

Über die Umlagerung des Bisisopropylazimethylens in ein Pyrazolinderivat (4, 4-Dimethyl-5-Isopropylpyrazolin)

von

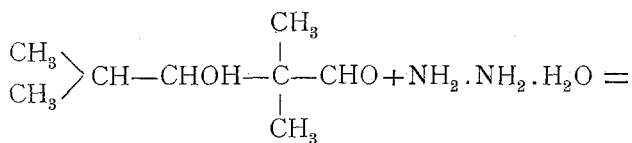
Adolf Franke.

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

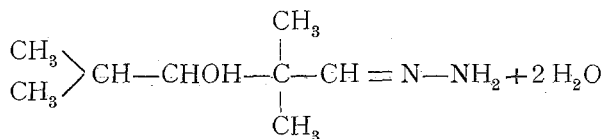
(Mit 1 Textfigur.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 19. October 1899.)

In einer früheren Abhandlung¹ habe ich über Versuche berichtet, die ich in der Absicht ausgeführt hatte, aus dem Isobutyraldol durch Einwirkung von Hydrazinhydrat das Hydrazon dieses Aldols, eventuell durch Wasserabspaltung aus diesem das 4, 4-Dimethyl-5-Isopropylpyrazolin darzustellen:

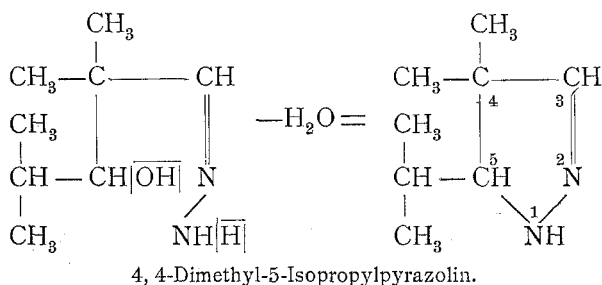


Isobutyraldol



Hydrazon des Isobutyraldols

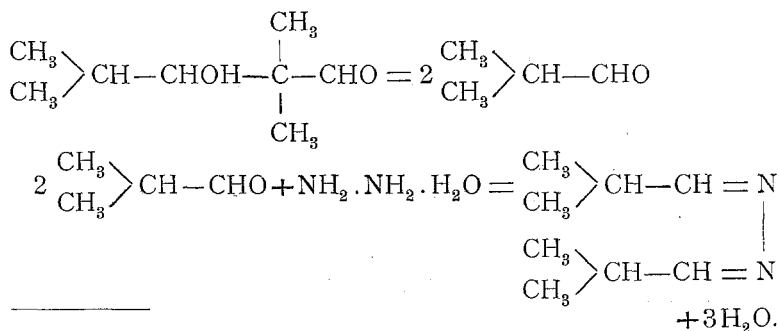
¹ Monatshefte für Chemie, XIX, 578 ff.



Es war dieser Reactionsverlauf im Hinblick auf die grundlegenden Arbeiten von Curtius und dessen Schülern,¹ welche aus Hydrazinhydrat und verschiedenen, dem Isobutyraldehyd ähnlich constituirten [1, 3]-Verbindungen Körper mit geschlossener Atomgruppierung erhalten hatten, nicht unwahrscheinlich, und ich erhielt in der That bei der Einwirkung von wässerigem Hydrazinhydrat auf das Isobutyraldol einen Körper von der empirischen Zusammensetzung des erwarteten Pyrazolinderivates ($\text{C}_8\text{H}_{16}\text{N}_2$).

Die nähere Untersuchung ergab aber, dass dem Reactionproducte nicht diese Constitution zukomme, sondern dass es als das Aldazin des Isobutyraldehydes (Bis-isopropylazimethylen) anzusprechen sei.

Dieses Aldazin ist isomer mit dem erwarteten Pyrazolin; seine Entstehung aus dem Aldol wird verständlich, wenn man bedenkt, dass sich das letztere leicht in Isobutyraldehyd spaltet, welcher dann — wie nach den schönen Arbeiten von Curtius und dessen Schülern zu erwarten ist — mit dem Hydrazinhydrat unter Bildung von Isobutyraldazin reagirt.



¹ Journal für prakt. Chemie, 50, 508 ff.

Bestätigt wurde diese Annahme durch Synthese des Aldazins aus Isobutyraldehyd selbst und Hydrazinhydrat.

Besonders auffallend schien mir schon damals das Verhalten des Aldazins gegen Salzsäure. Während verdünnte dasselbe beim Kochen fast glatt in Isobutyraldehyd und Hydrazinchlorhydrat aufspaltet, gibt concentrirte Salzsäure in der Kälte ein wohlkrystallisirtes Chlorhydrat, welches — einmal gebildet — beim Kochen mit verdünnter oder concentrirter Salzsäure nicht verändert wird. Aus diesem Chlorhydrat lässt sich das Aldazin nicht mehr zurückgewinnen, es entsteht vielmehr beim Behandeln mit Alkalien, auch schon beim Kochen der wässrigen Lösung für sich, ein neuer Körper, der, wie aus Analyse und Moleculargewichtsbestimmung hervorgeht, ein Isomeres des Isobutyraldazins vorstellt.

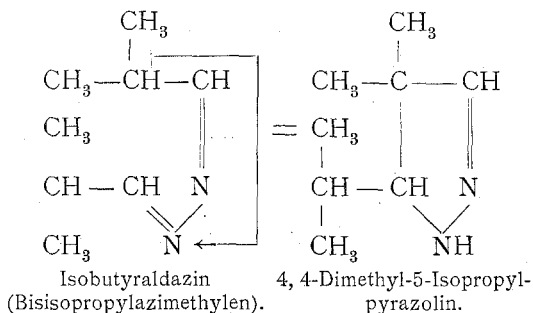
Das nähere Studium dieses Umlagerungsproductes, als auch der Reaction, der es seine Entstehung verdankt, bildet den Gegenstand der folgenden Mittheilung.

4, 4-Dimethyl-5-Isopropylpyrazolin.

Der neue Körper stellt eine farblose Flüssigkeit dar, die um ungefähr 30° höher siedet als das Aldazin, aus dem es entstanden ist, und zeichnet sich durch einen intensiven Geruch aus, der zugleich an Campher und an Ammoniak erinnert. Was seine Constitution betrifft, so legte die Beständigkeit gegen Säuren sowohl, als auch gegen Alkalien den Gedanken nahe, dass sie eine ringförmige sei; einige Reactionen — er gibt ein Silbersalz und färbt selbst in ganz verdünnter, salzsauer Lösung Holzstoff intensiv gelb (Wirsing's Pyrazolinreaction¹) — deuten darauf hin, dass ein Pyrazolinderivat vorliegt.

Es kann in der That durch Wanderung eines Wasserstoffatoms aus dem Isobutyraldazin ein Pyrazolinderivat entstehen, und zwar gerade dasjenige, welches ich aus Isobutyraldol und Hydrazinhydrat darzustellen vergeblich versucht hatte:

¹ Journal für prakt. Chemie, 50, 540.



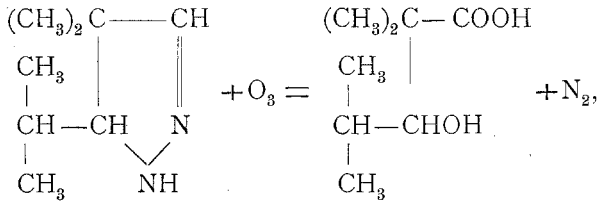
Für diese Constitution spricht auch Folgendes: Der Körper gibt, wie allgemein die Pyrazolinderivate, ein Chlorhydrat, welches schon beim Lösen in Wasser dissociirt; mit Essigsäureanhydrid entsteht ein Monoacetylderivat, mit Benzoylchlorid ein Monobenzoylderivat und mit Jodäthyl ein Monojodäthyladditionsproduct. Als ungesättigt erweist sich der Körper durch sein Verhalten gegen Brom, welches er lebhaft addirt, und gegen Permanganat-Sodalösung, die schon in der Kälte sofort entfärbt wird.

Es schien mir aber doch wünschenswerth, noch andere, sichere Anhaltspunkte für die angegebene Constitution zu gewinnen, und zwar durch Aufspaltung des Ringmoleküles und Untersuchung der Spaltungsproducte. Dabei ergaben sich insoferne Schwierigkeiten, als sich der Körper einerseits gegen Säuren, Alkalien und gegen reducirende Mittel ausserordentlich beständig zeigte, während er andererseits von oxydiren den Mitteln — Chromsäuregemisch, saure Permanganatlösung — sehr heftig angegriffen und unter Kohlensäure- und Stickstoffentwicklung vollständig zerstört wurde. Nur durch sehr vorsichtige

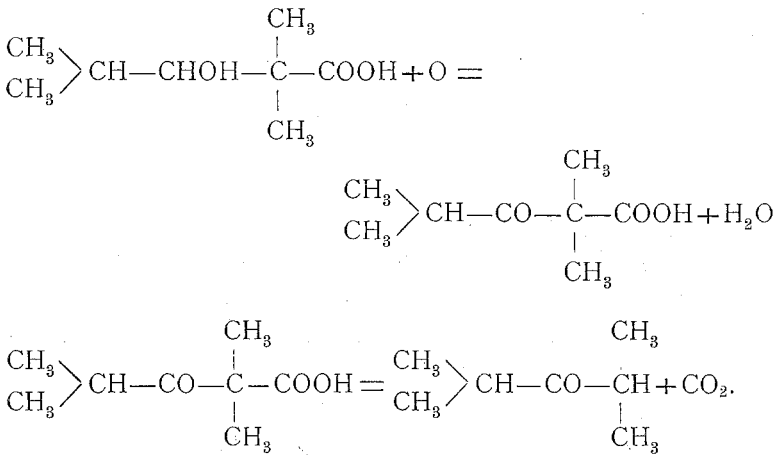
Oxydation

— ich wendete halbprocentige Permanganatlösung unter Eiskühlung an — gelang es, Producte zu erhalten, die — wie ich glaube — die oben angegebene Constitution eines 4, 4-Dimethyl-5-Isopropylpyrazolins vollauf bestätigen, nämlich Diisopropylketon und einen krystallisirten Körper $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}$.

Den Hergang der Oxydation stellte ich mir so vor, dass sich zunächst unter Stickstoffabspaltung eine Oxysäure $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_3$ bilde:



dieselbe Oxysäure (2, 2, 4-Trimethylpentan-3-Olsäure), die ich seinerzeit¹ durch Oxydation des aus Isobutyraldehyd entstehenden Glykols (Octoglykols) erhalten habe und die, wie ich l. c. zeigte, bei weiterer Oxydation eine unbeständige Keton-säure, respective Diisopropylketon und Kohlensäure liefert.

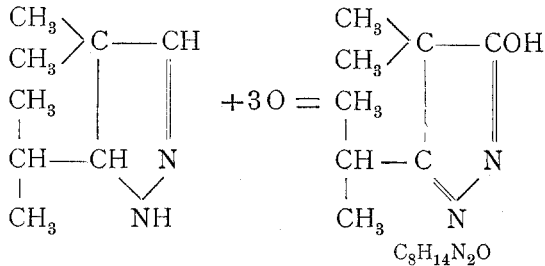


Diese Oxysäure nun konnte ich unter den Oxydationsproducten nicht auffinden, obwohl ich mit grösseren Mengen (30 g) und möglichster Sorgfalt arbeitete, wohl aber — wie schon erwähnt — in ziemlich reichlicher Menge Diisopropylketon und einen Körper $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}$.

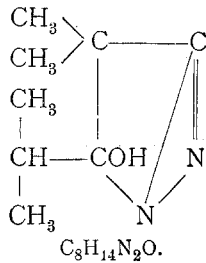
Der Umstand, dass die Oxysäure nicht entsteht, weist darauf hin, dass die Oxydation in der ersten Phase nicht so verläuft, wie oben angeführt, sondern — und dafür spricht auch das aufgefundene Zwischenproduct $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}$ — so, dass noch vor der Spaltung des Ringes der Wasserstoff am Kohlen-

¹ Monatshefte für Chemie, 1896, 44.

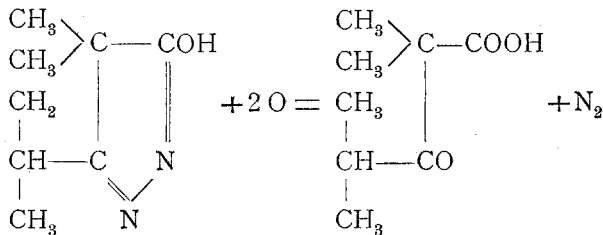
stoff 3 oder 5 unter gleichzeitiger Abspaltung von zwei Wasserstoffatomen (Pyrazolbildung) durch Hydroxyl ersetzt wird.



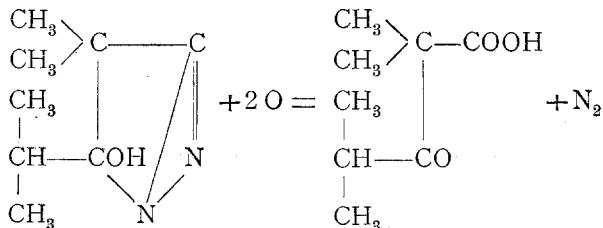
oder

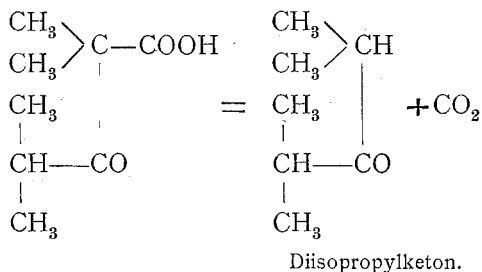


Ob man für diesen so entstehenden Körper die eine oder die andere Constitution annimmt, in jedem Falle kann bei weiterer Oxydation nicht leicht mehr die Oxysäure, wohl aber die entsprechende Ketonsäure entstehen, die unter Kohlensäureabspaltung Diisopropylketon liefert:



oder



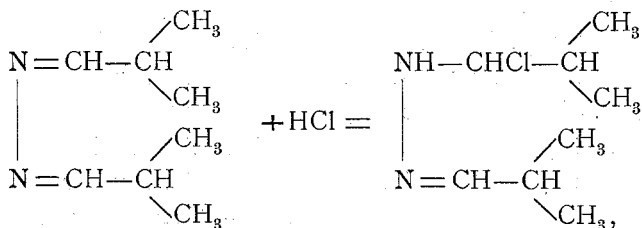


In der That gibt das Zwischenproduct (4,4-Dimethyl-5-Isopropoxyypyrazol), für sich mit Kaliumpermanganat oxydirt, Diisopropylketon.

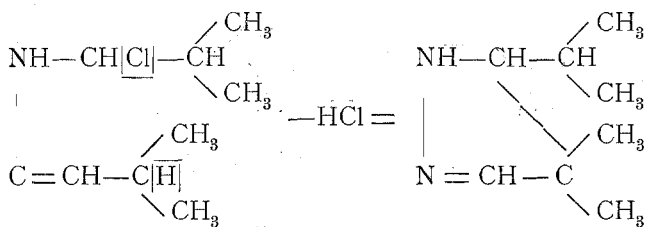
Ausser den beiden besprochenen konnte ich noch eine ganze Reihe niederer Oxydationsproducte isoliren, die alle mit dem beschriebenen Oxydationsverlauf in Einklang stehen, nämlich Isobuttersäure, Oxyisobuttersäure, Essigsäure, Aceton, Oxalsäure und sehr geringe Mengen (etwas über 0.1 g) einer krystallisirten Säure vom Moleculargewicht um 160.

Chlorhydrat des 4,4-Dimethyl-5-Isopropylpyrazolins.

Nach dem bisher Angeführten, besonders nach dem Ergebnisse der Oxydation findet die Umlagerung des Isobutyraldazins durch Salzsäure in der Eingangs angegebenen Weise statt. Was den Mechanismus dieser Reaction betrifft, so ist zweierlei möglich: Entweder die concentrirte Salzsäure lagert sich zuerst an das Aldazin unter Bildung des schon erwähnten Chlorhydrates etwa in folgender Weise an:



und aus diesem Chlorhydrat entsteht durch Abspaltung von Salzsäure mittelst Kali das Pyrazolinderivat:



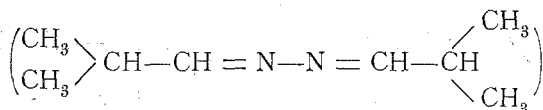
4, 4-Dimethyl-5-Isopropylpyrazolin.

(Es wäre so die etwas weite Wanderung des Wasserstoffatoms vom Kohlenstoffatome 4 an das eine der beiden Stickstoffatome durch Anlagerung und Wiederabspaltung von Chlorwasserstoff erklärt) oder die Salzsäure für sich bewirkt Umlagerung, so dass das Chlorhydrat schon das Pyrazolinchlorhydrat vorstellt. Im ersten Falle müsste es, wie das zugehörige Aldazin, gegen Säuren unbeständig sein, im zweiten Falle aber, so wie das Pyrazolinderivat selbst, gegen Säuren beständig. Der quantitativ geführte Versuch entschied für das Letztere, indem das Chlorhydrat beim Kochen mit verdünnter oder mit concentrirter Säure kaum angegriffen wurde. Es bewirkt also schon die concentrirte Salzsäure die Umlagerung, das Chlorhydrat ist nicht, wie ich es in meiner früheren Abhandlung that, als Aldazinchlorhydrat, sondern als das Chlorhydrat des 4, 4-Dimethyl-5-Isopropylpyrazolin zu bezeichnen.

Während ich noch mit der Ausarbeitung der eben angeführten Versuche beschäftigt war, veröffentlichten fast gleichzeitig mit meiner eingangs erwähnten Mittheilung Curtius und Zinckeisen eine Arbeit »Über die Umlagerung von Ketazinen und Aldazinen der Fettreihe in Pyrazolinderivate«,¹ in welcher sie mittheilen, dass Maleinsäure gewisse Ketazine der Fettreihe und auch das Acetaldazin in Pyrazolinderivate umlagere. Sie fassten die Ergebnisse ihrer Untersuchungen in folgende Regel zusammen: Nur solche Azine sind zur Umlagerung in Pyrazolinderivate befähigt, welche unter den Substituenten des Azimethylens ($\text{H}_2\text{C}=\text{N}-\text{N}=\text{CH}_2$) mindestens eine Methylgruppe enthalten.

¹ Journal für prakt. Chemie, 58, 310.

Es hatte sich diese Regel daraus ergeben, dass verschiedene Ketazine, die sich von Methylketonen ableiten (z. B. Äthylmethylketazin) mit Maleinsäure unter Umlagerung sich vereinigen, während Diäthylketazin (dasselbe enthält keine solche Methylgruppe) überhaupt nicht mit Maleinsäure reagiert. Das Isobutyraldazin

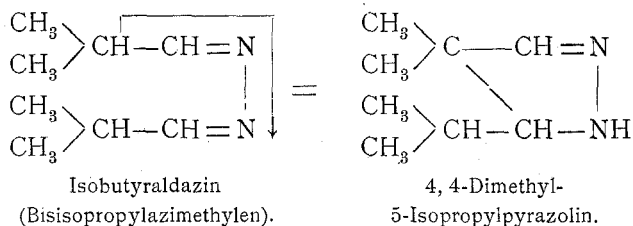


besitzt auch kein solches Methyl, es dürfte also im Hinblick auf die erwähnte Regel einer Umlagerung durch Maleinsäure nicht fähig sein. Der Versuch zeigte aber, wie schon nach dem Verhalten gegen Salzsäure vorauszusehen war, dass das Isobutyraldazin durch Maleinsäure ebenso umgelagert werde als durch Salzsäure. Daraus geht im Gegensatz zu der von Curtius und Zinckeisen aufgestellten Regel hervor, dass die Umlagerungsfähigkeit der substituirten Azimethylene nicht an die Methylgruppe gebunden ist.

Verhalten anderer Aldazine und Ketazine gegen Salzsäure.

Es schien mir nun noch von Interesse, festzustellen, ob auch andere Aldazine und ob die Ketazine durch Salzsäure Umlagerung in Pyrazolinderivate erleiden. In dieser Hinsicht untersuchte ich das Verhalten des Dimethylketazins, des Diäthylketazins, des Propionaldazins und des Capronaldazins, von welchen die beiden Letzteren erst neu dargestellt wurden. Es ergab sich, dass die Ketazine keine Umlagerung erleiden, sondern glatt in Keton und Hydrazinbichlorhydrat zerfallen. Auch die untersuchten Aldazine verhielten sich nicht so, wie Isobutyraldazin, sie gaben, wenn auch nicht so glatt wie die Ketazine, das entsprechende Aldehyd und Hydrazinbichlorhydrat. Die diesbezüglichen Versuche sind übrigens noch nicht abgeschlossen; so viel steht fest, dass das Isobutyraldazin sich gegen Chlorwasserstoff anders verhält, als die anderen Aldazine und als die Ketazine. Der Grund hiefür liegt, glaube ich, in der leichten Beweglichkeit des am tertiär gebundenen Kohlenstoffatome sich befindlichen Wasserstoffatoms, die auch beim

Isobutyraldehyd, beim Isobutyralkohol und bei der Isobuttersäure deutlich hervortritt. Gerade die Wanderung eines dieser beiden tertiär gebundenen Wasserstoffatome bewirkt die Umlagerung.



Einwirkung von Schwefelsäure und von Jodwasserstoffsäure auf das Isobutyraldazin.

Ein oben beschriebener Versuch zeigte, dass die Maleinsäure ebenso wie die Salzsäure umlagernd auf das Isobutyraldazin einwirkt. Um nun zu sehen, ob allgemein den Säuren diese Eigenschaft zukomme, habe ich noch Jodwasserstoff und auch Schwefelsäure in der Kälte auf das Isobutyraldazin einwirken lassen. Dabei ergab sich ein auffallender Unterschied. Während Jodwasserstoff so wie Chlorwasserstoff reagierte, indem es ein Jodhydrat lieferte, welches mit Kali das Pyrazolin-derivat gab, spaltete concentrirte Schwefelsäure auch in der Kälte das Aldazin glatt in Hydrazinsulfat und Aldehyd. Durch weitere Versuche hoffe ich feststellen zu können, worauf dieses auffallend verschiedene Verhalten beruht.

Experimentelles.

Darstellung des Isobutyraldazins (Bisisopropylazimethylens).

Dieselbe lässt sich, ohne dass dadurch die Ausbeute beeinträchtigt wird, sehr vereinfachen, indem man statt Hydrazinhydrat Hydrazinsulfat und Soda anwendet. Man erspart so die lästige Darstellung von Hydrazinhydrat. Bei folgendem Verfahren erhielt ich fast die berechnete Menge reinen Aldazins: 65 g Hydrazinsulfat (1 Mol.) wurden mit einer concentrirten Lösung von 53 g Na_2CO_3 (1 Mol.) versetzt und der so erhaltenen

Lösung von Hydrazinhydrat und Natriumsulfat 72 g (2 Mol.) reinen¹ Isobutyraldehydes zugesetzt. Dann wurde einige Zeit am Wasserbade erwärmt, mit Äther ausgeschüttelt und die ätherische Lösung mit festem Ätzkali getrocknet. Nach Entfernen des Äthers hinterblieb das Aldazin als schwach gelb gefärbte Flüssigkeit, die bei der Destillation bis auf einen sehr kleinen Antheil bei 163° überging.

Dem schon früher über diesen Körper Mitgetheilten habe ich noch Folgendes beizufügen: Das Moleculargewicht 140, welches ich aus dem Chlorgehalte des Chlorhydrats gerechnet hatte, wurde durch eine Moleculargewichtsbestimmung nach Bleier und Kohn bestätigt.²

0·0325 g Aldazin gaben im Toluoldampf vergast eine Erhöhung von 19 mm. (Constante für Toluol = 81·87.) Daraus berechnetes Moleculargewicht = 139·7.

Das Silbersalz,

welches ich seinerzeit schon beschrieben, aber nicht rein erhalten hatte, hat die Zusammensetzung $C_8H_{16}N_2AgNO_3$, wie aus der Silberbestimmung, die durch Fällen der wässrigen Lösung vorgenommen wurde, hervorgeht:

0·1717 g trockenen, durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigten Silbersalzes gaben 0·0782 g AgCl i. e.:

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_8H_{16}N_2 \cdot AgNO_3$
Ag	34·29	34·37

Im Capillarröhrchen erhitzt, fängt es bei ungefähr 95° an sich zu verfärben und schmilzt unter vollständiger Zersetzung um 115°.

¹ Fossek, Monatshefte für Chemie, IV, 663; Franke und Kohn, ebenda, XIX, 404 ff.

² Die Ausführung dieser und der im Folgenden angeführten Bestimmungen nach der neuen, äusserst empfehlenswerthen Methode von Bleier und Kohn verdanke ich der besonderen Liebenswürdigkeit des Herrn Dr. Leopold Kohn.

**Verhalten des Isobutyraldazins gegen concentrirte Salzsäure.
Darstellung des 4, 4-Dimethyl-5-Isopropylpyrazolinchlorhydrates.**

Versetzt man das Aldazin unter Kühlung mit concentrirter Salzsäure, so tritt heftige Erwärmung ein. Nach einiger Zeit erstarrt das Ganze zu einem weissen Krystallbrei, der, wie schon gezeigt, reines 4, 4-Dimethyl-5-Isopropylpyrazolinchlorhydrat vorstellt. Dasselbe lässt sich leicht und in fast der berechneten Menge (über 90%) auf folgende Weise gewinnen: 2 Mol. Aldehyd, 1 Mol. Hydrazinsulfat und 1 Mol. Soda oder Pottasche werden in der eben beschriebenen Weise zusammengebracht und das gebildete Aldazin durch Ausschütteln mit Äther getrennt.

Die ätherische Lösung wird dann mit festem Ätzkali getrocknet, filtrirt und unter guter Kühlung mit concentrirter alkoholischer Salzsäure in kleinen Portionen so lange versetzt, als noch etwas ausfällt. Hierbei bildet sich unter starker Wärmeentwicklung, so dass der Äther leicht dabei ins Sieden geräth, das Chlorhydrat, welches sich zunächst als schwach gelb gefärbter, dicker Syrup abscheidet, der sehr bald zu einer weissen festen Masse erstarrt. Durch einmaliges Umkrystallisiren aus möglichst wenig heissem Alkohol erhält man den Körper prächtig krystallisirt und vollständig rein (Schmelzpunkt = 149°). Aus der alkoholischen Mutterlauge lassen sich noch geringe Mengen durch Ausfällen mit Äther gewinnen.

Herr Prof. G. Murt-Murgoci hatte die Liebenswürdigkeit, das Chlorhydrat krystallographisch zu untersuchen und theilt darüber kurz Folgendes mit:¹

»Die Krystallform des Monochlorhydrates aus Isobutyraldazin ist monoklin-holoëdrisch:

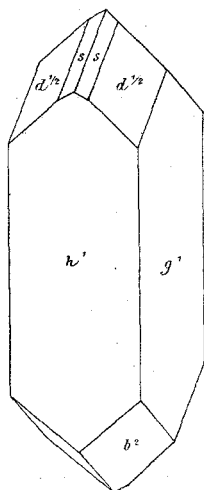
$$a : b : c = 1 \cdot 39255 : 1 : 0 \cdot 84399$$

$$\beta = 90^\circ 46' 45''.$$

Die Krystallgestalt ist sehr einfach. Häufig bemerkt man an kleinen wie an grösseren Krystallen nur die folgenden

¹ Der ausführliche Bericht findet sich in Tschermak's »Mineralogischen und petrographischen Mittheilungen«, Bd. XVIII, 504 ff.

Flächen: Das Orthopinakoid h^1 (100), das Klinopinakoid g^1 (010) und die positive und negative Hemipyramide $b^{1/2}$ ($11\bar{1}$), respective $a^{1/2}$ (111). Die kleinen Krystalle sind immer vollkommene Säulen, verlängert nach der c -Axe; die grösseren sind aber dick tafelförmig abgeplattet nach (010) g^1 oder (100) h^1 ; seltener kommt eine Verlängerung des Krystalls nach der Zonenaxe (111), ($1\bar{1}1$) vor. Dann sind die Flächen (212) s sehr entwickelt, während die Flächen (111), (010), (100) sehr schmal sind.



Zwillinge: Sehr selten findet man einfache Krystalle, häufig sind zwei oder mehrere Individuen nach einem der folgenden Gesetze verzwillingt.

1. Zwillings Ebene h' (100); Zwillingsaxe senkrecht darauf.

2. Zwillings Ebene (001); Zwillingsaxe senkrecht dazu.

3. Zwillings Ebene ($\bar{1}01$); Zwillingsaxe senkrecht darauf.

4. Zwillings Ebene ($\bar{1}01$); Zwillingsaxe senkrecht dazu.

Spaltbarkeit sehr vollkommen nach g' (010), vollkommen nach h' (100), schwach nach (101) und ($\bar{1}01$), welche nur in Dünnschliffen und durch Schlagfiguren deutlich werden.

Optische Eigenschaften: durchsichtig, farblos.

Verhalten des Aldazins gegen Jodwasserstoff. 4,4-Dimethyl-5-Isopropylpyrazolinjodhydrat.

Beim Versetzen des Aldazins mit rauchender Jodwasserstoffsäure tritt wieder unter lebhafter Wärmeentwicklung Bildung eines Jodhydrates ein. Dasselbe erhält man beim Abdampfen in Form wohl ausgebildeter, braun gefärbter Krystalle, aus welchen es sich durch Umkrystallisieren aus Alkohol leicht rein und farblos gewinnen lässt.

0.1995 g gaben, in Wasser gelöst und mit AgNO_3 gefällt, 0.1761 g AgJ , i. e. 0.095147 g Ag .

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_8H_{16}N_2 \cdot HJ$
AgJ	47·69	47·32

Das Jodhydrat löst sich leicht in Wasser, dem es saure Reaction ertheilt, und in heissem Alkohol. In kaltem Alkohol ist es schwer, in Äther unlöslich. Da es beim Versetzen mit Kalilauge nicht das Aldazin, sondern das Pyrazolin liefert, ist es als 4,4-Dimethyl-Isopropylpyrazolin anzusprechen.

Verhalten des Aldazins gegen Maleinsäure.

Maleinsäure (1 Mol.) löst sich in Aldazin (2 Mol.) unter starker Wärmeentwicklung auf. Nach dem Erkalten resultirt ein dicker zäher Syrup, der jedenfalls das maleinsäure Pyrazolin vorstellt, denn er gibt beim Versetzen mit Kalilauge das 4,4-Dimethyl-5-Isopropylpyrazolin.

Verhalten des Aldazins gegen concentrirte Schwefelsäure und gegen verdünnte Schwefelsäure.

Während Chlorwasserstoff, Jodwasserstoff und Maleinsäure mit dem Aldazin unter Umlagerung das entsprechende Salz des Pyrazolins liefert, spaltet concentrirte Schwefelsäure dasselbe in Isobutyraldehyd und Hydrazinsulfat. Circa 1 g des Aldazins wurde mit dem gleichen Volumen Alkohol und dann unter Eiskühlung mit concentrirter Schwefelsäure versetzt. Der dabei entstandene Niederschlag wurde mit Alkohol und mit Wasser, in welchem er sich nur schwer löste, gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet.

0·3503 g, in heissem Wasser gelöst und mit $Ba(NO_3)_2$ gefällt, gaben 0·6238 g $BaSO_4$, i. e. 0·272246 g H_2SO_4 .

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $N_2H_4H_2SO_4$
H_2SO_4	77·72	75·38

Der etwas zu hoch gefundene Schwefelsäuregehalt dürfte dem Umstande zuzuschreiben sein, dass das Hydrazinsulfat ziemlich hartnäckig freie Schwefelsäure zurückhält.

Verdünnte Schwefelsäure in der Hitze wirkt so wie verdünnte Salzsäure ein, indem Hydrazinsulfat und Isobutyraldehyd entsteht.

2·1 g Aldazin wurden mit 10 cm³ zehnpromcentiger Schwefelsäure am Rückflusskühler erhitzt und hernach mit Wasserdampf destillirt. Im Rückstande hinterblieb Hydrazinsulfat, das beim Erkalten zum grössten Theile sich ausschied; mit dem Wasserdampf ging ein nach Isobutyraldehyd riechendes Öl über. Dasselbe wurde von der wässerigen Flüssigkeit getrennt, für sich destillirt, wobei es zwischen 60 und 70° überging, und dadurch einwandfrei als Isobutyraldehyd erkannt, dass es, mit einer Spur concentrirter Schwefelsäure in der Kälte versetzt, zu trimolecularem Isobutyraldehyd erstarrte.

Isobutyraldazin und Jodäthyl.

Lässt man das Aldazin (1 Mol.), mit Jodäthyl (2 Mol.) vermengt, einige Tage bei gewöhnlicher Temperatur stehen, so scheiden sich reichlich Krystalle aus, so dass die Flüssigkeit zu einem gelbbraun gefärbten Krystallbrei erstarrt. Die Krystalle wurden abgesaugt, in möglichst wenig Alkohol heiss gelöst und aus dieser Lösung durch Chloroform als fast rein weisse, zarte Nadeln ausgefällt.

0·2385 g gaben, in Wasser gelöst und mit AgNO₃ gefällt,
0·2056 g AgJ, i. e. 1·111085 g J.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für	
		$C_8H_{16}N_2 \cdot JC_2H_5$	$C_8H_{16}N_2 \cdot 2JC_2H_5$
J	46·60	42·82	56·12

Dieser Jodgehalt deutete darauf hin, dass ein Gemenge von Mono- und Dijodäthyladditionsproduct vorliege. Ich löste daher nochmal in wenig Alkohol und fällte mit Äther aus. Die so erhaltenen, rein weissen, zarten, Nadelchen zeigten aber dieselben Eigenschaften und denselben Jodgehalt.

0·2580 g gaben, in gleicher Weise wie oben behandelt, 0·2213 g AgJ, i. e. 0·1200 g J.

In 100 Theilen:

	Gefunden
J	46·51

Es scheint hier also ein einheitliches Product vorzuliegen, welches seine Entstehung einer noch unaufgeklärten, wahrscheinlich complicirten Reaction verdankt.

4, 4-Dimethyl-5-Isopropylpyrazolin.

Aus dem Chlorhydrat, dem Jodhydrat, dem maleïnsauren Salz und, wie es scheint, auch aus dem Silbersalze des Aldazins, lässt sich durch Alkalien, auch schon durch Kochen mit Wasser das Pyrazolinderivat abscheiden. Seine Darstellung gestaltet sich daher sehr einfach. Das Chlorhydrat wird mit verdünnter Kalilauge im Überschuss versetzt, die freie Base mit Äther ausgeschüttelt und in der ätherischen Lösung durch metallisches Natrium getrocknet. Nach Abtreiben des Äthers geht Alles, bis auf einen verschwindend kleinen, braun gefärbten Rückstand, bei 200° über (corrigirter Siedepunkt 202·5°). Bei der Destillation scheiden sich manchmal am unteren Ende des Kühlrohres geringe Mengen eines krystallisirten Körpers aus, der durch Oxydation an der Luft entstehen dürfte und wahrscheinlich mit dem Körper $C_8H_{14}N_2O$ identisch ist, den ich bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat erhalten habe. In reinem Zustande stellt das 4,4-Dimethyl-5-Isopropylpyrazolin ein wasserhelles, etwas dickliches Öl von intensivem, an Campher und etwas an Ammoniak erinnernden Geruche dar, das auch beim Abkühlen auf -20° nicht fest wird. Es löst sich in Säuren unter Bildung unbeständiger Salze auf und gibt mit Silbernitratlösung ein aus flimmernden Blättchen bestehendes Silbersalz, das sich in überschüssiger concentrirter Silbernitratlösung zu lösen scheint. Die verdünnte salzsaure Lösung zeigt sehr deutlich die Wirsing'sche Pyrazolinreaction, während mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure keine Färbung bemerkbar ist, wieder ein Beweis, dass die Knorr'sche Pyrazolinreaction nur in gewissen Fällen, nämlich bei den Phenylpyrazolinen eintritt.

Die nach der Bleier-Kohn'schen Methode ausgeführte Moleculargewichtsbestimmung bestätigte das zu 140 angenommene Moleculargewicht.

- I. 0·0450 g gaben beim Vergasen im luftverdünnten, mit Xylol geheizten Raume eine Druckerhöhung von 28·5 mm Quecksilber.
 II. 0·0515 g gaben unter gleichen Umständen eine Erhöhung von 33 mm Quecksilber.

Daraus berechnetes Moleculargewicht (Constante für Xylol = 88·07):

	I.	II.	Theorie
<i>m</i>	139·1	137·4	140.

Chlorhydrat ($C_8H_{16}N_2 \cdot HCl$).

Dasselbe entsteht beim Versetzen des 4,4-Dimethyl-5-Isopropylpyrazolins mit concentrirter Salzsäure und ist vollkommen identisch mit dem aus Isobutyraldazin gewonnenen Chlorhydrate. Der Schmelzpunkt beider liegt bei 149·5° (corr.).

Acetylderivat ($C_8H_{15}N_2 \cdot C_2H_3O$).

2 g reinen Pyrazolinderivates wurden mit ungefähr der zehnfachen Menge Essigsäureanhydrid (die beiden Flüssigkeiten mischten sich unter lebhafter Wärmeentwicklung) zwei Stunden lang am Rückflusskühler gekocht. Hernach wurde das überschüssige Essigsäureanhydrid durch Destillation unter gewöhnlichem Druck entfernt und das rückbleibende Acetylderivat im luftverdünnten Raume destillirt. Bei einem Drucke von 13 mm ging von 120—125° fast Alles als wasserhelles dickliches Öl von schwachem Essigsäureanhydridgeruch über.

0·2332 g Substanz gaben bei der Stickstoffbestimmung nach Dumas 31·5 cm³ feuchten Stickstoff ($b = 733$ mm, $t = 14^\circ$), i. e.:

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_8H_{15}N_2 \cdot C_2H_3O$
N.....	15·32	15·38

0.0454 g Substanz bewirkten beim Vergasen im luftverdünnten, mit Anilin geheizten Raume eine Druckerhöhung von 25 mm Hg (Methode Bleier-Kohn). Daraus berechnetes Moleculargewicht (Constante für Anilin = 96.65 mm):

$$\begin{array}{r}
 \text{Berechnet für} \\
 \text{C}_8\text{H}_{15}\text{N}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_3\text{O} \\
 \hline
 m \dots \dots \dots 176.6 \qquad \qquad \qquad 182.
 \end{array}$$

Benzoylderivat (C₈H₁₅N₂ · C₆H₅ · CO).

Durch Schütteln von 4, 4-Dimethyl-5-Isopropylpyrazolin (ungefähr 1 g) mit Benzoylchlorid und zehnpocentiger Natronlauge (Schotten-Baumann) wurde ein dicker zäher Syrup erhalten, der nach längerem Stehen und Waschen mit verdünnter Natronlauge zu einem Haufwerk sehr feiner Nadelchen erstarrte. Dieselben zeigten nach Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol den Schmelzpunkt 70°.

0.1126 g Substanz lieferten bei der Stickstoffbestimmung nach Dumas 12.3 cm³ N (feucht) bei 17° und 737.5 mm Barometerstand.

In 100 Theilen:

$$\begin{array}{r}
 \text{Berechnet für.} \\
 \text{C}_8\text{H}_{15}\text{N}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \\
 \hline
 \text{Gefunden} \qquad \qquad \qquad \text{Berechnet für.} \\
 \hline
 \text{N} \dots \dots \dots 12.23 \qquad \qquad \qquad 11.48
 \end{array}$$

4, 4-Dimethyl-5-Isopropylpyrazolin und Jodäthyl.

Ein Gemisch von Jodäthyl (1 Mol.) und 4, 4-Dimethyl-5-Isopropylpyrazolin (1 Mol.) erstarrt nach längerem Stehen zu einem Krystallbrei, der von einem dicken, braun gefärbten Syrup durchsetzt ist. Durch Absaugen, Lösen in wenig Alkohol und Ausfällen mit Äther lässt sich das feste Reactionsproduct in Form rein weisser, zarter Nadelchen gewinnen. Dieselben geben bei der Jodbestimmung Zahlen, die nur annähernd auf das Monojodäthyladditionsproduct stimmen.

In 100 Theilen:

$$\begin{array}{r}
 \text{Berechnet für} \\
 \text{C}_8\text{H}_{16}\text{N}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{J} \\
 \hline
 \text{Gefunden} \qquad \qquad \qquad \text{Berechnet für} \\
 \hline
 \text{J} \qquad \qquad \qquad 45.27 \qquad \qquad \qquad 42.82
 \end{array}$$

Auch nach wiederholtem Umkrystallisiren zeigen sie nicht den mit der berechneten Menge übereinstimmenden Jodgehalt (Gefunden $J = 43 \cdot 99$), doch kommen diese Werthe den berechneten so nahe, dass kaum daran zu zweifeln ist, dass ein Jodäthyladditionsproduct vorliege. Immerhin deuten die nicht stimmenden Zahlen darauf hin, dass die Addition nicht glatt verlaufe.

4, 4-Dimethyl-5-Isopropylpyrazolin und Brom.

Eine Lösung von 4, 4-Dimethyl-5-Isopropylpyrazolin addirt Brom sehr lebhaft. Bei einem Versuche, die addirte Brommenge quantitativ zu bestimmen, ergaben sich Zahlen, die zwischen dem für ein Atom und dem für zwei Atome berechneten liegen.

0·7688 g Substanz wurden in Chloroform gelöst und bei circa -10° Brom langsam bis zur bleibenden, schwachen Braunfärbung zugetropft. Am Ende trat schwache Entwicklung von Bromwasserstoff auf. Verbrauchtes Brom 0·700 g. (Berechnet auf ein Atom Brom 0·4395 g, berechnet auf zwei Atome Brom 0·878 g.)

Die Bromaddition geht demnach nicht glatt vor sich; wahrscheinlich wird gleichzeitig Bromwasserstoff (unter Pyrazolbildung?) abgespalten.

Ein Versuch, durch Zufügen eines Moleküles Brom zu einer gut gekühlten Lösung von 4, 4-Dimethyl-5-Isopropylpyrazolin in Chloroform einen um zwei Wasserstoffe ärmeren Körper (Pyrazol)¹ zu erhalten, lieferte als Reactionsproduct einen unerquicklichen, braunen, zähen Syrup, aus welchem sich ein einheitliches Product nicht gewinnen liess.

Verhalten des 4, 4-Dimethyl-5-Isopropylpyrazolins gegen Säuren.

Das 4, 4-Dimethyl-5-Isopropylpyrazolin zeichnet sich durch besondere Beständigkeit gegenüber Säuren aus. Nur beim mehrstündigen Kochen mit concentrirter Salzsäure bildet sich sehr wenig Hydrazinchlorhydrat, beim längeren Kochen mit verdünnter Schwefelsäure scheint sich etwas Ammoniak zu bilden.

¹ Wirsing, Journal für prakt. Chemie, 50, 543.

1.45 g Pyrazolin wurden am Rückflusskühler mehrere Stunden lang mit concentrirter Salzsäure gekocht. Dabei war Geruch nach Isobutyraldehyd nicht bemerkbar. Der Kolbeninhalt wurde dann quantitativ in eine Platinschale gespült und eingedampft. Es hinterblieben nach dem Trocknen über festem KOH bis zum constanten Gewicht 1.764 g (aus 1.42 g Pyrazolin berechnen sich 1.82 g Chlorhydrat) fast rein weissen Chlorhydrates. Bei der Chlorbestimmung lieferten 0.4381 g Substanz 0.3635 g AgCl; daraus berechnetes Chlor 20.52%. Auf $C_8H_{16}N_2 \cdot HCl$ berechnet: Chlor = 20.05%.

Ein anderer Theil gab nach dem Lösen in Wasser mit Benzaldehyd einen deutlichen, aber äusserst geringen Niederschlag von Benzalazin.¹ Es war demnach dem Chlorhydrat eine sehr geringe Menge von Hydrazinchlorhydrat beigemischt, womit auch der etwas zu hoch gefundene Chlorgehalt übereinstimmt (Hydrazinbichlorhydrat enthält 67.54% Chlor).

Nach längerem Kochen von ungefähr 4 g Pyrazolin mit zehnpromcentiger Schwefelsäure konnte ich kein Hydrazin nachweisen, wohl aber erhielt ich auf ziemlich umständliche Weise nach Trennung vom unveränderten Ausgangsproducte sehr geringe Mengen eines Platindoppelsalzes (im Ganzen 0.0668 g), dessen Pt-Gehalt auf Ammoniumchloroplatinat schliessen lässt.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $2NH_4Cl, PtCl_4$
Pt.	42.08	43.91

Verhalten des 4,4-Dimethyl-5-Isopropylpyrazolins gegen reducirende Agentien.

Das 4,4-Dimethyl-5-Isopropylpyrazolin wird auch von starken Reductionsmitteln, Natriumamalgam, Natrium in siedender alkoholischer Lösung, nur wenig angegriffen. Bei folgendem Versuche erhielt ich fast die ganze Menge des Ausgangsproductes unverändert zurück.

Ungefähr 10 g Pyrazolin wurden in der zehnfachen Menge 90procentigen Alkohols gelöst und nach und nach im siedenden

¹ Journal für prakt. Chemie, 39, 44. ff.

Wasserbade mit ungefähr 20 g metallischen Natriums versetzt. Nachdem sich letzteres gelöst hatte, wurde der Alkohol zum grössten Theil am Wasserbad abdestillirt und der Rückstand mit Wasser versetzt. Das abgeschiedene Öl wurde von der alkalischen Flüssigkeit getrennt, mit met. Natrium getrocknet und destillirt. Die Hauptmenge ging von 195—200° als vollständig reines, unangegriffenes Ausgangsproduct über.

0·1561 g Substanz gaben bei der Verbrennung 0·1610 g H₂O
0·3921 g CO₂, i. e. 0·01788 g H und 0·1069 g C.

Auf 100 Theile:

	Gefunden	Berechnet für unverändertes C ₈ H ₁₆ N ₂
C	68·51	68·57
H	11·42	11·43

Im Destillationskolben hinterblieb eine geringe Menge braun gefärbter, hochsiedender Substanzen.

Oxydation des 4,4-Dimethyl-5-Isopropylpyrazolins.

39 g reinen Pyrazolins wurden in drei Partien zu je 13 g in je 1 l Wasser suspendirt und nach und nach mit je 30 g Kaliumpermanganat, gelöst in 3 l Wasser, unter guter Kühlung versetzt, wobei rasch Entfärbung unter Gasentwicklung (Stickstoff) erfolgte. Die ganze so gewonnene Flüssigkeitsmenge (12 l) wurde in mehreren (sechs) Partien der Destillation mit Wasserdampf unterworfen und so in einen mit Wasserdampf flüchtigen Antheil *A* und einen nichtflüchtigen *B* getrennt.

A. Nach nochmaligem Destilliren des Destillates auf ungefähr die Hälfte wurde durch Aussalzen mit Pottasche ein stark nach Campher riechendes Öl gewonnen, welches sich nach dem Trocknen mit Chlorcalcium in zwei Fractionen zerlegen liess, in eine von 50—60° und in eine von 120—130°. Die nieder siedende Fraction erwies sich durch Siedepunkt, Geruch, durch die Löslichkeit in Wasser und durch eine sehr deutliche Jodoformreaction unzweifelhaft als Aceton; die höhere ging nach wiederholter Destillation zum grössten Theile bei 126° über.

0·1454 g gaben bei der Verbrennung mit Bleichromat 0·1601 g H_2O und 0·3887 g CO_2 , i. e. 0·017788 g H und 0·10601 g C.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_{14}O$ (Diisopropylketon)
C	72·92	73·68
H	12·23	12·28

Obwohl die Analyse sowohl, als auch der Siedepunkt schon mit ziemlicher Sicherheit auf Diisopropylketon hinwiesen, stellte ich mir zum Vergleiche Diisopropylketon aus isobuttersaurem Kalke her.¹ Das so dargestellte Product ging nach wiederholter Fractionirung zum grossen Theile bei 126° über und erwies sich in seinen Eigenschaften, besonders durch seinen am Campher erinnernden Geruch als identisch mit dem aus dem 4,4-Dimethyl-5-Isopropylpyrazolin durch Oxydation erhaltenen Producte.

B. Der Rückstand von der Wasserdampfdestillation wurde zunächst durch Filtration von Braunstein getrennt, dann bis zur Syrupdicke eingedampft und zur Gewinnung etwa vorhandener, mit Wasserdampf nicht flüchtiger Neutralproducte mit Äther erschöpft.

Nach Abdestilliren des Äthers hinterblieb ein schwach braun gefärbter Syrup, der nach einigem Stehen zu einem Krystallbrei erstarrte. Durch Aufstreichen auf Thonplatten konnte daraus ein deutlich krystallisirter, weisser Körper erhalten werden. Derselbe ist fast geruchlos, in Wasser, Alkohol und Äther löslich und unzersetzt destillirbar (Siedepunkt = 245° uncorrectirt). Trotz dieses hohen Siedepunktes verflüchtigt sich der Körper schon bei gewöhnlicher Temperatur sehr merklich; er sublimirt dabei in Nadelchen, die sternförmig gruppirt sind.

I. 0·1867 g gaben bei der Verbrennung mit Bleichromat 0·1567 g Wasser und 0·4235 g CO_2 , i. e. 0·01741 g Wasserstoff und 0·1155 g Kohlenstoff.

¹ Bei der trockenen Destillation des isobuttersauren Kalkes setzten sich im Kühlrohre seidenglänzende Nadeln an, die ich noch näher zu untersuchen gedenke.

II. 0·1041 g Substanz gaben bei der Dumas'schen Stickstoffbestimmung 17 cm^3 N bei 24° und 752 mm Barometerstand (bei 28°).

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I.	II.	$C_8H_{14}N_2O$
C	61·93	—	62·34
H	9·33	—	9·12
N	—	18·04	18·19

Bei der Moleculargewichtsbestimmung nach Bleier-Kohn gaben 0·03135 g Substanz 207 mm Druckerhöhung (Paraffinöl). Constante für Anilin = 1058. Daraus berechnetes Moleculargewicht $m = 150·5$. Berechnet auf $C_8H_{14}N_2O$ $m = 154$.

Diesem Neutralproducte kommt demnach die Formel $C_8H_{14}N_2O$ zu. Es leitet sich vom Ausgangsproducte durch Austausch von 2 Atomen Wasserstoff gegen 1 Atom Sauerstoff ab.

In der einerseits durch Wasserdampf von flüchtigen, anderseits durch Äther von nichtflüchtigen Neutralproducten befreiten Flüssigkeit waren noch die bei der Oxydation entstandenen Säuren, gebunden an Kali, vorhanden. Sie wurden durch verdünnte Schwefelsäure in Freiheit gesetzt und durch Äther mittelst des Extractionsapparates von Schacherl¹ von der wässerigen Lösung getrennt. Schon während des Ausätherns schied sich in der ätherischen Lösung eine deutlich krystallisirte Säure aus, deren Menge beim Verjagen des Äthers noch zunahm. Sie wurde durch Absaugen und durch Waschen mit Äther, in welchem sie sich nur sehr schwer löste, von der anhaftenden Flüssigkeit getrennt. Nach dem Trocknen über Chlorcalcium zeigte die so gewonnene, rein weisse Säure den Schmelzpunkt 103°.

Bei der Verbrennung mit Bleichromat lieferten 0·1728 g Substanz 0·1253 g CO_2 und 0·0809 g H_2O , i. e. 0·03417 g C und 0·00899 g H.

¹ Ich führe dies deshalb an, weil man beim Extrahiren mit diesem Apparate Substanzen in die ätherische Lösung bekommt, die beim gewöhnlichen Ausschütteln mit Äther zum grössten Theil in der wässerigen Lösung verbleiben.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_2H_2O_4 + 2 \text{ aq.}$
C	19·78	19·01
H	5·20	4·77

Die Eigenschaften des so erhaltenen Körpers, vor Allem der Schmelzpunkt und die Analyse lassen es unzweifelhaft erscheinen, dass Oxalsäure vorliegt.

Der von Oxalsäure befreite, saure Syrup wurde der Destillation im Vacuum (20 *mm*) unterworfen und das unter 100° übergehende (flüchtige Fettsäuren) für sich aufgefangen. Eine weitere Fraction liess sich um 120° und eine von 140 bis 150° abscheiden. Aus der Fraction um 120° schied sich sehr bald eine nicht unbeträchtliche Menge einer krystallisirten Säure aus. Dieselbe wurde durch Absaugen und durch Aufstreichen auf eine Thonplatte von der anhaftenden syrupösen Säure getrennt und zeigte nach dem Trocknen über Schwefelsäure den Schmelzpunkt 79° (Schmelzpunkt der α -Oxyisobuttersäure = 78—79°).

Bei der Moleculargewichtsbestimmung nach Bleier-Kohn gaben 0·0071 *g* Substanz 69 *mm* (Paraffinöl) Druckerhöhung (Heizflüssigkeit Xylol). Daraus berechnetes Moleculargewicht (Constante für Xylol = 970 *mm*):

	Auf α -Oxyisobuttersäure $C_4H_8O_3$ berechnet
<i>m</i>	105
	100·5

Diese Säure ist demnach α -Oxyisobuttersäure. Sie zeigt auch die für diese Säure charakteristische Eigenschaft, schon bei niederer Temperatur in langen, seidenglänzenden, stark verästelten Nadeln zu sublimiren.

Auch aus der Fraction 140—150° schieden sich bei längerem Kochen nadelförmige Krystalle in geringer Menge aus, die nach ihrem Schmelzpunkte bei 55° nicht identisch mit α -Oxyisobuttersäure waren. Da mir nur sehr wenig von dieser Säure zur Verfügung stand (etwas über 0·1 *g*), musste ich mich damit begnügen, ihr Moleculargewicht zu bestimmen.

0·1272 g der Säure wurden in Wasser gelöst, mit einer Spur Phenylphtaleïn versetzt und mit zehntelnormaler Natronlauge titrirt. Zur eben eintretenden Rothfärbung wurden $8\cdot10\text{ cm}^3$ verbraucht.

0·1272 g entsprechen $8\cdot1\text{ cm}^3$ zehntelnormaler Natronlauge, mithin $0\cdot0157\text{ g } 1\text{ cm}^3$ zehntelnormaler Natronlauge. Daraus berechnetes Moleculargewicht = 157 (vorausgesetzt, dass die Säure einbasisch ist).

Nach Abdampfen erhielt ich das Natriumsalz der Säure als rein weisse, sehr hygroskopische Masse. Durch Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure und Extrahiren mit Äther gewann ich die Säure wieder zurück und verwendete sie nach dem Trocknen über Schwefelsäure zu einer Moleculargewichtsbestimmung nach Bleier und Kohn.

0·01385 g Substanz bewirkten, im Anilindampf vergast, eine Druckerhöhung von 93 mm (Parafinöl). Daraus berechnetes Moleculargewicht (Constante für Anilin = 1060) $m = 157\cdot8$.

Leider machte der Mangel an Substanz eine genauere Untersuchung unmöglich. Das gefundene Moleculargewicht 157, respective 157·8 würde dafür sprechen, dass die in der Einleitung erwähnte Oxysäure $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_3$ vorliege; die grosse Differenz im Schmelzpunkte (die untersuchte Säure schmilzt bei 55° , die erwähnte Oxysäure bei 91°) schliesst aber die Identität der beiden Säuren aus. Dagegen ist es immerhin möglich, dass die untersuchte Säure die Eingangs besprochene Ketonensäure $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_3$ ($m = 158$) sei.

Aus dem bei der Vacuumdestillation über 150° bleibenden Rückstände, einem ziemlich dicken, gelb gefärbten Syrup sowohl, als auch aus der von der bei 55° schmelzenden, abgesehenen, syrupösen Säure liess sich kein einheitliches Product abscheiden. Die Werthe, die ich bei der Analyse des aus letzterem gewonnenen Kalksalzes erhielt $\text{C} = 47\cdot33\%$, $\text{H} = 7\cdot4\%$, $\text{CaO} = 16\cdot7\%$ deuten darauf hin, dass ein Gemenge vorliege, da sich aus ihnen keine annehmbaren Werthe rechnen liessen.

Die bei der Vacuumdestillation unter 100° übergegangenen Fettsäuren neutralisirte ich mit titrirter Natronlauge und gewann daraus durch Ansäuern mit dem vierten Theile der auf das verbrauchte Alkali berechneten Schwefelsäuremenge und Über-

treiben mit Wasserdampf eine Säure, deren Kalksalz bei der Analyse Zahlen lieferte, die annähernd auf isobuttersaures Calcium stimmten.

0·1895 g Ca-Salz (im Toluolbad getrocknet) hinterliessen
0·0483 g CaO.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_4H_7O_2 \cdot Ca$
CaO.....	25·49	26·17

Ausser Isobuttersäure war in dem unter 100° über-
gegangenen Antheile noch Essigsäure vorhanden, die sich
deutlich durch ihren Geruch erkennen liess.

Dimethylketazin und Salzsäure.

Circa 5 g Dimethylketazin. (Siedepunkt 130°) wurden in
der zehnfachen Menge trockenen Äthers gelöst und unter
Kühlung mit wasserfreier alkoholischer Salzsäure versetzt.
Dabei fiel ein reichlicher (über 3 g) pulveriger Niederschlag
aus, der abgesaugt und im Vacuum über KOH getrocknet
wurde.

0·1759 g gaben, in Wasser gelöst und mit Silbernitrat gefällt,
0·4800 g AgCl, i. e. 0·1187 g Cl.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $N_2H_4 \cdot 2HCl$
Cl.....	67·49	67·54

Der untersuchte Körper ist demnach reines Hydrazin-
bichlorhydrat.

Diäthylketazin und Salzsäure.

Ungefähr 3 g reinen Diäthylketazins (Siedepunkt 194°)
wurden in der oben beschriebenen Weise mit Salzsäure be-
handelt. Die Reaction verlief gerade so wie beim Dimethyl-
ketazin.

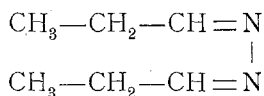
0·3131 g des zum constanten Gewichte getrockneten Niederschlages gaben 0·8529 g AgCl, i. e. 0·2109 g Cl.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für N ₂ H ₄ ·2HCl
Cl	67·37	67·54

Es war also auch hier glatte Spaltung in Hydrazinchlorhydrat eingetreten.

Propionaldazin (Bisäthylazimethylen).



Diesen neuen Körper stellte ich mir in der beim Isobutyraldazin angegebenen Weise aus reinem Propionaldehyd (Siedepunkt 49—51°), Hydrazinsulfat und Sodalösung her. Bei der Destillation unter gewöhnlichem Drucke ging der grösste Theil von 144—146° als wasserhelles, ziemlich leicht bewegliches Öl über. Die Ausbeute war nicht so gut wie beim Isobutyraldazin, was wohl seinen Grund darin haben mag, dass der angewendete Propionaldehyd, obwohl er kurz vorher im CO₂-Strom destillirt wurde, nicht so rein war, wie der aus dem Trimolecularen zurückgewonnene Isobutyraldehyd.

Bei der Analyse ergaben sich dieselben Schwierigkeiten, wie ich sie seinerzeit beim Isobutyraldazin beobachtet habe. Die Substanz liefert immer zu kleine Mengen von Kohlenstoff (circa 2% zu wenig) und zu grosse Mengen von Stickstoff (um 2% zu viel). Dass dies nicht vielleicht von einer Verunreinigung mit freiem Hydrazinhydrat herrührt, erhellt daraus, dass sie vollständig neutrale Reaction zeigt. Ferner spricht für die Reinheit das nach der Bleier-Kohn'schen Methode gefundene Moleculargewicht, welches mit dem theoretischen übereinstimmt.

0·0638 g Substanz bewirkten eine Druckerhöhung von 46·6 mm Hg (Heizflüssigkeit Toluol, Constante für Toluol = 81·87 mm). Daraus berechnetes Moleculargewicht:

	Berechnet für
	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_2$
$m \dots \dots \dots 112 \cdot 1$	112

Der Grund der nicht stimmenden Analysenresultate dürfte der sein, dass sich das Propionaldazin ebenso wie das Isobutyraldazin und das noch zu beschreibende Capronaldazin beim Erhitzen mit oxydirenden Substanzen explosionsartig zersetzt.

Propionaldazin und Salzsäure.

Circa 2 g reinen Propionaldazins wurden in ätherischer Lösung mit trockenem Chlorwasserstoff, gelöst in Äther, versetzt. Dabei wurden weisse Klumpen ausgefällt (ungefähr 1 g), die, von der ätherischen Lösung filtrirt und aus Alkohol umkrystallisirt, in Form eines rein weissen Krystallpulvers erhalten wurden.

0·0914 g Substanz im Vacuum über KOH von anhaftender HCl befreit, gaben, in wässriger Lösung mit Silbernitrat gefällt, 0·2334 g AgCl, i. e. 0·057719 g Cl.

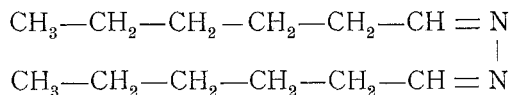
In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für	
	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_2$	$\text{N}_2\text{H}_4 \cdot 2\text{HCl}$	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_2 \cdot \text{HCl}$
Cl	63·15	67·54	23·84

Daraus geht hervor, dass das analysirte Product zum grössten Theile aus Hydrazinbichlorhydrat besteht, dass also das Propionaldazin sowie die Ketazine unter den angegebenen Umständen (zum Theile wenigstens) aufgespalten und nicht wie das Isobutyraldazin glatt in ein Pyrazolinchlorhydrat umgelagert wird.

Die von den durch Chlorwasserstoff gefällten Klumpen filtrirte, gelb gefärbte Ätherlösung hinterliess nach Verjagen des Äthers einen gelben Syrup, aus welchem sich beim Versetzen mit Kalilauge ein Öl abschied, das deutlich Kamphergeruch zeigte.

Die nähere Untersuchung dieses Productes (Pyrazolin-derivates?) ist im Gange.

Capronaldazin (Bis-*n*-Amylazimethylen).

Dasselbe wurde aus reinem Capronaldehyd vom Siedepunkte 128° (dargestellt aus reinem capronsauren Kalk und Calciumformiat) und Hydrazinhydrat auf die schon beschriebene Weise erhalten. Auch hier war die Ausbeute keine so gute wie beim Isobutyraldazin. Bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck ging die Hauptmenge von 242—250° über, aus welcher Fraction sich beim nochmaligen Destilliren der grösste Theil bei 246° abscheiden liess. So gereinigt stellt das Capronaldazin ein wasserhelles dickflüssiges Öl vom charakteristischen Aldazingeruch dar.

0·0470 g Substanz bewirkten eine Erhöhung des Druckes um 23·4 *mm* Hg (Heizflüssigkeit Anilin, Constante für Anilin = 97·33 *mm* Hg). Moleculargewicht:

	Gefunden	Berechnet für C ₁₂ H ₂₄ N ₂
m	196	196

Daraus erhellt die Reinheit des Productes.

Beim Zusammenbringen von reinem

Capronaldazin und Salzsäure

in trockener ätherischer Lösung tritt auch die Spaltung in Hydrazinchlorhydrat und Capronaldehyd ein, was sich leicht durch Auftreten des charakteristischen Geruches von Capronaldehyd erkennen lässt. Ausserdem zeigt der dabei ausgeschiedene weisse Körper alle Eigenschaften und Reactionen des Hydrazinbichlorhydrates.