

# Über die Darstellung des Crotonaldazins und dessen Umlagerung in das (5)-Methylpyrazolin

von

Stabsarzt Dr. **Jaroslav Hladík.**

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

(Vorgelegt in der Sitzung am 4. Juni 1903.)

Curtius und seine Schüler<sup>1</sup> haben in ihren grundlegenden Arbeiten das Verhalten von Aldehyden und Ketonen zu Hydrazin erforscht. Das letztere verbindet sich bekanntlich mit je einem Moleküle der beiden anderen Körper zu Hydrazinen und mit je zwei Molekülen derselben zu Aldazinen, respektive Ketazinen. Eine große Anzahl solcher Körper ist bereits dargestellt worden, so von den Hydrazinen das Benzal-, Diphenylmethylen-, Methylphenylmethylen-, Dimethylmethylen-, Methylpropylmethylenhydrazin, ferner von den Azinen das Formalazin,<sup>2</sup> Äthylidenazin, Benzaldazin, *o*-Oxybenzaldazin, *o*-Nitrobenzaldazin, Cinnamylidenazin, Isobutyraldazin, Bisphenylmethylazimethylen.

Oftmals erhält man jedoch nicht die Hydrazine, respektive Azine, sondern als Umlagerungsprodukte derselben sofort Pyrazoline.<sup>3</sup> So gibt z. B. Acrolein mit Hydrazin nicht das Acrolazin, sondern wahrscheinlich das noch nicht isolierte Acroleinhydrazin, welches sich jedoch sofort in Pyrazolin

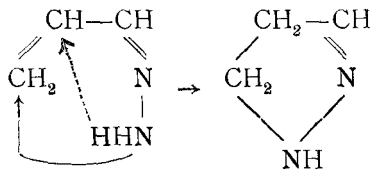
---

<sup>1</sup> Curtius und Jay, Journal für prakt. Chemie, Bd. 38 und 39; Curtius und Pflug, ebenda, Bd. 44; Curtius und Thun, ebenda, Bd. 44.

<sup>2</sup> Ber., 26, 2360.

<sup>3</sup> Curtius und Wirsing, Journal für prakt. Chemie, Bd. 50; Curtius und Zinkeisen, ebenda, Bd. 58.

umlagert. Dieser Vorgang — ähnlich auch die Entstehung der 1,4- und 1,5-Oxyde aus den 1,4- und 1,5-Diolen — wird von Lieben<sup>1</sup> nach dem Muster der Bildung der Lactone aus den 1,4- und 1,5-Oxysäuren mit der Annahme erklärt, daß ein H-Atom einer endständigen Gruppe an ein zu derselben in  $\gamma$ -Stellung befindliches C- oder auch N-Atom, welches nach einer Seite doppelt gebunden ist, herantritt, worauf durch Vereinigung der nun frei gewordenen Valenzen ein ringförmiger Körper hervorgeht:



Die Zahl der Pyrazoline wurde noch bedeutend vermehrt, als Curtius und Foersterling<sup>2</sup> gezeigt hatten, daß unter dem Einflusse der Maleinsäure Azine in Pyrazoline umgelagert werden können. Nach der von Curtius und Zinkeisen (l. c. Seite 311) aufgestellten Regel gelingt dies jedoch bei den Ketazinen nur dann, wenn sie unter den Substituenten des Azimethylens mindestens eine  $\text{CH}_3$ -Gruppe enthalten. Franke<sup>3</sup> tritt dieser Regel entgegen, da es ihm gelungen ist, einen Körper, der keine  $\text{CH}_3$ -Gruppe enthält, nämlich das von ihm dargestellte Isobutyraldazin in ein Pyrazolin mit Hilfe von Maleinsäure umzulagern.

Frey und Hofmann<sup>4</sup> haben in letzter Zeit dargetan, daß auch viele andere Säuren im nicht gelöstem Zustande, nämlich Oxalsäure, Bernsteinsäure, Weinsäure, Essigsäure und von den anorganischen Säuren Borsäure, Metaphosphorsäure und krystallisierte Orthophosphorsäure die Umlagerung von

<sup>1</sup> Sitzungsberichte der kaiserl. Akademie der Wissenschaften in Wien, Bd. CX, Abt. II b, S. 1128.

<sup>2</sup> Ber., 27, 771.

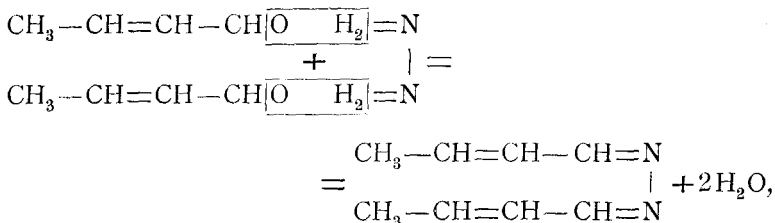
<sup>3</sup> Sitzungsberichte der kaiserl. Akademie der Wissenschaften in Wien, Bd. CVII, Abt. II b; ebenda, Bd. CVIII, Abt. II b.

<sup>4</sup> Sitzungsberichte der kaiserl. Akademie der Wissenschaften in Wien, Bd. CX, Abth. II b.

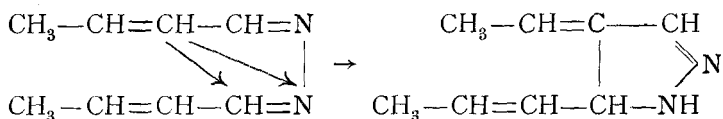
Ketazinen in Pyrazoline bewirken können, und es hat sich hierbei gezeigt, daß die Fähigkeit der Umlagerung nur den nicht dissoziierten Säuremolekülen zukommt, weshalb die angeführten Säuren nicht in gelöstem Zustande, sondern als solche verwendet werden mußten.

Wie aus der eingangs angeführten Zusammenstellung erhellt, handelte es sich bei den bis jetzt dargestellten Aldazinen fast ausschließlich um gesättigte Aldehyde, während von den ungesättigten bisher nur der Zimtaldehyd ein Aldazin lieferte. Ich folgte daher gerne der Aufforderung des Herrn Hofrates Lieben, das diesbezügliche Verhalten des Crotonaldehyds genauer zu studieren.

Nach den an anderen Aldehyden gemachten Erfahrungen war es nicht unwahrscheinlich, daß sich beim Zusammenbringen von Crotonaldehyd mit Hydrazin das Crotonaldazin nach folgender Gleichung bilden werde:



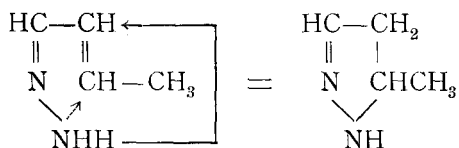
ferner war aber auch zu prüfen, ob dieses Aldazin fähig sei, sich unter dem Einflusse von Salzsäure oder unter dem der Maleinsäure in das entsprechende (4)-Äthyliden-(5)-Propenylpyrazolin umzulagern, welcher Prozeß nach der von Lieben (l. c.) gegebenen Erklärung in folgender Weise vor sich gehen würde:



Es war aber anderseits auch möglich, daß sich Crotonaldehyd wie Acrolein verhalten, demnach kein Crotonaldazin, sondern ein (5)-Methylpyrazolin, etwa entstanden aus zuerst gebildetem Butenhydrazin liefern würde.

Schon 1895 hat v. Rothenburg<sup>1</sup> in dieser Richtung Versuche angestellt, gelangte jedoch weder zum Crotonaldazin noch zu seinem Umlagerungsprodukt.

v. Rothenburg mischte eine alkoholische Lösung von Crotonaldehyd und Hydrazinhydrat, wobei heftige Reaktion eintrat. Nach Verdünnung mit Wasser und Zusatz von konzentrierter Kalilauge erhielt er durch Extraktion mit Äther ein pilzähnlich riechendes Öl, das bei etwa 160° unter teilweiser Zersetzung siedet. v. Rothenburg schreibt diesem Körper, welcher mit Diazobenzol und Benzaldehyd zu einem violetten Azokörper, respektive gelbroten Benzolderivat reagiert und durch gelinde Oxydation ein öliges Methylpyrazol liefert, auf Grund dieser Eigenschaften und auf Grund des Ergebnisses einer Stickstoffbestimmung die Formel des (5)-Methylpyrazolins zu. Wenn man annimmt, daß als Zwischenprodukt zuerst das Crotonhydrazin entstanden sei, so kann die Bildung dieses Pyrazolins durch Umlagerung aus demselben erklärt werden:



Das (5)-Methylpyrazolin wurde übrigens auch von Curtius und Zinkeisen (l. c.) aus Äthylidenazin  $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{N}-\text{N}=\text{CH}-\text{CH}_3$ , welches dieselbe Zusammensetzung besitzt wie Crotonhydrazin, mit Hilfe von Maleinsäure erhalten. Auf die Identität beider komme ich später zurück.

Es war nun doch auffallend, daß bei der Einwirkung von Crotonaldehyd auf Hydrazin bloß das Crotonhydrazin, respektive dessen Umlagerungsprodukt, das (5)-Methylpyrazolin entstehen sollte und das Aldazin nicht aufgefunden werden konnte. Ich richtete daher bei meinen Versuchen, über die ich weiter unten berichten werde, das Hauptaugenmerk auf die Bildung von Crotonaldazin. In der Tat habe ich auch bei einiger Variation des von v. Rothenburg angegebenen Versuches die Bildung von Crotonaldazin und eines Polymeren

<sup>1</sup> Journal für prakt. Chemie, Bd. 52, S. 52.

desselben nachweisen können. Das Aldazin ließ sich, wie weiter unten ausgeführt wird, indirekt in das (5)-Methylpyrazolin umwandeln.

### Experimenteller Teil.

In Wasser gelöstes Hydrazinsulfat wurde mit der zur Bindung der Schwefelsäure notwendigen Menge von Ätznatron oder kohlensaurem Natron zusammengebracht und hierauf so viel Crotonaldehyd zugefügt, daß auf ein Molekül Hydrazin zwei Moleküle Aldehyd kamen. Es entstand sofort eine Trübung, die Flüssigkeit färbte sich schwefelgelb und nach einiger Zeit schieden sich gelbe Flocken ab, die sich später zu einer honiggelben, obenauf schwimmenden Flüssigkeit vereinigten. Die Trennung der gelben Schichte von der wässrigen Lösung gelang nur mittels Benzol, in Äther ist dieselbe fast unlöslich. Aus der Benzollösung wurde das Benzol durch Destillation entfernt und der Rückstand im Vakuum von den letzten Spuren des Benzols befreit. Es blieb ein brauner Krystallbrei zurück, welcher in kleinen Partien in eine etwa 3 *cm* lange Eprouvette gebracht wurde. Diese legte ich auf den Boden eines weiteren, zirka 30 *cm* langen, unten geschlossenen Glasrohres, welches oben mit einer Vakuumpumpe in Verbindung gesetzt wurde und mit seinem unteren Ende im Halse eines bis zur Hälfte mit Wasser gefüllten Kolbens mittels eines Korkes befestigt war. Sobald der Druck im Glasrohr auf ungefähr 12 *mm* Hg gesunken und das untere Ende des Glasrohres von den Dämpfen des mittlerweile zum Kochen gebrachten Wassers umgeben war, bildete sich an den Wänden des oberen Abschnittes des weiteren Rohres ein Sublimat von schönen, schwefelgelben, teils nadelförmigen, teils schiefwinkelig prismatischen Krystallen. Nach Beendigung des Sublimationsprozesses wurden die Krystalle aus der Röhre entfernt und erst nach mehrmaliger Sublimation der Untersuchung unterzogen.

Die Substanz schmilzt bei 96° C., hat einen eigentümlichen aromatischen Geruch, ist in Alkohol, Benzol und Aceton sehr gut löslich, weniger gut in Äther, unlöslich in Wasser; sie gibt nicht die Wirsing'sche Pyrazolinreaktion, ebenso erhält man keine Färbung, wenn man dieselbe mit Benzaldehyd oder

Diazobenzolchlorid behandelt. Nach einigen Tagen nimmt dieselbe, auch wenn sie unter Luftabschluß aufbewahrt wird, eine dunklere Farbe an.

Aus diesen Angaben erhellt, daß ich bei meinem Versuche nicht denselben Körper erhalten habe wie v. Rothenburg, was offenbar darauf zurückzuführen ist, daß ich unter anderen Bedingungen arbeitete als v. Rothenburg. Mein Körper gibt keine der bekannten Pyrazolinreaktionen, er verhält sich, wie später gezeigt werden wird, anders gegen Säuren als wie die Pyrazoline, er kann auch nicht als Crotonhydrazin, welches als Zwischenprodukt bei der Bildung des (5)-Methylpyrazolins aus Crotonaldehyd und Hydrazin anzunehmen wäre, betrachtet werden, indem das Ergebnis der Analyse bei Ausschluß des (4)-Äthyliden-(5)-Propenylpyrazolins nur mit der Annahme eines Crotonaldazins vereinbar ist. Der Körper ist ferner in Wasser schwer löslich, eine Eigenschaft, welche alle bekannten Aldazine zeigen.

#### Elementaranalyse.

- I. 0·3005 g Substanz gaben, mit CuO verbrannt, 0·2359 g H<sub>2</sub>O und 0·7716 g CO<sub>2</sub>.  
 II. 0·255 g Substanz gaben, mit CuO verbrannt, 0·2025 g H<sub>2</sub>O und 0·6507 g CO<sub>2</sub>.  
 0·187 g Substanz gaben bei der Stickstoffbestimmung nach Dumas 34·1 cm<sup>3</sup> feuchten Stickstoff ( $b = 750$  mm,  $t = 18^\circ$ ).

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für Crotonaldazin oder (4)-Äthyliden-(5)-Propenylpyrazolin C <sub>8</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub>
	I	II	
C.....	70·04	69·595	70·59
H.....	8·79	8·824	8·82
N.....	20·78	—	20·59
Summe...	99·61		100·00

Die nach der Bleyer-Kohn'schen Methode ausgeführte Molekulargewichtsbestimmung bestätigte das für Crotonaldazin zu 136 berechnete Molekulargewicht.

1. 26·2 *mg* gaben bei dem Vergasen im luftverdünnten, mit Wasser geheizten Raume bei einer für den Apparat berechneten Konstanten von 796·2 für Wasser eine Druck-erhöhung von 141 *mm* Paraffinöl.
2. 18 *mg* gaben unter gleichen Umständen bei einer Konstanten von 747·65 für Wasser eine Erhöhung von 99 *mm* Paraffinöl.

Daraus berechnet sich das Molekulargewicht:

	I	II	Theorie
<i>m</i> . . . . .	147·9	131·9	136

Von der Sublimation der gelben Krystalle blieb ein verhältnismäßig reichlicher, braunrot gefärbter, zäher Rückstand übrig, aus welchem auch im Vakuum nichts mehr ohne Zersetzung abdestilliert werden konnte. Derselbe löste sich ziemlich leicht in Alkohol, ergab jedoch beim Verdunsten des letzteren keine Krystalle, sondern nur eine schmierige Masse. Schüttelte man diese Masse, nachdem sie durch Alkohol etwas flüssig gemacht worden war, in kleinen Partien mit Wasser, so lieferte sie eine braungelbe krümelige Substanz, welche, auf einem Tonteller abgepreßt, über Chlorcalcium und zuletzt über Schwefelsäure getrocknet, zu einem sehr feinen, amorphen Pulver von der Farbe des Rhabarbers zerfiel. Der Geruch dieses Pulvers gleicht ganz dem der vorher beschriebenen Krystalle. Zwischen 95 und 100° C. verwandelt sich dasselbe in eine braune schmierige Masse. Dieses Pulver ist so wie die Krystalle ebenfalls in Alkohol, Benzol und Aceton gut löslich, sehr wenig löslich in Äther und unlöslich in Wasser. Es gibt keine der Pyrazolinreaktionen.

#### Elementaranalyse.

- I. 0·287 *g* Substanz gaben 0·2237 *g* H<sub>2</sub>O und 0·7295 *g* CO<sub>2</sub>,
  - II. 0·2137 *g* Substanz gaben 0·1593 *g* H<sub>2</sub>O und 0·5395 *g* CO<sub>2</sub>.
- 0·2063 *g* Substanz gaben bei der Stickstoffbestimmung nach Dumas 35·4 *cm*<sup>3</sup> feuchten Stickstoff (*b* = 748 *mm*, *t* = 16° C.).

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für Crotonaldazin
	I	II	
C . . . . .	69·32	68·85	70·59
H . . . . .	8·66	8·28	8·82
N . . . . .	19·68	—	20·59
Summe . . .	97·68		100·00

Bei der nach der Beckmann'schen Siedemethode vorgenommenen Molekulargewichtsbestimmung wurden 0·2515 g der Substanz in 22·91 g Benzol gelöst. Die Siedepunkterhöhung betrug 0·1° C.; daraus ergibt sich ein Molekulargewicht von 286·5, berechnet für Crotonaldazin 136.

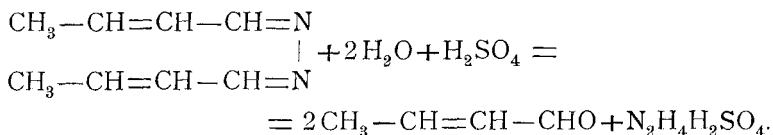
Dieser Körper dürfte demnach ein polymeres Produkt des Crotonaldazins sein, welches dadurch entstanden ist, daß zwei Moleküle des letzteren sich aneinander lagerten. Hiefür spricht der für das Molekulargewicht gefundene Wert von 286·5, welcher ungefähr das Doppelte von demjenigen ausmacht, welches dem Crotonaldazin zukommt ( $136 \times 2 = 272$ ). Da es nicht möglich war, diesen zweiten Körper, welcher weder krystallisiert noch destilliert werden kann, vollkommen rein darzustellen, so konnte bei seiner Analyse eine genaue Übereinstimmung mit der Formel kaum erwartet werden. Für die Auffassung dieses Körpers als eines polymeren Produktes der erhaltenen Krystalle spricht ferner auch das gleiche Verhalten beider Körper gegen Säuren. Um dieses zu prüfen, wurde 1·0 g der Krystalle mit 3 g verdünnter Schwefelsäure und 20  $cm^3$  Wasser über eine halbe Stunde unter Rückfluß gekocht, wobei der Apparat mit Kohlensäure gefüllt war. Sodann wurde destilliert; das Destillat roch deutlich nach Crotonaldehyd und gab die Silber Spiegelreaktion.

Genau so verhielt sich auch das amorphe Pulver beim gleichen Versuche. In beiden Fällen reduzierte der Rückstand Fehling'sche Lösung, während die ursprünglichen Substanzen dies nicht tun.

Es ist also offenbar durch die Einwirkung der Säure ein Zerfall der gewonnenen Produkte in die zwei Komponenten,



aus welchen sie entstanden waren, im Sinne folgender Gleichung erfolgt:



Dieser Vorgang beweist ebenfalls, daß die dargestellten Körper keine Pyrazoline waren, da solche Verbindungen gegen Säuren resistent sind.

Leider war es mir wegen der geringen Menge der Ausbeute — ich erhielt aus 150 g Crotonaldehyd nicht mehr als etwa 6 g der Krystalle, da sich eine weit größere Menge des polymeren Produktes und vielleicht auch hohe Kondensationsprodukte des Crotonaldehyds gebildet hatten — nicht möglich, den entstandenen Crotonaldehyd sowie das Hydrazinsulfat bei der Zersetzung des Aldazins rein zu gewinnen, doch glaube ich, daß der Crotonaldehyd durch seinen eigentümlichen scharfen Geruch genügend charakterisiert ist.

Beim Einleiten von trockenem Salzsäuregas in eine Lösung des krystallisierten Aldazins in einer möglichst geringen Menge von absolutem wasserfreien Äther bildet sich wohl sofort eine schwefelgelbe Trübung, es scheidet sich jedoch eine rotgelbe schmierige Masse ab und es gelingt nicht, Krystalle aus derselben zu erhalten. Der Bodensatz wurde wiederholt mit Äther gewaschen, im Vakuum durch 12 Stunden getrocknet und hierauf für eine Chlorbestimmung nach Carius verwendet. Bei derselben gaben:

0·0585 g Substanz 0·0594 g AgCl, welches 0·0147 g Cl entspricht.

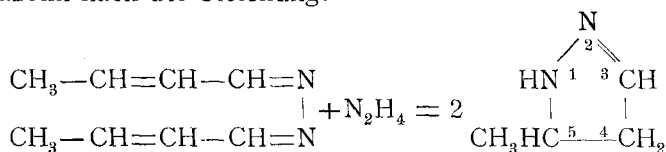
In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für das Mono- chlorhydrat (C <sub>8</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> HCl)
Cl .....	25·11	26·81

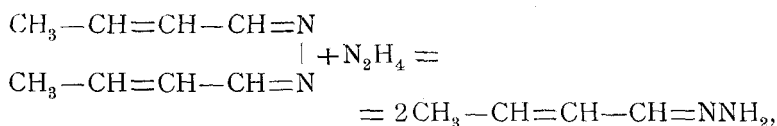
Weitere Versuche, welche daraufhin abzielten, das Aldazin durch längeres Erhitzen auf 120° C. mit Maleinsäure in einer

zugeschmolzenen Glasröhre oder durch Einwirkung von konzentrierter Salzsäure, wie dies Franke bei seinem Bisisopropylazimethylen mit Erfolg getan hat, in das erwartete (4)-Äthyliden-(5)-Propenylpyrazolin umzulagern, fielen ungünstig aus, indem im ersten Falle eine zähe schmierige Masse resultierte, im zweiten das Aldazin zersetzt wurde. Ebenso wenig gelang es, durch Erhitzen im geschlossenen Rohre das krystallisierte Aldazin in das polymere Produkt überzuführen, indem sich eine zähe braune Masse bildete.

Es wurde ferner noch versucht, durch Einwirkung von überschüssigem Hydrazinhydrat aus dem Aldazin das (5)-Methylpyrazolin nach der Gleichung:



zu gewinnen, wobei man sich vorstellen kann, daß das Aldazin zuerst in zwei Moleküle Crotonhydrazin übergehe



welche sich sofort in das (5)-Methylpyrazolin umlagern.

Demgemäß wurde das krystallisierte Aldazin in einem Glasrohre mit einem Überschusse von Hydrazinhydrat längere Zeit auf 120° C. erhitzt. Die gelblich gefärbte Lösung, welche entstanden war, wurde nach Verdünnung mit Wasser mit konzentrierter Kalilauge versetzt und die öligen Tropfen, welche sich dabei abschieden, mit Äther aufgenommen. Nach dem Abdestillieren des Äthers erhielt ich bei 52° C. und 20 mm Hg-Druck ein farbloses öliges Destillat von eigentümlichem aromatischen und etwas ammoniakalischem Geruche, welches so wie das von Curtius und Zinkeisen dargestellte (5)-Methylpyrazolin mit Wasser, Alkohol, Äther und Chloroform in jedem Verhältnisse mischbar war, einen Holzspan in verdünntester salzsaurer Lösung stark orange gelb färbte und

sämtliche von Curtius und Zinkeisen, ferner von v. Rothenburg für das (5)-Methylpyrazolin angegebene Reaktionen lieferte. Es färbte sich mit Diazobenzolchlorid violett, mit Benzaldehyd gelbrot, mit salpetriger Säure gelb, mit Quecksilberchloridlösung gab es einen weißen voluminösen Niederschlag, reduzierte ammoniakalische Silberlösung, es lieferte ferner mit Benzoylchlorid einen weißen in Äther unlöslichen Niederschlag, welchen ich jedoch leider infolge zu geringer Ausbeute nicht derart reinigen konnte, daß es möglich gewesen wäre, die erhaltenen Krystalle durch Ermittlung des Schmelzpunktes genau zu identifizieren. Dafür gelang es aber, mit den geringsten Mengen des Pyrazolins in der von Curtius und Zinkeisen beschriebenen Weise<sup>1</sup> mit Diazotoluolsulfat einen roten Farbstoff [Azotoluol-(5)-Methylpyrazolin] von schönem grünen Oberflächenglanze zu erhalten, welcher ebenso wie der von den letztgenannten Forschern dargestellte Farbstoff »sich in konzentrierter Salzsäure zu einer tiefblauvioletten Flüssigkeit löst, die beim Verdünnen mit Wasser infolge von Dissoziation zunächst eine rotviolette, dann eine rote und schließlich eine gelbrote Farbe annimmt«, so daß an der Identität des Umlagerungsproduktes mit dem von v. Rothenburg und andererseits von Curtius und Zinkeisen dargestellten (5)-Methylpyrazolin nicht gezweifelt werden kann.

Am Schlusse angelangt, erlaube ich mir, meinem hochverehrten Lehrer Herrn Hofrat Prof. Dr. Lieben für die Anregung und die stets wohlwollende Förderung meiner Arbeit und ferner auch Herrn Dr. Pomeranz meinen innigsten Dank auszusprechen.

---

<sup>1</sup> L. c., S. 329.