

149. Heinrich Wieland und Eduard Schamberg:
Über gemischt-aromatische ditertiäre Hydrazine und über
Tetrabenzyl-hydrazin. (XXIII.: Über ditertiäre Hydrazine)

[Aus dem Chem. Laboratorium der Akad. der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 17. Mai 1920.)

Ersetzt man in ditertiären aromatischen Hydrazinen zwei Arylgruppen durch Alkyl, so wird dadurch das Dissoziationsvermögen an der Stickstoff-Stickstoff-Bindung herabgesetzt. Dies geht aus einer Untersuchung von Wieland und Fressel¹⁾ hervor, in der gezeigt ist, daß *symm.* Dimethyl- und Diäthyl-diphenylhydrazin, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot(\text{CH}_3)\text{N}\cdot\text{N}(\text{CH}_3)\cdot\text{C}_6\text{H}_5$, der Spaltung einen beträchtlich größeren Widerstand entgegensetzen als Tetraphenyl-hydrazin. Sie lassen sich im Vakuum zum Teil unzersetzt destillieren. Aus dieser Tatsache geht hervor, daß die gesteigerte Basizität des Hydrazins an sich die Dissoziation nicht begünstigt, daß vielmehr, wie in der voranstehenden Abhandlung ausgeführt ist, die Kerne des tetraarylierten Hydrazins zu einem gewissen Betrage durch positive Gruppen substituiert sein müssen, wenn die Bindung der beiden Stickstoffatome abgeschwächt werden soll.

Wir hielten es für wünschenswert, auch noch ein *asymm.* Di-alkyl-diaryl-hydrazin in dieser Richtung zu untersuchen und stellten zu diesem Zweck durch Methylierung von *asymm.* Diphenyl-hydrazin das schön krystallisierte *N,N'*-Dimethyl-*N',N'*-diphenyl-hydrazin, $(\text{CH}_3)_2\text{N}\cdot\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$, dar. Das neue Hydrazin zeigte sich noch beständiger als das symmetrische Isomere. Stundenlanges Kochen in Xylollösung blieb ohne Einwirkung. Immerhin haben die beiden eingeführten Methylgruppen eine gewisse Lockerung an der Stickstoffbindung gegenüber dem Diphenyl-hydrazin herbeigeführt. Denn gegen Säuren ist die Dimethylverbindung bedeutend empfindlicher als Diphenyl-hydrazin, das erst mit konz. Schwefelsäure die Aminogruppe als Ammoniak abspaltet²⁾. Dort wird mit verdünnter wäßriger Salzsäure anfangs das normale Salz gebildet, das aber schon in der Kälte nach kurzer Zeit sich unter Abspaltung von Dimethylamin und Diphenylamin — die Spaltung verläuft nach beiden Richtungen — und unter Bildung komplizierter Farbstoffe zersetzt. (Näheres im Versuchsteil.)

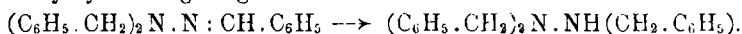
Für die Synthese der ditertiären aliphatischen Hydrazine fehlt es bisher noch an einer Methode. Die Alkylierung des Hydra-

¹⁾ A. 892, 133 [1912].

²⁾ Wieland und Müller, B. 46, 3307 [1913].

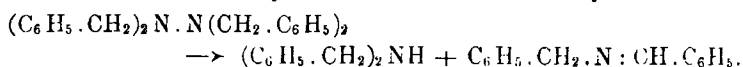
zins erstreckt sich nur auf eine NH_2 -Gruppe und bleibt schließlich beim halbseitigen quartären Hydrazoniumsalz stehen¹⁾. Das gleiche Schicksal hatte der Versuch, Hydrazomethan zum Tetramethylhydrazin zu methylieren. Hier hielt die Reaktion auf der nächsten Stufe, beim Tetramethylhydrazoniumjodid, $\text{HN}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3 \text{J}$, an. Der Versuch, ob dessen Base vielleicht bei der Destillation unter Wasserabspaltung Tetramethylhydrazin liefert, ist noch auszuführen.

Aussichtsreicher erschienen die Versuche in der Benzylreihe. Franzen und Krafft²⁾ sind hier bis zum Tribenzylhydrazin vorgedrungen, dessen Synthese ihnen durch Hydrierung von Benzal-dibenzylhydrazin gelang:



Durch einfache Benzylierung mit Benzylbromid konnte auch die vierte Benzylgruppe eingeführt werden. Der geringe basische Einfluß des Benzyls hält hier offenbar die Bildung des quartären Salzes zurück. Tetrabenzylhydrazin ist eine derart stabile Verbindung, daß wir ihm anfangs eine andere Konstitution geben zu müssen glaubten. Tagelanges Erhitzen mit Zinkstaub und Eisessig, Auflösen in konz. Schwefelsäure lassen die Substanz unverändert. Sie läßt sich sogar zum Teil im Vakuum (bei 260°) unzersetzt destillieren. Die glatte Spaltung in Hydrazin und Benzylchlorid durch konz. Salzsäure bei 160° , die Franzen und Krafft schon beim Tribenzylhydrazin vorgenommen haben, beseitigte indessen die Zweifel an der Konstitution. Die Verbindung ist in der Tat Tetrabenzylhydrazin. Schon vor längerer Zeit haben Behrend und Leuchs³⁾ bei dem Versuch, Benzyl-benzaldoxim in Dibenzylhydroxylamin zurück zu verwandeln, neben Dibenzylamin einen in Alkohol schwer löslichen Körper von der Zusammensetzung des Tetrabenzylhydrazins ($\text{C}_{28}\text{H}_{28}\text{N}_2$) erhalten. Da sein Schmelzpunkt um 10° höher liegt, als der des Tetrabenzylhydrazins, kann er mit ihm nicht identisch sein. Vielleicht kommt ihm die Konstitution $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot (\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2) \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ zu.

Wie aus der gegebenen Beschreibung hervorgeht, sind im Tetrabenzylhydrazin die beiden Stickstoffatome mit beispielloser Festigkeit aneinander gebunden. Selbst unter extremen Bedingungen, wie bei der Destillation, tritt nur in untergeordnetem Maße der typische Hydrazin-Zerfall in Dibenzylamin und Benzal-benzylamin ein:



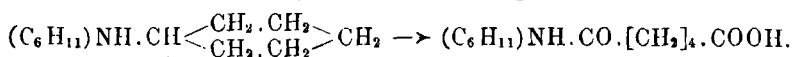
¹⁾ Harries und Haga; B. 31, 58 [1898].

²⁾ J. pr. [2] 84, 157 [1911].

³⁾ A. 257, 233 [1890].

Es ergibt sich aus dieser Feststellung, daß nur die unmittelbare Verknüpfung der beiden Stickstoffatome im Hydrazin mit aromatischen Kernen ihre Bindung auflockert und zwar hier zunehmend mit der Einführung positiver Substituenten in die Kerne. Der Schluß, daß die einfachen, stark basischen Tetraalkylhydrazine ebenfalls sehr stabile Verbindungen sein werden, darf aus den Eigenschaften des Tetrabenzylhydrazins wohl unbedenklich gezogen werden.

Die Bemühungen, durch Oxydation von Di-cyclohexylamin zum perhydrierten Tetraphenylhydrazin zu gelangen: $2(\text{C}_6\text{H}_{11})_2\text{NH} \rightarrow (\text{C}_6\text{H}_{11})_2\text{N} \cdot \text{N}(\text{C}_6\text{H}_{11})_2$, haben nicht zum Ziele geführt. Permanganat spaltet nach Versuchen von Frl. E. Haas jede Base ziemlich glatt auf zum Cyclohexylamid der Adipinsäure:



Schließlich hat sich noch ergeben, daß auch die Carbonylgruppe zwei Diphenylamino-Reste sehr fest gebunden hält. Man konnte daran denken, daß Tetraphenylharnstoff bei höherer Temperatur in Kohlenoxyd und 2 Mol. Diphenylstickstoff zerfallen nach der Gleichung: $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{N} \cdot \text{CO} \cdot \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2 \rightarrow \text{CO} + 2(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{N}.$

In Wirklichkeit führte Erhitzen auf 210° keinerlei Veränderung herbei und selbst bei direkter Destillation sublimierte ein Teil des Harnstoffs unverändert über.

Versuche.

asymm. Dimethyl-diphenylhydrazin, $(\text{H}_3\text{C})_2\text{N} \cdot \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2.$

10 g (i. V.) frisch destilliertes Diphenylhydrazin werden unter guter Kühlung mit 8 g Dimethylsulfat vermischt. Nachdem die Reaktion vorüber ist, versetzt man mit der methylalkoholischen Lösung von 1.3 g Natrium, dann abermals, ohne Kühlung, mit 9 g Dimethylsulfat, läßt wieder einige Stunden stehen, macht mit Natronlauge alkalisch, gießt in Wasser und äthert die abgeschiedenen Basen aus. Der Äther wird durch wiederholtes Ausschütteln mit Wasser vom Alkohol befreit, mit Pottasche getrocknet und nun fraktioniert unter energischem Schütteln mit ätherischer Salzsäure gefällt. Anfangs fällt das krystallinische Chlorhydrat unveränderten Diphenylhydrazins. Wegen der Zersetzbarkeit des ditertiären Hydrazins darf nur soweit gefällt werden, bis der Niederschlag anfängt, schmierig zu werden. Dann filtriert man ab, dampft den Äther im Vakuum weg und krystallisiert den verbleibenden Rückstand aus Petroläther um. Große, farblose Prismen vom Schmp. 52° .

0.2108 g Sbst.: 0.6132 g CO₂, 0.1463 g H₂O. — 0.2177 g Sbst.: 25.2 ccm N (15.2°, 719 mm).

C₁₄H₁₆N₂. Ber. C 79.19, H 7.60, N 13.21.

Gef. » 79.83, » 7.76, » 12.96.

Die Substanz ist in allen organischen Lösungsmitteln leicht löslich.

Sie ist gegen Salzsäure weitaus empfindlicher als das Diphenylhydrazin selbst, das mit konz. Salzsäure stundenlang ohne Veränderung gekocht werden kann. Die Einwirkung der Säure auf Dimethyldiphenylhydrazin verläuft nicht einheitlich. Sie äußert sich in einer hydrolytischen Spaltung am Stickstoff und verläuft hier nach beiden Richtungen: Es entstehen Dimethylamin und Diphenylamin, während die beiden dazugehörigen Hydroxylamine nicht gefaßt werden konnten. Diphenylhydroxylamin ist in Gegenwart von Salzsäure ohnedies nicht beständig. Daneben tritt die *p*-Umlagerung in Erscheinung. Ihr erstes Produkt, *p*-Dimethylamino-diphenylamin, bleibt aber nicht unverändert, und wir können den Rückschluß auf die Umlagerung nur aus der Untersuchung eines bei der Reaktion entstehenden Farbstoffes ziehen, dessen Leukoverbindung ihrer Zusammensetzung nach aus jener Dimethylbase und Diphenylamin entstanden ist.

Zur Spaltung wurde 1 g *N,N*-Dimethyl-*N'N'*-diphenylhydrazin in 20 cm 15-proz. Salzsäure gelöst. Die anfangs farblose Lösung färbt sich rasch über Gelb nach Rot, am folgenden Tag war die Lösung schmutzigrün; ein dunkelgrüner Farbstoff hatte sich ausgeschieden.

In einer Probe der Lösung wurde das entstandene Dimethylamin quantitativ bestimmt. Es waren 30 % der theoretisch möglichen Menge. Das gleichzeitig entstandene Diphenylamin war zum geringen Teil gelöst, der Hauptmenge nach mit dem dadurch schmierig gewordenen Farbstoff ausgeschieden. Durch Äther wurde es in nahezu reinem Zustande herausgeholt, 0.42 g, das ist stark die Hälfte der möglichen Menge.

Bei einer anderen Spaltung, die zur Untersuchung des Farbstoffes mit 4.6 g Dimethyldiphenylhydrazin angestellt wurde, erhielt man 1.8 g von diesem. Er wurde, getrocknet, mit Äther, dann mit Chloroform und Aceton gereinigt und schließlich mit Zinkstaub und Eisessig reduziert. Die in der üblichen Weise isolierte Leukoverbindung besaß nach dem Umkrystallisieren aus Petroläther den Schmp. 175—176°. Die durch die Analyse ermittelte Zusammensetzung führt zu der Feststellung, daß in dem Farbstoff ein Mol (umgelagertes) Dimethyldiphenylhydrazin mit einem Mol Diphenylamin vereinigt ist, wohl derart, daß eine Addition an das chinoid gewordene Dimethyl-

amino-diphenylamin stattgefunden hat. Mehr können wir über die Natur des Farbstoffes, der an das Emeraldin erinnert, nicht aussagen.

Mikro-analyse nach Pregl (ausgeführt im Laboratorium von Dr. H. Weil).
6.890 mg Sbst.: 20.805 mg CO₂, 3.655 mg H₂O. — 4.943 mg Sbst.:
0.532 ccm N (21°, 712 mm).

C₂₆H₂₃N₃. Ber. C 82.71, H. 6.14, N 11.14.

Gef. » 82.35, » 5.94, » 11.59.

Die Darstellung des *asymm.* Dimethyl-ditolyl-hydrazins ist uns auf dem angegebenen Wege nicht gelungen.

Methylierung von Hydrazomethan:

N-Methyl-N'-trimethyl-hydrazoniumjodid.

Das Hydrazo-methan-Bis-hydrochlorid wurde nach den Angaben von Thiele¹⁾ aus Di-formyl-hydrazin dargestellt. 15 g davon wurden mit einer Lösung von 22 g Natriumhydroxyd in 122 ccm Methylalkohol versetzt. Darauf wurden 32 g Methyljodid unter gelinder Kühlung zugegeben und über Nacht stehen gelassen. Nach dem Absaugen vom Chlornatrium destillierte man den Holzgeist im Vakuum ab und krystallisierte die ausgeschiedene Krystallisation mehrfach aus Aceton um. Das quartäre Hydrazoniumsalz erscheint in farblosen, wasserlöslichen Prismen vom Schmp. 226 5°.

0.1822 g Sbst.: 0.1989 g AgJ. — 0.2747 g Sbst.: 32.0 ccm N (19°, 719 mm).

C₄H₁₃N₂J. Ber. J 58.80, N 12 96.

Gef. » 59.01, » 12.83.

Tetrabenzyl-hydrazin.

Hydrazinhydrat würde nach Busch²⁾ zum *asymm.* Dibenzylhydrazin benzyliert und dieses mit Benzaldehyd kondensiert. Das Benzyliden-dibenzylhydrazin wurde nach den Angaben von Franzen und Krafft³⁾ zum Tribenzyl-hydrazin hydriert, wobei es sich als vorteilhaft erwiesen hat, die Menge des Natrium-amalgams zu erhöhen und 15 Stunden zu kochen. Auch so krystallisierte noch etwas unverändertes Hydrazon aus. Zur Isolierung des Hydrazins destilliert man den Alkohol ab, extrahiert den Rückstand mit Äther und schüttelt die Ätherlösung mit 2-n. wässriger Salzsäure durch, wobei das reine, etwas lösliche Chlorhydrat auskrystallisiert. Zur weiteren Benzilylierung werden 2 g der freien Base mit 1 g Benzylbromid eine halbe Stunde lang auf dem Wasserbade erhitzt, dann fällt man das entstandene Tribenzyl-hydrazinbromhydrat mit Äther und erhält nach

¹⁾ B. 42, 2575 [1909].

²⁾ B. 33, 2701 [1900].

³⁾ J. pr. [2] 84, 157.

dem Abdampfen des Äthers in fast theoretischer Ausbeute Tetrabenzylhydrazin, das aus heißem Alkohol, in dem es schwer löslich ist, umkrystallisiert wird. Große, farblose Prismen vom Schmp. 139.5°. In den meisten Lösungsmitteln ziemlich schwer löslich. Liefert keine Salze.

0.2315 g Sbst.: 0.7272 g CO₂, 0.1542 g H₂O. — 0.2217 g Sbst.: 14.5 ccm N (19°, 720 mm).

C₂₈H₂₈N₄. Ber. C 85.66, H 7.19, N 7.14.

Gef. » 85.67, » 7.45, » 7.22.

Die außerordentliche Festigkeit der Stickstoff-Stickstoff-Bindung wird durch folgende Versuche dargetan: 1 g Tetrabenzylhydrazin wurde in 20 ccm Alkohol mit 1 g Zinkstaub und 5 ccm Eisessig 32 Stdn. am Rückflußkühler gekocht. Auf Wasserzusatz schied sich unverändertes Ausgangsmaterial ab. Dibenzylamin war kaum in Spuren vorhanden.

Beim Erhitzen von einigen Gramm Tetrabenzylhydrazin bei 32 mm Druck auf 260° wurde ein mit Krystallen durchsetztes Destillat und ein bräunlicher Rückstand erhalten, der in der Kälte erstarrte und sich als Tetrabenzylhydrazin erwies. Ein Teil der Substanz, die ausgeschiedenen Krystalle, war unverändert übergegangen. Das Destillat wurde in Äther aufgenommen und mit 6 n. Salzsäure durchgeschüttelt; dabei krystallisierte salzsaures Dibenzylamin (Schmp. 254° statt 256°) aus. Die davon abfiltrierte Lösung hinterließ nach dem Eindampfen salzsaures Benzylamin, das nach der Reinigung bei 240° (statt bei 256°) schmolz. Der ausgeschüttelte Äther enthielt Benzaldehyd, nachgewiesen als Benzalazin vom Schmp. 93°. Es ist also ein Teil des Tetrabenzylhydrazins in der für die ditertiären Hydrazine der gemischt aromatischen Reihe schon früher festgestellten Weise in *sek.* Amin (Dibenzylamin) und Azomethin-Körper (Benzalbenzylamin) zerlegt worden. Das Azomethin hat dann durch Säurehydrolyse Benzaldehyd und Benzylamin ergeben.

Verhalten gegen Säuren. In konz. Schwefelsäure löst sich Tetrabenzylhydrazin ohne Veränderung, d. h. lediglich unter Salzbildung. Dagegen führt Erhitzen mit konz. Salzsäure bei hoher Temperatur zur Abspaltung aller vier Benzylgruppen. 1 g Tetrabenzylhydrazin wurde mit 10 ccm konz. Salzsäure im Einschlußrohr 2 Stdn. auf 160° und noch 1 Stde. auf 205° erhitzt. Nach dem Erkalten waren in der Salzsäure derbe Krystalle ausgeschieden, die wie Hydrazin-Bis-chlorhydrat bei 197—198° schmolzen und die sich mit Benzaldehyd zu Benzalazin umsetzten (Schmp. 93°). Die obenauf schwimmende Schicht wurde mit Wasserdampf übergetrieben und ging bei der nachfolgenden Destillation bei 170—175° über (Sdp. von Benzylchlorid 176°). Die Flüssigkeit besaß den bekannten Geruch des Benzylchlorids.

Die Oxydation des Di-cyclohexyl-amins¹⁾.

(Bearbeitet von Frl. E. Haas.)

8 g Di-cyclohexyl-amin werden in 200 ccm Aceton solange mit allmählich zugesetztem, sehr fein gepulvertem Kaliumpermanganat unter Schütteln auf der Maschine oxydiert, bis die Farbe eine Stunde lang stehen bleibt. Dann saugt man nach dem Entfärben mit etwas Alkohol ab, wäscht den Braunstein mit Aceton nach und destilliert das Aceton ab. Der feste Rückstand wird in Wasser aufgenommen, durch Äther entfernt man etwas Cyclohexanon, dann säuert man die wäßrige Lösung, die das Kaliumsalz des Adipinsäure-cyclohexyl-amids enthält, mit Salzsäure an und fällt so das freie saure Amid aus. Die Hauptmenge des Kaliumsalzes ist im Braunstein enthalten und wird ihm durch Wasser entzogen. Die angesäuerten wäßrigen Lösungen enthalten noch von der Substanz gelöst, die durch Äther herausgeholt werden kann. Man erhält im ganzen 4 g des Adipinsäure-cyclohexylamids. Die Verbindung kann aus heißem Wasser, Benzol oder wenig Alkohol umkrystallisiert werden. Sie bildet farblose Nadeln vom Schmp. 138—139°.

0.1111 g Sbst.: 0.2575 g CO₂, 0.0990 g H₂O. — 0.1238 g Sbst.: 7.0 ccm N (23°, 720 mm).

C₁₂H₂₁O₃N. Ber. C 63.38, H 9.32, N 6.17.

Gef. » 63.21, » 9.36, » 6.17.

Titration: 0.0939 g der Säure verbrauchten 4.5 ccm $\frac{n}{10}$ -NaOH anstatt 4.14 ccm.

Zur Verseifung wurden 0.38 g mit 5 ccm 20-proz. Salzsäure 6 Stdn. im Einschlußrohr auf 150° erhitzt. Die ausgeschiedene Adipinsäure schmolz nach dem Umkrystallisieren aus Wasser bei 151°.

Mikro-analyse nach Pregl (ausgeführt von F. Zuckerkandl)

3.423 mg Sbst.: 6.180 mg CO₂, 2.10 mg H₂O.

C₆H₁₀O₄ Ber. C 49.29, H 6.90.

Gef. » 49.24, » 6.87.

Die salzsaure Lauge wurde stark alkalisch gemacht, das Hexahydro-anilin mit Wasserdampf abgetrieben. Das wie üblich gewonnene Chlorhydrat schmolz nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol-Äther bei 205°.

5.379 mg Sbst.: 0.624 ccm N (21°, 715 mm).

C₆H₁₃N, HCl. Ber. N 10.33. Gef. N 10.13.

Das Goldchlorid-Doppelsalz schmolz im Einklang mit der Literaturangabe bei 191—192° unter Schwärzung.

¹⁾ Für die Überlassung eines Präparates der Base bin ich der Direktion der Bad. Anilin- und Soda-Fabrik zu Dank verbunden. H. W.