

Über die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Methyläthylacrolein

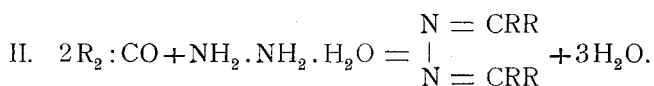
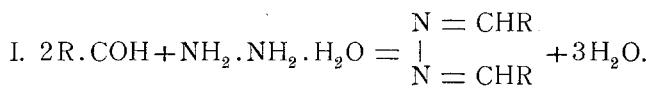
von

Fritz Demmer.

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

(Vorgelegt in der Sitzung am 6. December 1900.)

Nach den Arbeiten von Curtius und seinen Schülern wirkt Hydrazinhydrat auf Körper mit Aldehyd- oder Keton-
sauerstoff in der Regel so ein, dass mit einem Molecül Hydrazin-
hydrat zwei Molecüle Aldehyd oder Keton reagieren.



Curtius und Jay¹ berichten über die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Aldehyde der aromatischen Reihe.

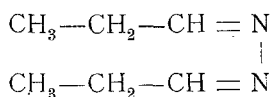
Dargestellt wurden Benzalazin, *o*-Oxybenzalazin, *o*-Nitrobenzalazin, Cinnamylidenazin aus den entsprechenden Aldehyden. In der gleichen Arbeit wird auch über das Reactionsproduct von Glyoxal und Hydrazinhydrat mitgetheilt, dass ihm die empirische Formel $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{N}_6\text{O}_8$ zukomme, was einer Vereinigung von 3 Molecülen Hydrazin mit 4 Molecülen Glyoxal, merkwürdigerweise ohne Wasserverlust, entsprechen würde.

¹ Journal für prakt. Chemie, 39, 27 f.

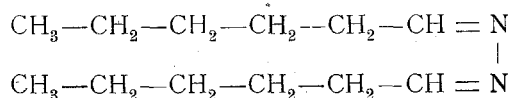
In späterer Zeit wurde von Curtius und Zinkeisen¹ der Körper $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} : \text{N} - \text{N} : \text{CH} \cdot \text{CH}_3$, das Äthylidenazin, aus Acetaldehyd und Hydrazinhydrat erhalten; in diesem Körper wurde der einfachste Repräsentant der Aldazine der Fettreihe gefunden, da die Versuche Pulvermachers,² das Formalazin selbst, $\text{CH}_2 : \text{N} - \text{N} : \text{CH}_2$, das Azimethylen, zu erhalten, nicht ganz gelangen, da nur ein zweifellos Polymeres als fester, farbloser Körper erhalten wurde.

In weiterer Folge wurden im Laboratorium des Herrn Hofrathes Lieben von Dr. Franke³ zunächst durch Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Isobutyraldol ein Aldazin dargestellt, das sich mit dem aus Isobutyraldehyd erhaltenen als identisch erwies.

Franke⁴ stellte ferner das Propionaldazin

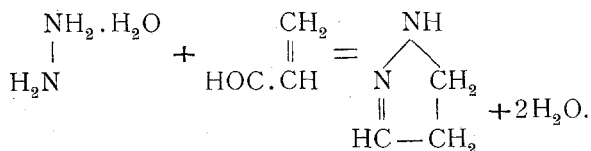


und das Capronaldazin



zuerst dar.

Bemerkenswert ist, dass Wirsing⁵ durch Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Acrolein, das so verwandt mit Methyläthylacrolein ist, Pyrazolin erhielt.



¹ Journal für prakt. Chemie, 58, 325 bis 327.

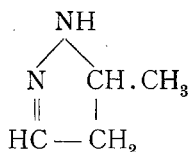
² Berl. Ber., 26, 2360.

³ Monatshefte für Chemie, XIX, 578 f.

⁴ Monatshefte für Chemie, XX, 556 f.

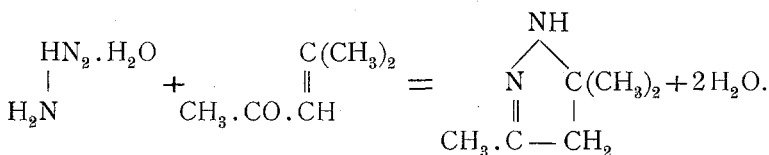
⁵ Journal für prakt. Chemie, 50, 53 f. Inaugural-Dissertation, Kiel, bei Schmidt und Klaunig, 1893.

v. Rothenburg¹ stellte aus Crotonaldehyd und Hydrazinhydrat einen Körper $C_4H_8N_2$ dar, den er als



5-Methylpyrazolin auffasst.

Wirsing² erhielt ferner durch Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Mesityloxyd ebenfalls ein Pyrazolinderivat.



Über Aufforderung des Herrn Hofrathes Lieben studierte ich die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Methyläthylacrolein.

Methyläthylacrolein (dargestellt aus Propionaldehyd mit verdünnter Natronlauge³) wurde mit der berechneten Menge wässriger Hydrazinhydratlösung (1 Molecül Hydrazinhydrat auf 1 Molecül Methyläthylacrolein) zusammengebracht. Zur Herstellung des Hydrazinhydrates wandte ich Hydrazinsulfat an, das mit wässriger Pottaschelösung behufs Freimachung des Hydrates behandelt wurde. Das Ganze wurde mit der fünfzehnfachen Menge destillierten Wassers versetzt.

Zwischen Methyläthylacrolein und Hydrazinhydrat fand bei Zimmertemperatur keine unmittelbare Reaction statt, deshalb erhitzte ich, um einer sonstigen Veränderung des ungesättigten Aldehydes vorzubeugen, auf dem Wasserbade unter Rückflusskühlung. Das Erwärmen wurde solange fortgesetzt, bis der Geruch nach Methyläthylacrolein verschwunden war, wobei

¹ Journal für prakt. Chemie, 52, 52 f.

² Wirsing, l. c.

³ Hoppe, Monatshefte für Chemie, IX, 637.

sich an der Oberfläche eine gelbliche Schichte abschied. Nach dem Erkalten der Flüssigkeit erstarrte diese Schichte zu einem gelben Krystallkuchen, der bei näherer Betrachtung aus nadel-förmigen Krystallen zusammengesetzt erschien. (Zu langes Erhitzen ist zu vermeiden, damit die Entstehung eines gelbrothen Syrupes, der von den Krystallen schwer zu entfernen ist, verhindert werde.) Die Krystalle wurden auf einen Büchner'schen Trichter gebracht und mit kaltem Wasser gewaschen, um die von der Bereitung des Hydrazinhydrates her noch etwa anhaftenden Mengen von Kalisalzen zu entfernen. Aus Äther umkrystallisiert wurden die Krystalle gut abgepresst, wobei sie schwach gelb gefärbt blieben. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 54 bis 55° (uncorr.). Der Siedepunkt wurde bei einem Drucke von 20 *mm* zu 150° gefunden, zum Schlusse der Destillation trat theilweise Zersetzung der Substanz ein. Der Geschmack des Körpers erinnert etwas an Cacao.

Das erhaltene Product ist sehr leicht löslich in Äther, schwerer in Alkohol und Chloroform, in kaltem Wasser schwer löslich. Der Körper ist an der Luft nicht beständig, unter schwacher Bräunung nimmt er den Geruch nach Methyläthylacrolein an.

Elementaranalyse.

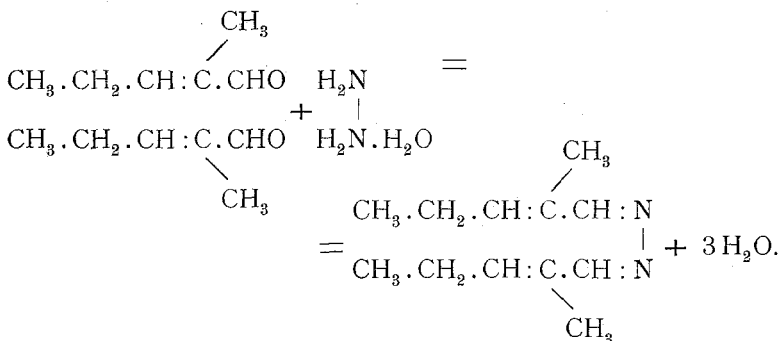
- I. 0·187 g Substanz gaben 0·187 g H₂O und 0·514 g CO₂.
 II. 0·2635 g Substanz gaben 33 *cm*³ feuchten Stickstoff bei 20·25° und 753 *mm* Luftdruck.
 III. 0·3085 g Substanz gaben 39 *cm*³ feuchten Stickstoff bei 19° und 747 *mm* Luftdruck.

In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet für
	I	II	III	C ₁₂ H ₂₀ N ₂
C.....	74·91	—	—	75·00
H.....	11·10	—	—	10·42
N.....	—	14·19	14·27	14·58

Aus diesen Analysenresultaten kann man ersehen, dass der Körper aus zwei Molecülen Methyläthylacrolein und einem

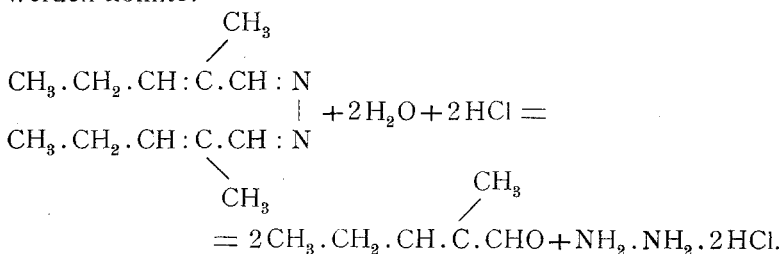
Molecüle Hydrazinhydrat unter Austritt von drei Molecülen Wasser entstanden ist:



Nach den Ergebnissen der Elementaranalyse könnte er mithin ein Aldazin sein, das durch Säuren gespalten werden soll.¹

Verhalten des Körpers C₁₂H₂₀N₂ gegen Salzsäure.

Der krystallisiert erhaltene Körper wurde in verdünnter Salzsäure gelöst und am Rückflusskühler kurze Zeit erwärmt. Dabei schied sich ein Öl aus, das durch den Siedepunkt und den Geruch als Methyläthylacrolein erkannt wurde. Es wurde dann das Wasser auf dem Wasserbade abgedampft und der Rückstand, der durch harzartige Beimengungen dunkel gefärbt war, mit Alkohol versetzt und vom abgeschiedenen krystallinischen Niederschlage abgegossen. Der letztere wurde auf eine Thonplatte gebracht, mit Ligroin gewaschen und getrocknet. Der Schmelzpunkt von gegen 200° wies auf Hydrazinbichlorhydrat hin. Dieses Verhalten beim Behandeln mit verdünnter Salzsäure stimmte für die Auffassung des Körpers als eines Aldazines, welches nach folgender Gleichung aufgespalten werden konnte:

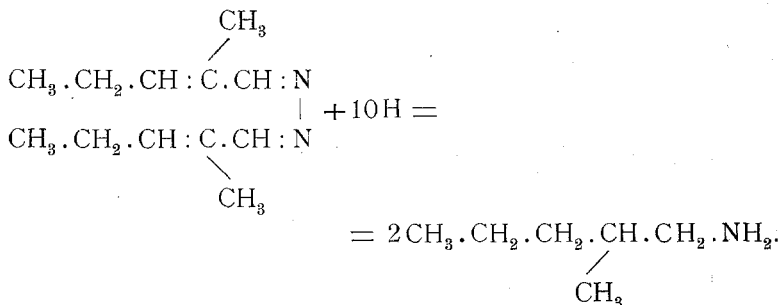


¹ Curtius und Jay, Journal für prakt. Chemie, 39, 44.

Die hier mitgetheilten Thatsachen geben nunmehr die Berechtigung, den Körper $C_{12}H_{20}N_2$ als Aldazin anzusprechen, dem der Name Methyläthylacrolazin zukommt.

Reduction des Körpers $C_{12}H_{20}N_2$.

Ferner versuchte ich durch Einführung von Wasserstoff zu einem Amin zu gelangen. Das gesättigte Amin würde zehn Wasserstoffe erfordern, nach der Gleichung:



Zu diesem Zwecke wurde in die alkoholische Lösung des Körpers $C_{12}H_{20}N_2$ unter Kühlung sehr langsam die dreifache Menge des für zehn Wasserstoffatome berechneten metallischen Natriums eingetragen. Beim Einbringen des Natriums fand Erwärmung und Braunfärbung des Kolbeninhaltes statt. Nach Beendigung der Reaction wurde der Kolbeninhalt auf dem Wasserbade destillirt; bei 79° gieng schwach gelbgrün gefärbter Alkohol über, der rothes Lackmuspapier bläute und aminartigen Geruch zeigte.

Die abdestillierte Flüssigkeit wurde mit concentrirter Salzsäure versetzt, wobei sich weiße Nebel bildeten, dann wurden Alkohol und Wasser auf dem Wasserbade abgedampft. Es hinterblieb ein röthlicher Rückstand, der, auf Thonplatten gestrichen, weiß wurde. In diesem Körper vermuthete ich das Chlorhydrat eines Amines.

0.106 g Substanz gaben, in H_2O gelöst und nach Zusatz von wenig HNO_3 mit $AgNO_3$ gefällt, 0.265 g $AgCl$ (i. e. 0.065 g Cl).

In 100 Theilen:

Cl 61.7 %.

Aus dieser Zahl kann man schließen, dass durch die Reduction der durch vier doppelte Bindungen ausgezeichnete Körper $C_{12}H_{20}N_2$ zum größten Theile in Ammoniak gespalten wurde, da sich für Salmiak 66.2% Cl berechnen, worauf auch der Schmelzpunkt von über 300° — Salmiak dissociirt bei 350° — und das schuppig-krystallinische Gefüge hinweisen. Die Beimengung eines Amines konnte die für Salmiak zu niedrig gefundene Zahl des Chlorgehaltes erklären.

Das Chlorhydrat des gesättigten Amines, welches bei der Reduction nach obigem Schema zu erwarten wäre, würde 25.4% Cl enthalten. Der Rückstand bestand vorzugsweise aus Natriumalkoholat, das durch harzartige Substanzen rothbraun gefärbt war. Mit Wasser versetzt und im Wasserdampfströme destillirt, giengen nur einige Öltröpfchen über, die auf dem Wasser schwimmend keine basische Reaction zeigten. Mithin konnte nur Ammoniak abgeschieden werden, während aus dem in größerer Menge gebildeten rothbraunen Harze keine einheitliche Substanz sich gewinnen ließ.

Bromaddition.

Brom wird vom Methyläthylacrolazin lebhaft addirt. Bei einem quantitativ ausgeführten Versuche wurden in Kältemischung von 0.2905 g in Chloroform gelöster Substanz 0.500 g Br addirt. Berechnet für vier Atome 0.484 g Br. Die gefundene Zahl liegt demnach dem für vier Atome Brom berechneten Werte ziemlich nahe.

Verhalten des Aldazins gegen Maleinsäure und gegen Bromwasserstoffsäure.

Versuche, die in der Absicht angestellt wurden, eine Umlagerung des Aldazins mittels Maleinsäure oder concentrirter Bromwasserstoffsäure herbeizuführen, wodurch ein ringförmiges Gebilde entstehen könnte, ergaben ein negatives Resultat, da ein rothbrauner Syrup entstand, aus dem keine einheitliche Substanz zu erhalten war. Aldazin und Oxalsäure reagierten auf einander überhaupt nicht. Verdünnte Bromwasserstoffsäure

wirkte wie verdünnte Salzsäure auf das Aldazin spaltend ein, da Methyläthylacrolein nachgewiesen werden konnte.

Zum Schlusse dieser Mittheilung fühle ich mich angenehm verpflichtet, meinem hochgeehrten Lehrer, Herrn Hofrath Prof. Lieben, für die stete Förderung meiner Arbeit meinen besten Dank auszusprechen.
