

Über Einwirkung von Aldol und Crotonaldehyd auf Phenylhydrazin

von

Giovanni Battista Trener.

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

(Vorgelegt in der Sitzung am 8. November 1900.)

Frisch bereitetes Aldol und Phenylhydrazin wurden im Moleculargewichtsverhältnisse direct zusammengemischt. Starke Erwärmung (60 bis 70°) und Wasserabspaltung trat sofort ein.

Die Mischung wurde zuerst in Äther aufgelöst, die Lösung sorgfältig mit Kaliumcarbonat getrocknet und, nachdem die Hauptmenge des Äthers im Wasserbade abdestilliert worden war, entfernte man auch die letzten Spuren des Lösungsmittels, indem das ölige Product in dem vorbereiteten Fractionierdestillationsapparate unter vermindertem Drucke und schließlich unter 16 *mm* Vacuum zwei Tage lang, zuerst bei gewöhnlicher Temperatur, dann bei 25 bis 30° stehen gelassen wurde. So wurde das nachtheilige Blasenwerfen bei der Destillation vermieden. Nun schritt man zur fractionierten Destillation unter einem 16 bis 18 *mm*-Druck. Die Temperatur stieg sehr rasch bis zu 130°, worauf sie für lange Zeit constant blieb; dabei war aber eine sorgfältige Regulierung der Temperatur des Ölbades erforderlich.

Es wurden drei Fractionen aufgesammelt: von 30 bis 130°, von 130 bis 131° und schließlich von 131 bis 160°; die erste, aus bloß einem Paar Tropfen bestehende Fraction war wohl nichts anderes als Wasser, Aldol u. s. w.; die zweite Fraction bestand aus einer gelben, ziemlich leicht beweglichen Flüssigkeit von eigenthümlichem Geruche; die dritte war mehr röthlich gefärbt.

Die Ergebnisse einer vorläufigen Elementaranalyse der zweiten Fraction waren folgende:

Substanz	0·1909 g.	
		In 100 Theilen
CO ₂	0·5182 g;	C: 74 ⁰ / ₀
H ₂ O	0·1338 g;	H: 7·2 ⁰ / ₀ ,

die wohl für die Formel C₁₀H₁₂N₂ sprechen.

Die Fraction II wurde nun ein zweites- und ein drittesmal fractioniert, wobei immer die Fraction 130 bis 132° (unter 18 *mm* Druck) aufgefangen wurde.

Die Elementaranalyse des so gereinigten und im Exsiccator bis zum constanten Gewichte getrockneten Productes gab:

Substanz	0·1561 g.
CO ₂	0·4292 g, d. i. 0·1162 g C.
H ₂ O	0·1030 g, d. i. 0·0114 g H.

Für C₁₀H₁₂N₂ berechnete Procente: C 75·0.

H 7·5.

Gefundene Procente: C 74·3.

H 7·4.

Die Stickstoffbestimmung nach Dumas gab:

Substanz 0·1576 g.		
	Gefunden	Berechnet
N = 21·49 <i>cm</i> ³ = 0·0270 g;	17 3 ⁰ / ₀	17·5 ⁰ / ₀

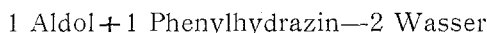
Die dritte Fraction wurde ebenfalls verbrannt und gab folgende Resultate:

Substanz	0·1601 g.	
		In 100 Theilen
CO ₂	0·4249 g, d. i. 0·1177 g C;	73·8 ⁰ / ₀
H ₂ O	0·1145 g, d. i. 0·1272 g H;	7·7 ⁰ / ₀

Im Destillierkolben blieb eine reichliche Menge von braunem, nach Erkalten sprödem Harze zurück, von welcher die höher siedende Fraction getrennt werden musste.

Dieses Harz, den bekannten Aldehydharzen analog, ist in concentrirten Säuren, in Äther und Alkohol löslich.

Die Ausbeute war, wie gesagt, für die drei Fractionen sehr verschieden; die erste war eine verschwindend kleine, die zweite etwa 40 bis 50%, die dritte kaum 10%. Für weitere Versuche wurde nur die Fraction 130 bis 132° benützt, deren Product als:



aufzufassen ist.

Der reine Körper ist ein schwachgelbliches Öl; in Wasser ist er vollkommen unlöslich, leicht löslich dagegen in Benzol, Äther, Alkohol, Chloroform und Eisessig.

Gegen Kali ist das Öl auch beim Kochen unveränderlich, an der Luft wird es bald röthlich bis rothbraun, nur in zugeschmolzenen Kügelchen erhält sich die ursprüngliche schöne gelbliche Färbung. Alle Versuche, den Körper im krystallinischen Zustande zu erhalten, haben versagt.

Auf andere Weise war es aber möglich, einen Körper, der wahrscheinlich als eine polymere Modification der Base zu betrachten ist, als festes leichtes Pulver zu erhalten.

Gleiche Molecüle Aldol und Phenylhydrazin wurden unter Abkühlung zusammengemischt; Wasser spaltete sich ebenfalls ab. Nach fünf Wochen wurde die Masse, die unterdessen vollkommen verharzt und erstarrt war, mit Alkohol behandelt; die Harze lösen sich leicht auf, ein leichtes hellgelbes Pulver bleibt zurück. Das Pulver, durch Absaugen, Digerieren und Nachwaschen mit Alkohol von den Harzen vollkommen befreit, wurde im Vacuum getrocknet und verbrannt.

Substanz 0·2035 g.

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_{12}N_2$
H ₂ O 0·1393 g;	H = 7·6%	7·5%
CO ₂ 0·5576 g;	C = 74·7%	75%

Stickstoffbestimmung nach Dumas:

Substanz . . . 0·2422 g.

N 39 cm³ = 0·0421 g N = 17·5%.

Das gelbe, leichte, geschmack- und geruchlose, bei 157° schmelzende Pulver ist auffälligerweise in Alkohol und Äther vollkommen unlöslich; bei einem Drucke von 18 *mm* im Ölbade erhitzt, geht es als eine röthliche Flüssigkeit bei der Temperatur von 130° über, die, wie die Elementaranalyse gezeigt hat, der Formel C₁₀H₁₂N₂ entspricht; offenbar hat man hier einen Dissoziationsvorgang vor sich.

Substanz 0·2138 g.

	Gefunden	Berechnet für C ₁₀ H ₁₂ O ₂
CO ₂ 0·5820 g;	C = 74·2 ⁰ / ₁₀₀	75 ⁰ / ₁₀₀
H ₂ O 0·1423 g;	H = 7·4 ⁰ / ₁₀₀	7·5 ⁰ / ₁₀₀

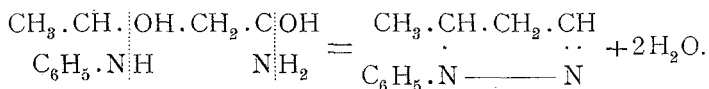
Beide Producte, das flüssige und das feste, entstehen also aus 1 Molecül Aldol+ 1 Molecül Phenylhydrazin durch Abspaltung von 2 Molecülen Wasser.

Um den richtigen Gang der Reaction zu kennen, war es nicht ohne Interesse, zu wissen, ob die 2 Molecüle Wasser gleichzeitig, schon am Anfange, sich abspalten oder eines davon erst später beim Fractionieren. In der That bemerkt man bei der fractionierten Destillation keine Wasserabspaltung, und wenn einige Gramm Aldol und Phenylhydrazin im Verhältnisse von 1 Molecül zu 1 Molecül langsam zusammengebracht, dann sorgfältig mit geschmolzenem Chlorcalcium getrocknet werden, so lässt sich aus der gemessenen Chlorcalciumlösung ziemlich genau quantitativ berechnen, dass man wirklich 2 Molecüle Wasser vor sich habe.

Die Constitutionsformel des flüssigen Productes wäre also entweder



oder die geschlossene Kette nach der Gleichung:



Zu Gunsten der geschlossenen Kette sprechen die große Beständigkeit der Base und die charakteristische Pyrazolinreaction. Um die Beständigkeit der Base zu prüfen, wurde

fractioniert, bis zum constanten Gewichte getrocknet und der Analyse unterworfen.

Substanz	0·2042 g.		Berechnet für
		<u>Gefunden</u>	<u>C₁₀H₁₂N₂</u>
CO ₂	0·5615 g;	C = 75·0%	75%
H ₂ O	0·1368 g;	H = 7·45%	7·5%

Die Stickstoffbestimmung nach Dumas ergab:

Substanz	0·1054 g.	Berechnet
N = 0·0181 g (15·55 cm ³)	= 17·25%	17·5%

Die physikalischen und chemischen Eigenschaften der Base sind genau dieselben des oben beschriebenen Körpers. Crotonaldehyd liefert also dasselbe Product wie Aldol.

Methylphenylpyrazolindibromid.

Da reines Brom auf das Methylphenylpyrazolin zu heftig einwirkt, wurde die Base in reinem Chloroform gelöst, und unter starker Abkühlung auf ein Molecül der Base 2Br langsam zugegeben.

Die Lösung wurde einen Tag lang an einem kühlen Orte stehen gelassen. Die ausgeschiedenen Kryställchen sind in Chloroform unlöslich. Der Krystallbrei wurde vom Lösungsmittel durch Absaugen getrennt, und die zurückgebliebene feste Masse mit möglichst wenig Chloroform nachgewaschen und auf Thonplatten gestrichen. Diese Operation wurde solange wiederholt, bis die zuerst dunkelgrün gefärbte Krystallmasse vollkommen weiß wurde. Für die Analyse wurde das Product noch aus Alkohol umkrystallisiert. Die Ausbeute beträgt etwa 30—40% der Theorie. Die entstandene Verbindung scheint ein Additionsproduct zu sein, da bei der Reaction kein Bromwasserstoff sich entwickelt hat.

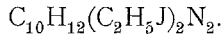
Eine Halogenbestimmung nach Carius gab:

Substanz	0·2400 g.		Berechnet für
		<u>Gefunden</u>	<u>C₁₀H₁₂N₂Br₂</u>
AgBr	0·2665 g;	Br = 49·3%	49·0%

Das Methylphenylpyrazolindibromid schmilzt bei 198°, ist beim Tageslichte ziemlich leicht zersetzbar; röthliche Färbung tritt ein; es ist leicht löslich in Alkohol, in heißem Wasser, schwer löslich in Chloroform, unlöslich in Eisessig.

Von concentrirten Säuren wird es stark angegriffen und aufgelöst; die Lösung bekommt eine schöne röthliche Färbung, die beim Verdünnen mit Wasser gleich verschwindet,

Jodäthyladditionsproduct.



Jodäthyl reagiert in der Wärme auf die Base sehr stark ein. Wenn man C_2H_5J und $C_{10}H_{12}N_2$ im Verhältnisse von 2 Moleculen zu 1 Molecül am Rückflusskühler gelinde erwärmt, tritt die Reaction sehr heftig ein, und die Flüssigkeit verwandelt sich sofort in eine schwarze Masse, die spärliche Krystalle enthält. Durch wiederholtes Absaugen und Umkrystallisieren wurde ein weißes krystallinisches Pulver isoliert, das einen abnorm hohen Gehalt von Jod (88%) enthielt.

Viel ruhiger, aber auch außerordentlich langsam reagieren beide Körper in der Kälte. Es bildet sich zuerst nach einigen Tagen ein dickes, consistentes Öl; keine Spur von Krystallen ist zu bemerken, auch aus einer alkoholischen Lösung krystallisiert nichts aus. Erst nach 2 bis 3 Wochen scheidet sich ein krystallinisches Pulver aus.

Da dieses in Chloroform unlöslich, das harzige Product dagegen sehr leicht löslich ist, bot nunmehr die Reinigung keine Schwierigkeit. Die rohe, durch Absaugen erhaltene krystallinische Masse wurde mit Chloroform sorgfältig nachgespült, bis sie vollkommen weiß wurde. Das krystallinische Pulver wurde darnach im Vacuum getrocknet und schließlich aus Alkohol umkrystallisiert.

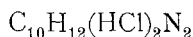
Die Halogenbestimmung nach Carius gab folgende Resultate:

Substanz . . . 0.1450 g.

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_{12}(C_2H_5J)_2N_2$
AgJ 0.1451 g;	J = 54%	53.8%

Das Jodäthyladditionsproduct ist vollkommen weiß, färbt sich aber am Lichte bald violett; bei 230° zersetzt es sich ohne zu schmelzen, indem sich violette Dämpfe von Jod entwickeln.

Phenylmethylpyrazolinchlorhydrat.



Die Base wurde mit stark verdünnter Salzsäure am Rückflusskühler einige Stunden gelinde erwärmt. Das Phenylmethylpyrazolin löst sich allmählich auf, die Hauptmenge aber bleibt als harziger Rückstand zurück. Die rothbraune Lösung wurde abfiltrirt, im Vacuum über festem Kali abgedampft und solange, bis der Geruch von Salzsäure ganz verschwunden war, getrocknet. Die braune Masse wurde in Alkohol aufgelöst, im Vacuum abgedampft, und der fast trockene Rückstand auf eine Thonplatte gestrichen und wiederum in Alkohol aufgelöst.

Die alkoholische Lösung von dem so gereinigten Producte wurde am Rückflusskühler mit Thierkohle erhitzt, bis vollkommene Entfärbung eintrat. Ein neuer Zusatz von frischer Thierkohle ist manchmal nothwendig. Die wasserhelle Lösung wurde im Vacuum über Schwefelsäure abgedampft und der trockene Rückstand durch wiederholtes Umkrystallisieren und Streichen auf Thonplatten in der Form von dünnen, leichten, glänzenden Plättchen rein gewonnen.

Eine Halogenbestimmung nach Carius gab folgende Zahlen:

Substanz	0·1025 g.		
		Gefunden	Berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_{12}(\text{HCl})_2\text{N}_2$
AgCl	0·1301 g;	Cl = 30·07%	30·4%

Die Ausbeute war infolge der Bildung von reichlichen harzigen Producten, was bei dem oben beschriebenen Verfahren unvermeidlich ist, eine äußerst geringe (etwa 5%). Das Chlorhydrat ist in Wasser leicht löslich und fällt direct aus einer Silbernitratlösung Chlorsilber aus.

Condensation von Phenylmethylpyrazolin und Benzaldehyd.



Die Base wurde mit Benzaldehyd im Moleculargewichtsverhältnisse zusammengemischt und am Rückflusskühler 1 bis 2 Stunden gelinde erwärmt. Wasser spaltet sich bald ab. Nach dem Erkalten bleibt eine braune krystallinische Masse zurück. Durch Absaugen wurde der größte Theil der Verunreinigung entfernt, und die krystallinische, aus gelben, langen Prismen bestehende Masse mehrmals auf Thonplatten gestrichen und aus Alkohol umkrystallisiert.

Das so gereinigte Product wurde über Schwefelsäure getrocknet und analysiert.

Substanz	0·2052 g.		Berechnet für
		Gefunden:	$C_{17}H_{16}N_2$
CO ₂	0·6079 g;	C = 82 ⁰ / ₀	82·3 ⁰ / ₀
H ₂ O	0·1212 g;	H = 6·6 ⁰ / ₀	6·5 ⁰ / ₀ .

Die Stickstoffbestimmung nach Dumas gab folgende Ergebnisse:

Substanz	0·2231 g.		Berechnet für
		Gefunden	$C_{17}H_{16}N_2$
N =	0·0249 g;	11·5 ⁰ / ₀	11·2 ⁰ / ₀ .

Die Krystalle schmelzen bei 140°, sind in Chloroform und Benzol leicht löslich, in Wasser und Eisessig unlöslich.

Die Pyrazolinderivate zeigen die von Knorr¹ und Duden,² Fischer und Knoevenagel³ als für Pyrazoline charakteristisch angegebenen Reactionen.

¹ L. Knorr, Notiz über Pyrazolinreaction. Ber. der Deutschen chemischen Gesellschaft, 26. Jahrg., Bd. 1, 1893. S. 100 bis 103.

² L. Knorr und P. Duden, Pyrazolinderivate aus ungesättigten Säuren und Hydrazinen. Ibidem, S. 106 bis 108.

³ Fischer und Knoevenagel, Über die Verbindungen des Phenylhydrazins mit Acrolein etc. Liebigs Annalen, Bd. 239, 1887. S. 196 bis 198.

Eine Lösung der Basen in concentrirtem Chlorwasserstoff oder Schwefelsäure mit einer Kaliumbichromat- oder Eisenchloridlösung versetzt, scheidet sofort einen dunkel gefärbten, gewöhnlich rothbraunen oder dunkelbraunen Niederschlag ab. Bei stark verdünnten Lösungen der Basen und wenn man die oxydierende Lösung vorsichtig zugibt, bekommt man keinen Niederschlag, sondern eine schöne violette Färbung, welche bei nur mäßig verdünnten Lösungen eine prächtig fuchsinrothe bis rothbraune ist.

In Wasser und in der Hitze dissociieren die Salze sehr leicht; auf Zusatz von Wasser oder beim Kochen verschwindet die schöne Färbung, (erscheint aber wieder, im ersten Falle beim Zufügen von concentrirter Säure), sowie die Niederschläge rasch schmutzig grau oder dunkelbraun werden; auch bei längerem Stehen verschwindet die röthliche Farbe und geht in eine gelbbraune über. Die fraglichen Farbstoffe wären nach Knorr Salze von Basen, welche durch Verkettung zweier Pyrazolinreste entstehen; in dieser Richtung habe ich keine Versuche gemacht.

Am besten habe ich die Reaction in der Weise ausgeführt, indem ich in eine nach Belieben verdünnte alkoholische Lösung der Base tropfenweise Eisenchlorid und Schwefelsäure zugefügt habe. Auch ein mit Salzsäure und Eisenchlorid oder Kaliumbichromatlösung befeuchteter Streifen Filtrierpapier nimmt in Berührung mit der Base prächtige, blaue, rosaroth bis grüne Farbennuancen an.

Die Pyrazolinreaction ist sehr empfindlich; die kleinste Spur der Base genügt, um eine rosaviolette Färbung hervorzurufen; es sei aber hier bemerkt, dass die Reinheit des Präparates maßgebend für die Schönheit und die Empfindlichkeit der Reaction ist. Bei stark verdünnten Lösungen ist es nothwendig, sehr vorsichtig zu arbeiten; ein Überschuss von Oxydationsmitteln entfärbt, bei etwas stärkeren Lösungen der Base lässt er Trübung und eine gelbbraune Färbung eintreten.

Das Eintreten der Reaction scheint, nach Knorr, von der Anwesenheit des Benzolrestes in der Stellung —1— bedingt zu sein; auch bei seinen Pyrazolinderivaten wäre (siehe oben) für den Benzolrest die —1—-Stellung anzunehmen.

1-Phenyl-5-Methylpyrazolin scheint sich aber schon an der Luft leicht zu oxydieren; eine stark verdünnte Lösung der Base in concentrirtem Chlorwasserstoff wird bei längerem Stehen (nach 5 bis 6 Stunden) zuerst rein blau, dann rosaroth bis fuchsinroth und schließlich grün bis gelblichbraun.

Es sei mir hier gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Hofrath Adolf Lieben für die liebenswürdige Anregung und Unterstützung meinen wärmsten Dank auszusprechen.
