roter, schmieriger Rückstand. Dieser entwickelte, mit verdünnter Schwefelsäure erhitzt, Aceton, das am Geruch erkannt wurde.

Methyl-benzyl-malonsäure-dihydrazid,

Methylbenzylmalonsäurediäthylester¹⁾ wurde mit überschüssigem Hydrazinhydrat in wenig absolutem Alkohol gelöst und einen Tag lang im Rohr auf 120° erhitzt. Da sich kein festes Produkt gebildet hatte, wurde der homogene flüssige Inhalt ungefähr 14 Tage im Eisschrank stehen lassen. Nach dieser Zeit hatten sich kleine Mengen von Methylbenzylmalonyldihydrazid krystallinisch ausgeschieden. Durch Umlösen aus verdünntem Alkohol wurden seideglänzende Blättchen erhalten. Löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther und Benzol. Schmp. 260°.

0,0938 g gaben 20 ccm N bei 21° und 758 mm.

Berechnet für $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{N}_4$ (236):

N 23,73

Gefunden:

24,21 %.

Die Substanz wurde noch nicht näher untersucht.

II. Überführung von Äthylmalonsäureazid in Propionaldehyd und Umwandlung von Propionaldazin in 4-Methyl-5-äthylpyrazolin.

[Bearbeitet von Heinrich Rechnitz.²⁾]

Äthyl-malonsäure-dihydrazid,

Zu 40 g Hydrazinhydrat, das sich in einem mit Rückflußkühler versehenen Kolben befindet, gießt man in kleinen

¹⁾ Conrad u. Bischoff, Ann. Chem. 204, 177 (1880).

²⁾ Heinrich Rechnitz, „Überführung von Äthylmalonsäurehydrazid in Propylaldehyd und die Umwandlung des Propylidenazins in

Portionen 50 g Äthylmalonsäurediäthylester.¹⁾ Man erhitzt jedesmal so lange, bis der Ester völlig gelöst ist. Die Dauer der Operation beträgt ungefähr $\frac{3}{4}$ Stunden. Das Produkt wird dann noch mehrere Stunden lang gekocht. Beim Abkühlen erstarrt die Flüssigkeit zu einer Krystallmasse. Diese wird abgesaugt, mit Alkohol und Äther gewaschen und aus Alkohol umkrystallisiert. Die Mutterlauge riecht immer noch nach unverändertem Ester. Alkohol und Äther werden durch Eindampfen entfernt, der Rückstand mit Hydrazinhydrat versetzt und nochmals einige Stunden lang erhitzt. Die Flüssigkeit erstarrt beim Erkalten von neuem und wird wie oben behandelt. Durch öfteres Wiederholen dieses Verfahrens erhält man eine Ausbeute bis zu 85%.

0,1243 g gaben 0,1704 g CO_2 und 0,0854 g H_2O .

0,1245 g gaben 37,3 ccm N bei 14° und 758 mm.

Berechnet für $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_4$ (160):

C	37,5
H	7,5
N	35,0

Gefunden:

37,39 %
7,64 „
35,17 „

Äthylmalonyldihydrazid bildet feine, weiße Nadeln, welche in Wasser sehr leicht löslich, in Alkohol schwerer, in Äther, Benzol und Chloroform fast unlöslich sind. Es reduziert Fehlingsche Lösung und ammoniakalische Silberlösung schon in der Kälte. Schmp. 168°.

Die Verbindung wurde inzwischen auf gleichem Wege auch von Bülow und Bozenhardt²⁾ dargestellt und kurz beschrieben; diese Autoren geben den Schmp. 166° an.

Dihydrochlorid. In eine möglichst konzentrierte Lösung des Hydrazids in Alkohol leitet man unter guter Eiskühlung trockene, gasförmige Salzsäure. Etwa durch Abkühlen ausgeschiedenes Hydrazid löst sich rasch wieder auf. Nach einiger Zeit erstarrt die Flüssigkeit zu einem Krystallbrei. Er wird abgesaugt, mit trockenem Äther gewaschen und

(4)-Methyl-(5)-Äthylpyrazolin“. Inaug.-Diss. Heidelberg 1901. Druck von K. Rössler. Leider ist der begabte Verfasser, der wegen seines hervorragenden experimentellen Geschickes zu großen Hoffnungen berechnigte, nach mehrjähriger erfolgreicher Tätigkeit als Privatassistent der Herren Professoren Klages und A. Hesse inzwischen verstorben. Curtius.

¹⁾ Conrad, Ann. Chem. 204, 134 (1880).

²⁾ Ber. 42, 4801 (1909).

im Vakuum über Kali und konzentrierter Schwefelsäure getrocknet. Ausbeute 80—85%. Das Salz krystallisiert in feinen Nadeln, welche bei 180—181° schmelzen. Es ist sehr hygroskopisch und in Wasser spielend löslich.

0,221 g gaben 0,2728 g AgCl.

Berechnet für $C_5H_{15}O_2N_4$, 2HCl (233):	Gefunden:
Cl	30,47
	30,53 %.

Dipikrat. 1 g Hydrazid wird in Wasser gelöst und eine Lösung von 2,9 g Pikrinsäure in Äther hinzugefügt. An der Berührungsstelle von Wasser und Äther scheiden sich alsbald gelbe Nadeln des Pikrats aus, welche abgesaugt, mit Alkohol und Äther gewaschen und aus Alkohol umkrystallisiert werden. Schmp. 187° unter Zersetzung.

0,1105 g gaben 21,9 ccm N bei 18° und 758 mm.

Berechnet für $C_5H_{12}O_2N_4$, 2 $C_6H_5O_7N_3$ (618):	Gefunden:
N	22,65
	22,83 %.

Dibenzalverbindung. Die wäßrige Lösung des Hydrazids wird nach und nach mit 2 Mol. Benzaldehyd versetzt und jedesmal kräftig geschüttelt, bis der Geruch nach Benzaldehyd verschwunden ist. Das Produkt scheidet sich als weißes Pulver aus. Durch Umkrystallisieren aus viel siedendem Alkohol erhält man weiße, mikroskopische Nadeln, welche bei 241—242° unter Zersetzung schmelzen.

0,1512 g gaben 0,3754 g CO_2 und 0,0833 g H_2O .

0,1236 g gaben 18,2 ccm N bei 18° und 752 mm.

Berechnet für $C_{19}H_{20}O_2N_4$ (336):	Gefunden:
C	67,86
H	5,95
N	16,67
	67,72 %
	6,12 „
	16,83 „

Di-o-oxybenzalverbindung. Wird aus dem Hydrazid und Salicylaldehyd in ganz analoger Weise wie obiges Benzalprodukt erhalten und bildet, aus alkoholischer Lösung durch Zusatz von Wasser umgefällt, sehr feine, mikroskopische Nadeln vom nicht scharfen Schmp. 201°. Die Substanz ist in Alkohol schon in der Kälte leicht löslich.

0,1055 g gaben 14,3 ccm N bei 19° und 750 mm.

Berechnet für $C_{19}H_{20}O_4N_4$ (368):	Gefunden:
N	15,22
	15,37 %.

Äthyl-malonsäure-diazid,

In die wäßrige Lösung des salzsauren Äthylmalonyldihydrazids, die mit dem gleichen Volumen Äther überschichtet ist, trägt man unter Eiskühlung allmählich 2 Mol. Natriumnitrit ein. Das sich ausscheidende Öl wird durch Umschütteln in den Äther gebracht. Gasentwicklung ist hierbei nicht völlig zu vermeiden. Nach beendiger Reaktion wird der Äther abgegossen, die wäßrige Flüssigkeit noch einigemal mit Äther ausgeschüttelt und die vereinigten ätherischen Auszüge über Chlorcalcium getrocknet. Beim Verdunsten des Äthers bleibt das Azid als sehr explosives Öl zurück. Da es nicht analysiert werden konnte, wurde es zur Charakterisierung in das Anilid und p-Toluidid übergeführt.

Man kann das Azid auch direkt aus dem Hydrazid herstellen. Die wäßrige Lösung des letzteren wird mit 2 Mol. Natriumnitrit versetzt und mit Äther überschichtet. Man läßt sodann unter guter Kühlung aus einem Tropftrichter verdünnte Salzsäure bis zur schwachsauren Reaktion hinzuffießen. Die weitere Verarbeitung geschieht wie oben.

Äthyl-malonsäure-dianilid. Die ätherische Lösung des Azids wird mit der berechneten Menge Anilin versetzt. Nach einigen Stunden scheiden sich schöne, weiße Nadeln aus, die mit Alkohol und Äther gewaschen und aus Alkohol umkrystallisiert werden. Schmp. 217°.

Aus der Mutterlauge erhält man beim Eindunsten ölige Tropfen, welche beim Destillieren mit verdünnter Schwefelsäure Stickstoffwasserstoff entwickeln. Der Rückstand ist schwefelsaures Anilin. Ferner können Spuren von Ammoniak und Hydrazin in der Mutterlauge nachgewiesen werden.

0,1205 g gaben 0,3189 g CO₂ und 0,0694 g H₂O.

0,1352 g gaben 11,6 ccm N bei 12° und 756 mm.

Berechnet für C ₁₇ H ₁₈ O ₂ N ₂ (282):		Gefunden:
C	72,34	72,18 %
H	6,38	6,40 „
N	9,93	10,13 „

Äthylmalonyldianilid wurde auf anderem Wege, aus dem zugehörigen Ester oder Amid und Anilin, bereits von M. Freund und Goldsmith¹⁾ dargestellt, die den Schmp. zu 213—215° angeben.

Äthyl-malonsäure-di-p-toluidid. Diese bisher noch nicht beschriebene Verbindung entsteht gleich obigem Anilid aus Äthylmalonyldiazid und p-Toluidin und bildet nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol feine, weiße Nadeln vom Schmelzpunkt 288°. Das Produkt ist in Alkohol und Äther schon in der Kälte löslich.

0,1435 g gaben 11,6 ccm N bei 20° und 760 mm.

Berechnet für $C_{19}H_{22}O_4N_2$ (310):

N

9,03

Gefunden:

9,25 %.

Propyriden-diurethan,

Die getrocknete ätherische Lösung des Äthylmalonyldiazids wird mit absolutem Alkohol versetzt und in einem Kolben mit Rückflußkühler auf dem Wasserbade erhitzt. Man läßt hierbei den Äther allmählich verdampfen. Es erfolgt lebhafte Gasentwicklung. Die entweichenden Gase bestehen hauptsächlich aus Stickstoff und enthalten nur sehr geringe Mengen Kohlendioxyd. Nach 4—5stündigem Erhitzen ist die Reaktion beendet. Der Alkohol wird abdestilliert; das Urethan bleibt als Öl zurück. Dieses ist schon in der Kälte in Alkohol und Äther löslich, in Wasser dagegen unlöslich. Aus einer ziemlich konzentrierten alkoholischen Lösung wird es durch Zusatz von Wasser ausgefällt. Die Substanz ist sehr unbeständig. Schon beim Liegen an der Luft tritt Geruch nach Propionaldehyd auf. Das Urethan wurde darum nicht analysiert.

Propionaldehyd, $C_2H_5 \cdot CHO$, aus Propyriden-diurethan.

Man gibt das Urethan in einen kleinen Kolben, der mit einem doppelt durchbohrten Stopfen verschlossen wird. Durch die eine Bohrung ist das Ansatzrohr eines Tropftrichters mit stark verdünnter Schwefelsäure, durch die andere ein Glasrohr

¹⁾ Ber. 21, 1245 (1888).

hindurchgeführt, das mit einem absteigenden Kühler verbunden ist. An das untere Ende des Kühlers ist eine Saugflasche, die als Vorlage dient, luftdicht angeschlossen. Der Ansatz der Saugflasche trägt ein Glasrohr, das in Barytwasser taucht. Man läßt nun die Schwefelsäure zu dem Urethan zufließen und erwärmt sodann mäßig. Alsbald beginnt die Reaktion unter Kohlensäureentwicklung. Das Barytwasser trübt sich, und der gebildete Propionaldehyd destilliert mit den Wasser- und Alkoholdämpfen in die Vorlage über. Der Rückstand enthält Ammonsulfat. Er wurde noch einmal mit stärkerer Schwefelsäure behandelt. Dabei ging kein Aldehyd mehr über, ein Zeichen, daß sich in dem Rückstande neben dem Ammonsalz nicht noch etwa schwefelsaures Propylidendiamin oder Propylidenimid (vgl. S. 274) befand. Die schwefelsaure Lösung wurde mit Natronlauge übersättigt, das entstehende Ammoniak abdestilliert und als Platinsalmiak bestimmt. Aus 1 g Äthylmalonyldihydrazid wurden so erhalten 0,718 g $\text{PtCl}_6(\text{NH}_4)_2$, entsprechend 0,055 g NH_3 ; die Ausbeute an Propionaldehyd beträgt darnach 26%.

Der Rohaldehyd wurde durch Destillation gereinigt und die Fraktion von 47–53° gesondert aufgefangen. Zur Charakterisierung wurde dieses Produkt in Propylidenbenzoylhydrazin¹⁾ übergeführt. Den bereits bekannten Eigenschaften wäre noch hinzuzufügen, daß die Verbindung schon beim Umkrystallisieren aus heißem Wasser spurenweise in die Komponenten zerlegt wird, indem die warme Lösung deutlich nach Propionaldehyd riecht. Die Substanz schmilzt ferner in siedendem Wasser, also unter ihrem Schmp. 117°. Völlig gleiche Eigenschaften zeigte ein Präparat, das aus käuflichem Propionaldehyd und Benzhydrazid bereitet war.

0,1165 g gaben 0,2904 g CO_2 und 0,0734 g H_2O .

0,1042 g gaben 14,7 ccm N bei 19° und 754 mm.

Berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{ON}_2$ (176):		Gefunden:
C	68,18	67,99 %
H	6,82	7,00 „
N	15,91	16,09 „ .

Bei obiger Darstellung des Azids aus dem salzsauren Hydrazid betrug die Ausbeute, die indirekt aus der Menge des

¹⁾ Struve, dies. Journ. [2] 50, 304 (1894).

Anilids bestimmt wurde, bestenfalls 35—40% der Theorie. Die Ausbeute an Propionaldehyd aus dem Azid beträgt dagegen ca. 70%, wie ebenfalls indirekt aus der Menge des gebildeten Ammoniaks bzw. Platinsalmiaks ermittelt wurde. Auf das Hydrazid berechnet erhält man wegen der schlechten Ausbeute an Azid nur etwa 26% Aldehyd. Die Ausbeute wird um einige Prozente erhöht, wenn man zur Darstellung des Azids nicht das salzsaure Salz, sondern das freie Hydrazid verwendet, indem so die Verluste an Hydrazid bei der Umwandlung in das Hydrochlorid in Wegfall kommen. 100 g Äthylmalonyldihydrazid geben im Maximum 9,5 g Propionaldehyd.

Versuch, Propyliden-diamin bzw. Propyliden-imid zu isolieren.

Obiges Urethan (aus 5 g Hydrazid) wurden behufs möglichst vorsichtiger Zersetzung mit verdünnter Salzsäure unter vermindertem Druck auf dem Wasserbade erwärmt und dann die Salzsäure gleichfalls im Vakuum abdestilliert. Der braune Rückstand erstarrte zum Teil krystallinisch. Auf Zusatz von absolutem Alkohol blieb eine geringe Menge eines weißen, krystallinischen Pulvers, welches kein Salmiak war, ungelöst. Um mehr von dieser Substanz zu gewinnen, wurde die Lösung filtriert und auf dem Wasserbade eingedampft. Aus der so erhaltenen braunen Schmiere krystallisierte aber nichts mehr aus. Sie gab, mit verdünnter Schwefelsäure erhitzt, nur geringe Mengen Propionaldehyd. Durch Erwärmen mit Natronlauge wurde Ammoniak ausgetrieben und als Platinsalmiak bestimmt. Erhalten 0,75 g NH_4Cl .

0,412 g Platinsalz gaben 0,1792 g Pt.

Berechnet für $\text{PtCl}_6(\text{NH}_4)_2$ (444):

Pt 43,92

Gefunden:

43,49 %.

Propion-aldazin (Propyliden-azin),

Dieser Körper wurde nach dem gleichen Verfahren dargestellt, welches Curtius und Zinkeisen für die Gewinnung des Äthylidenazins angegeben haben.¹⁾

¹⁾ Dies. Journ. [2] 58, 325 (1898).

In einem Kolben mit Rückflußkühler werden 50 g Propionaldehyd in 100 g Äther gelöst und unter Kühlung mit kaltem Wasser allmählich 22 g Hydrazinhydrat hinzugegeben. Nach beendeter Reaktion wird das Gemisch mit Pottasche versetzt, wobei die Hauptmenge des Propionaldazins in den Äther übergeht, und die wäßrige Schicht noch 3—4 mal mit Äther ausgeschüttelt. Nach dem Trocknen der vereinigten ätherischen Auszüge mittelst Pottasche wird der Äther abgedampft und der Rückstand fraktioniert. Die Gesamtmenge destilliert zwischen 143—145° über. Die Ausbeute beträgt ca. 70%.

0,1042 g gaben 0,2448 g CO₂ und 0,1018 g H₂O.

0,1279 g gaben 28,0 ccm N bei 19° und 758 mm.

Berechnet für C ₆ H ₁₂ N ₂ (112):		Gefunden:
C	64,29	64,08 %
H	10,71	10,85 „
N	25,00	25,10 „ .

Das Molekulargewicht wurde durch Erniedrigung des Gefrierpunktes einer Lösung der Substanz in Benzol bestimmt.

I. 0,0532 g gaben in 16,05 g Benzol 0,159° Depression.

II. 0,1014 g gaben in 16,05 g Benzol 0,296° Depression.

Berechnet für		Gefunden:	
C ₆ H ₁₂ N ₂ :		I.	II.
M	112	104	107.

Das spezifische Gewicht wurde im Pyknometer zu 0,844 bei 19° gefunden.

Der Brechungsexponent wurde mittelst Totalreflexion bestimmt. Der Grenzwinkel betrug für Natriumlicht 46° 30' bei 18°, woraus sich der Brechungsexponent n zu 1,379 berechnet. Für das spez. Brechungsvermögen R ergibt sich daraus nach der Formel von Lorenz und Lorentz,

$$R = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{1}{d},$$

der Wert 0,274.

Propionaldazin bildet, frisch dargestellt, eine farblose Flüssigkeit von fischartigem Geruch. Es ist leicht löslich in Äther, Alkohol, Benzol und Chloroform, schwer löslich in Wasser. Nach einiger Zeit färbt es sich selbst in gut verschlossenen Gefäßen gelb. Gegen Alkalien ist die Substanz

ziemlich beständig. Durch Säuren wird sie sofort in Propionaldehyd und Hydrazinsalz gespalten.

Die Verbindung wurde gleichzeitig auch von Franke¹⁾ aus Propionaldehyd und Hydrazinsulfat unter Zusatz von Soda dargestellt.

4-Methyl-5-äthylpyrazolin,

Bringt man Propionaldazin mit Maleinsäure zusammen, so bräunt sich die Masse unter starker Erwärmung und riecht schwach nach Propionaldehyd. Man verfährt deshalb besser folgendermaßen:

1 Mol. Maleinsäure wird in absolutem Alkohol gelöst und allmählich unter Umschütteln mit 1 Mol. Propionaldazin versetzt. Hierbei wird die Lösung unter Selbsterwärmung sirupartig. Beim Erkalten krystallisiert das bisher noch unbekannte wasserfreie maleinsaure Hydrazin in sehr feinen Nadeln aus, die abgesaugt und mit Alkohol und Äther gewaschen werden.

0,0898 g gaben 0,1056 g CO₂ und 0,0449 g H₂O.

0,0971 g gaben 16,4 ccm N bei 20° und 745 mm.

Berechnet für C ₄ H ₄ O ₄ , N ₂ H ₄ (148):		Gefunden:
C	32,43	32,07 %
H	5,41	5,55 „
N	18,92	18,94 „ .

Schon Foersterling hat Diammoniumsalze der Maleinsäure dargestellt.²⁾ Die Produkte schmolzen bei 127° und krystallisierten mit 1 bzw. 2 Mol. Wasser.

Obiges wasserfreies Salz schmilzt bei 144° unter Zersetzung. Es ist in Wasser und Alkohol schon in der Kälte löslich, in Äther unlöslich. Die wäßrige Lösung rötet blaues Lackmuspapier und reduziert ammoniakalische Silberlösung. Benzaldehyd gibt, mit einer wäßrigen Lösung der Substanz geschüttelt, sofort Benzaldazin.

¹⁾ Mon. 20, 873 (1899).

²⁾ Dies. Journ. [2] 51, 393 (1895).

Die vom maleinsauren Hydrazin abgesaugte sirupöse Mutterlauge wurde mit Wasser verdünnt und mit Kalilauge versetzt, worauf sich ein Öl abschied, das mit Äther aufgenommen wurde. Die ätherische Lösung wurde über Pottasche getrocknet und im Vakuum fraktioniert. Zunächst destillierte wenig 4-Methyl-5-äthylpyrazolin gegen 105—115° bei einem Druck von 18 mm, während die Hauptmenge des Rückstandes erst bei sehr hoher Temperatur übergetrieben werden konnte. Da die Ausbeute an dem Pyrazolin sehr schlecht war, wurde der Versuch wie folgt abgeändert:

Ein Lösung von 54 g Maleinsäure in absolutem Alkohol wurde mit 50 g Propionaldazin vermischt und zusammen mit der zunächst entstandenen Ausscheidung von Diammoniumsalz 4—5 Stunden lang auf dem Wasserbade erhitzt. Aus der sirupartigen Masse krystallisierte kein maleinsaures Hydrazin mehr aus. Das Produkt konnte weder in einer Kältemischung, noch durch längeres Stehen im Exsiccator zum Erstarren gebracht werden. Aus seiner alkoholisch-wäßrigen Lösung wurde mit Natronlauge ein gelbes Öl abgeschieden. Dieses wurde in Äther aufgenommen, die alkalische Flüssigkeit noch einige Male mit Äther ausgeschüttelt und die ätherischen Auszüge über Pottasche getrocknet. Hierauf wurde der Äther abdestilliert und der Rückstand unter vermindertem Druck fraktioniert. Zunächst wurde das unter 18 mm bis 115° Übergehende gesondert aufgefangen und nochmals fraktioniert. Dabei gingen 3 g eines farblosen Öles zwischen 105—107° über. Bei weiterem Erhitzen stieg das Thermometer bis gegen 240°, ohne daß etwas abdestillierte. Unter dem gleichen Druck gingen dann zwischen 245—250° 28 g eines gelbrot gefärbten, dicken Öles über, welches weder im Exsiccator noch in einer Kältemischung erstarrte.

4-Methyl-5-äthylpyrazolin entsteht neben dem hoch siedenden Körper auch bei der Einwirkung von Propionaldehyd auf maleinsaures Hydrazin:¹⁾

5 g wasserhaltiges maleinsaures Hydrazin vom Schmelzpunkt 127°, erhalten nach dem Verfahren von Foersterling²⁾,

¹⁾ Vgl. Curtius u. Foersterling, Ber. 27, 771 (1894).

²⁾ Dies. Journ. [2] 51, 393 (1895).

wurden allmählich mit Propionaldehyd in geringem Überschuß versetzt. Hierbei bildete sich unter Verflüssigung und Selbsterwärmung ein Sirup, der nach dem Erkalten durch Ausschütteln mit Äther vom überschüssigen Aldehyd befreit wurde. Die zurückbleibende Masse wurde in verdünntem Alkohol gelöst und daraus mit Natronlauge ein Öl ausgefällt, das in Äther aufgenommen und über Pottasche getrocknet wurde. Nach dem Abdestillieren des Äthers wurde der Rückstand unter vermindertem Druck fraktioniert. Unter 18 mm ging bis 115° nur sehr wenig über; der größte Teil, etwa 3,5 g, destillierte zwischen 240—250°.

4-Methyl-5-äthylpyrazolin bildet eine zwischen 105° und 107° bei 18 mm siedende, pfeffermünzähnlich riechende, farblose Flüssigkeit. Unter gewöhnlichem Druck siedet die Base gegen 180° fast unzersetzt. Sie ist mit Alkohol, Äther und Chloroform in jedem Verhältnis mischbar. In Wasser ist sie sehr schwer löslich.

0,1045 g gaben 0,2448 g CO₂ und 0,1056 g H₂O.

0,1008 g gaben 21,5 ccm N bei 12° und 756 mm.

Berechnet für C ₆ H ₁₂ N ₂ (112):		Gefunden:
C	64,29	63,89 %
H	10,71	11,23 „
N	25,00	25,19 „ .

Das Molekulargewicht wurde durch Erniedrigung des Gefrierpunktes einer Lösung der Substanz in Benzol bestimmt.

I. 0,0736 g gaben in 16,53 g Benzol 0,210° Depression.

II. 0,1150 g gaben in 16,53 g Benzol 0,326° Depression.

Berechnet für		Gefunden:	
C ₆ H ₁₂ N ₂ :		I.	II.
M	112	106	107.

Gegen Säuren ist 4-Methyl-5-äthylpyrazolin sehr beständig. Es löst sich leicht in verdünnter Schwefelsäure. Auch bei längerem Kochen dieser Lösung wird kein Hydrazinsalz abgespalten: Die Flüssigkeit gab danach beim Schütteln mit Benzaldehyd keine Spur von Benzaldazin. Die wäßrige Lösung der Base gibt mit Silbernitrat eine weiße Fällung, die beim Zusatz von ganz geringen Mengen Ammoniak reichlicher wird, aber in überschüssigem Ammoniak sich auflöst. In der Wärme wird diese Lösung reduziert. Mit Fehlingscher Lösung ent-

steht ein blauer Niederschlag, der durch Kochen weder gelöst, noch reduziert wird. Ebenso tritt beim Erwärmen mit Kupferacetat eine Fällung ein. Mit Quecksilberchlorid gibt die wäßrige Lösung der Base einen weißen Niederschlag, welcher beim Kochen nicht reduziert wird. Eine ätherische Lösung von Pikrinsäure erzeugt in einer ebensolchen des Pyrazolins eine gelbe, ölige Fällung, die auch in der Kälte nicht fest wird. In konzentrierter Salzsäure löst sich die Base zu einer klaren Flüssigkeit, welche beim Eintrocknen nicht krystallinisch wird sowie mit Platinchlorid keine Fällung und beim Eindunsten kein krystallisierendes Salz gibt. Die salzsaure Lösung färbt Holzstoff intensiv gelb.

Wird die Lösung der Base in Tetrachlorkohlenstoff mit einer ebensolchen Lösung von Brom versetzt, so wird das Brom unter Entfärbung verbraucht. Es entsteht unter Selbsterwärmung eine orangerote, ölige Fällung, während Ströme von Bromwasserstoff entweichen; diese Fällung, welche sehr wahrscheinlich 4-Methyl-5-äthyl dibrompyrazol darstellt, ist in Alkohol löslich und wird aus der alkoholischen Lösung durch Wasser wieder gefällt. Versetzt man die schwach alkalische Lösung des Pyrazolins unter Eiskühlung mit einer wäßrigen Lösung von p-Diazotoluolsulfat, so entsteht ein ziegelroter Azokörper, der sich in konzentrierter Salzsäure mit tief blauvioletter Farbe löst. Diese Lösung färbt sich beim Verdünnen mit Wasser hellrot und läßt beim Neutralisieren mit Ammoniak den Farbstoff in gelbroten Flocken wieder fallen.

Körper $C_{24}H_{42}N_6$. Diese hochsiedende Substanz (S. 318) bildet das Hauptprodukt bei der Einwirkung von Maleinsäure auf Propionaldazin (Analyse I) bzw. von Propionaldehyd auf maleinsaures Hydrazin (Analyse II).

- I. 0,0981 g gaben 0,2495 g CO_2 und 0,0885 g H_2O .
 0,1124 g gaben 20,0 ccm N bei 15° und 743 mm.
 II. 0,1055 g gaben 0,2679 g CO_2 und 0,0978 g H_2O .
 0,1086 g gaben 18,8 ccm N bei 11° und 754 mm.

	Berechnet für	Gefunden:	
	$C_{24}H_{42}N_6$ (414):	I.	II.
C	69,57	69,36	69,25 %
H	10,14	10,02	10,30 „
N	20,29	20,36	20,48 „ .

Das Molekulargewicht wurde durch Erniedrigung des Gefrierpunktes einer Lösung der Substanz in Benzol bestimmt.

I. 0,089 g gaben in 15,23 g Benzol 0,074° Depression.

II. 0,155 g gaben in 15,23 g Benzol 0,129° Depression.

Berechnet für		Gefunden:	
$C_{24}H_{48}N_6$:		I.	II.
M	414	395	395.

Der Körper, welcher nicht krystallisiert erhalten werden konnte, bildet ein gelbrotes, dickes Öl, das unter 18 mm bei 245—250° siedet und in kaltem Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol leicht löslich, in Wasser fast unlöslich ist. Er verhält sich wie eine Base, färbt rotes Lackmuspapier blau und wird von Säuren leicht aufgenommen. Die Substanz reduziert ammoniakalische Silberlösung bei mäßiger Wärme.

Bemerkenswert ist, daß sämtliche Salze der Verbindung mit Säuren nur in öligor Form erhalten werden konnten, eine Beobachtung, welche Curtius und Zinkeisen¹⁾ an vielen trisubstituierten Pyrazolinen gemacht haben. Das salzsaure Salz scheidet sich stets ölig aus, wenn man z. B. zur alkoholischen oder ätherischen Lösung des Körpers Salzsäuregas bringt, oder wenn man die Base in wäßriger Salzsäure auflöst. Ätherische Oxalsäure, zur ebensolchen Lösung des Körpers gefügt, bewirkt ebenfalls nur eine ölige Fällung. Auch Pikrinsäure gibt, zur ätherischen Lösung gesetzt, ein gelbes, öliges Produkt. Diese Fällungen erstarrten weder im Exsiccator, noch in einer Kältemischung. Die wäßrige Lösung gibt mit Quecksilberchlorid einen weißen Niederschlag. Die salzsaure Lösung färbt Holzstoff intensiv gelb.

Mit p-Diazotoluolsulfat liefert die Verbindung in sehr schwach alkalischer Lösung unter Eiskühlung einen gelben Farbstoff; dieser konnte aber auch nicht isoliert werden, da er sehr leicht verharzt. In konzentrierter Salzsäure löst sich der Azokörper zu einer tiefroten Flüssigkeit und kann durch Natronlauge wieder gefällt werden. Beim Verdünnen der salzsauren Lösung mit Wasser dissoziiert die Substanz und nimmt eine mehr blauviolette Farbe an.

Die Konstitution der hochsiedenden Base ist noch nicht sicher festgestellt. Sie besteht zweifellos aus vier Molekülen

¹⁾ Dies. Journ. [2] 58, 310 (1898).

der einfachen Base. Dabei gehen zwei Atome Stickstoff und sechs Atome Wasserstoff verloren. Dieser Verlust entspricht also 2 Mol. Ammoniak, die in der Tat zum größten Teil in der alkalischen Flüssigkeit, aus welcher die beiden Pyrazoline bei der Darstellung gefällt wurden, sich finden.

Aus 10 g Propionaldazin wurden nach der Umlagerung 0,7 g 4-Methyl-5-äthylpyrazolin und 5,5 g der Base $C_{24}H_{42}N_6$ erhalten. Nachdem die Pyrazoline durch Ausäthern entfernt waren, wurde die alkalische Lösung mit Wasser verdünnt und der Destillation unterworfen. Das übergelassene Ammoniak wurde als Salmiak gewogen und zur Analyse weiter in Platinsalmiak übergeführt. Erhalten: 1,16 g NH_4Cl . Erwartet wurden nach der Gleichung,

1,42 g NH_4Cl .

0,445 g Platinsalz gaben 0,1935 g Pt.

Berechnet für $PtCl_6(NH_4)_2$ (444):

Pt 43,92

Gefunden:

49,48 %.

Vielleicht sind 4 Mol. 4-Methyl-5-äthylpyrazolin in der Weise zusammengetreten, daß aus dem einen Molekül nach Analogie der Zersetzung der Pyrazolincarbonsäureester¹⁾ unter Stickstoffabspaltung ein Trimethylenring entsteht, welcher noch eine Methyl- und Äthylgruppe enthält,

und der sich sodann im statu nascendi mit drei weiteren Molekülen des Pyrazolins unter Austritt von Wasserstoff vereinigt. Die Konstitution würde nach dieser Annahme durch das Formelbild

auszudrücken sein und wäre vollkommen analog der des von Curtius und Zinkeisen aus Äthylidenazin neben 5-Methylpyrazolin erhaltenen Produktes.²⁾ Hiernach enthielte der

¹⁾ Ed. Buchner, Ann. Chem. 273, 229 (1893).

²⁾ Dies. Journ. [2] 58, 332 (1898).

Körper noch drei 4-Methyl-5-äthylpyrazolinkerne; wie aus obigem hervorgeht, zeigt die Verbindung in der Tat alle Reaktionen des einfachen 4-Methyl-5-äthylpyrazolins.

Säuert man nach Abscheidung der beiden Pyrazoline die alkalische Flüssigkeit mit verdünnter Schwefelsäure an, so fällt Fumarsäure¹⁾ aus. Der daraus zur Charakterisierung dargestellte Fumarsäuredimethylester²⁾ krystallisierte in den bekannten langen Prismen vom Schmp. 103°.

0,1261 g gaben 0,2299 g CO₂ und 0,0641 g H₂O.

Berechnet für C ₆ H ₈ O ₄ (144):	Gefunden:
C 50,00	49,72 %
H 5,55	5,65 „

Der Dimethylester wurde endlich noch mit starkem, wäßrigem Ammoniak längere Zeit stehen gelassen, wobei Fumaramid³⁾ als sandiges Pulver erhalten wurde.

III. Hydrazid und Azid der Benzylmalonsäure.

[Nach Versuchen von Owen E. Mott.⁴⁾]

Benzyl-malonsäure-dihydrazid,

100 g Benzylmalonsäurediäthylester, der am besten nach dem schönen, neuen Verfahren von Leuchs⁵⁾ dargestellt wird,

¹⁾ Vgl. Foersterling, dies. Journ. [2] 51, 395 (1895).

²⁾ Ebenda.

³⁾ Curtius u. Koch, dies. Journ. [2] 38, 478 (1888).

⁴⁾ Owen E. Mott, „Über Benzylmalonhydrazid“. Inaug.-Diss. Heidelberg 1900. Druck von E. Geisendörfer. Die Arbeit enthält, wie mir der Verfasser mehrere Jahre nach seiner Promotion freiwillig eingestanden, zahlreiche falsche Analysen. Ich habe darauf die ganze Untersuchung in meinem Institut durch Herrn Wilhelm Sieber unter Leitung von Herrn Prof. Darapsky wiederholen lassen. Es gelang dabei, die Ausbeute an Azid aus dem Hydrazid beträchtlich zu steigern sowie ferner das Urethan fast quantitativ in Phenylacetaldehyd überzuführen. Ich gebe darum im folgenden nur die neuen Beobachtungen von Sieber wieder, ohne weiter auf die leider fast durchweg unzuverlässigen Angaben von Mott einzugehen. Curtius.

⁵⁾ Ber. 44, 1509 (1911).