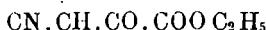


Lösung nicht oder nur langsam, weil unter Umlagerung, mit Kupferacetat zu reagieren. Anders unsere Substanz. Versetzt man die alkoholische Lösung mit Kupferacetat, so färbt sie sich sofort tiefgrün, und nach wenigen Augenblicken fällt die schon beschriebene, grüne, primäre Kupferverbindung aus, die man auch aus der Kaliumverbindung mit Kupfersulfat oder aus der Enolform und ihren Hydraten mit Kupferacetat erhalten kann. Das ist aber das Verhalten eines Enols, und wir halten deshalb für die Form vom Schmp. 123—124° die Konstitution eines Keto-enols



für wahrscheinlicher. Eine solche Verbindung muß in der Tat das erwähnte Kupfersalz momentan bilden. Wir haben ferner beobachtet, daß beim Zersetzen des letzteren mit Säuren nicht die labile Doppel-enolform, wie aus der Kaliumverbindung, sondern gleich die in Rede stehende Form entsteht. Überdies ist sie in Laugen leicht und schnell mit gelber Farbe löslich. Freilich sollte man eine Eisenchloridreaktion erwarten.

Die große Zahl von Isomeren, welche Knorr<sup>1)</sup> bei dem ähnlich gebauten Diacetbernsteinsäureester aufgefunden hat, läßt es natürlich als möglich erscheinen, daß auch vom Äthylencyanid-di-oxalester noch weitere Formen existieren, die bei der vorstehenden Untersuchung noch nicht zutage getreten sind.

**31. Carl Bülow und C. Bozenhardt: Über die Bildung und die Aufspaltung der symmetrischen Bisazoverbindungen der Bis-acetessigester-[mesoxalyl-arylhydrazon]-dihydrazone und des Bis-acetessigester-[malonyldihydratons].**

(Eingegangen am 22. Dezember 1909.)

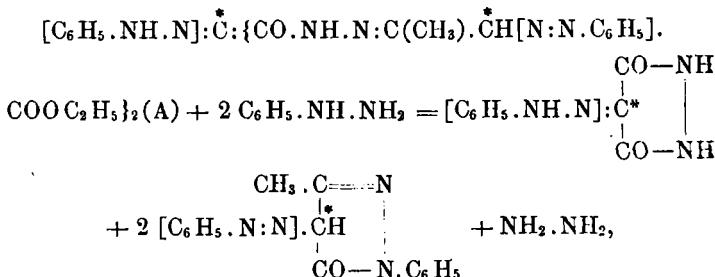
Bis-{[anilin-azo]-acetessigester}-malonyldihydrazon besitzt 3 reaktionsfähige Methylengruppen<sup>2)</sup>. Kuppelt man es in essigsaurer Lösung mit nur einem Molekül Diazobenzol, so hätte man trotzdem erwarten sollen, daß sich bilden würde: entweder das lateral unsymmetrische {[Anilin-azo]-acetessigester}-acetessigester-malonyldihydrazon oder das zentrosymmetrische Bis-{acetessigester}-mesoxalylphenylhydrazon-dihydrazon.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. **306**, 333 [1899].

<sup>2)</sup> Bülow, diese Berichte **41**, 654 [1908].

Keines von beiden entsteht; denn man erhält, nebeu kleineren Mengen von [Anilin-azo]-acetessigester, Cyclomalonylhydrazid<sup>1</sup>) und 3-Methyl-4-[anilin-azo]-5-pyrazolon in guter Ausbeute (72% der Theorie) Bis-{{[anilin-azo]-acetessigester}}-mesoxalylphenylhydrazone-dihydrazone.

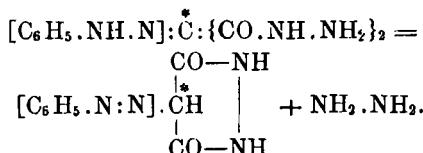
Diese Verbindung zerfällt 1. beim Erwärmen mit Phenylhydrazin in 1-Phenyl-3-methyl-4-[anilin-azo]-5-pyrazolon, 4-[Anilin-azo]-3,5-pyrazolidon und Hydrazin:



2. beim Kochen mit verdünnter Kalilauge in 3-Methyl-4-[anilino-azo]-5-pyrazolon und Mesoxalsäure-phenylhydrazon und

3. durch siedende Essigsäure in 3-Methyl-4-[anilinazo]-5-pyrazolonen, [Anilin-azo]-acetessigester und 4-[Anilin-azo]-3,5-pyrazolidonen.

Letzteres bildet sich glatt, wenn man das noch nicht beschriebene Mesoxalylphenylhydrazon-dihydrazid einige Stunden mit Eisessig kocht. Dabei wird ein Molekül Hydrazin in Freiheit gesetzt.



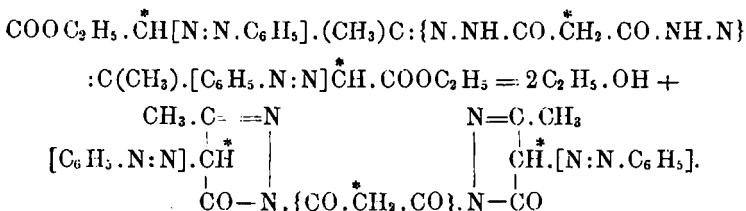
Zum Konstitutionsbeweise bauten wir das Bis- $\{[anilin-azo]-acetessigester\}$ -mesoxalylphenylhydrazon-dihydrazon aus seinen Bruchstücken wieder auf: Wir kupplten Phenylazoniumchlorid mit Malonsäureester, wandelten das so gewonnene Mesoxalsäureesterphenylhydrazon in Mesoxalyl-phenylhydrazon-dihydrazid um und kondensierten dieses endlich mit zwei Molekülen  $[Anilin-azo]$ -acetessigester. Die Reaktionen verlaufen glatt.

Noch ein dritter Weg führt zum selben Ziel: Man legt äquimolare Mengen von diazotiertem Anilin und Bis-*{[anilin-azo]-acetessigester}*-malonyldihydrazon zusammen. Letzteres aber

<sup>1)</sup> Bülow und Bozenhardt, diese Berichte **42**, 4790 [1909].

gewinnt man, wenn man 2 Mol. [Anilin-azo]-acetessigester mit 1 Mol. Malonyldihydrazid bei  $+5^{\circ}$  kondensiert. Es zeigt die Bülow'sche Reaktion nicht, spaltet sich bereits durch Kochen mit reinem Alkohol in 3-Methyl-4-[anilin-azo]-5-pyrazolon und Malonsäureester, durch Eisessig in Cyclomalonylhydrazid (x) und dasselbe Pyrazolon, durch Phenylhydrazin in Cyclomalonylhydrazid (x) und 1-Phenyl-3-methyl-4-[anilin-azo]-5-pyrazolon, durch heiße Kalilauge in 3-Methyl-4-[anilin-azo]-5-pyrazolon und Malonsäure und gibt mit Salpetersäure neben anderen Produkten: [p-Nitranilin-azo]-acetessigester.

Erhitzt man Bis-[{anilin-azo}-acetessigester]-malonyldihydrazone im Metallbade bis zur Verflüssigung, so verflüchtigt sich bei etwas erhöhter Temperatur in theoretischer Menge Alkohol, und es entsteht, neben dem unvermeidlichen 3-Methyl-4-[anilin-azo]-5-pyrazolon, das durch seine Zusammensetzung interessante 1.1-Malonyl-bis-{3-methyl-4-[anilin-azo]-pyrazolon}:



Nur eine einzige, derselben Klasse angehörende Verbindung ist bis jetzt durch Bülow's Arbeit über Azoverbindungen der Bis-[1.3-ketocarbonsäureester]-oxalsäuredihydrazone<sup>1)</sup> bekannt geworden: das 1.1-Oxaryl-bis-{3-methyl-4-[anilin-azo]-5-pyrazolon}. Die Zusammensetzung des 1.1-Malonylabkömmings ermittelten wir durch Zerlegung. Kocht man es mit Kalilauge oder Pyridin, so erhält man, als alleinige Spaltstücke 3-Methyl-4-[anilin-azo]-5-pyrazolon und schmelzpunktreine Malonsäure in 89% der Theorie. Die rücklaufende Synthese des Präparates gelang uns nicht, da die Neigung zum Zerfall — unter den obwaltenden Bedingungen — größer ist als sein Bildungsbestreben.

#### Experimenteller Teil.

Die Einwirkung von 1 Mol. Phenyl diazoniumchlorid auf Bis-{acetessigester}-malonyldihydrazone liefert als Hauptprodukt das Bis-[{anilin-azo}-acetessigester]-mesoxalylphenylhydrazone-dihydrazone. Der eingeengten Mutterlauge lässt sich durch kontinuierliche Extraktion mit Ligroin: [Anilin-azo]-acetessigester, durch Äther: 3-Methyl-[anilin-

<sup>1)</sup> Bülow, diese Berichte 40, 3787 [1907].

azo]-5-pyrazolon entziehen, und im Rückstand fanden wir endlich noch Cyclomalonylhydrazid (x) vom Schmp. 266—267°.

Kombination von Bis-acetessigester-[malonyldihydrazon] mit 3 Mol. diazotiertem *p*-Toluidin zu Bis-{[*p*-Toluidin-azo]-acetessigester}-mesoxalyl-*p*-methyl-phenylhydrazon-dihydrazon.

Legt man 2.4 g Bis-acetessigester-[malonyldihydrazon] in alkoholisch-essigsaurer Lösung mit der aus 2.15 g *p*-Toluidin hergestellten Diazoniumlösung zusammen, so setzen sich während 3-tägigen Stehenlassens 3.2 g eines rötlichgelben Niederschlags ab. Man kry stallisiert ihn aus viel heißem Eisessig um. Ausbeute an analysenreiner Substanz: 2.3 g = 50% der Theorie.

Das Bis-azo-monohydrazon kann auch gereinigt werden, indem man es in Chloroform löst und durch Zusatz von Ligroin kry stallinisch ausfällt. Man erhält es so in Form eines glänzenden Filzes orangeroter Nadelchen, die bei 209—210° schmelzen. Es löst sich außer in Chloroform auch noch gut in Benzol, schwer in Eisessig und Alkohol, nicht in Äther und Ligroin.

0.1101 g Sbst.: 0.2669 g CO<sub>2</sub>, 0.0595 g H<sub>2</sub>O. — 0.1183 g Sbst.: 20.7 ccm N (21.5°, 738 mm).

C<sub>36</sub>H<sub>42</sub>O<sub>6</sub>N<sub>10</sub> (710). Ber. C 60.84, H 5.91, N 19.72.  
Gef. » 61.16, » 6.04, » 19.73.

Aufbau des Bis-{[Anilin-azo]-acetessigester}-mesoxalyl-phenylhydrazon-dihydratons aus seinen Komponenten.

Mesoxalsäure-[phenylhydrazon]-dimethylester wurde nach dem Verfahren von Bülow und Ganghofer<sup>1)</sup> aus Malonsäure ester und Phenyl diazoniumchlorid dargestellt.

Löst man 11.8 g desselben in 60 ccm 96-prozentigem Alkohol, gibt 9 g 60-prozentige Hydrazinhydratlösung hinzu und kocht das Gemisch am Rückflußkühler, so beginnt bereits nach 2 Stunden die Abscheidung feiner Nadelchen, deren Menge rasch zunimmt. Nach 4 Stunden ist die Reaktion beendet. Das abgenutsche und mit verdünntem Alkohol gewaschene Reaktionsprodukt bildet einen bronze farbenen Filz, den man mehrmals aus verdünntem Alkohol unter Zusatz von etwas Tierkohle umkristallisiert.

Mesoxalylphenylhydrazon-dihydrat schmilzt bei 164°, löst sich ziemlich gut in Aceton, Alkohol, Chloroform und Eisessig und wenig oder kaum in Äther, Benzol, Ligroin und Wasser. Seine

<sup>1)</sup> Bülow und Ganghofer, diese Berichte 37, 4170 [1904].

verdünnt-alkalische Lösung ist gelb gefärbt; man kann aus ihr das Dihydrazid durch Einleiten von Kohlensäure unverändert wieder ausschälen.

0.1230 g Sbst.: 0.2062 g CO<sub>2</sub>, 0.0554 g H<sub>2</sub>O. — 0.0888 g Sbst.: 28.1 ccm N (16°, 725 mm).

C<sub>9</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>N<sub>6</sub>. Ber. C 45.76, H 5.09, N 35.59.  
Gef. » 45.72, » 5.03, » 35.64.

Das aus dem Dihydrazid und Essigsäureanhydrid hergestellte Mesoxalylphenylhydrazon-diacetyl-dihydrazid bildet, aus Alkohol umkrystallisiert, lange, gelbe Nadeln, die bei 246—247° schmelzen. Es ist ziemlich gut löslich in Methyl- und Äthylalkohol, in Aceton und Eisessig, schwer in Äther, Benzol, Ligroin und Wasser.

0.1450 g Sbst.: 33 ccm N (15°, 738 mm).

C<sub>18</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>N<sub>6</sub>. Ber. N 26.25. Gef. N 26.20.

Bis-{{[anilin-azo]-acetessigester}-mesoxalyl-phenyl-hydrazon-dihydrazon}.

Man mischt unter sorgfältiger Vermeidung von Erwärmung die abgekühlten Lösungen von 2.36 g Mesoxalylphenylhydrazon-dihydrazid in 8 ccm und von 4.7 g [Anilin-azo]-acetessigester in derselben Menge Eisessig. Bereits nach 10 Minuten beginnt die Abscheidung feiner Krystalle, die sich schnell vermehren, bis schließlich das Ganze zu einem steifen Brei geworden ist. Man nutsche ihn ab, wäscht ihn mit Essigsäure und Wasser aus und trocknet ihn im evakuierten Exsiccator über Natronkalk. Dann krystallisiert man die Verbindung um, indem man sie schnell in Eisessig löst, rasch filtriert und sofort, zur Vermeidung sekundärer Reaktionen, wieder abkühlt. Die Operation wird wiederholt. Das Bis-azo-trihydrazon wird so in feinen goldgelben Nadelchen erhalten, die bei 222 $\frac{1}{2}$ ° schmelzen und völlig übereinstimmen mit dem auf anderen, weniger guten Wegen gewonnenen, gleichnamigen Präparat.

0.1039 g Sbst.: 0.2260 g CO<sub>2</sub>, 0.0510 g H<sub>2</sub>O. — 0.0802 g Sbst.: 15.2 ccm N (20°, 732 mm). — 0.1746 g Sbst.: 32.6 ccm N (21°, 737 mm).

C<sub>33</sub>H<sub>36</sub>O<sub>6</sub>N<sub>10</sub> (668). Ber. C 59.28, H 5.39, N 20.96.  
Gef. » 59.32, » 5.49, » 21.27, 21.02.

Einwirkung von Phenylhydrazin auf Bis-{{[anilin-azo]-acetessigester}-mesoxalyl-phenylhydrazon-dihydrazon}.

3.34 g des bei 222 $\frac{1}{2}$ ° schmelzenden Dihydrazons wurden mit 1.1 g frisch destilliertem Phenylhydrazin und 30 ccm Eisessig zwei Stunden am Rückflußkühler zum Kochen erhitzt. Dabei löst es sich langsam auf. Nach 24-stündigem Stehen hatten sich breite, orange

Krystallnadeln mit blauem Reflex abgesetzt, die umkristallisiert, bei 154—155° schmelzen: 1-Phenyl-3-methyl-4-[anilin-azo]-5-pyrazolon. Ausbeute 2.3 g = 85% der Theorie.

0.1385 g Sbst.: 24.2 ccm N (15°, 735 mm).

$C_{16}H_{14}ON_4$ . Ber. N 20.14. Gef. N 20.03.

Versetzt man die eisessigsäure Mutterlauge bis zur beginnenden Trübung mit Wasser und läßt sie stehen, so scheiden sich wenig große, rote und mehr gelbrote, kleinere Nadeln ab. Die ersten entfernt man durch Auskochen mit Alkohol. Der Rückstand, aus Eisessig umkristallisiert, schmilzt bei 266°; 4-[Anilin-azo]-3.5-pyrazolidon.

0.1070 g Sbst.: 26.2 ccm N (17°, 726 mm).

$C_9H_8O_2N_4$ . Ber. N 27.45. Gef. N 27.53.

Das Azopyrazolidon ist am besten löslich in Eisessig, weniger gut in Alkohol und sehr schlecht oder gar nicht in den sonstigen gebräuchlichen Solvenzien. Von verdünntem Alkali wird es leicht aufgenommen und durch Kohlensäure aus der gelb gefärbten Lösung wieder abgeschieden.

4-[Anilin-azo]-3.5-pyrazolidon  
aus Mesoxalyl-phenylhydrazon-dihydrazid.

Werden 2 g Mesoxalyl-phenylhydrazon-dihydrazid vier Stunden lang mit 30 ccm Eisessig zum Kochen erhitzt, so beginnt alsbald die Abscheidung feiner Nadelchen. Saugt man sie ab, nachdem die Flüssigkeit langsam erkaltet ist, so bilden sie einen braunen Filz, den man zuerst mit Eisessig, dann mit Alkohol wäscht. Verdünnt man die Mutterlauge mit Wasser bis zur Trübung, so kann man noch eine weitere Menge desselben Präparates gewinnen. Gesamtausbeute 1.65 g = 94% der Theorie an 4-[Anilin-azo]-3.5-pyrazolidon vom Schmp. 265—266°.

0.1608 g Sbst.: 0.3118 g  $CO_2$ , 0.0596 g  $H_2O$ . — 0.0949 g Sbst.: 23.2 ccm N (16°, 725 mm).

$C_9H_8O_2N_4$ . Ber. C 52.94, H 3.92, N 27.45.

Gef. » 52.89, » 4.14, » 27.55.

Neutralisiert man die essigsäure Mutterlauge mit Sodalösung und schüttelt einen Teil der filtrierten Flüssigkeit mit Benzaldehyd, so scheidet sich nach kurzer Zeit gelbes Benzalazin ab. Curtiussche Probe auf Hydrazin. Eine andere Probe reduziert bereits in der Kälte Fehlingsche Lösung. Hydrazin ist also abgespalten.

### Bis-*{[anilin-azo]-acetessigester}*-malonyldihydrazon.

Man mischt die abgekühlten Lösungen von 4.7 g [Anilin-azo]-acetessigester in 15 ccm und von 1.32 g Malonyldihydrazid in 5 ccm Eisessig unter Vermeidung jeglicher Erwärmung. Bleibt die Flüssigkeit dann bei  $+5^\circ$  stehen, so erstarrt das Ganze zu einem Krystallbrei, den man scharf abnutsche und dann über Ätzkalk trocknet. Rohausbeute 4.8 g = 80% der Theorie. Man reinigt das Bis-*{[anilin-azo]-acetessigester}*-malonyldihydrazon, indem man es in Benzol löst und mit Ligroin versetzt, bis Trübung auftritt. Dabei muß man vorsichtig zu Werke geben, weil sich sonst das Kombinationsprodukt in Ölträpfchen ausscheidet, die nur langsam krystallisieren. Anderenfalls setzt es sich in winzigen, zu Rosetten vereinigten Nadeln ab. Wiederholt man das Verfahren und krystallisiert zum Schluß die Verbindung aus absolutem Alkohol um, so erhält man ein Präparat, das bei  $128^\circ$  schmilzt, unter Gasentbindung wieder fest wird und sich dann beim höheren Erhitzen bei  $217-218^\circ$  aufs neue verflüssigt.

Das Bis-*{[anilin-azo-acetessigester]}*-malonyldihydrazon löst sich leicht in heißem Eisessig, in Benzol, Chloroform, Essigester, Aceton, Toluol, Xylol und Tetrachlorkohlenstoff, schwer in kaltem Eisessig und Alkohol, nicht in Ligroin und Wasser. Es gibt die Bülow'sche Reaktion nicht. Reduziert man seine essigsäure Lösung mittels Zinkstaub, so wird sie farblos. Übersättigt man das Ganze mit Kalilauge und zieht die Flüssigkeit im Extraktionsapparat mit Äther aus, so hinterbleibt nach dem Verdunsten des Lösungsmittels bei niederer Temperatur ein schwach gelbliches Öl: Anilin, denn man kann aus seiner Diazoniumchloridlösung und R-Salz zum bekannten Ponceau 2 G gelangen.

0.1247 g Sbst.: 0.2639 g  $\text{CO}_2$ , 0.0601 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1509 g Sbst.: 0.3177 g  $\text{CO}_2$ , 0.0757 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1009 g Sbst.: 17.2 ccm N ( $13^\circ$ , 725 mm). — 0.1416 g Sbst.: 25 ccm N ( $20^\circ$ , 734 mm).

$\text{C}_{27}\text{H}_{32}\text{O}_6\text{N}_8$ . Ber. C 57.44, H 5.67, N 19.85.  
Gef. » 57.73, 57.42, » 5.39, 5.61, » 19.41, 19.87.

### Spaltung des Bis-*{[anilin-azo]-acetessigester}*-malonyldihydrazons.

#### a) Durch Kochen mit Alkohol.

Erhitzt man 2 g des Dihydrazons 20 Stunden lang am Rückflußkübler mit 200 ccm 96-prozentigem Alkohol und dampft die filtrierte Lösung dann auf 30 ccm ein, so krystallisieren große, orangefarbene, blauschimmernde Blätter aus, die bei  $199^\circ$  schmelzen. Ausbeute 1.1 g:

3-Methyl-4-[anilin-azo]-5-pyrazolon. Dampft man die Mutterlauge ein, so hinterbleibt ein nach Malonsäureester riechendes Öl.

b) Durch Erhitzen für sich im Metallbade.

2.32 g Bis-{[anilin-azo]-acetessigester}-malonyldihydrazone wurden in einem Fraktionierkölbchen langsam im Metallbade erwärmt. Bis alles geschmolzen ist, wird die Temperatur konstant erhalten. Steigert man sie, so beginnt Gasentwicklung, die man wiederum bei gleichbleibender Wärme zu Ende gehen läßt. Das ist nach etwa 15 Minuten der Fall, währenddessen der vorher ölige Kolbeninhalt zu einem staubtrocknen Pulver erstarrt ist. In der Vorlage haben sich angesammelt 0.48 g Flüssigkeit: Theorie 0.46 g Alkohol. Ein im Vakuum ausgelöhrter Versuch ergab, ohne wesentliche Vorteile, das gleiche Endresultat: 5.7 g Sbst. wurden bei 50 mm Druck 20 Minuten im Metallbade erhitzt. Die Zersetzung findet bei 85—90° Innentemperatur statt. Die Gewichtsabnahme betrug 0.88 g, während die Theorie 0.92 verlangt.

5 g des so gewonnenen Rohproduktes wurden mit 200 ccm Alkohol 2 Stunden am Rückflußkübler ausgekocht, heiß abgenutscht und der Rückstand mit 50 ccm siedendem Sprit nachgewaschen. 3.5 g waren ungelöst geblieben. Die orangegelbe Verbindung schmilzt bei 230—231°. Aus dem eingengten Filtrat ließ sich mit Leichtigkeit 3-Methyl-4-[anilin-azo]-5-pyrazolon isolieren.

Zur Reinigung des schwer löslichen Präparates bewährte sich Pyridin, wenn schon auch durch dieses Lösungsmittel beträchtliche Verluste durch aufspaltende Wirkung zu verzeichnen sind. Man löst 3 g in 150 ccm reinstem Pyridin schnell auf und kühlte die filtrierte Lösung sofort wieder ab. Nach eintägigem Stehen hatten sich 1.4 g eines gelbroten, feinkristallinischen Körpers abgeschieden, den man zuerst mit Alkohol, dann mit etwas stark verdünnter Salzsäure und endlich wieder mit Alkohol wäscht und nun nochmals eine halbe Stunde am Rückflußkübler mit 50 ccm Spiritus auszieht. Das reine Präparat schmilzt bei 225 1/2°. Seine Untersuchung ergab, daß es 1.1-Malonyl-bis-{3-methyl-4-[anilin-azo]-5-pyrazolon} ist.

0.1477 g Sbst.: 32 ccm N (19°, 715 mm). — 0.0814 g Sbst.: 0.1739 g CO<sub>2</sub>, 0.0302 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>23</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub>N<sub>6</sub> (472). Ber. C 58.47, H 4.23, N 23.72.

Gef. » 58.27, » 4.15, » 23.84.

Konstitutionsbeweis des 1.1-Malonyl-bis-{3-Methyl-4-[anilin-azo]-5-pyrazolons durch Spaltung mit Kalilauge.

Kocht man 2.36 g des Malonyl-pyrazolons 2 Stunden am Rückflußkübler mit 10-prozentiger Kalilauge, so geht es langsam mit gelbroter

Farbe in Lösung. Da sich nach 24 Stunden aus ihr keine feste Substanz ausgeschieden hatte, wurde sie mit Kohlensäure übersättigt. Dabei schied sich ein gelbrotes Pulver ab, das umkristallisiert die orangen, blauschimmernden Blättchen des bei 199–200° schmelzenden 3-Methyl-4-[anilin-azo]-5-pyrazolons lieferte.

Das Filtrat wurde mit Salzsäure zersetzt, dann auf dem Wasserbade zur Staubtrockne verdampft, der Rückstand feinst verrieben und einige Stunden im Soxhlet-Apparat mit Äther ausgezogen. Aus dem Extrakt ließen sich 0.45 g = 89% der Theorie reine, großkristallisierte Malonsäure abscheiden.

Auch durch Ammoniak und Pyridin lässt sich das 1.1-Malonyl-bis{-3-methyl-4-[anilin-azo]-5-pyrazolon} in seine beiden Komponenten zerlegen. Seine Synthese aus Malonsäuremethyl-ester und 3-Methyl-4-[anilin-azo]-5-pyrazolon gelang uns nicht trotz Anwendung der verschiedensten Bedingungen. Die Acylbindung an N-1 scheint zu locker zu sein, um den Wiederaufbau aus den Spaltstücken zu gestatten.

#### Bis-{{[p-toluidin-azo]-acetessigester}-malonyldihydrazon.}

5 g [p-Toluidin-azo]-acetessigester werden in 10 ccm Eisessig gelöst und bei niedriger Temperatur gemischt mit 1.3 g Malonyldihydrazid in 5 ccm Eisessig. Nach 2 Stunden war das Ganze zu einem orangefarbenen, blättrigen Brei erstarrt. Man saugt die Kombination scharf ab und wäscht sie mit immer schwächerer Essigsäure aus.

Das getrocknete Präparat lässt sich dann ohne wesentliche Veränderung aus siedendem Alkohol umkristallisieren. Man erhält glänzende, orangefarbene, versilzte Nadeln, die bei 114–115° schmelzen.

Bis-{{[p-toluidin-azo]-acetessigester}-malonyldihydrazon} ist leicht löslich in heißem Alkohol, Chloroform, Benzol und Eisessig, schwer in kaltem Alkohol und in Äther, unlöslich in Ligroin.

0.1090 g Sbst.: 0.2340 g CO<sub>2</sub>, 0.0600 g H<sub>2</sub>O. — 0.1280 g Sbst.: 21.4 ccm N (17°, 731 mm).

C<sub>29</sub>H<sub>36</sub>O<sub>6</sub>N<sub>4</sub>. Ber. C 58.78, H 6.06, Cl 18.92.  
Gef. > 58.55, > 6.15, > 18.90.