

Über die Umlagerung von Dimethylketazin in (3)-Methyl-(5)-Dimethylpyrazolin

von

Karl Wilhelm Frey und Robert Hofmann.

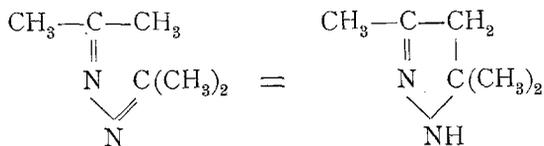
Aus dem chemischen Laboratorium des Herrn Hofrathes Prof. Ad. Lieben an
der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 13. Juni 1901.)

Im Anschlusse an die Arbeiten von Curtius und Försterling über die Umlagerung von Ketazinen in Pyrazoline¹ unternahmen wir es auf Anregung des Herrn Hofrathes Prof. Lieben, die Einwirkung verschiedener Säuren auf Dimethylketazin zu untersuchen.

Die Genannten fanden, dass sich aus Dimethylketazin (Bisdimethylazimethylen) $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{N}-\text{N}=\text{C}=(\text{CH}_3)_2$ unter dem Einflusse von Maleinsäure das maleinsäure Salz des isomeren Trimethylpyrazolins bildet, aus dem durch Alkali das (3)-Methyl-(5)-Dimethylpyrazolin abgeschieden werden kann.

Die Umlagerung vollzieht sich, indem ein Wasserstoffatom einer Methylgruppe des Ketazins an den Stickstoff wandert und an Stelle der doppelten Bindung zwischen diesem Stickstoffatom und dem benachbarten Kohlenstoffatom eine einfache tritt:



Es lag nun die Frage nahe, ob außer der Maleinsäure auch andere Säuren diese Umlagerung bewirken könnten und ob

¹ Ber. der deutsch. chem. Ges., J. 27, Bd. I, S. 770.

diese Fähigkeit von bestimmten Eigenschaften der Säuren oder der Art der Anwendung derselben abhängig sei.

So unternahmen wir es, die Einwirkung einiger organischer Säuren auf das Ketazin zu prüfen, und fanden, dass auch Oxalsäure, Bernsteinsäure, Weinsäure und Essigsäure umlagernd wirken.

Auch die anorganischen Säuren, Borsäure, Metaphosphorsäure und krystallisierte Orthophosphorsäure, ergaben eine Umlagerung.

Diese genannten Säuren kamen nicht in gelöstem Zustande, sondern als solche in Anwendung.

Dagegen erhielten wir bei der Einwirkung wässriger Lösungen von Chlorwasserstoff, Bromwasserstoff und Schwefelsäure kein Trimethylpyrazolin.

Die Ergebnisse dieser Versuche ließen die Vermuthung aufkommen, dass wässrige Lösungen von Säuren nicht umlagern könnten, weshalb wir nochmals Oxalsäure und Weinsäure in wässrigen Lösungen auf das Ketazin einwirken ließen.

Oxalsäurelösung gab kein Trimethylpyrazolin, sondern spaltete, gleich den verdünnten anorganischen Säuren, das Dimethylketazin in Aceton und Hydrazin. Mit wässriger Weinsäurelösung trat zum größeren Theile Spaltung, zum kleineren jedoch Umlagerung ein.

Aus letztgenannten Versuchen ist also ersichtlich, dass der elektrolytische Dissociationsgrad der Säuren von großem Einflusse auf die Umlagerungsfähigkeit derselben ist; dass also diejenigen Säuren, welche in wässriger Lösung fast vollständig elektrolytisch gespalten sind, keine Umlagerung bewirken, die Fähigkeit, umzulagern, demnach nur den nicht dissociierten Säuremoleculen zukommt.

Zur Bestätigung dieses Satzes untersuchten wir noch, wie sich eine von jenen starken Säuren, welche in wässriger Lösung infolge der fast vollständigen Dissociation nicht umgelagert hatten, gegen Dimethylketazin in einem Lösungsmittel von geringer spaltender Wirkung verhalten würde. Wir wählten zu diesem Versuche Chlorwasserstoffgas und Toluol als Lösungsmittel. Thatsächlich verhielt sich das trockene

Chlorwasserstoffgas unter diesen Verhältnissen wie die ungelösten Säuren.

Bei dieser Gelegenheit sei noch darauf hingewiesen, dass bei dem Versuche von Franke über die Einwirkung von Salzsäure auf Dimethylketazin¹ alkoholische Salzsäure glatte Spaltung in Hydrazinchlorhydrat bewirkte. Dieses Resultat stimmt mit unserer Annahme ebenfalls vollkommen überein, da sich Alkohol als Lösungsmittel in Bezug auf dissociierende Wirkung sehr ähnlich dem Wasser verhält.

Aus unseren Versuchen scheint also hervorzugehen, dass den Säuren im allgemeinen die Eigenschaft zukommt, Dimethylketazin in Trimethylpyrazolin umzulagern; das Eintreten der Umlagerung ist aber gebunden an die Anwendung der Säure im ungelösten Zustande oder gelöst in einem wenig dissociierenden Lösungsmittel, während in wässrigen Lösungen nur die Säuren, welche zum geringen Theile in Ionen gespalten sind, Umlagerung bewirken. Es kommt also, wie schon oben bemerkt, die Fähigkeit, umzulagern, nur den nicht dissociierten Säuremoleculen zu.

Experimentelles.

Bevor wir an die Darstellung unserer Versuche gehen, sei noch bemerkt, dass wir den eingangs erwähnten Versuch von Curtius und Försterling über die Umlagerung von Dimethylketazin in Trimethylpyrazolin mit Maleinsäure vergleichshalber wiederholten und zu dem gleichen Resultate gelangten.

Eine so starke Einwirkung der Säure auf das Ketazin, wie die der Maleinsäure, konnten wir bei den Versuchen mit den anderen Säuren, soweit eine Beobachtung überhaupt möglich war, nicht constatieren; annähernd noch bei der Einwirkung von Oxalsäure.

Einwirkung von fester Oxalsäure auf Dimethylketazin.

10 g Dimethylketazin, welches wir uns in der von Curtius und Zinkeisen² angegebenen Weise aus Hydrazinsulfat und

¹ Monatshefte für Chemie, XIX, S. 581.

² Journ. für prakt. Chemie, Bd. 58, S. 315.

Aceton darstellten, wurden mit der äquimolekularen Menge pulverisierter kristallisierter Oxalsäure zusammengebracht; es bildete sich nach circa 3 Minuten, ohne dass eine Erwärmung, wie bei der Einwirkung von Maleinsäure, zu bemerken war, eine weiße gelatinöse Masse. Diese wurde am Rückflusskühler im Wasserbade noch so lange erwärmt, bis der Geruch nach dem Ketazin verschwunden war (etwa eine Stunde), und hierauf mit Kalilauge alkalisch gemacht, um das entstandene Trimethylpyrazolin freizumachen. Es schied sich ein gelbliches Öl ab, welches durch Äther von der wässrigen Lösung getrennt, über Pottasche getrocknet und nach Abdunsten des Äthers unter vermindertem Drucke destilliert wurde.

Bei 12 bis 13 *mm* Druck gieng ein kleiner Vorlauf von 42 bis 52°, die Hauptmenge von 52 bis 54° über. Die bei 52 bis 54° übergegangene farblose Flüssigkeit musste also dem Siedepunkte nach (3)-Methyl-(5)-Dimethylpyrazolin sein, da Curtius und Zinkeisen für dasselbe bei 14 *mm* Druck einen Siedepunkt von 57 bis 59° angeben¹ und Dimethylketazin bei 13 *mm* Druck schon bei 32 bis 36° siedet. Die Ausbeute betrug 5 g.

Da der Siedepunkt des Vorlaufes zwischen den Siedepunkten des Dimethylketazins und des Trimethylpyrazolins liegt, so besteht kein Zweifel, dass derselbe ein Gemenge der beiden Substanzen war. Auch bei nochmaligem Destillieren ließ er sich noch nicht vollkommen in seine Componenten trennen.

Zur Identificierung des erhaltenen Umlagerungsproductes wurde das Benzoylderivat des Trimethylpyrazolins in der von Wirsing² angegebenen Weise dargestellt.

Benzoyl-Trimethylpyrazolin ($C_6H_{11}N_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$).

Eine ätherische Lösung von Trimethylpyrazolin wurde mit der äquimolekularen Menge von Benzoylchlorid, gelöst in Äther, versetzt, wobei sich unter starker Erwärmung die Benzoylverbindung bildete. Nach mehrmaligem Umkrystalli-

¹ Journ. für prakt. Chemie, Bd. 58, S. 316.

² Journ. für prakt. Chemie, Bd. 50, S. 548.

sieren aus Alkohol wurde das Benzoyl-Trimethylpyrazolin in farblosen Krystallen vom Schmelzpunkte 236° erhalten.

0·1093 g der Substanz gaben bei der Stickstoffbestimmung (nach Dumas) $12\cdot3\text{ cm}^3$ feuchten N bei 22° C. und 758 mm Barometerstand.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{N}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$
N.....	12·71	12·96

Trimethylpyrazolinchlorhydrat ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_2\cdot\text{HCl}$).

Diese Verbindung wurde gleichfalls nach Wirsing¹ dargestellt.

Ein Theil des Umlagerungsproductes wurde in wenig getrockneten Äthers gelöst und Chlorwasserstoff in die Lösung eingeleitet, wobei das Chlorhydrat als dicker weißer Niederschlag ausfiel.

Das Product wurde durch mehrmaliges Auflösen in Alkohol und Ausfällen mit Äther gereinigt. Der Schmelzpunkt stimmte mit dem von Wirsing angegebenen (170°) überein.

0·1429 g der Substanz gaben 0·1361 g AgCl, entsprechend 0·0337 g Cl.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_2\cdot\text{HCl}$
Cl.....	23·58	23·86

Wenn die untersuchte Verbindung wirklich das Chlorhydrat des Trimethylpyrazolins war, so musste ihr auch die Eigenschaft zukommen, beim Kochen mit Säuren sich nicht zu verändern. Wir überzeugten uns durch einen Versuch von dieser Eigenschaft, indem wir das Chlorhydrat längere Zeit am Rückflusskühler mit ziemlich concentrirter Salzsäure zum Kochen erhitzten. Nach dem Eindampfen zur Trockene und

¹ Journ. für prakt. Chemie, Bd. 50, S. 547.

Reinigen der Substanz blieb nur unverändertes Trimethylpyrazolinchlorhydrat zurück, wie aus dem Schmelzpunkte und der Chlorbestimmung ersichtlich wurde.

0·0766 g der Substanz gaben 0·0745 g AgCl, entsprechend 0·0184 g Cl.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_{12}N_2 \cdot HCl$
Cl	24·07	23·86

Es war also keine Spaltung in Hydrazinchlorhydrat eingetreten.

Von der Darstellung des Chlorhydrates wurde bei den übrigen Umlagerungsversuchen abgesehen, da wir glaubten, uns bei der sonstigen Analogie der Umlagerungsproducte mit der Darstellung des Benzoylderivates als Identitätsnachweis begnügen zu können.

Einwirkung von Bernsteinsäure.

Der Versuch wurde in analoger Weise wie bei der Umlagerung mit Oxalsäure durchgeführt. 8 g Dimethylketazin wurden mit der äquimolecularen Menge pulverisierter Bernsteinsäure zusammengebracht, wobei in der Kälte noch keine Anzeichen einer Reaction bemerkt werden konnten. Erst beim Erwärmen im Wasserbade ließ sich eine Einwirkung der Säure an dem Gelbfärben der Flüssigkeit erkennen. Nach beinahe zweistündigem Erhitzen wurde mit Kalilauge alkalisch gemacht, ausgeäthert und getrocknet.

Nach Abdunsten des Äthers gieng bei 13 mm Druck wieder von 44 bis 50° ein Vorlauf und von 50 bis 53° (Hauptmenge 52 bis 53°) die Hauptfraction über. Die Ausbeute betrug 4·5 g.

Der Siedepunkt der erhaltenen Substanz stimmte also mit dem bei der Umlagerung mit Oxalsäure für das Trimethylpyrazolin beobachteten überein. Dass der Körper wirklich Trimethylpyrazolin sei, bewies das auf dieselbe Weise wie bei dem vorhergehenden Versuche dargestellte Benzoylderivat. Mit

Benzoylchlorid versetzt, gab der erhaltene Körper wieder ein Product, welches in schönen Krystallen vom Schmelzpunkte 236° auskrystallisierte und die auf Benzoyl-Trimethylpyrazolin berechnete Menge Stickstoff enthielt.

0.1184 g der Substanz gaben bei der Stickstoffbestimmung nach Dumas 13.2 cm^3 N bei 21° C. und 754 mm Barometerstand.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{N}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$
N	12.58	12.96

Einwirkung von fester Weinsäure.

Der Versuch wurde wieder genau so wie die beiden vorhergehenden ausgeführt.

8 g Dimethylketazin wurden mit pulverisierter Weinsäure drei Stunden im Wasserbade erwärmt, wobei wir dieselben Beobachtungen wie bei der Einwirkung von Bernsteinsäure machten. Die Flüssigkeit wurde dann zur Abscheidung der Base alkalisch gemacht und weiter, wie früher angegeben, behandelt.

Bei der Destillation gieng bei 12 bis 13 *mm* Druck wieder ein Vorlauf von 40 bis 51° , die Hauptmenge von 51 bis 55° über. Diese zweite Fraction zeigte also denselben Siedepunkt wie das mit Oxalsäure und Bernsteinsäure erhaltene Trimethylpyrazolin und betrug circa 4 g.

Zum Beweise der erfolgten Umlagerung wurde wieder versucht, das Benzoylderivat darzustellen.

Die bei 51 bis 55° übergegangene Flüssigkeit vereinigte sich wieder mit Benzoylchlorid zu einem schön auskrystallisierenden Körper, der durch den Schmelzpunkt von 236° und den Stickstoffgehalt sich als identisch mit Benzoyl-Trimethylpyrazolin erwies.

0.1044 g der Substanz gaben bei der Stickstoffbestimmung (nach Dumas) 12.3 cm^3 N bei 23° C. und 746 mm Barometerstand.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_{11}N_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$
N	13·03	12·96

Einwirkung von Essigsäure.

Bei diesem Versuche ließen wir auf 1 Molecül (8 g) des Ketazins mehr als 2 Molecüle (18·5 g) Eisessig einwirken und machten beim Erwärmen die gleichen Beobachtungen wie bei den zwei vorhergehenden Versuchen.

Nach zweistündiger Einwirkung der Essigsäure resultierte eine Flüssigkeit, welche bei der fractionierten Destillation unter 12 bis 13 *mm* Druck einen kleinen Vorlauf von 47 bis 52° gab, deren Hauptmenge aber wieder von 52 bis 55° übergieng (Ausbeute 4 g).

Außerdem blieb noch eine kleine Menge einer gelblichen Flüssigkeit zurück, welche von 100 bis 104° überdestillierte, jedoch der geringen Menge wegen nicht weiter untersucht wurde (es war dies der einzige Versuch, bei welchem wir eine höher siedende Fraction erhielten). Auch diesmal erwies sich die Hauptmenge als Umlagerungsproduct, indem sie abermals Benzoyl-Trimethylpyrazolin (Schmelzpunkt 236°) lieferte.

0·2558 g der Substanz gaben bei der Stickstoffbestimmung (nach Dumas) 28·3 *cm*³ N bei 19° C. und 746 *mm* Barometerstand.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_{11}N_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$
N	12·47	12·96

Einwirkung von Borsäure.

15 g Dimethylketazin gaben, mit 17 g pulverisierter Borsäure 4 bis 5 Stunden im Wasserbade erwärmt und dann mit Kalilauge alkalisch gemacht, wieder Trimethylpyrazolin. Eine Einwirkung in der Kälte konnte bei diesem Versuche gleichfalls nicht bemerkt werden; erst an dem Eintreten einer gelben Färbung der Flüssigkeit ließ sich die Reaction erkennen.

Der Reaktionsverlauf war also der gleiche wie bei den unmittelbar vorhergehenden Versuchen, die Ausbeute aber etwas geringer.

Bei der Destillation unter 14 *mm* Druck erhielten wir wieder einen kleinen Vorlauf von 45 bis 50° und eine Hauptfraction von 50 bis 58°. Diese fast farblose Flüssigkeit war Trimethylpyrazolin. Es gab mit Benzoylchlorid Benzoyl-Trimethylpyrazolin vom Schmelzpunkte 236°.

0·1301 g der Substanz gaben bei der Stickstoffbestimmung (nach Dumas) 15·25 *cm*³ N bei 29° C. und 757 *mm* Barometerstand.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_{11}N_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$
N	12·74	12·96

Einwirkung von Metaphosphorsäure.

Bei dreistündigem Erhitzen von 15 g Dimethylketazin mit 25 g glasiger Metaphosphorsäure und weiterem Behandeln des Kolbeninhaltes, wie bei den früheren Versuchen angegeben, erhielten wir ein Flüssigkeitsgemenge, welches sich bei der fractionierten Destillation unter 13 bis 14 *mm* Druck in eine Fraction von 44 bis 53° und eine zweite von 53 bis 60° trennen ließ.

Diese zweite Fraction, welche aber diesmal kleiner als bei den vorhergehenden Versuchen war, lieferte mit Benzoylchlorid wieder Benzoyl-Trimethylpyrazolin (Schmelzpunkt 236°).

0·1104 g der Substanz gaben bei der Stickstoffbestimmung (nach Dumas) 12·2 *cm*³ N bei 21° C. und 758 *mm* Barometerstand.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_{11}N_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$
N	12·54	12·96

Einwirkung von krystallisierter Orthophosphorsäure.

Auch bei der Einwirkung von krystallisierter Orthophosphorsäure ließ sich eine Umlagerung des Dimethylketazins nachweisen.

20 g des letzteren, mit der äquimolecularen Menge krystallisierter Orthophosphorsäure 6 bis 7 Stunden im Wasserbade erwärmt, lieferten ein Product, welches, bei 16 bis 17 *mm* Druck destilliert, eine Fraction von 40 bis 58° und eine zweite von 58 bis 68° gab. Die erste Fraction lieferte, nochmals destilliert, noch etwas Trimethylpyrazolin; die Ausbeute an letzterem war trotzdem noch etwas geringer als bei der Umlagerung mit Metaphosphorsäure. (Wahrscheinlich liegt die Ursache dieser geringen Ausbeute darin, dass die krystallisierte Orthophosphorsäure begierig Wasser anzieht, was trotz aller Vorsicht nicht vollständig verhindert werden konnte; es war also wahrscheinlich theilweise elektrolytische Dissociation der Säure und infolge dessen zum Theile Spaltung des Ketazins eingetreten.)

Die erhaltene höher siedende Fraction, welche dem Siedepunkte nach Trimethylpyrazolin sein musste, gab auch wieder mit Benzoylchlorid Benzoyl-Trimethylpyrazolin vom Schmelzpunkte 236°.

0·2037 g der Substanz gaben bei der Stickstoffbestimmung (nach Dumas) 23·8 *cm*³ N bei 20° C. und 746 *mm* Barometerstand.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_{11}N_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$
N.....	13·11	12·96

Einwirkung von Chlorwasserstoff in wässriger Lösung.

12 g Dimethylketazin wurden mit 300 g einer fünfprocentigen Salzsäure 3 Stunden im Wasserbade am Rückflusskühler erhitzt. Nach den bisherigen Erfahrungen über das Verhalten der Ketazine gegen verdünnte Mineralsäuren¹ war zu erwarten,

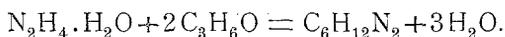
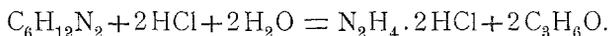
¹ Curtius und Thun, Journ. für prakt. Chemie, Bd. 44, S. 163.

dass das Dimethylketazin unter Wasseraufnahme in seine Componenten werde gespalten werden. Unsere Aufgabe war es nun, zu untersuchen, ob verdünnte Salzsäure vielleicht theilweise Umlagerung bewirken könnte.

Zu diesem Zwecke wurde der Kolbeninhalt nach dem Erwärmen mit Kalilauge alkalisch gemacht, um das etwa entstandene Trimethylpyrazolin abzuscheiden. Die Lösung wurde mit Äther extrahiert, der ätherische Auszug mit Pottasche getrocknet und der Äther abdestilliert. Zurück blieb nur Dimethylketazin, welches an seinen Siedepunkten unter vermindertem Drucke (bei 13 *mm* bei 32 bis 36°) und unter gewöhnlichem Drucke (bei circa 130°) erkannt wurde.

Trimethylpyrazolin war also keines entstanden.

Das bei diesem Versuche wiedergewonnene Dimethylketazin war demnach aus seinen Componenten rückgebildet worden. Der chemische Vorgang wird durch folgende Formeln ausgedrückt:



Das Ketazin war nicht etwa unangegriffen geblieben, sondern gespalten worden.

Wir überzeugten uns davon übrigens noch durch einen kleinen Versuch.

Wir destillierten 4 g Dimethylketazin mit der entsprechenden Menge der verdünnten Salzsäure; von 87 bis 100° destillierte Wasser mit Aceton über, welches leicht an dem unverkennbaren Geruche, außerdem an den charakteristischen Reactionen (Jodoformreaction und Reaction mit Nitroprussidnatrium) zu erkennen war.

Einwirkung von Bromwasserstoff in wässriger Lösung.

Um festzustellen, dass auch durch eine wässrige Lösung von Bromwasserstoff keine Umlagerung bewirkt werde, erwärmten wir 10 g Dimethylketazin mit 48 *cm*³ einer 30procentigen wässrigen Bromwasserstoffsäure (entsprechend 14.4 g HBr) am Rückflusskühler im Wasserbade.

Der Versuch wurde weiter genau so wie der vorhergehende durchgeführt.

Außer dem rückgebildeten Dimethylketazin konnte kein anderes Product nachgewiesen werden, da die ganze erhaltene Flüssigkeit unter 12 bis 13 *mm* Druck schon bei 32 bis 36° und bei gewöhnlichem Druck bei 130° übergieng.

Auch von der Spaltung des Ketazins durch die wässrige Bromwasserstoffsäure überzeugten wir uns durch Destillieren von Dimethylketazin mit der verdünnten Säure und Nachweis des Acetons.

Einwirkung von Schwefelsäure.

15 g Dimethylketazin wurden mit 80 g einer 20procentigen Schwefelsäure unter Kühlung versetzt, wobei ein weißer krystallinischer Niederschlag ausfiel.

Dieser wurde nach Absaugen der Flüssigkeit zuerst gewaschen und dann eingemalt aus heißem Wasser umkrystallisiert. Wir erhielten farblose Krystalle von Hydrazinsulfat.

0·5350 g der Substanz gaben 0·9557 g BaSO₄, entsprechend 0·40196 g H₂SO₄.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für N ₂ H ₄ ·H ₂ SO ₄
H ₂ SO ₄	75·13	75·38

Die vom Hydrazinsulfat abgesaugte Flüssigkeit wurde mit Wasser destilliert; die unter 100° übergegangene Flüssigkeit enthielt neben Wasser Aceton, welches an dem charakteristischen Geruche leicht zu erkennen war, außerdem auch die Jodoformreaction und die Reaction mit Nitroprussidnatrium gab.

Es war also auch mit verdünnter Schwefelsäure keine Umlagerung, sondern Spaltung in Hydrazin und Aceton eingetreten.

Einwirkung einer wässrigen Lösung von Oxalsäure.

Um festzustellen, ob Oxalsäure in wässriger Lösung Dimethylketazin vollkommen spalten oder vielleicht theilweise umlagern werde, erwärmten wir vorerst 15 g des letzteren mit

200 g einer zehnpromcentigen wässerigen Lösung von Oxalsäure etwa 3 Stunden im Wasserbade am Rückflusskühler, wobei sich schon an dem Geruche nach Aceton und dem Sieden der Flüssigkeit unter 100° die Bildung desselben, also das Eintreten der Spaltung wahrnehmen ließ.

Um nun einerseits eventuell vorhandenes Trimethylpyrazolin abzuscheiden, anderseits aus den Spaltungsproducten Hydrazinhydrat und Aceton Dimethylketazin rückzubilden, versetzen wir den Kolbeninhalt mit Kalilauge bis zur alkalischen Reaction und extrahierten die Lösung mit Äther. Das in den Äther gegangene Product war, wie sich zeigte, nur Dimethylketazin.

Bei 12 bis 13 *mm* Druck gieng die ganze Flüssigkeit von 32 bis 37° über (die Hauptmenge constant bei 32°). Dass der Körper Dimethylketazin war, bestätigte der Siedepunkt unter gewöhnlichem Drucke. Wir konnten also keine nachweisbaren Mengen von Trimethylpyrazolin erhalten.

Um zu beweisen, dass das Ketazin nicht etwa unangegriffen geblieben, sondern wirklich durch die wässerige Lösung von Oxalsäure in Hydrazin und Aceton gespalten worden sei, ließen wir nochmals 250 g einer zehnpromcentigen Oxalsäurelösung auf 20 g Dimethylketazin, wie bei dem ersten Versuche einwirken, ohne hierauf alkalisch zu machen.

Die Lösung musste Aceton, Hydrazin als oxalsaures Salz und freie Oxalsäure enthalten.

Um das Aceton zu entfernen und nachzuweisen, destillierten wir die Flüssigkeit ab; es gieng zuerst von 87 bis 99° die Hauptmenge des Acetons mit Wasser über, dann von 100 bis 102° beinahe nur Wasser (es waren also keine merkbaren Mengen von Dimethylketazin oder freiem Hydrazinhydrat vorhanden).

Die Fraction von 87 bis 99° gab die charakteristischen Reactionen auf Aceton, welches sich übrigens schon an seinem Geruche erkennen ließ.

Der Rückstand, eine weiße Masse, wurde in Wasser gelöst und hierauf die freie Oxalsäure (durch vorsichtiges Ausfällen mit Kalkwasser bis zum Eintreten der neutralen Reaction und Filtrieren) entfernt.

Das Filtrat konnte jetzt nur mehr Hydrazin, zweifellos als oxalsaures Salz, enthalten. Um dasselbe nachzuweisen, versetzten wir einen Theil der Lösung mit Schwefelsäure; beim Einengen fiel Hydrazinsulfat aus, welches nach dem Umkrystallisieren aus heißem Wasser den Schmelzpunkt 254° zeigte.

0·1798 g der Substanz gaben 0·3214 g BaSO_4 , entsprechend 0·13489 g H_2SO_4 .

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$
H_2SO_4	75·02	75·38

Die Spaltung in Aceton und Hydrazin ist somit bewiesen.

Es interessierte uns aber noch, das oxalsaure Salz des Hydrazins zu untersuchen. Obwohl die Untersuchung nicht als eine abgeschlossene betrachtet werden kann, so könnte es vielleicht doch von Interesse sein, das Resultat hier anzuführen.

Wir dampften den Rest jener auf Hydrazin geprüften Lösung ein, wobei ein harter weißer Körper sich ausschied. Dieser wurde zuerst auf einer Thonplatte im Vacuum und dann an der Luft bei 100° getrocknet. Er schmilzt unscharf unter Gasentwicklung (beiläufig zwischen 144 und 147°).

Für oxalsaures Hydrazin, über welches nur wenige Angaben von Curtius und Jay¹ bekannt sind, könnte nach den bisher untersuchten Hydrazinsalzen organischer Säuren die Zusammensetzung $\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2 \cdot \text{N}_2\text{H}_4$ angenommen werden.

Wir fanden jedoch einen viel größeren Gehalt an Stickstoff, welcher ungefähr auf die Formel $\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2(\text{N}_2\text{H}_4)_2$ stimmt.

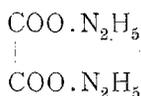
0·2233 g Substanz gaben bei der Stickstoffbestimmung (nach Dumas) 73 cm^3 N bei 15° C. und 744 mm Barometerstand.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2(\text{N}_2\text{H}_4)_2$
N	37·46	36·37

¹ Journ. für prakt. Chemie, Bd. 39, S. 41.

Dass der Stickstoffgehalt etwas zu groß gefunden wurde, könnte in dem Umstande begründet sein, dass die Substanz nicht umkristallisiert wurde, also vielleicht durch etwas Hydrazinhydrat verunreinigt gewesen sein konnte. Nimmt man das einwertige Radical N_2H_5 an, so könnte dem Körper die Constitution



zukommen und er wäre das dem Diammoniumsemisulfat $(N_2H_5)_2SO_4$ entsprechende Hydrazinsalz der Oxalsäure.

Einwirkung einer wässerigen Lösung von Weinsäure.

25 g Dimethylketazin wurden mit einer Lösung von 34 g Weinsäure in 300 g Wasser 4 bis 5 Stunden im Wasserbade am Rückflusskühler erhitzt.

Etwa die Hälfte der Lösung wurde nun dazu verwendet, zu untersuchen, ob eine Umlagerung stattgefunden habe. Zu diesem Zwecke wurde Kalilauge bis zum Eintreten der alkalischen Reaction zugesetzt.

Nach weiterer Behandlung der Lösung, analog den früheren Versuchen, erhielten wir ein Flüssigkeitsgemenge, welches sich bei der Destillation unter 13 bis 14 mm Druck in zwei Fractionen trennen ließ.

Die erste, etwas größere Fraction gieng von 35 bis 46°, die zweite von 52 bis 58° über.

Aus dem Ergebnisse dieser Destillation gieng schon hervor, dass Dimethylketazin und Trimethylpyrazolin vorhanden waren. Unter gewöhnlichem Drucke destilliert, gieng die erste Fraction von 132 bis 138° über, war also größtentheils Dimethylketazin (Siedepunkt 130°).

Die zweite Fraction gab mit Benzoylchlorid Benzoyl-Trimethylpyrazolin vom Schmelzpunkte 236°, war also Trimethylpyrazolin. Es erscheint somit als bewiesen, dass eine theilweise Umlagerung stattgefunden hat.

Um nun auch die theilweise Spaltung des Dimethylketazins nachzuweisen, wurde der Rest der im Wasserbade erwärmten Flüssigkeit destilliert und im Destillate das Aceton, welches

sich schon durch seinen Geruch erkennen ließ, noch durch die charakteristischen Reactionen nachgewiesen.

Der Rückstand musste nun aus weinsaurem Trimethylpyrazolin und weinsaurem Hydrazin bestehen.

Er wurde in heißem Wasser gelöst und die Lösung mit Kalilauge versetzt.

Das Trimethylpyrazolin schied sich aus und es bildete sich zugleich Hydrazinhydrat. Da letzteres in Äther nicht löslich ist, konnte nun das Trimethylpyrazolin durch Ausschütteln mit Äther entfernt werden.

In der wässrigen Lösung wurde jetzt das Hydrazin mit Schwefelsäure als Sulfat gefällt. Nach dem Einengen der Flüssigkeit fiel dasselbe beim Erkalten als weißer Niederschlag aus, welcher gewaschen und umkrystallisiert wurde.

0·2694 g der Substanz gaben 0·4820 g BaSO₄, entsprechend 0·20229 g H₂SO₄.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für N ₂ H ₄ ·H ₂ SO ₄
H ₂ SO ₄	75·09	75·38

Die wässrige Lösung der Weinsäure hatte also das Dimethylketazin theilweise umgelagert und theilweise gespalten.

Einwirkung von Chlorwasserstoffgas.

15 g Dimethylketazin wurden in 120 g Toluol gelöst, welches über Chlorcalcium getrocknet und durch Destillieren gereinigt worden war. In diese Lösung wurde 1/2 Stunde lang trockenes Chlorwasserstoffgas eingeleitet, wobei sich ein dicker, gelblicher Niederschlag ausschied. Das Toluol wurde hierauf abdestilliert und der Rückstand mit Kalilauge bis zur alkalischen Reaction versetzt.

Nach weiterer Behandlung der Lösung, wie bei den früheren Versuchen, resultierte eine Flüssigkeit, welche, unter 13 bis 14 mm Druck destilliert, nach einem kleinen Vorlaufe von 40 bis 51° bei 52 bis 56° übergieng (Ausbeute 6 g).

Dass Trimethylpyrazolin vorlag, bewies das Benzoyl-derivat. Mit Benzoylchlorid wurde wieder Benzoyl-Trimethylpyrazolin vom Schmelzpunkte 236° erhalten.

0.1028 g der Substanz gaben bei der Stickstoffbestimmung (nach Dumas) 11.5 cm³ N bei 17° C. und 743 mm Barometerstand.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_8H_{11}N_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$
N.....	12.69	12.96

Zum Schlusse unserer Arbeit erfüllen wir noch die angenehme Pflicht, unserem hochverehrten Lehrer, Herrn Hofrath Prof. Lieben, für die Theilnahme und freundliche Unterstützung unseren Dank auszusprechen, sowie Herrn Dr. Cäsar Pomeranz für die liebenswürdige Förderung unserer Arbeit bestens zu danken.