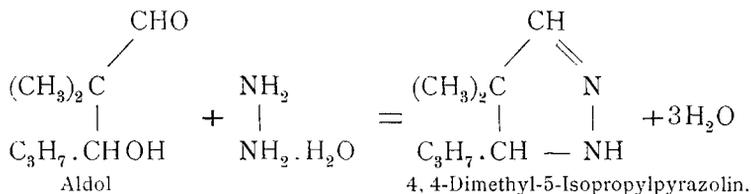




besonders geeignet, welches, wie die umfassenden und schönen Arbeiten von Curtius und seinen Schülern zeigen, mit den obgenannten Verbindungen unter Ringschliessung zusammentritt, und ich folgte daher gern einer Anregung des Herrn Hofrathes Lieben, zunächst auf Isobutyraldol Hydrazin einwirken zu lassen, um im Sinne der Gleichung



ein Pyrazolinderivat zu erhalten.

Reines Isobutyraldol (dargestellt aus acetonfreiem Isobutyraldehyd und concentrirter Pottaschelösung)<sup>1</sup> wurde mit der berechneten Menge (1 Mol. Hydrazinhydrat auf 1 Mol. Aldol) wässriger 50procentiger Hydrazinhydratlösung zusammengebracht. Dabei war weder Temperaturerhöhung, noch irgend welche andere Veränderung bemerkbar. Auch als ich die beiden Flüssigkeiten drei Wochen lang bei gewöhnlicher Temperatur zusammen stehen liess, trat keine Reaction ein; die Hydrazinhydratlösung — ich überzeugte mich davon durch Titration — war vollständig unverändert geblieben. Ich erhitzte daher äquivalente Mengen Aldol und Hydrazinhydratlösung mehrere Stunden lang auf eine Temperatur von circa 60°. Das Aldol färbte sich alsbald gelb und es trat ein intensiver, etwas an Hydrazin erinnernder Geruch auf. Das gelbe Öl wurde nach dem Erkalten von der wässrigen Schicht durch Ausschütteln mit Äther getrennt, die ätherische Lösung mit geschmolzener Pottasche<sup>2</sup> getrocknet und destillirt. Nach Entfernung des Äthers ging der grösste Theil von 163—165° über und nur sehr wenig bei höherer Temperatur. Es gelang durch wiederholte Destillation eine Fraction um 230° zu gewinnen, ein dickes,

<sup>1</sup> Brauchbar, Monatshefte für Chemie, XVII, 643 f.

<sup>2</sup> Chlorcalcium eignet sich nicht zum Trocknen des Öles, weil es damit eine Verbindung einzugehen scheint.

gelb gefärbtes, widerlich riechendes Öl, dessen nähere Untersuchung aber wegen der allzugeringen Menge nicht möglich war.

Die Fraction 163—165° stellt eine schwachgelbe, durchdringend riechende, ziemlich leicht bewegliche Flüssigkeit dar, die auch beim Abkühlen auf —20° nicht fest wird.

Elementaranalyse:

- I. 0·1609 g Substanz gaben 0·1696 g H<sub>2</sub>O und 0·4002 g CO<sub>2</sub>.  
 II. 0·1688 g Substanz gaben 0·1748 g H<sub>2</sub>O und 0·4189 g CO<sub>2</sub>.  
 III. 0·1697 g Substanz gaben 32·5 cm<sup>3</sup> feuchten Stickstoff bei 19° und 739 mm Luftdruck.

In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet für
	I	II	III	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub>
C . . . . .	67·83	67·67	—	68·57
H . . . . .	11·71	11·50	—	11·43
N . . . . .	—	—	21·3	20·00

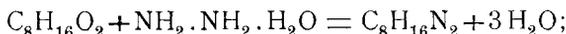
Die Substanz bietet bei der Elementaranalyse erhebliche Schwierigkeiten, da sie sich, im Luftstrom erhitzt, momentan zersetzt, so dass es im Verbrennungsrohr leicht zu kleinen Explosionen kommen kann. Dieser Umstand, oder vielleicht eine hartnäckig anhaftende, stickstoffreiche Verunreinigung konnten die Ursache der nicht genau stimmenden Resultate sein. Ich dachte zunächst an eine Verunreinigung mit Hydrazinhydrat und erhitzte daher die Fraction 163—165° nochmals mit etwas Aldol. Das so erhaltene Product lieferte aber nach sorgfältiger Destillation im Vacuum, wobei es unter 14 mm Druck bei 63° überging, wieder dieselben, auf die Formel nicht genau stimmenden Resultate. Wohl aber ist es mir im späteren Verlauf der Untersuchung gelungen, durch äusserst vorsichtiges und langsames Verbrennen einer sorgfältig gereinigten Substanzmenge richtige Zahlen zu erhalten.

- I. 0·2365 g Substanz gaben 0·2449 g H<sub>2</sub>O und 0·5956 g CO<sub>2</sub>.  
 II. 0·1660 g Substanz gaben 30·5 cm<sup>3</sup> feuchten Stickstoff bei 18° und 752 mm Luftdruck.

In 100 Theilen:

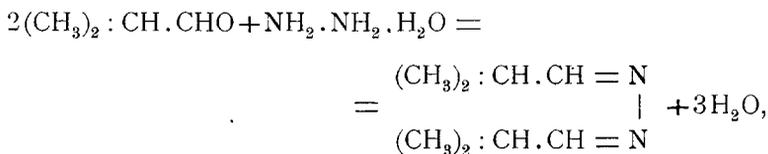
	Gefunden		Berechnet für
	I	II	$C_8H_{16}N_2$
C . . . . .	68·68	—	68·57
H . . . . .	11·55	—	11·43
N . . . . .	—	20·51	20·00

Aus diesen Analysenresultaten ist ersichtlich, dass der Körper aus einem Molekül Hydrazinhydrat und einem Molekül Aldol durch Wasserabspaltung entstanden ist:



er konnte also das erwartete Pyrazolinderivat sein. Dafür sprachen auch einige, später näher zu besprechende Reactionen.

So gibt der Körper ein Chlorhydrat und ein Silbersalz, auch färbt er noch in verdünnter salzsaurer Lösung Holzstoff intensiv gelb, eine Reaction, die Wirsing<sup>1</sup> als charakteristisch für die Pyrazolinderivate angibt. Andererseits gab aber die Substanz nicht die Knorr'sche Pyrazolinreaction und auch der Siedepunkt schien im Vergleiche mit den bekannten Pyrazolinderivaten — das Pyrazolin selbst z. B. siedet bei 144° — etwas niedrig. Es war also auch an einen anderen Reactionsverlauf zu denken, vor Allem in Hinblick auf den leichten Zerfall<sup>2</sup> des Isobutyraldols in Aldehyd an die Möglichkeit, dass so entstandener Isobutyraldehyd mit dem Hydrazinhydrat unter Bildung des Isobutyraldazins reagirt habe:



welchem auch die Formel  $C_8H_{16}N_2$  zukommt.

Um diese Frage zu entscheiden, studirte ich zunächst die Einwirkung von Säuren. Ist die Substanz ein Pyrazolinderivat,

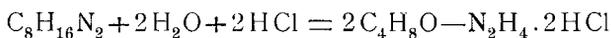
<sup>1</sup> Journal für prakt. Chemie, 50, 540.

<sup>2</sup> Monatshefte der Chemie, XVII, 643 f.

so sollte sie gegen Säuren beständig sein, während Aldazine durch Säuren glatt in Aldehyd und Hydrazin gespalten werden.<sup>1</sup>

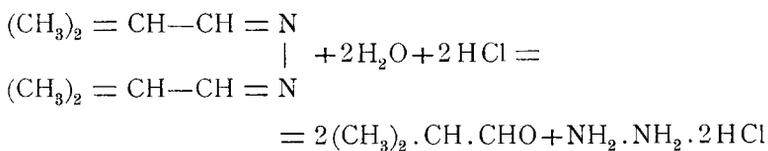
### Verhalten des Körpers $C_8H_{16}N_2$ gegen Salzsäure.

8·50 g bei 165° destillirten Productes wurden in verdünnter Salzsäure gelöst und am Rückflusskühler gekocht. Alsbald schied sich ein gelb gefärbtes Öl ab, welches deutlich den Geruch des Isobutyraldehydes zeigte. Nach Abdestilliren dieses auch durch den Siedepunkt als Isobutyraldehyd erkannten Öles und nachherigem Eindampfen hinterblieben 8·2 g einer gelb gefärbten Krystallmasse, welche mit Alkohol-Ligroin gewaschen, 5·4 g rein weisses Hydrazinbichlorhydrat gab (gemäss der Gleichung



berechnen sich 6·3 g  $NH_2 \cdot NH_2 \cdot 2HCl$ ). Dasselbe wurde sowohl durch den Schmelzpunkt — es schmilzt gegen 200° unter Salzsäureentwicklung — als auch durch sein schwerlösliches Sulfat identificirt.

Dieses Verhalten beim Erhitzen mit Salzsäure spricht für die Constitution eines Isobutyraldazins, welches nach der Gleichung



zerfallen konnte.

Beweisend für diese Auffassung scheint mir das Verhalten bei der Reduction zu sein. Dabei war im ersten Falle ein Pyrazolidin, im zweiten Falle Isobutylamin, eventuell als Zwischenproduct das symmetrische Diisobutylhydrazin zu erwarten.

### Reduction des Körpers $C_8H_{16}N_2$ .

5·7 g der bei 165° destillirten Substanz wurden in einem mit Rückflusskühler verbundenen Kolben in Alkohol gelöst und

<sup>1</sup> Curtius und Jay, Journal für prakt. Chemie, 39, 44.

nach und nach 17 g metallisches Natrium zuerst in der Kälte, dann, als die Wasserstoffentwicklung nachgelassen hatte, unter Erwärmen zugesetzt. Nach Beendigung der Reaction wurde der ganze Kolbeninhalt der Destillation unterworfen und dabei zwei Fractionen (60—100° und 100—190°) aufgefangen. Der Rückstand, im Wesentlichen wasserhältiges Natriumhydroxyd, gab an Äther nichts mehr ab.

Die Fraction 60—100°, welche zum grössten Theil aus Alkohol bestand, zeigte stark alkalische Reaction und intensiven Amingeruch. Sie wurde mit Salzsäure neutralisirt und eingedampft, wobei ein deutlich krystallisirter Rückstand blieb.

0·3292 g des zur Gewichtsconstanz getrockneten Salzes gaben in Wasser gelöst und nach Zusatz von etwas Salpetersäure mit Silbernitrat gefällt, 0·4260 g AgCl (i. e. 0·10534 g Cl).

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_4H_9 \cdot NH_2 \cdot HCl$
Cl . . . . .	32·00	32·35

Da aber der Schmelzpunkt nicht mit dem des Isobutylaminchlorhydrates übereinstimmte, wurde das getrocknete Salz zur weiteren Reinigung mit gebranntem Kalk verrieben und die durch Erhitzen gewonnene Base, ein wasserhelles, betäubend nach Ammoniak riechendes Öl, wieder destillirt. Der allergrösste Theil ging beim Siedepunkt des Isobutylamins über (66°), und diese Fraction lieferte nach dem Absättigen mit Salzsäure beim Eindampfen ein prächtig krystallisirtes Chlorhydrat, welches den Schmelzpunkt des salzsauren Isobutylamins (160°) zeigte und — wie aus der folgenden Analyse hervorgeht — die auf dieses Salz berechnete Chlormenge enthielt.

0·4000 g Substanz gaben, wie oben behandelt, 0·5212 g AgCl (i. e. 0·1288 g Cl).

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_4H_9 \cdot NH_2$
Cl . . . . .	32·22	32·35

Auch die Fraction 100—190° wurde nach Salzsäurezusatz eingedampft und aus dem rückgebliebenen salzsaurem Salze die Basen in Freiheit gesetzt. Bei der Destillation derselben ging der bei weitem grösste Theil von 170—175° als ein wasserhelles, stark alkalisch reagirendes Öl von intensivem Amingeruch über. Dieses wurde mit Salzsäure neutralisirt und abgedunstet. Das so erhaltene rein weisse und schön krystallisirte Salz schmilzt bei 175° unter Zersetzung. Seine wässrige Lösung reagirt vollständig neutral — ein Zeichen, dass es vom weiter unten noch näher zu besprechenden Chlorhydrate des Ausgangsproductes, dessen wässrige Lösung stark sauer reagirt, frei ist.

Bei der, wie oben beschrieben, ausgeführten Chlorbestimmung gaben:

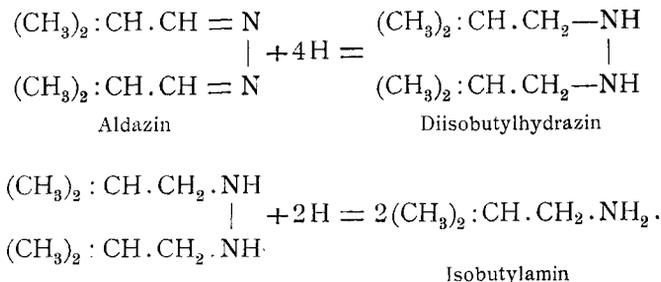
0·1067 g trockenen Salzes . . 0·1383 g AgCl (i. e. 0·0342 g Cl).

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_8H_{20}N_2 \cdot 2HCl$
Cl . . . . .	32·05	32·64

Die aus dem Chlorhydrat in Freiheit gesetzte Base reducirt rasch ammoniakalische Silberlösung und gibt deutlich Carbylaminreaction.

Als Hauptproduct ist demnach bei der Reduction Isobutylamin und in geringerer Menge die Base  $C_8H_{20}N_2$  entstanden, was mit der Constitution eines Aldazins im besten Einklange steht und die Pyrazolinformel ausschliesst:



Ich habe versucht, das Zwischenproduct, welches als erster Vertreter der symmetrischen, fetten Hydrazine einiges Interesse verdiente, in grösserer Menge darzustellen, und zwar einer Angabe von Curtius<sup>1</sup> folgend, welcher aus Benzalazin durch Reduction mit Natriumamalgam das symmetrische Dibenzylhydrazin erhalten hat. Es zeigte sich aber, dass Natriumamalgam auf die alkoholische Lösung des Isobutyraldazins auch bei Anwendung eines grossen Überschusses nicht einwirkt. Ich erhielt vielmehr bei diesem Versuche das Ausgangsproduct zum allergrössten Theil unverändert — wovon ich mich durch die Analyse überzeugte — zurück, zugleich ein Beweis dafür, dass das Isobutyraldazin gegen Alkalien äusserst beständig ist.

Nach dem bisher Gesagten stellt das Product, welches aus Hydracinhydrat und Isobutyraldol unter den angeführten Bedingungen entsteht, seiner Constitution nach ein Analogon der von Curtius und seinen Schülern entdeckten Aldazine dar.

Ein Versuch, bei dem ich durch Einwirkung wasserfreien Hydracinhydrates auf das Aldol unter Vermeidung jeglicher Erwärmung den Zerfall des letzteren zu verhindern suchte, lieferte wieder als Hauptproduct das Aldazin des Isobutyraldehydes, so dass es den Anschein hat, dass das Aldol mit Hydracinhydrat nur unter Zersetzung des ersteren in Isobutyraldehyd reagirt. Dies ist einerseits recht auffällig, da ja das Aldol glatt und ohne Zerfall mit Hydroxylamin, Essigsäureanhydrid etc., die entsprechenden Verbindungen liefert, anderseits steht es damit im Einklang, dass das Aldol so leicht — allerdings erst beim Erwärmen — sich in den Aldehyd spaltet.

Das statt des erwarteten Pyrazolinderivates erhaltene Aldazin suchte ich auf einfachere Weise, nämlich aus dem Aldehyd selbst, theils zur Bestätigung der Constitution, theils um diesen ersten Vertreter der fetten Aldazine etwas näher kennen zu lernen, zu erhalten.

#### **Darstellung des Isobutyraldazins aus Isobutyraldehyd.**

Zu 40 g reinen, acetonfreien Isobutyraldehydes liess ich unter Kühlung 20 *cm*<sup>3</sup> Hydracinhydratlösung (1 *cm*<sup>3</sup> = 0.33 g

<sup>1</sup> Journal für prakt. Chemie, 39, 47.

$\text{NH}_2 \cdot \text{NH}_2$ ) zufließen, wobei unter lebhafter Wärmeentwicklung Reaction eintrat. Der Aldehydgeruch verschwand, und es war bald der charakteristische Geruch des Isobutyraldazins bemerkbar. Durch Ausschütteln mit Äther erhielt ich 32 g (berechnet 33 g) eines leicht beweglichen Öles, welches sich in allen seinen Eigenschaften mit dem oben beschriebenen Isobutyraldazin identisch erwies.

### Chlorhydrat des Isobutyraldazins.

Versetzt man die ätherische Lösung des Aldazins mit alkoholischer Salzsäure, so bildet sich unter lebhafter Wärmeentwicklung ein Chlorhydrat, welches beim Abkühlen in schönen Krystallen ausfällt. Ich habe zur weiteren Identitätsbestimmung das Chlorhydrat des aus dem Aldol gewonnenen Aldazins (I) und des aus dem Aldehyd gewonnenen Aldazins (II) nebeneinander untersucht.

Bei der Chlorbestimmung gaben:

- I. 0·2081 g in Wasser gelöst und nach Zusatz von Salpetersäure mit Silbernitrat gefällt, 0·1710 g AgCl (i. e. 0·042287 g Cl).  
 II. 0·2258 g in gleicher Weise behandelt, 0·1862 g AgCl (i. e. 0·046045 g Cl).

In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet auf das Monochlorhydrat ( $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{N}_2 \cdot \text{HCl}$ )
	I	II		20·05
Cl . . . . .	20·32	20·39		

Der Schmelzpunkt der beiden Chlorhydrate liegt — an einem Thermometer zu gleicher Zeit bestimmt — bei  $149^\circ$  (corr.), so dass an der Identität der beiden, somit auch der beiden Aldazine, nicht zu zweifeln ist.

Das Monochlorhydrat des Isobutyraldazins löst sich leicht in Wasser und heissem Alkohol, schwerer in kaltem; in Äther ist es unlöslich. Die wässrige Lösung reagirt stark sauer und entwickelt beim Kochen deutlichen Kamphergeruch. Im trockenen Zustand lässt es sich beliebig lang, auch in unverschlossenen Gefässen aufbewahren.

**Chloroplatinat.**

Versetzt man die wässrige Lösung des Chlorhydrates unter Kühlung mit Platinchloridlösung, so fällt ein schwefelgelber, flockiger Niederschlag aus, der das Platindoppelsalz des salzsauren Isobutyraldazins vorstellt; es schmilzt bei  $146^{\circ}$  unter Zersetzung.

0·2542 g zur Gewichtskonstanz getrockneten Salzes gaben beim Erhitzen 0·0696 g Platin.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $2 [C_8H_{16}N_2.HCl].Pt Cl$
Pt . . . . .	27·4	28·22

Bei etwas höherer Temperatur entstehen leicht platinreichere Niederschläge, die jedenfalls ihre Entstehung der stark reducirenden Wirkung des Aldazins verdanken.

**Silbersalz.**

Mit Silbernitratlösung gibt das freie Aldazin einen weissen, deutlich krystallinischen Niederschlag, der in kaltem Wasser sehr schwer löslich ist. In warmem Wasser löst er sich leicht, so dass er daraus bei einiger Vorsicht ohne Zersetzung umkrystallisirt werden kann. Nach Zusatz von Ammoniak tritt aber sofort Reduction unter Spiegelbildung ein.

Bei der Silberbestimmung lieferten 0·1679 g im Vacuum zur Gewichtskonstanz getrockneter Substanz 0·0569 g Silber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_8H_{16}N_2.AgNO_3$
Ag . . . . .	33·9	34·8

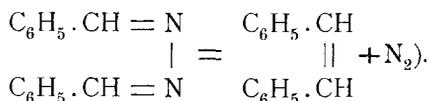
Es scheint demnach der Niederschlag eine Silbernitratdoppelverbindung des Isobutyraldazins zu sein. Beim raschen Erhitzen zerfällt er explosionsartig.

**Bromaddition.**

Brom wird von dem Aldazin lebhaft addirt, es gelang mir aber weder die addirte Brommenge quantitativ zu bestimmen, weil selbst bei Abkühlung auf  $-10^\circ$  und starker Verdünnung mit Chloroform sich Bromwasserstoff entwickelte, noch war es mir möglich, aus dem Einwirkungsproducte einen einheitlichen Körper abzuscheiden.

Es verdient, noch hervorgehoben zu werden, dass das Isobutyraldazin unzersetzt destillirt, ja sogar längere Zeit am Rückflusskühler gekocht werden kann, während die Aldazine der aromatischen Reihe nur unter Zersetzung in Stickstoff und ungesättigten Kohlenwasserstoff destillirt werden können.<sup>1</sup>

(So zerfällt z. B. das Benzaldazin glatt in Stickstoff und Stilben:



In diesem Verhalten ähnelt das Isobutyraldazin mehr den Ketazinen, die unzersetzt destillirt werden können, und es hat mit ihnen auch das gemein, dass es nur durch Einwirkung von freiem Hydrazinhydrat auf den Aldehyd entsteht und nicht wie die aromatischen Aldazine auch in saurer Lösung.

Zum Schlusse möchte ich noch eine interessante Umlagerung erwähnen, die stattfindet, wenn man das Aldazinchlorhydrat mit verdünnter wässriger Natronlauge zersetzt. Man erhält dann nicht, wie zu erwarten wäre, das Aldazin zurück, sondern — und zwar in fast quantitativer Ausbeute — ein farbloses, nach Kampher riechendes Öl, welches constant bei  $192^\circ$ , also fast um  $30^\circ$  höher als das Aldazin, siedet.

**Elementaranalyse:**

- I. 0·2258 g Substanz gaben 0·2343 g  $\text{H}_2\text{O}$  und 0·5685 g  $\text{CO}_2$ .
- II. 0·2524 g Substanz gaben  $45\cdot5 \text{ cm}^3$  feuchten Stickstoff bei  $21^\circ$  und 750 *mm* Luftdruck.

<sup>1</sup> Curtius und Jay; Journal f. gr. Chemie 39, 47.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_8H_{16}N_2$
	I	II	
C . . . . .	68·66	—	68·57
H . . . . .	11·53	—	11·43
N . . . . .	—	20·19	20·00

Der neue Körper hat also dieselbe Zusammensetzung wie das Aldazin; er gibt mit alkoholischer Salzsäure unter gleichen Bedingungen wie das Aldazin behandelt, kein krystallisirtes Chlorhydrat, verbindet sich nicht mit Silbernitrat und liefert auch beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure nicht Aldehyd und Hydrazin, sondern ganz andere, bis jetzt noch nicht eingehend untersuchte Producte, so dass es keinem Zweifel unterliegt, dass der so erhaltene Körper vom Aldazin verschieden ist und ein Isomeres desselben vorstellt. Mit seiner näheren Untersuchung bin ich noch beschäftigt und hoffe durch das bis jetzt Angeführte die Bitte um ungestörtes Weiterarbeiten gerechtfertigt zu haben.