

281. H. L. Lochte und J. R. Bailey: Über die Verwendung von kolloidalem Platin als Katalysator bei der Reduktion von Azinen, Semicarbazonen und Phenyl-hydrazenen.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Universität von Texas.]

(Eingegangen am 1. Juni 1923.)

Auf den SS. 954—962 findet sich im Heft Nr. 4 der diesjährigen »Berichte« eine Mitteilung von K. A. Taipale abgedruckt, die betitelt ist: Die katalytische Reduktion der aliphatischen Azine, II. Mitteilung: Reduktion des Dimethylketazins und des Isobutyraldazins in Gegenwart von Eisessig. In der Fußnote 1) fügt der Verfasser hinzu: »Vorgetragen in der Sitzung der Sektion für organische Chemie des III. Mendelejeff-Kongresses in Petrograd am 29. Mai 1922. Die vorliegende Abhandlung wurde im Juni v. J. abgefaßt und an die Redaktion der »Berichte« abgesandt, hat aber ihr Ziel aus mir unbekannten Gründen nicht erreicht, so daß die Nachsendung einer Abschrift nötig wurde.«

Dies gibt uns zu folgenden Feststellungen Anlaß: Die Reduktion des Dimethylketazins zu Hydrazo-2-propan ist im Chemischen Laboratorium der Universität des Staates Texas bereits im Jahre 1920 von Bailey und Lochte ausgeführt worden; die betr. Arbeit wurde noch im gleichen Jahre der Organischen Sektion der American Chemical Society auf der Versammlung in Chicago vorge tragen¹⁾, und eine zweite Mitteilung über den gleichen Gegenstand im Jahre 1921 auf der Versammlung in Pittsburgh gemacht²⁾. Im Jahre 1922 siedelte Lochte dann zur Universität von Illinois über und führte hiernach dort die Untersuchung über das Hydrazo-2-propan unter Leitung von W. A. Noyes als »Thesen-Arbeit« weiter fort. Eine vorläufige Mitteilung über diese Untersuchungen ging der Redaktion des »Journal of the American Chemical Society« am 26. Juli 1921 zu und erschien in der Dezember-Nummer dieser Zeitschrift³⁾ unter dem Titel »H. D. Lochte, J. R. Bailey und W. A. Noyes: Über symmetrisches Di-*i*-propyl-hydrazin und seine Derivate«. In der Zwischenzeit hatten Bailey und seine Mitarbeiter im Laboratorium des Staates Texas die Methode der katalytischen Reduktion auf Semicarbazone und Phenyl-hydrazone, die sich anderen bei Anwendung anderer Reduktionsverfahren als nicht reduzierbar erwiesen hatten, ausgedehnt. Die neue Darstellungsmethode der entsprechenden Hydrazoverbindungen wurde dann in einer Abhandlung⁴⁾ mitgeteilt, die betitelt war: »De Witt Neighbors, A. L. Foster, S. M. Clark, J. E. Miller und J. R. Bailey: Über *i*-Propyl-, Menthyl- und Bornyl-semicarbazid, sowie über die Reduktion von Phenyl-hydrazenen«. Ein abschließender Artikel über das Hydrazo-2-propan findet sich unter dem Titel: »H. D. Lochte, W. A. Noyes und J. R. Bailey: Über symmetrisches Di-*i*-propyl-hydrazin und seine Derivate, II. Mitteilung« publiziert⁵⁾.

Aus diesen Daten ergibt sich mit voller Deutlichkeit die Priorität des Texas-Laboratoriums hinsichtlich der Verwendung von kolloidalem Platin als Katalysator bei der Reduktion von Azinen, Semicarbazonen und Phenyl-hydrazenen zu den entsprechenden Hydrazoverbindungen; unter normalen Verhältnissen hätte Hr. Taipale dementsprechend auch sicherlich die oben erwähnten Arbeiten in seiner Mitteilung über das gleiche Thema zitiert, doch war ihm⁶⁾ die ausländische Fachliteratur der letzten Jahre in Petrograd nicht zugänglich.

1) Journ. of Industr. and Engineer. Chem. 1920, 1024.

2) ebenda 1921, 954. 3) Am. Soc. 43, 2597 [1921]; vergl. C. 1922, III 340.

4) Am. Soc. 44, 1557 [1922]; C. 1923, I 3330.

5) Am. Soc. 44, 2556 [1922]; C. 1923, I 1392.

6) vergl. B. 56, 1247 [1923] und den »Anhang« zu voranstehender Mitteilung.
Redaktion der »Berichte«.

Taipale erzielte die besten Ergebnisse bei der Reduktion des Dimethylketazins in Eisessig-Lösung, bei welcher er eine Ausbeute von 90% an Hydrazo-2-propan erreichte. Eine Reduktion in salzsaurer Lösung scheint er nicht versucht zu haben, weil er augenscheinlich die ziemlich allgemein herrschende Auffassung teilte, daß »alle Keton-Hydrazone gegen Mineralsäuren sehr empfindlich sind«. Indessen zeigt die Arbeit von Lochte, Noyes und Bailey, daß man auch bei der Reduktion einer Mischung von Hydrazin-Hydrat, Aceton und Salzsäure 90—95% Ausbeute an Hydrazo-2-propan erzielen kann. Letzteres Verfahren ist dem von Taipale benutzten aber aus dem Grunde vorzuziehen, weil es die voraufgehende Isolierung des Dimethylketazins vermeidet, welches wir nur in Ausbeuten von 60—70% gewinnen konnten, als wir es unter Anwendung von Hydrazin-Sulfat synthetisierten.

Taipale befindet sich ferner im Irrium bezüglich der Konstitution des von ihm aus dem Hydrazo-2-propan erhaltenen Oxydationsproduktes. Er schreibt: »Die Oxydation des Chlorhydrates mit ammoniakalischer Wasserstoffsperoxyd-Lösung ergab das bereits von mir beschriebene *i*-Propyl-*i*-propyliden-hydrazin, $(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{NH} \cdot \text{N} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2$ «. In ihrer zweiten Mitteilung haben jedoch Lochte, Noyes und Bailey bereits auf die Tatsache hingewiesen, daß dieses Oxydationsprodukt eine schwach strohgelbe Farbe besitzt und in kalten verdünnten Säuren unlöslich ist. Diese Eigenschaften lassen eher auf die isomere Azo-Struktur $(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{N} \cdot \text{N} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)_2$ schließen. Dem kann noch hinzugefügt werden, daß die in Rede stehende Substanz wie alle Azoverbindungen im Gegensatz zu den Hydrazonen aliphatischer Ketone und Aldehyde sich mit Natriumamalgam leicht wieder in Hydrazo-2-propan zurückverwandeln läßt. Alle Zweifel darüber, ob in dem Oxydationsprodukt des Hydrazo-propans nun auch tatsächlich das Azo-2-propan vorliegt, wurden schließlich durch die Synthese des wirklichen Aceton-*i*-propylhydrazons zerstreut, das sich als eine farblose, bewegliche Flüssigkeit von anhaftendem mentholähnlichem Geruch erwies, die unter 750 mm Druck zwischen 132—134° siedet. Weiterhin wurden dann noch die Bedingungen ermittelt, unter welchen sich der Azokörper in das isomere Hydrazon umlagern läßt. Daß Taipale in Wirklichkeit die Azoverbindung in Händen hatte, kann vor allem auch aus dem Grunde keinem Zweifel mehr unterliegen, weil er den Siedepunkt seiner Substanz zu 88—88.5° unter 760 mm Druck angibt in voller Übereinstimmung mit der Zahl 88.5° unter 750 mm, die Lochte, Noyes und Bailey für das Azo-2-propan notiert haben.

Die Reduktion verschiedener Typen von Verbindungen, welche den Komplex C:N aufweisen, ist in der Zwischenzeit im Texas-Laboratorium durch die Verfasser und ihre Mitarbeiter eifrig fortgesetzt worden, und da wir nach Obigem zweifellos die Priorität hinsichtlich der Anwendung von kolloidem Platin für Versuche dieser Art besitzen, so sprechen wir hiermit die Bitte aus, daß von anderer Seite hierauf die übliche Rücksicht genommen wird und wir unsere Arbeiten ungestört zu Ende führen dürfen.

Austin (Texas), 15. Mai 1923.