

319. Otto Diels: Über Diallyl-hydrazin und seine Umwandlung in Tetraallyl-tetrazen durch Dehydrierung mit Azodicarbonsäure-ester.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Kiel.]

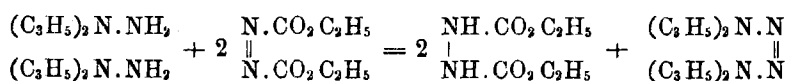
(Eingegangen am 10. Juli 1923.)

In einer soeben¹⁾ erschienenen Mitteilung über »Tetrazane aus Hydrazonen und Azoverbindungen« berichten die HHrn. M. Busch, Helmut Müller und Eugen Schwarz, daß man sekundären Hydrazinen durch Dehydrierung mit Azodicarbonsäure-ester Wasserstoff entziehen und so zu Tetrazenen $R_2N:N:N:NR_2$ resp. quaternären Hydrazinen gelangen kann und stellen eine spätere Mitteilung der diesbezüglichen Versuche in Aussicht.

Ich habe gemeinschaftlich mit Hrn. Chr. Thomsen²⁾ bei einer etwa 2 Jahre zurückliegenden, noch unveröffentlichten Untersuchung über Diallyl-hydrazin dieselben Beobachtungen gemacht. Es handelte sich damals zunächst um die Darstellung und nähere Untersuchung des noch unbekannten *asymm.* Diallyl-hydrazins, die unter Verwendung des leicht zugänglichen³⁾ Hydrazin-monocarbonsäure-esters ohne Schwierigkeit auf folgendem Wege gelingt:



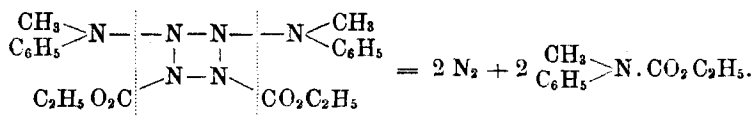
Diallyl-hydrazin besitzt die zu erwartenden Eigenschaften in ausgesprochenem Maße und reagiert glatt mit Aldehyden, Isocyanaten usw. Die aus besonderen Gründen näher studierte Einwirkung von Azodicarbonsäure-ester auf Diallyl-hydrazin spielt sich in der Hauptsache so ab, daß sich Hydrazo-ester und Tetraallyl-tetrazen bilden:



Die allgemeine Gültigkeit der Reaktion ergibt sich daraus, daß man in analoger Weise aus *asymm.* Diphenyl-hydrazin das zuerst von E. Fischer⁴⁾ beschriebene Tetraphenyl-tetrazen, $(C_6H_5)_2N:N:N:N(C_6H_5)_2$, erhält.

Weniger glatt verläuft die Reaktion beim *asymm.* Methyl-phenyl-hydrazin. Zwar entsteht auch hierbei das zu erwartende Tetrazen, $(CH_3)(C_6H_5)N:N:N:N(C_6H_5)(CH_3)$, allein man beobachtet daneben auch noch die Bildung verschiedener anderer Produkte, unter denen Phenyl-azid und Methyl-phenyl-urethan festgestellt worden sind.

Die Entstehung der letzteren beiden Substanzen ist nicht leicht zu deuten. Wahrscheinlich findet eine Anlagerung von Azo-ester an bereits gebildetes Tetrazen unter Entstehung eines labilen Stickstoff-Vierringes statt, der dann in Stickstoff und Methyl-phenyl-urethan⁵⁾ zerfällt:



¹⁾ B. 56, 1602 [1923].

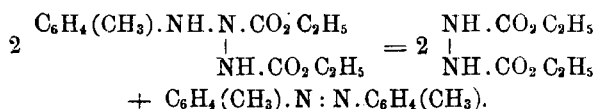
²⁾ vergl. Inaug.-Dissertat. von Christoph Thomsen (Kiel. 1922).

³⁾ B. 47, 2183 [1914]. ⁴⁾ A. 190, 182 [1877]. ⁵⁾ B. 17, 3042 [1884].

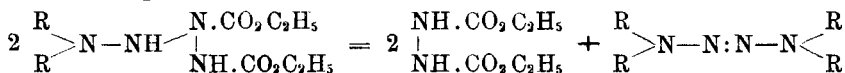
Wenn man die große Neigung des Azo-esters, in Hydrazoester überzugehen, berücksichtigt, so erscheint seine oxydierende Wirkung auf disubstituierte Hydrazine, die zu Tetrazenen führt, nicht verwunderlich.

Die Oxydation disubstituierter Hydrazine zu Tetrazenen ist ein völliges Analogon zu der Beobachtung von O. Diels und K. Aubart⁶⁾, die bei der thermischen Zersetzung des Additionsproduktes aus *p*-Toluidin und Azo-ester neben anderen Produkten reichliche Mengen von *p*-Azo-toluol beobachteten.

Man wird die Oxydationswirkung des Azo-esters in beiden Fällen in derselben Weise zu deuten haben: Beim *p*-Toluidin entsteht zunächst durch Anlagerung des Azo-esters ein Triazan, das dann in Hydrazoester und *p*-Azo-toluol zerfällt:



Aus den disubstituierten Hydrazinen bildet sich durch die Aufnahme des Azo-esters vorübergehend ein Tetrazan, das weiterhin in Hydrazo-ester und das entsprechende Tetrazen übergeht:



Beschreibung der Versuche.

Diallyl-hydrazin-monocarbonsäure-methylester,
(C₃H₅)₂N.NH.CO₂CH₃.

40 g des nach der Vorschrift von O. Diels⁷⁾ dargestellten, reinen Hydrazin-monocarbonsäure-methylesters werden mit 50 g Allylbromid auf dem Wasserbade am Rückflußkühler erwärmt. Nach kurzer Zeit setzt die Reaktion ein, der Ester geht in Lösung, und nachdem die Flüssigkeit in lebhaftes Sieden geraten ist, scheidet sich langsam eine dicke Krystallmasse ab. Zuweilen ist es hierbei erforderlich, die Reaktion durch zeitweise Kühlung zu mäßigen. Zum Schlusse erhitzt man noch $\frac{1}{4}$ Sde. unter häufigem Umschütteln auf dem Wasserbade. Die fast völlig erstarrte Masse wird dann noch warm in wenig Wasser gelöst und unter Eiskühlung mit einem Überschuß von Natronlauge versetzt. Dabei scheidet sich die neue Verbindung zunächst als Öl auf der Flüssigkeit ab, erstarrt aber beim Abkühlen vollständig. Die Krystalle werden scharf abgesaugt und mit wenig Wasser gewaschen. Aus dem Filtrat gewinnt man durch Zusatz von starkem Alkali noch eine zweite, weniger reine Portion derselben Verbindung. Die Ausbeute beträgt 21 g.

Zur Reinigung wurde die Substanz aus einem Gemisch von 3 Tln. Wasser und 1 Tl. Methylalkohol umkrystallisiert und zur Analyse im Vakuum über Chlorcalcium getrocknet.

0.1239 g Sbst.: 0.2569 g CO₂, 0.0931 g H₂O. — 0.1401 g Sbst.: 19,78 ccm N (18°, 769.5 mm).

C₈H₁₄O₂N₂. Ber. C 56.44, H 8.29, N 16.47. Gef. C 56.56, H 8.41, N 16.52.

Die Verbindung bildet farblose, glasglänzende, gut ausgebildete Nadeln vom Schmp. 68°. In Wasser und in den üblichen organischen Lösungsmitteln ist sie ziemlich leicht löslich und ebenso wird sie von verdünnten Säuren unter Salzbildung aufgenommen.

⁶⁾ A. 429, 32 [1922].

⁷⁾ O. Diels, B. 47, 2183 [1914].

Das salzsaure Salz, das beim Überleiten von trockenem Chlorwasserstoff über die Base entsteht, ist so hygroskopisch, daß es an der Luft sofort zerfließt.

Tetrabrom-dipropyl-hydrazin-monocarbonsäure-methylester, $(\text{CH}_2\text{Br}.\text{CHBr}.\text{CH}_2)_2\text{N}.\text{NH}.\text{CO}_2\text{CH}_3$.

Zu einer Lösung von 5 g Diallyl-hydrazin-monocarbonsäure-methylester in 10 g Chloroform läßt man unter Eiskühlung 9.5 g Brom → gelöst in 10 g Chloroform — in dünnem Strahle und unter beständigem Umschütteln hinzufießen. Das Brom wird glatt aufgenommen, und nach dem Abdunsten des Chloroforms im Vakuum bleibt eine zähe, schmierige Masse zurück, die beim Verreiben mit Methylalkohol, unter gleichzeitiger starker Kühlung, krystallinisch wird. Zur Reinigung wird das Rohprodukt nach dem Abpressen auf Ton aus siedendem Methylalkohol umkrystallisiert. Ausbeute 7 g.

Zur Analyse wurde die Substanz bei 56° im Vakuum über Phosphorpentoxyd getrocknet.

0.1529 g Sbst.: 0.1111 g CO_2 , 0.0423 g H_2O . — 0.2902 g Sbst.: 14.81 ccm N (19.5°, 749.5 mm). — 0.2042 g Sbst.: 0.3155 g Ag Br.

$\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_2\text{Br}_4$. Ber. C 19.61, H 2.88, N 5.72, Br 65.26. Gef. C 19.82, H 3.10, N 5.77, Br 65.75.

Das Bromid bildet dicke, farblose Krystalle und schmilzt bei 108°.

Diallyl-hydrazin-monocarbonsäure-äthylester.

50 g reiner Hydrazin-carbonsäure-äthylester werden mit 60 g Allylbromid in einem mit Rückflußkühler versehenen Kolben auf dem Wasserbade bis zum Beginn der Reaktion erhitzt. Dabei geht der Ester in Lösung, und die Flüssigkeit gerät in lebhaftes Sieden. Wird die Reaktion zu heftig, so muß man den Kolben vom Wasserbad entfernen und ihn, wenn nötig, kühlen. Zum Schluß erhitzt man noch $\frac{1}{2}$ Stde. auf dem Wasserbade. Das schmierige Reaktionsprodukt wird in wenig Wasser gelöst und der Diallyl-hydrazin-carbonsäure-äthylester durch starke Natronlauge aus der Flüssigkeit als Öl abgeschieden. Dieses erstarrt beim starken Abkühlen und energischen Reiben mit dem Glasstabe zum größten Teil und wird scharf abgesaugt. In dem Filtrat schwimmt auf der Lauge eine ölige Substanz, die aus der im nächsten Abschnitt beschriebenen Monoallyl-Verbindung besteht. Das krystallinische Hauptprodukt wird durch Umkrystallisieren aus einem Gemisch von 1 Tl. Äthylalkohol und 2 Tln. Wasser gereinigt. Die Ausbeute schwankt zwischen 18—24 g.

Zur Analyse wurde die Substanz nochmals aus der gleichen Mischung umgelöst und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

0.1512 g Sbst.: 0.3259 g CO_2 , 0.1136 g H_2O . — 0.1188 g Sbst.: 15.35 ccm N (19°, 753 mm).

$\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_2\text{N}_2$. Ber. C 58.66, H 8.76, N 15.21. Gef. C 58.80, H 8.42, N 15.12.

Die Verbindung bildet kurze, glänzende Krystallnadeln und schmilzt bei 52°.

Monoallyl-hydrazin-monocarbonsäure-äthylester.

Das bei der Darstellung der entsprechenden Diallyl-Verbindung erwähnte, sich auf der alkalischen Lauge abscheidende Öl wird ausgeäthert, die ätherische Lösung mit Natriumsulfat getrocknet, der Äther abdestilliert und das Öl im Vakuum fraktioniert. Dabei geht das Reaktionsprodukt unter 18 mm bei 102° als schweres, wasserhelles Öl über. Die Ausbeute ist sehr schwankend und beträgt etwa 5—8 g.

Zur Analyse wurde die Substanz noch mehrmals sorgfältig destilliert.

0.1723 g Sbst.: 0.3161 g CO₂, 0.1252 g H₂O. — 0.1647 g Sbst.: 27.02 ccm N (17°, 772 mm).

C₆H₁₂O₂N₂. Ber. C 49.97, H 8.39, N 19.44. Gef. C 50.05, H 8.13, N 19.34.

asymm. Diallyl-hydrazin, (C₃H₅)₂N.NH₂.

20 g Diallyl-hydrazin-monocarbonsäure-methylester werden mit 15 g Hydrazin-Hydrat vermischt und diese Flüssigkeit — verteilt in 4 Einschlußrohre — 12 Std. auf 150° erhitzt. Beim Öffnen der Rohre macht sich starker Druck bemerkbar. Der Inhalt der Rohre besteht aus 2 Schichten, von denen die obere das Diallyl-hydrazin enthält. Sie wird abgehoben, destilliert, die von 110—145° übergehende Fraktion 3 Tage mit Ätzkali-Stückchen getrocknet und abermals destilliert. Der Siedepunkt liegt dann unter 752 mm scharf bei 145°, wobei die Verbindung als wasserhelles Öl übergeht. Die Ausbeute beträgt 5 g.

Die Entziehung der letzten Spuren Wasser ist sehr schwierig. Die zur Analyse verwendete Substanz wurde durch 10-stündiges Erhitzen mit frisch dargestelltem Bariumoxyd im Einschlußrohr auf 100° und darauffolgende Destillation vorbereitet.

0.0511 g Sbst.: 0.1198 g CO₂, 0.0508 g H₂O. — 0.0913 g Sbst.: 19.52 ccm N (19°, 769.5 mm).

C₆H₁₂N₂. Ber. C 64.23, H 10.79, N 24.99. Gef. C 63.96, H 11.12, N 24.90.

Diallyl-hydrazin stellt eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit vor, die bei 145° (752 mm) siedet und einen unangenehmen ptomain-artigen Geruch besitzt.

Die nach der Verseifung in den Einschlußrohren enthaltene untere Schicht scheidet eine beträchtliche Menge von Carbohydrazid ab.

Furfurol-diallyl-hydrazon, C₄H₃O.CH:N.N(C₃H₅)₂.

Wird 1 g frisch destilliertes Furfurol mit 1.2 g Diallyl-hydrazin vermischt, so entsteht unter Erwärmung und Abspaltung von Wasser das Furfurol-diallylhydrazon. Es wird in Äther gelöst, die ätherische Lösung mit Chlorcalcium getrocknet, der Äther abdestilliert und der Rückstand im Hochvakuum fraktioniert. Dabei geht unter 2 mm Druck bei 108° eine wasserklare, ölige Flüssigkeit über, deren Menge 1.5 g beträgt.

0.1562 g Sbst.: 0.3988 g CO₂, 0.1050 g H₂O. — 0.1347 g Sbst.: 17.35 ccm N (20°, 762 mm).

C₁₁H₁₄ON₂. Ber. C 69.43, H 7.42, N 14.74. Gef. C 69.65, H 7.52, N 14.79.

Phenyl-diallyl-semicarbazid, (C₃H₅)₂N.NH.CO.NH.C₆H₅.

Werden 1.1 g Diallyl-hydrazin unter Eiskühlung mit 1.2 g Phenylisocyanat vermischt, so erhitzt sich die Flüssigkeit stark, und der Geruch des Isocyanats verschwindet nach kurzer Zeit vollständig. Da die entstandene, kirschgummiartige Masse keine Neigung zur Krystallisation vertritt, so wird sie im Hochvakuum fraktioniert. Sie geht dabei unter 0.5 mm bei 185° als zähes, farbloses Öl über. Die Ausbeute daran beträgt 1.6 g.

Zur Analyse wurde die Substanz nochmals im Hochvakuum destilliert.

0.1172 g Sbst.: 0.2908 g CO₂, 0.0782 g H₂O. — 0.1253 g Sbst.: 19.77 ccm N (20°, 762 mm).

C₁₃H₁₇ON₃. Ber. C 67.49, H 7.41, N 18.18. Gef. C 67.69, H 7.47, N 18.12.

Tetraallyl-tetrazen, (C₃H₅)₂N.N:N.N(C₃H₅)₂.

1.5 g Diallyl-hydrazin und 2.4 g Azo-dicarbonsäure-diäthylester werden in je 10 ccm Äther gelöst und beide Lösungen auf —10° abgekühlt. Dann läßt man die Lösung des Diallyl-hydrazins tropfenweise,

unter beständiger Kühlung und starkem Schütteln, zur Lösung des Azo-esters fließen. Lokale Überhitzung ist dabei sorgfältig zu vermeiden, da sonst sofort Zersetzung eintritt. Bald scheidet sich ein dicker Krystallbrei ab, der aus Hydrazo-ester besteht, und die Farbe des Azo-esters verschwindet. Sobald die ganze Menge des Azo-esters eingetragen ist, überläßt man die Flüssigkeit noch etwa 1 Stde. bei 0° sich selbst, filtriert dann vom Hydrazo-ester und fraktioniert das Filtrat aus einem Paraffinbad. Dabei destilliert das Tetrazen unter 752 mm bei 113°. Die Ausbeute beträgt 0.9 g.

Zur Analyse wurde die Substanz einer nochmaligen sorgfältigen Destillation unterworfen.

0.1763 g Sbst.: 0.4178 g CO₂, 0.1719 g H₂O. — 0.1251 g Sbst.: 26.80 ccm N (22°, 760 mm).

C₁₂H₂₀N₄. Ber. C 65.41, H 9.15, N 25.44. Gef. C 64.65, H 8.67, N 24.03.

Das Tetrazen ist eine leichtbewegliche, lichtbrechende, klare, hellgelbe Flüssigkeit von aromatischem, aber betäubendem Geruch. Über ihren Siedepunkt erhitzt, explodiert sie mit großer Heftigkeit.

Das Pikrat und ebenso das Quecksilberchlorid-Doppelsalz krystallisieren schlecht.

Tetraphenyl-tetrazen, (C₆H₅)₂N.N:N.N(C₆H₅)₂.

5 g Diphenyl-hydrazin und 4.7 g Azo-ester — jedes für sich in 10 ccm Äther gelöst — werden in der aus dem vorhergehenden Abschnitt ersichtlichen Weise vorsichtig miteinander zur Reaktion gebracht. Die Lösung färbt sich dabei allmählich dunkelbraun, und es kommt zur Abscheidung des Hydrazo-esters. Sobald das gesamte Diphenyl-hydrazin eingetragen ist, überläßt man das Reaktionsgemisch in Eiskühlung noch etwa 1 Stde. sich selbst. Der ausgeschiedene Hydrazo-ester wird abgesaugt. Er enthält einen großen Teil des Tetrazens. Das Filtrat wird durch Abdunsten im Vakuum vom Äther befreit. Die hierbei zurückbleibenden Krystalle werden auf Ton abgepreßt und hierdurch von der größten Menge eines anhaftenden, betäubend riechenden Öles befreit. Durch Extraktion mit warmem Schwefelkohlenstoff gewinnt man aus ihnen das Tetrazen. Der abfiltrierte Hydrazo-ester wird in gleicher Weise behandelt. Zur Reinigung wird das Tetrazen aus siedendem Schwefelkohlenstoff umkrystallisiert. Die Ausbeute beträgt 0.6 g, die an Hydrazo-ester 4.2 g. Durch die Mischprobe mit einem nach der Vorschrift von E. Fischer⁸⁾ dargestellten Präparate von Tetraphenyl-tetrazen wurde die Identität mit diesem festgestellt.

Azo-ester und Methyl-phenyl-hydrazin:

Bildung von Dimethyl-diphenyl-tetrazen und Methyl-phenyl-urethan.

8 g frisch destilliertes *asymm.* Methyl-phenyl-hydrazin und 11.6 g Azo-dicarbonsäure-diäthylester werden in je 15 ccm absolutem Äther gelöst und die beiden Lösungen auf etwa —5° abgekühlt. Hierauf läßt man die Lösung des Methyl-phenyl-hydrazins tropfenweise und unter Umschütteln zur Lösung des Azo-esters hinzufießen. Es ist unbedingt erforderlich, daß die Temperatur auch lokal nicht erheblich über 0° steigt, da sonst augenblicklich Zersetzung eintritt. Die Lösung des Azo-esters färbt sich allmählich infolge einer Zersetzung des Methyl-phenyl-hydrazins tief

⁸⁾ A. 190, 182 [1877].

rot und der gebildete Hydrazo-ester scheidet sich krystallinisch ab. Nachdem man die Komponenten miteinander vermischt hat, überläßt man die Reaktionsflüssigkeit 3 Stdn. unter Kühlung durch Eis sich selbst. Der ausgeschiedene Hydrazo-ester wird abgesaugt, das Filtrat im Vakuum von Äther befreit und das zurückbleibende, betäubend riechende Öl, das mit Krystallen von Hydrazo-ester und Tetrazen durchsetzt ist, durch scharfes Absaugen von diesen getrennt. Von dem Öl wird weiter unten die Rede sein.

Das Krystallgemisch sowie der zuerst gewonnene Hydrazo-ester werden zur Gewinnung des Tetrazens mit warmem Schwefelkohlenstoff ausgelaugt. Durch Umkrystallisieren aus dem gleichen Lösungsmittel wird es gereinigt. Ausbeute 1.3 g. Die Menge des Hydrazo-esters beträgt 1.3 g.

Durch den bei 137° (unter Zersetzung) liegenden Schmelzpunkt, sowie durch den Misch-Schmelzpunkt mit einem nach der Vorschrift von E. Fischer⁹⁾ dargestellten Präparate wurde die Identität mit Dimethyldiphenyl-tetrazen festgestellt.

Das oben erwähnte Öl, das beim Absaugen der das Tetrazen enthaltenden Krystallmasse gewonnen wird, läßt sich durch fraktionierte Destillation im Vakuum in seine Bestandteile zerlegen. Bei 11 mm erhält man zwei Fraktionen: 1. von 65—69.5°, 2. von 85—130°.

Fraktion 1 stellt nach wiederholter Destillation ein gelbliches Öl vor, das durch einen betäubenden Geruch ausgezeichnet ist. Es siedet unter 11 mm bei 70° und wird in einer Ausbeute von etwa 2 g erhalten.

0.0921 g Sbst.: 0.2026 g CO₂, 0.0336 g H₂O. — 0.0712 g Sbst.: 22.16 ccm N (22°, 761 mm).

C₆H₅N₃. Ber. C 60.48, H 4.23, N 35.29, Gef. C 60.01, H 4.08, N 33.35.

Die Verbindung ist nach dem Ergebnis der Analyse und nach ihren Eigenschaften das bekannte Phenylazid.

Fraktion 2 wird mit verd. Schwefelsäure geschüttelt, wobei der Hauptteil ungelöst bleibt. Dieser wird ausgeäthert, die ätherische Lösung mit Natriumsulfat getrocknet, der Äther abdestilliert und das Öl bei 8 mm fraktioniert. Dabei erhält man ein Destillat, das konstant bei 116° übergeht und dessen Menge 3 g beträgt.

0.2489 g Sbst.: 0.6186 g CO₂, 0.1571 g H₂O. — 0.1157 g Sbst.: 8.37 ccm N (21°, 758 mm).

C₁₀H₁₃O₂N. Ber. C 67.01, H 7.31, N 7.82, Gef. C 67.80, H 7.06, N 8.22.

Die gefundenen Werte stimmen annähernd auf die für Methyl-phenylurethan berechneten Zahlen, und da die Verbindung auch die Eigenschaften dieser Substanz, wie sie von W. Gebhardt¹⁰⁾ beschrieben worden sind, besitzt, so ist an der Identität der beiden Stoffe nicht zu zweifeln.

⁹⁾ A. 190, 171 [1877]. ¹⁰⁾ B. 17, 3042 [1884].