Sättigung. Die Lösung blieb klar trotz mehrstündigen Stehens unter Kühlung. Deshalb wurde sie über Schwefelsäure und Natronkalk bis zur Trockne eingedunstet. Es hinterblieb eine farblose Krystallmasse, die sofort beim Herausnehmen aus dem Exsiccator zerfloß. Sie reduzierte stark ammoniakalische Silberoxyd-Lösung. Es gelang nicht, trotz mehrtägigen Stehens über Natronkalk, ihr das eingeschlossene HCl-Gas zu entziehen, das sich durch seinen Geruch kenntlich machte. Zur Identifizierung wurde ein Platindoppelsalz hergestellt.

ca. 0.2 g des Aldehyd-Salzes wurden in 2 ccm Wasser gelöst und die berechnete Menge Platintetrachlorid, in 1 ccm Wasser gelöst, hinzugegeben. Es fielen tief rotgelb gefärbte Nadeln, die nach dem Waschen mit Alkohol und Äther und Trocknen über Schwefelsäure zwischen 197—198° schmolzen. Zwei Platin-Bestimmungen ergaben 36.1 und 36.4% Platin. Unter der Annahme, daß der Aldehyd zweisäurig fungiert, berechnet sich der Platinegehalt des Doppelsalzes  $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{ON}_2\text{PtCl}_6$  zu 37.03% Platin.

Der Grund für die unsicheren Zahlen ist auf geringe Einschlüsse von Aldehyd-Salz zurückzuführen, denn das Platinsalz zeigte schwach hygroscopische Eigenschaften und konnte, wie das Folgende ergibt, nur ohne Umkrystallisation analysiert werden, da schon beim Siedepunkte des Acetons eine weitere Umwandlung eintrat.

0.2 g des Salzes wurden mit 5 ccm absol. Aceton überschichtet, im Wasserbade bis zum Siedepunkte des Acetons erwärmt, aus einer Bürette solange tropfenweise mit destilliertem Wasser versetzt, bis die Verbindung in Lösung ging, und dann bei 0° zur Krystallisation gestellt. Das mit Alkohol und Äther gewaschene Salz hatte seine dunkle, rotgelbe Farbe in eine helle, eigelbe umgewandelt. Der Schmp. lag nun zwischen 191° und 195° unt. Zers. 0.2514 g des Salzes wurden 5 Stdn. über Phosphorperoxyd im Vakuum auf die Siedetemperatur des Alkohols erwärmt. Die Gewichts-Abnahme betrug 0.0002 g, d. s. 0.07% des Gesamtgewichts.

Es lag mithin kein Hydrat vor. Vielmehr war unter Wasser-Abspaltung das Platindoppelsalz eines Kondensationsproduktes entstanden, das mit 2 Stickstoffatomen als einsäurige Base fungierte, wie das für Platindoppelsalze des Pyrazolins<sup>15)</sup> und des am Stickstoff methylierten Pyrazols<sup>16)</sup> bekannt ist.



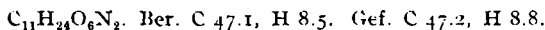
Demnach hatte sich in der sauren Lösung beim Erwärmen der methylierte Hydrazino-aldehyd unter Wasser-Abspaltung zu dem Pyrazolin-Derivat kondensiert, dessen Platindoppelsalz beim Abkühlen auskrystallisierte.

<sup>15)</sup> Journ. prakt. Chem. [2], 50, 541.

<sup>16)</sup> Beilstein, IV 496.

Oxalat,  $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2 [\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2] (\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{COOH})$ : 2 g analysenreines Jodid wurden in 60 ccm absol. Alkohol gelöst und mit dem 3-fachen Überschuß an gut getrocknetem und säurefrei gewaschenem Silberoxalat versetzt. Nach 2-stdg. Schütteln war die Lösung jodfrei. Die noch nötige Menge Oxalsäure für das einfach saure Oxalat wurde in Alkohol gelöst und nach dem Abfiltrieren der Silbersalze hinzugegeben. Die alkohol. Lösung wurde nun im Vakuum in der Kälte konzentriert, bis eine leichte Trübung durch ausfallendes Salz sichtbar war, und hierauf mit dem 3-fachen Volumen absol. Äther versetzt. Es fielen feine, filzartig aneinander gelagerte Nadeln, während eventuelle Reste von überschüssiger Oxalsäure in Lösung blieben. Nach dem ersten Ausfällen und Trocknen lag der Schmp. der Verbindung bei  $102^\circ$  und änderte sich nicht mehr, obwohl das Lösen und Wiederausfällen nochmals wiederholt wurde.

Die Analyse der im Vakuum über Schwefelsäure bis zur Gewichtskonstanz getrockneten Substanz ergab für:



b) Spaltung in oxalsäurer Lösung: 2 g des Oxalates in 5 ccm Wasser wurden mit 2.5 g Oxalsäure in 20 ccm Wasser zusammengegeben und 36 Std. bei Zimmer-Temperatur belassen. Hierauf reduzierte die Flüssigkeit ammoniakalische Silberoxyd-Lösung. Beim Konzentrieren über Schwefelsäure im Vakuum gelingt es, die größte Menge der überschüssigen Oxalsäure durch Filtration zu entfernen. Nach dem völligen Eindunsten hinterblieb eine farblose Krystallmasse, die neben überschüssiger Oxalsäure den Aldehyd oder bereits das Pyrazolin-Derivat enthalten konnte; sie wurde bis zur Gewichtskonstanz getrocknet, in absol. Alkohol gelöst und mit der 3-fachen Menge absol. Äther gefällt. Der Schmelzpunkt stieg bei wiederholtem Ausfällen von  $82^\circ$  auf  $86^\circ$ . Die Substanz bestand aus stark hygroskopischen, spezifisch sehr leichten, weißen Nadelbündeln und enthielt 11.4 bzw. 10.9% N. Da das Pyrazolin-Derivat 14.89% N, das Oxalat des freien Aldehyds 13.56% N erfordert, lag nicht eine der erwarteten Verbindungen vor, sondern vielleicht ein Halbacetal, auf das der Stickstoffgehalt stimmte. Oxalsäure als eine verhältnismäßig starke Säure wirkt wohl der Pyrazolin-Bildung bei gewöhnl. Temperatur entgegen, und so wurde der Versuch unter Neutralisation der Lösung nach der Spaltung wiederholt.

3.5 g des Oxalates der acetalisierten Verbindung wurden in 5 ccm Wasser gelöst, zu dieser Flüssigkeit eine Lösung von 4.5 g kryst. Oxalsäure in 40 ccm Wasser hinzugegeben und 36 Std. stehen gelassen. Nach dem Verdünnen der Lösung mit Wasser auf ca. 100 ccm wurde nun unter Rühren allmählich die 5-fache Menge von feingepulvertem, gefällttem Calciumcarbonat hinzugegeben und nach der Zugabe noch ca. 3–4 Std. weiter gerührt. Hierauf gab eine Probe der filtrierten Flüssigkeit mit ammoniakalischer Calciumchlorid-Lösung keinen Niederschlag von Calciumoxalat. Die Reaktion war stark alkalisch. Nach dem Abnutschen des Kalkschlammes wurde dieser mit kleinen Portionen destillierten Wassers so lange nachgewaschen, bis Lackmus nur noch schwache Alkalität anzeigte. Es hinterblieben nach dem Versetzen der Lösung mit der auf das einfach saure Oxalat berechneten Menge Oxalsäure und dem Eindunsten über Schwefelsäure weiße Krystalle, deren Gewichtsmenge 1.8 g betrug. Die Verbindung schmolz nach dem Umkrystallisieren aus der 25-fachen Menge gewöhnlichen



Alkohols bei 146°. Sie krystallisiert in kleinen, schwertförmigen Nadeln. Sie ist nicht hygroskopisch und stellt das saure Dimethyl-pyrazolinium-oxalat dar.

$C_7H_{12}O_4N_2$ . Ber. C 44.6, H 6.38, N 14.89.  
Gef. .. 44.6, 44.42, .. 6.53, 6.32, .. 14.78.

Die Struktur der Verbindung wurde dann durch Herstellung vom Pyrazolin aus nachgewiesen.

Methylierung des Pyrazolins (nach Versuchen von Dr. Isenbruch).

Zu 5 g Pyrazolin<sup>17)</sup> (1 Mol.) wurden unter Kühlung im Kältegemisch allmählich 20.1 g (2 Mol.) Methyljodid unter kräftigem Schütteln zugegeben; die Masse erwärmt sich, wird erst sirupartig, dann fest. Nach etwa  $\frac{1}{2}$  Stde., wenn die Reaktion beendet ist, werden 8 g 50-proz. Kalilauge allmählich zugegeben, das abgeschiedene Jodid über Asbest scharf abgesaugt und durch Aufstreichen auf Ton von der anhängenden Kalilauge möglichst befreit. 5 g des Rohproduktes wurden dann in absol. Alkohol gelöst und mit 15 g Silberoxalat auf der Maschine geschüttelt, bis die Lösung jodfrei geworden ist. Nach Abfiltrieren der Silbersalze wird eine alkohol. Lösung von 2 g wasser-freier Oxalsäure zugegeben. Das saure Oxalat, 3.5 g, scheidet sich in schwertförmigen Nadeln aus, wird aus der 25-fachen Menge heißen absol. Alkohols umkrystallisiert und erweist sich dann als rein (Schmp. 146—147°) und mit dem obenstehend beschriebenen Oxalat identisch.

Die Identität ergibt sich aus der Übereinstimmung von Schmp. und Misch-Schmp. und weiter aus der ebenso geprüften Übereinstimmung der Pikrate, Platin- und Gold-doppelsalze.

Pikrat: Aus wäßriger Lösung gelbe, gebogene Nadeln, Schmp. 154—155°, Mischschmp. 153°.

Platinsalz: Aus wäßriger Lösung orangefarbene Krystalle, Schmp. 76—78°.

0.1132 g Subst. (aus Acetal): 0.036 g Pt. — 0.1406 g Subst. (aus Pyrazolin): 0.045 g Pt.  
 $C_{10}H_{24}N_4PtCl_6$ . Ber. Pt 32.1. Gef. Pt 31.8, 32.0.

Goldsalz: Aus wäßriger Lösung eigelbe Nadeln, die sich allmählich dunkler färben. Schmp. 152—153°.

#### Intermolekulare Einwirkung von Aldehyden.

1 g Trimethyl-hydrazino-oxalat + 0.65 g Benzaldehyd (in 20 ccm 50-proz. Alkohol gelöst) + 1.2 g  $CaCO_3$  2 Stdn. am Rückflußkühler gekocht, mit Äther extrahiert und nun den Benzaldehyd als Phenyl-hydrazon bestimmt; erhalten 0.8 g statt 1 g. — Von 0.9 g *p*-Nitro-benzaldehyd, der nach Abdampfen des Alkohols im Vakuum mit Chloroform aufgenommen war, wurden unter sonst gleichen Bedingungen 0.8 g zurückerhalten. — Entsprechende Versuche mit oxalsaurem Dimethyl-hydrazino-pionacetal verliefen ebenso.

<sup>17)</sup> Erhalten aus Acrolein und Hydrazin-Hydrat nach Wiersing, Journ. prakt. Chem. [2] 158, 538 [1894].