

Über die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf das Aldol aus Isobutyry- und Formaldehyd

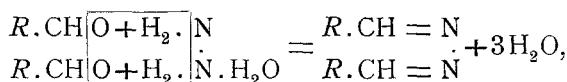
von

Berthold König.

Aus dem chemischen Laboratorium des Hofrathes Prof. Ad. Lieben an der
k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 17. April 1902.)

Nach den Arbeiten von Curtius und seinen Schülern¹ wirkt Hydrazinhydrat auf Aldehyde unter Wasserabspaltung so ein, dass zwei Moleküle Aldehyd mit einem Molekül Hydrazinhydrat in Reaction treten:



wobei also ein symmetrisches Aldazin entsteht.

Im Hinblicke auf diese und zwei im Laboratorium des Hofrathes Lieben von Franke ausgeführte Arbeiten² unternahm ich es auf Anregung des Herrn Hofrathes Lieben, die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf das Aldol³ aus Isobutyry- und Formaldehyd zu studieren.

Die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf dieses Aldol, den 2, 2-Dimethyl-3-oxypropionaldehyd, sollte zeigen, ob auch hier die von Franke beobachtete Reaction der vorausgehenden

¹ Journal für prakt. Chemie, 39, 43; 44, 103; 50, 508.

² Monatshefte für Chemie, XIX, 578; XX, 556.

³ Ebenda, XXI, 216.

Aufspaltung des Aldols und der nachfolgenden Wechselwirkung des Hydrazins mit den Aldolcomponenten (den Aldehydmolekülen) eintritt, oder das Hydrazin mit den beiden Aldehydsauerstoffen zweier unzerlegten Aldolmoleküle zur Reaction gelangt.

20 g des frisch dargestellten Aldols wurden mit der entsprechenden Menge Hydrazinhydrats (zwei Moleküle Aldol auf ein Molekül Hydrazinhydrat) oder vielmehr mit Hydrazinsulfat und der berechneten Menge concentrirter Sodalösung zusammengebracht.

Die auf der Oberfläche der Flüssigkeit schwimmenden Aldolstückchen zeigten während der ersten Minuten keine Veränderung, färbten sich aber bald stellenweise schwefelgelb, und allmählich nahmen immer größere Partien diese Farbe an. Das Thermometer zeigte stets unverändert die Zimmertemperatur. Nachdem das Reactionsgemisch über Nacht gestanden war, hatte sich eine gelbliche, ölige Schichte gebildet in welcher aber noch Aldolstückchen schwammen.

Um ein rascheres und vollständiges Einwirken der noch festen Aldoltheilchen zu veranlassen, erwärme ich den Kolben auf dem Wasserbade auf circa 85° , bei welcher Temperatur das Aldol schmelzen musste.

Nach einstündigem Erwärmen wurde die gelbe, ölige Schichte in Äther aufgenommen und von der wässerigen Schichte getrennt, die gelbe, ätherische Lösung mit geglähter Pottasche getrocknet und hierauf die Hauptmenge des Äthers durch Destillation entfernt.

Der dickflüssige Rückstand der ätherischen Lösung wurde einer Vacuumdestillation zu unterwerfen versucht, wobei bei einer Temperatur von 30° und dem Drucke von 25 mm einige wasserhelle Tropfen (Wasser) übergiengen, während der Kolbeninhalt zu einer gelblichen Masse erstarrte, die auf dem Wasserbade nicht schmolz. Daraufhin wurde die Destillation unterbrochen.

Die feste Substanz wurde nun in Alkohol gelöst und kry stallisierte beim Abdunsten desselben in großen Platten, die auf einem Thonteller abgepresst und mit Petroläther gewaschen wurden, da sie sich in diesem schwer löslich zeigten. Eine

Probe der so erhaltenen, immerhin noch unreinen Substanz von gelblichweißer Farbe zeigte den Schmelzpunkt $133\cdot5^\circ$.

Mit je 1 g Substanz stellte ich Destillationsversuche an.

Die Substanz destillierte bei 165° und 25 mm Druck unter heftigem Stoßen und Bildung dichter Nebel, so dass sich das Vacuum bedeutend verschlechterte und die Destillation unterblieben musste. Während die zur Destillation verwendete Substanz einen schwachen Geruch hatte, zeigten das Destillat und der Rückstand einen sehr starken aminartigen (an die Condensationsproducte des Isobutyraldehydes mit Aminen erinnernden) Geruch.

Unter gewöhnlichem Druck destilliert ein kleiner Theil der Substanz bei circa 190° ohne merkliches Stoßen als gelbe Flüssigkeit. Hiebei war ebenfalls Nebelbildung schon unterhalb der angegebenen Temperatur bemerkbar. Der größere Theil der Substanz blieb als dunkler fester Körper zurück. Destillat und Rückstand besaßen denselben durchdringenden Geruch wie die Producte der Vacuumdestillation.

Da eine Reinigung des Einwirkungsproductes durch fractionierte Destillation nicht erzielt werden konnte, versuchte ich, die Substanz durch Ümkristallisieren zu reinigen. Sie wurde in Alkohol gelöst, zur Entfärbung mit Thierkohle behandelt und in der Vacuumglocke zum Krystallisieren gebracht. Der Krystallbrei wurde an der Saugpumpe von der Mutterlauge befreit (Schmelzpunkt der Krystalle 141°), in Aceton, worin er leicht löslich ist, aufgelöst. Die daraus krystallisierenden Platten wurden auf einem Thonteller abgepresst, mit Petroläther gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet. Auf diese Weise erhielt ich ein farbloses krystallisiertes Product von dem Schmelzpunkte 150° , das ich zu den folgenden Analysen benützte.

- I. 0.0755 g Substanz gaben, mit CuO verbrannt, 0.0631 g H_2O ($= 0.007 \text{ g H}$) und 0.1652 g CO_2 ($= 0.0451 \text{ g C}$).
- II. 0.3475 g Substanz gaben 0.2990 g H_2O ($= 0.0332 \text{ g H}$) und 0.7610 g CO_2 ($= 0.2075 \text{ g C}$).
- III. 0.1133 g Substanz gaben 0.104 g H_2O ($= 0.01155 \text{ g H}$) und 0.2475 g CO_2 ($= 0.0674 \text{ g C}$).

IV. 0.2175 g Substanz gaben, mit CuO verbrannt, bei 23° und 754 mm Barometerstand 27.5 cm^3 feuchten Stickstoff ($= 0.03075\text{ g N}$).

V. 0.2125 g Substanz gaben, mit CuO verbrannt, bei 23° und 743 mm Barometerstand 27.2 cm^3 feuchten Stickstoff ($= 0.0300\text{ g N}$).

Das entspricht in 100 Theilen:

	Gefunden					Berechnet auf $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{N}_2$
	I.	II.	III.	IV.	V.	
C	59.7	59.7	59.5	—	—	60
H	9.27	9.6	10.2	—	—	10
N.....	—	—	—	14.14	14.1	14
O	—	—	—	16.16	16.2	16

Die Verbrennungsanalysen ergaben somit einen Körper $(\text{C}_5\text{H}_{10}\text{ON})_m = m \cdot 100$. Um nun den Coefficienten m festzustellen, wurden Molekulargewichtsbestimmungen der Substanz vorgenommen:

α) Durch Gefrierpunktserniedrigung.

0.3792 g Substanz erniedrigten den Gefrierpunkt von 14.471 g Benzol (Concentration der Lösung 26.2%) um 0.64° , woraus sich das Molekulargewicht der Substanz zu 209.1 berechnen lässt.

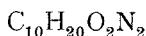
β) Durch Siedepunktserhöhung.

0.1842 g Substanz erhöhten den Siedepunkt von 19.463 g Benzol (Concentration der Lösung 9.48%) um 0.12° , woraus sich das Molekulargewicht 205.4 ergibt.

Diesen Bestimmungen zufolge ist der Coefficient

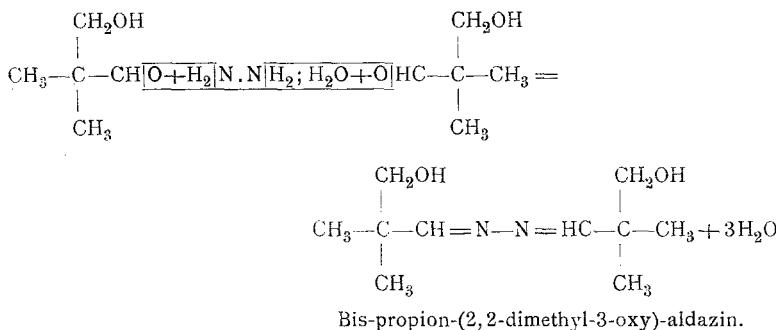
$$m = 2,$$

und wir müssen der Substanz die empirische Formel



zuerkennen.

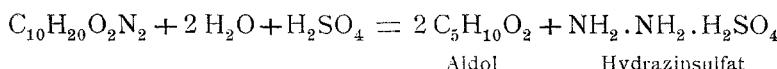
Wenn ihr die Constitution eines Aldazins zukommt, dürfte ihre Bildung im Sinne der folgenden Gleichung statthaben:



Um zu entscheiden, ob ein Aldazin oder ein Pyrazolin-derivat vorliegt, wurde die Einwirkung von Säuren auf den Körper $C_{10}H_{20}O_2N_2$ eingehend untersucht. Ist er ein Aldazin, so muss er durch Säuren in seine Componenten aufgespalten werden, als Pyrazolinderivat aber sich gegen Säuren beständig erweisen.

Das Verhalten des Einwirkungsproduktes $C_{10}H_{20}O_2N_2$ gegen verdünnte Schwefelsäure.

5·3 g Substanz wurden in 15 prozentiger Schwefelsäure gelöst und die intensiv gelbe Lösung zwei Stunden lang auf dem Wasserbade auf einer Temperatur von circa 90° gehalten. Die Lösung trübte sich, es schieden sich kleine Krystalle (Hydrazinsulfat) aus. Nach mehrstündigem Stehen wurde sie ausgeäthert, die ätherische Schichte mit gechlühter Pottasche getrocknet und der Äther im Vacuum abgedunstet. Es hinterblieben aus der ätherischen Lösung farblose Krystallmassen, welche den Schmelzpunkt 92° zeigten, also mit dem Aldol (Schmelzpunkt 90°) identisch waren, während die wässerige Schichte beim Einengen immer mehr Krystalle absonderte, welche durch Aussehen, Schwerlöslichkeit in Wasser und Fällen einer Lösung reiner Krystalle durch Baryumnitrat als Hydrazinsulfat erkannt wurden. Es hatte sich etwa 1 g Aldol und 1·7 g Hydrazinsulfat ergeben; die Wechselwirkung ist also nicht ausschließlich im Sinne der Gleichung



verlaufen, sondern es haben sich auch noch Nebenreactionen vollzogen. Die wässerige Schichte hinterließ denn auch einen harzartigen, nach Malz riechenden, klebrigen Rückstand, der nicht gereinigt und daher auch nicht untersucht werden konnte.

Die Einwirkung von Schwefelsäure auf den Körper $C_{10}H_{20}O_2N_2$ ist somit einer der Beweise dafür, dass wir ein Aldazin vor uns haben.

Das Verhalten des Einwirkungsproductes $C_{10}H_{20}O_2N_2$ gegen Chlorwasserstoffsäure.

In dieser Richtung wurden drei Versuche angestellt, welche die Einwirkung von

1. wässriger Salzsäure auf die wässerige Lösung des Aldazins;
2. gasförmigem, trockenem HCl auf $C_{10}H_{20}O_2N_2$ in alkoholischer Lösung;
3. gasförmigem, trockenem HCl auf die in Benzol gelöste Substanz klarlegen sollten.

1.

6·3 g. Substanz wurden in 10 cm^3 Wasser gelöst und mit 25 cm^3 einer 18 prozentigen wässerigen Salzsäure vier Stunden hindurch auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erhitzt. Es bildeten sich zwei Schichten: die obere, gelbliche zeigte ölige Consistenz, die untere, wässrig-salzsaure Schichte war in der Hitze klar, trübte sich aber beim Abkühlen (Ausscheidung eines krystallinischen Pulvers). Der Kolbeninhalt wurde ausgeäthert, die ätherische Schichte von der wässerigen geschieden und beide Lösungsmittel im Vacuum abgedunstet.

Die wässerige Schichte hinterließ einen gelben Krystallbrei, der von anhaftender Feuchtigkeit und HCl über H_2SO_4 und KOH befreit wurde. Das resultierende gelbe Krystallpulver wurde durch wiederholtes Waschen mit kleinen Mengen von Alkoholäther und Abpressen auf der Thonplatte fast farblos.

Um nun zu bestimmen, ob in diesem Pulver das Chlorhydrat eines Pyrazolinderivates oder des Hydrazins vorliegt, wurde der Chlorgehalt desselben ermittelt:

0·4163 g Substanz gaben, in schwach salpetersaurer Lösung mit Silbernitrat gefällt, 1·0796 g AgCl, das ist 0·26697 g Cl.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet auf		
		$\text{N}_2\text{H}_4 \cdot 2\text{HCl}$	$\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{HCl}$	$\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{N}_2 \cdot \text{HCl}$
Cl (=35·37)...	64·13	67·54	51·79	14·99

Diese Analyse ergibt also, dass die wässerige Lösung Hydrazinbichlorhydrat enthielt, welches jedoch durch Spuren von Aldol, vielleicht auch durch Monochlorhydrat verunreinigt war.

Aus der ätherischen Lösung hinterblieb eine gelbliche, dickflüssige, in Alkohol leicht lösliche Substanz. Sie wurde auf einen Thonteller gebracht und über H_2SO_4 getrocknet, wobei sie nach einigen Tagen theilweise krystallisierte. Die Krystalle waren aber von einer klebrigen, harzartigen Masse umgeben und lieferten nach zweimaligem Umkristallisieren aus Alkoholäther eine in trockenem Zustande gelblich-weiße Substanz von dem Schmelzpunkte 69° (Aldol, reinst, Schmelzpunkt 89 bis 90°, bei schwacher Verunreinigung schmilzt es aber 15 bis 20° tiefer). Die harzartige, auch bei dem folgenden Versuche mit alkoholischer Salzsäure entstehende Substanz war in Wasser unlöslich und betrug gegen neun Procent des aus der ätherischen Lösung gebliebenen Rückstandes.

2.

Beim Einleiten von trockener Chlorwasserstoffsäure in die farblose alkoholische Lösung der Verbindung $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_2$ trat sofort Gelbfärbung ein. Nach beendetem Einleiten des Gases wurde die Hälfte des Alkohols abdestilliert und die zurückgebliebene, heiße Lösung in eine Krystallisierschale gegossen, worauf man eine deutliche Trübung (infolge einer Krystallabscheidung aus der gesättigten abgekühlten Lösung) und Absonderung ölicher Tropfen an der Oberfläche beobachten konnte. Nach zweitägigem Stehen war die Flüssigkeit in zwei Schichten geschieden. Nach Zufügen von Äther erhielt ich eine schwachgelbliche ätherische und eine dunkelgelbe stark salzsäure Schichte.

Die ätherische Schichte hinterließ eine gelbe, harzige Substanz, die nicht krystallisierte.

Nachdem die aus der dunkelgelben Schichte erhaltenen Krystalle mit Alkoholäther gewaschen worden und über H_2SO_4 und KOH eine Woche hindurch gestanden waren, wurde mit ihnen eine Chlorbestimmung vorgenommen:

0·4713 g Substanz gaben nach Zusatz einiger Tropfen HNO_3 , mit $AgNO_3$ gefällt, 1·172 g $AgCl$, das ist 0·2898 g Cl und entspricht

in 100 Theilen:

		Berechnet auf	
	Gefunden	$N_2H_4 \cdot 2HCl$	$N_2H_4 \cdot HCl$
Cl	61·5	67·54	51·79

Die dunkelgelbe Schichte enthielt also Hydrazinbi- und vielleicht auch -mono-Chlorhydrat.

3.

Dieser Versuch wurde deshalb unternommen, um feststellen zu können, ob gasförmiger Chlorwasserstoff auf das in dem wenig dissocierenden Benzol gelöste Einwirkungsproduct $C_{10}H_{20}O_2N_2$ ebenso wirkt als im vorhergehenden Falle, oder vielleicht eine Umlagerung des Productes in ein Pyrazolin-derivat bewerkstelligt.

Beim Einleiten von HCl in das Aldazin in Benzollösung fiel sofort ein weißer krystallinischer Niederschlag aus, von welchem die Lösung an der Saugpumpe abgesaugt wurde. Nachdem diese Krystalle mehrere Tage über H_2SO_4 und festem KOH gestanden waren, wurde ihr Chlorgehalt ermittelt.

0·1705 g Substanz gaben, in schwach salpetersaurer Lösung mit $AgNO_3$ gefällt, 0·4628 g $AgCl$, gleich 0·1144 g Cl, das entspricht in 100 Theilen der Substanz:

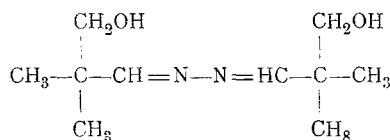
		Berechnet auf	
	Gefunden	$N_2H_4 \cdot 2HCl$	
Cl	67·1	67·54	

Aus der Benzollösung hinterblieb nach dem Abdunsten des Benzols ein gelblicher Körper, der in trockener Luft erhärtete und den Schmelzpunkt 85° zeigte (reinstes Aldol Schmelzpunkt 89 bis 90°).

Die Einwirkung von HCl auf den Körper $C_{10}H_{20}O_2N_2$ ergab somit in allen drei Fällen eine Aufspaltung desselben in Hydrazinbichlorhydrat (respective -Monochlorhydrat) und Aldol (theilweise Aldehydharz?). Es muss also dem Einwirkungsproducte von Hydrazinhydrat auf Dimethyloxypropionaldehyd die Constitution eines Aldazins zugeschrieben werden. Hieraus ersieht man, dass Hydrazinhydrat auf einen Oxyaldehyd ebenso einwirkt wie auf einen Aldehyd.

Das Dimethyloxypropionaldazin

(Bis-oxytertiärbutylazimethylen)



ist ein in reinem Zustande in farblosen Drusen krystallisierender Körper von dem Schmelzpunkte 151° (reinst).¹ Es besitzt einen eigenartigen schwachen Geruch und färbt selbst in sehr verdünnter salzsaurer Lösung Holzstoff intensiv gelb (Wirsing'sche Reaction von Pyrazolin), gibt sogar mit Kaliumpermanganatlösung eine rubinrothe, dem Farbstoffe Brillantpurpurin ähnliche Färbung (Knorr's Reaction auf Pyrazoline). Hieraus ersieht man, dass die Aldazine die angeblich für die Pyrazoline charakteristischen Eigenschaften² theilweise zeigen, worauf auch Franke³ hingewiesen hat. Das Dimethyloxypropionaldazin ist sehr leicht löslich in Aceton, Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform, löslich in Wasser, schwer löslich in Petroläther und Schwefelkohlenstoff. Es kann nicht destilliert werden, da es sich vor der Siedetemperatur zersetzt, ist aber bei gewöhnlicher

¹ Schon eine kleine Verunreinigung drückt wie beim Aldol den Schmelzpunkt um 15 bis 20° herab.

² Journal für prakt. Chemie, 50, 540 (Wirsing's Reaction). — Berichte der Deutschen chem. Ges., 26, 100 (Knorr'sche Reaction).

³ Monatshefte für Chemie, XIX, 581.

Temperatur in trockener Luft vollkommen beständig; feuchte, säurehältige Luft zersetzt es langsam, wobei eine wässrige Lösung des Aldazins sowohl den Geruch nach Aminen (wie bei der Destillation!), als auch deutlich nach Ammoniak erkennen lässt.

Umlagerungsversuche des Aldazins in ein Pyrazolinderivat

wurden mehrere angestellt, von denen einer die Wechselwirkung von geschmolzener Maleinsäure bei 130° mit dem Aldazin $C_{10}H_{20}O_2N_2$ behandelte und ein Pyrazolinderivat zu ergeben scheint. Es bildet sich nämlich eine rothe, in reinem Zustande gelbe, maleinsaure Verbindung vom Schmelzpunkte 121°, die sich bei 150° zersetzt und wahrscheinlich aus einem Molecül Pyrazolin und einem Molecül Maleinsäure besteht. Die mittels Alkali aus diesem Salze abgespaltene Base von gelblicher Farbe und aromatisch-aminartigem Geruche wurde nur in geringer Ausbeute erhalten und ist schwer zu isolieren. Es wird mir vielleicht später möglich sein, über diese Versuche Mittheilung zu machen.

Es sei mir gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, dem Herrn Hofrath Prof. Ad. Lieben, meinen innigsten Dank für die mir bei der Ausführung dieser Arbeit gütigst ertheilten Rathschläge auszusprechen. Auch Herrn Dr. C. Pomeranz fühle ich mich verpflichtet, für die Förderung meiner Arbeit wärmstens zu danken.