

99. Otto Westphal: Über die Alkylierung des Hydrazins.

[Aus d. Kaiser Wilhelm-Institut für Medizin. Forschung, Heidelberg, Institut für Chemie.]

(Eingegangen am 7. April 1941.)

Über die Darstellung von aliphatischen Alkylhydrazinen durch direkte Alkylierung des N_2H_4 liegen bisher nur wenige systematische Beobachtungen vor. Einerseits war das Interesse nach der frühzeitigen Entdeckung des leicht zugänglichen Phenylhydrazins durch Emil Fischer ganz in das Gebiet der aromatischen Vertreter dieser Körperklasse gerückt. Andererseits konnte man für die Darstellung vieler aliphatischer Alkylhydrazine die direkte Alkylierung umgehen, da Mono- und unsymmetrische Dialkylhydrazine auf anderem Wege gut zugänglich sind¹⁾. Als indirekte Alkylierung kann man das Thielesche Verfahren²⁾ auffassen, bei welchem Azine durch Addition von Alkylhalogenid oder Alkylschwefelsäureester in quartäre Ammoniumsalze übergeführt werden, die durch Wasser augenblicklich in 1 Mol. Monoalkylhydrazin und 2 Mol. Oxokörper zerfallen. Auf diese Weise sind z. B. Methyl- und Äthylhydrazin leicht und in guter Ausbeute darstellbar.

Bei der direkten Alkylierung des Hydrazins entsteht zunächst das Monoalkylderivat (I), dieses reagiert erfahrungsgemäß weiter unter Bildung des unsymmetrischen Dialkylderivates (II)³⁾. Niemals ist das Auftreten symmetrischer Dialkylhydrazine (IIa) bei der direkten Alkylierung beobachtet worden⁴⁾, weshalb man für deren Darstellung den Umweg über das Diformylhydrazin einschlägt. Die unsymmetrischen *N,N*-Dialkylhydrazine (II) nehmen bei der weiteren Alkylierung das neue Alkyl an dem bereits substituierten Stickstoffatom auf: es entstehen quartäre Ammoniumsalze (III), welche Emil Fischer Aziniumsalze⁵⁾ genannt hat. Sehr reaktionsfähige Alkylierungsmittel führen bei der Einwirkung auf Hydrazin direkt und fast ausschließlich zu III⁶⁾.

Lediglich in einem Falle konnte ein Trialkylhydrazin vom Typ IV gefaßt werden. H. Franzen erhielt durch langdauernde Behandlung von Hydrazinhydrat mit Benzylchlorid das Tribenzylhydrazin⁷⁾. Aus diesem stellte dann H. Wieland mit Benzylbromid das Tetrabenzylhydrazin als erstes, wenn auch nicht rein aliphatisches Tetraalkylhydrazin vom Typ V her⁸⁾. Hier war der Erfolg vor allem dem Umstande zu verdanken, daß der Eintritt dreier Benzylreste an einem quartären Stickstoffatom räumlich

¹⁾ Zusammenfassung u. Literatur bei H. Wieland, Die Hydrazine, Verlag F. Encke, Stuttgart 1913.

²⁾ J. Thiele, A. **376**, 246 [1910].

³⁾ C. D. Harries u. T. Haga, B. **31**, 56 [1898]; M. Busch u. B. Weiß, B. **33**, 2703 [1900]. Mit Bromessigsäure: Th. Curtius u. L. Hüssong, Journ. prakt. Chem. [2] **83**, 249 [1911]; Alkylierung mit Äthlenoxyd: L. Knorr u. W. H. Brownsdon, B. **35**, 1774 [1902].

⁴⁾ Im Falle des Phenylhydrazins findet dagegen auch symm. Alkylierung statt. Durch den Phenylrest wird der phenylierte Stickstoff schwächer basisch gegenüber dem nicht phenylierten. Auch die Raumbeanspruchung spielt eine Rolle.

⁵⁾ E. Fischer, A. **199**, 316 [1879], **239**, 250 [1886].

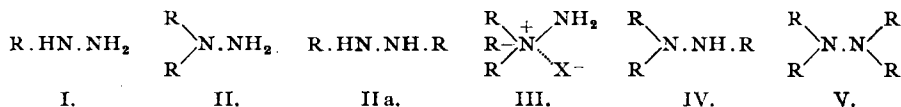
⁶⁾ Z. B. Th. Curtius u. F. Wirsing, Journ. prakt. Chem. [2] **50**, 554 [1894] (Allyljodid).

⁷⁾ H. Franzen, Journ. prakt. Chem. [2] **84**, 137 [1911].

⁸⁾ H. Wieland u. E. Schamberg, B. **53**, 1330 [1920].

gehindert ist⁹⁾. Unter Ausnützung ähnlich günstiger sterischer Verhältnisse konnte kürzlich F. Klages¹⁰⁾ das Triisopropylhydrazin darstellen und aus dem *N,N'*-Dimethylhydrazin mit Isopropylbromid das *N,N'*-Dimethyl-*N,N'*-diisopropylhydrazin, letzteres als erstes rein aliphatisches Tetraalkylhydrazin.

Somit gilt bisher folgende Regel: Bei der direkten Alkylierung des Hydrazins entstehen normalerweise Mono- (I) und unsymmetrische Dialkylhydrazine (II) und als Endstufe die Aziniumsalze (III), die mit Alkylierungsmitteln nicht weiter reagieren oder zerfallen.



Nur in besonderen Fällen, wenn durch starke Raumbeanspruchung die Verknüpfung dreier Alkyle (Benzyl-, Isopropyl- usw.) mit einem Stickstoffatom nicht möglich oder stark gehindert ist, kann man zu trialkylierten Hydrazinen (IV) und unter Umständen aus diesen zu Tetraalkylderivaten (V) gelangen. Allgemeiner anwendbare Verfahren zur Darstellung von Tri-^{10a)} und Tetraalkylhydrazinen sind aber bisher nicht bekannt, ja es galt lange Zeit, daß man Hydrazin im allgemeinen überhaupt nicht bis zur Tri- (IV) und Tetraalkyl-Verbindung (V) alkylieren kann¹¹⁾.

I. Trialkylhydrazine.

Das Problem bei der Gewinnung von Trialkylhydrazinen ist, die Bildung von Aziniumsalzen (III) zu verhindern, damit das dritte Alkylradikal nicht am zweifach alkylierten Stickstoff, sondern an der freien Aminogruppe angreift. Welche Ester aliphatischer Alkohole sind also zur Addition an tertiären Stickstoff am wenigsten geneigt? Dies sind 1. jene, schon erwähnten, mit stark raumbeanspruchendem Alkylrest und 2. unter den verschiedenen Halogeniden die Chloride.

Bekanntlich gilt bezüglich der Additionstendenz der Alkylhalogenide an tertiären Stickstoff die Reihenfolge: Jodide > Bromide > Chloride, soweit das gleiche Alkyl gemeint ist. Am Beispiel des Benzotriazols konnten wir kürzlich zeigen¹²⁾, daß die Einwirkung von Dodecylchlorid einerseits und -bromid andererseits zu verschiedenen Reaktionsprodukten führt. Mit dem Chlorid entsteht ausschließlich Dodecylbenzotriazol, während die Reaktion mit dem

⁹⁾ O. Westphal u. D. Jerchel, B. **73**, 1009 [1940], gelang es nicht, das Dibenzyl-dodecylamin mit Benzylbromid in ein quartäres Salz überzuführen. Dagegen beschreiben O. Michaelis u. B. Philips, A. **252**, 291 [1889], die Darstellung von *N*-Phenyl-*N*-dibenzyl-aziniumsalzen.

¹⁰⁾ F. Klages u. Mitarb., Angew. Chem. **54**, 90 [1941]. Ref. eines Vortrages. Inzwischen erschien eine ausführliche Abhandlung in A. **547**, 1 [1941].

^{10a)} Anm. b. d. Korrektur: vergl. aber F. Klages u. Mitarb., A. **547** 8, 9 [(1941)].

¹¹⁾ H. Wieland, Die Hydrazine (I. c.), S. 80. — Über vergebliche Versuche, aliphatische tetraalkylierte Hydrazine durch Paarung zweier *N*-Radikale darzustellen, siehe daselbst S. 80. Die Reduktion von Hydrazonen der *asymm.* Dialkylhydrazine $\text{R}_2\text{N.N:CHR'}$ läßt sich bisher nur in besonderen Fällen erfolgreich durchführen. Vergl. z. B. H. Franzen u. F. Kraft, Journ. prakt. Chem. [2] **84**, 120 [1911], die das Tribenzylhydrazin auf diesem Wege gewannen.

¹²⁾ R. Kuhn u. O. Westphal, B. **73**, 1109, Anm. 3 [1940].

Bromid unter sonst gleichen Bedingungen (Temperatur, Lösungsmittel usw.) quantitativ zum Didodecyl-benzotriazolium-bromid, also zum quartären Salz, führt. Dies gilt innerhalb weiter Grenzen¹³⁾. Bei den unsymmetrischen Dialkylhydrazinen (II) liegen ähnliche Verhältnisse vor wie beim Benzotriazol. Als wir daher an Stelle der bisher für Alkylierungszwecke im Laboratorium im allgemeinen bevorzugten Bromide oder Jodide die Alkylchloride auf Hydrazin einwirken ließen, erhielten wir in z. Tl. guten Ausbeuten eine ganze Reihe aliphatischer Trialkylhydrazine (IV) in einer Stufe. Sogar das an sich reaktionsfähige Allylchlorid gibt bei der ziemlich heftigen Umsetzung mit Hydrazin bis zu 12% d. Th. Triallylhydrazin; mit Allylbromid oder -jodid erhält man diese Verbindung nicht.

Beim Butylhalogenid haben wir den Einfluß des Chlors und Broms in bezug auf die Ausbeute an Aziniumsalz (III) neben Trialkylhydrazin (IV) durch zwei Parallelversuche dargestellt:

Tafel 1.

Aus 1 Mol Butylhalogenid, 40 g Hydrazin (1.25 Mole) und 40 ccm Alkohol, 16 Stdn., 150°	Ausbeute an Tributylhydrazin	Ausbeute an Tributylaziniumsalz (Chlorid bzw. Bromid)
137 g Butylbromid	10 g = 13 % d. Th.	48 g = 50 % d. Th.
93 g Butylchlorid	28.3 g = 36 % d. Th.	13 g = 15 % d. Th.

Durch Nachalkylieren der als Nebenprodukte gewonnenen Mono- und Dialkylhydrazine kann man weitere Mengen Trialkylderivat erhalten, so daß sich beim Butylchlorid eine Ausbeute von 50—60% d. Th. in zwei Stufen erzielen läßt: z. B. aus 40 g Hydrazin und 116 g Butylchlorid (1.25 Mol) Gesamtausbeute 42 g Tributylhydrazin = 54% d. Theorie. Unerwünschte Nebenreaktionen werden (beim Arbeiten in Glasbombenrohren) nicht beobachtet.

Ein weiterer Unterschied in der Reaktionsfähigkeit zeigt sich auch bei sekundären Alkylchloriden und -bromiden. F. Klages (l. c.) erhielt mit Isopropylbromid glatt das Triisopropylhydrazin, während wir bei der Umsetzung von Hydrazin mit Isopropyl- und Isobutylchlorid nur bis zur Dialkylstufe kamen, letztere in guter Ausbeute. Sekundäre Alkylchloride scheinen demnach mit Dialkylhydrazinen im Gegensatz zu den entsprechenden Bromiden nicht zu reagieren. Mit *tert.*-Butylchlorid erhält man schließlich nurmehr Mono-*tert.*-butylhydrazin in geringer Ausbeute.

Innerhalb der homologen Reihe der Alkylchloride fällt die Reaktionsfähigkeit mit der Kettenlänge.

Dieser Umstand macht sich z. B. nachteilig bemerkbar, wenn man an tertiäre Amine länger-kettige 1-Chlor-paraffine addieren will. Die Addition mittlerer und längerer 1-Chlor-paraffine an gewisse tertiäre aliphatische und gemischt aliphatisch-aromatische Amine gelingt nur, wenn man ganz bestimmte Bedingungen einhält¹⁴⁾, vor allem die Reaktionstemperatur, welche zwischen 90° und 110° liegen soll. Über 110° fallen die Ausbeuten an quartären Salzen rasch ab, während unter 80—90° die Reaktionsdauer sich mit zunehmender Kettenlänge beträchtlich erhöht.

Für die Alkylierung des Hydrazins war zu prüfen, ob die Ausbeute an Aziniumsalz (III) über 110° ebenfalls abfällt, und ob dies zugunsten gesteigerter Mengen an Trialkylhydrazin (IV) stattfindet. Dies ist der Fall und gilt auch für niedere Alkylchloride, wo bei Temperaturen um 100°

¹³⁾ Etwa von C₆ an aufwärts (O. Westphal, unveröffentlicht).

¹⁴⁾ O. Westphal u. D. Jerchel, B. **73**, 1003 [1940].

praktisch kein IV isoliert werden kann. Während bei Reaktionstemperaturen um 100° beträchtliche Mengen von III neben wenig oder gar keinem IV anfallen, steigert sich die Ausbeute von IV beträchtlich, wenn man die Alkylierung bei 150—160° vornimmt. Über 170° fällt die Ausbeute an IV wieder ab. Am Beispiel des Propylchlorids haben wir die Verhältnisse genauer untersucht:

Tafel 2.

Aus 100 g Propylchlorid, 40 g Hydrazin und 50 ccm Alkohol (16—18 Stdn.) wurden in einer Stufe erhalten:

Temperatur	Ausbeute an Tripropylhydrazin in g	in % d. Th., bezogen auf das Propylchlorid
110°	6.5	9.7
140°	9.0	13.4
155°	17.0	25.7
170°	11.0	16.6

Zur Darstellung von Trialkylhydrazinen nimmt man am besten etwa 1 Mol Alkylchlorid auf 1.25 Mol Hydrazin¹⁵⁾, fügt etwas Alkohol hinzu¹⁶⁾ und hält die Temperatur auf etwa 155°.

Je kürzer das Alkylradikal ist, um so leichter addiert es sich an II unter Bildung von III. Daher sind die Ausbeuten bei den niederen Gliedern der Alkylchloride kleiner. Methylchlorid konnten wir nicht einsetzen, da es notwendig war, in Glasbombenrohren zu arbeiten¹⁷⁾. Je länger andererseits das Alkylradikal wird, um so träger reagiert es selbst, um so träger reagiert aber auch das daraus in 1. Phase gewonnene Dialkylhydrazin (II). Jenseits C₈ wird kein Aziniumsalz (III) mehr gebildet. Die Ausbeute an Trialkylderivat (IV) fällt von hier an jedoch ebenfalls merklich ab; jenseits C₁₂ scheint gar kein IV mehr zu entstehen. Das Maximum der Ausbeute an IV — in einer Stufe — liegt bei Hexylchlorid, wo sich neben Trihexylhydrazin nurmehr wenig Trihexylaziniumchlorid bildet (Tafel 3). Jenseits C₈ vereinfachen sich daher die Verhältnisse erheblich, denn es entstehen praktisch nur 2 Reaktionsprodukte: Monoalkyl-(I) und unsymmetrisches Dialkylhydrazin (II) (siehe Kapitel III)¹⁸⁾.

¹⁵⁾ Ein Teil des Hydrazins bindet die frei werdende Salzsäure.

¹⁶⁾ Alkylchloride und wasserfreies Hydrazin sind nicht mischbar.

¹⁷⁾ Im Stahlautoklaven (V2a) verläuft die Hydrazin-Alkylierung, besonders mit niederen Alkylchloriden, ganz andersartig. Es entstehen viel ungesättigter Kohlenwasserstoff, Ammonchlorid, Ammoniak und übelriechende Basen. Der Druck steigt entsprechend. Bei einem Ansatz von 100 g Äthylchlorid, 55 g Hydrazin und 40 ccm Alkohol in einem 1-Liter-Autoklaven stieg schon bei 120° nach 90 Min. der Druck auf über 200 Atm. Im Glasbombenrohr bleibt dagegen ein entsprechender Ansatz vollkommen ungefährlich (jedenfalls unter 20 Atm.), und es werden auch keine derartigen Nebenprodukte erhalten. Die katalytische Wirkung des Autoklavenmaterials bedarf der Beachtung (!).

¹⁸⁾ Vielleicht sind zur Darstellung langkettiger Trialkylhydrazine die Alkylbromide wieder geeigneter. Dafür haben wir Anhaltspunkte. N,N-Dioctylhydrazin bildet weder mit Octylchlorid noch mit Octylbromid unter den angewendeten Bedingungen (145—155°) Trioctylaziniumhalogenid. Mit Octylchlorid erhielten wir 34 % d. Th. Trioctylhydrazin (Tafel 3), mit dem Bromid 42 % Ausbeute. Dies gilt jedoch jedenfalls erst von C₈ an aufwärts.

Geht man an Stelle von freiem Hydrazin von unsymmetrischen Dialkylhydrazinen mit zwei verschiedenen Resten R aus ($R_1R_2N.NH_2$), so entstehen bei der Alkylierung mit einem Alkylchlorid R_3Cl Trialkylhydrazine mit drei verschiedenen Resten: $R_1R_2N.NH.R_3$. Man hat somit ein Verfahren zum Aufbau nahezu beliebiger Trialkylhydrazine (IV).

Eigenschaften der Trialkylhydrazine.

Die von uns bisher dargestellten aliphatischen Trialkylhydrazine sind farblose, wasserklare Flüssigkeiten, deren Viscosität mit der Länge der Reste R ansteigt. Selbst das Trioctylhydrazin vom Sdp.₁₁ 238° erstarrt noch nicht bei -60°. Die niederen Glieder haben einen angenehmen, nur angedeutet basischen, an frisches Gras erinnernden Geruch, die höheren sind nahezu geruchlos. Die Trialkylhydrazine sind in den meisten organischen Lösungsmitteln leicht löslich, in Wasser, besonders in Alkalien, vollkommen unlöslich. Die höheren Glieder sind nicht mehr vollständig mischbar mit Methanol.

Die Trialkylhydrazine sind sehr beständig, nur, namentlich bei höheren Temperaturen, gegen Sauerstoff etwas empfindlich. Gelbes Quecksilberoxyd wirkt nicht merklich ein, ammoniakalische Silberlösung wird schon in der Kälte, Fehlingsche Lösung erst beim Kochen langsam reduziert, wenn man mit den niederen Gliedern der Reihe unter Zusatz von etwas Alkohol schüttelt. Die Körper sind schwache bis sehr schwache Basen, ungleich schwächer als die entsprechenden *N,N*-Dialkylderivate. Triäthyl- und Tripropylhydrazin lösen sich in starken Mineralsäuren, vom Tributylhydrazin an aufwärts lösen sie sich darin praktisch nicht. Krystallisierte halogenwasserstoffsäure Salze haben wir nicht erhalten. Das Imidwasserstoffatom kann jedoch leicht durch Säurereste ersetzt werden. So entstehen z. B. mit Dicarbonsäureanhydriden, insbesondere mit Maleinsäureanhydrid, schön krystallisierte Monotrialkylhydrazide der Dicarbonsäure, welche sich zur Charakterisierung eignen. Auch die Bestimmung des aktiven H nach Zerewitinoff liefert die theoretischen Werte, wenn man bei 90° arbeitet; bei 25° entwickelt sich nur etwa $\frac{1}{3}$ der geforderten Menge CH_4 . Als sekundäre Amine kann man Trialkylhydrazine in Nitrosokörper überführen, am besten mit Eisessig als Lösungsmittel. Die Untersuchung dieser Körper steht noch aus.

Tafel 3. Trialkylhydrazine.

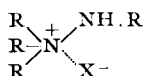
Hydrazin	Ausbeute in einer Stufe	Sdp.	n_D^{20}	Monohydrazid der Maleinsäure
Triäthyl-	9.8% d. Th.	Sdp. ₃₀ 43—44°	$n_D^{20,8}$ 1.420	
Triäthyl-	12 % d. Th.	Sdp. ₁₂ 62—63°	n_D^{20} 1.464	
Tripropyl-	25 % d. Th.	Sdp. ₁₁ 59—61°	n_D^{20} 1.428	Schmp. 65—66°
Tributyl-	36 % d. Th.	Sdp. ₁₁ 102—104°	n_D^{20} 1.435	Schmp. 60—61°
Trihexyl-	42 % d. Th.	Sdp. ₁₄ 172—174°	n_D^{20} 1.447	Schmp. 57—58°
Trioctyl-	34 % d. Th.	Sdp. ₁₂ 238°	n_D^{20} 1.454	

II) Tetraalkylhydrazine.

Als wir Gemische von Mono- und Dipropylhydrazin, wie sie als Vorlauf bei der 1. Alkylierung anfallen, mit Propylchlorid nachalkylierten, traten geringe Mengen einer höhersiedenden Fraktion auf, bei der es sich nach

Analysendaten und physikalischen Eigenschaften um Tetrapropylhydrazin handeln mußte (V). In Versuchen mit Trialkylhydrazinen zeigte es sich, daß der Ersatz des Imidwasserstoffatoms durch Alkyl mit den Alkylchloriden auch unter Anwendung verschiedenster Bedingungen nur mit sehr kleinen Ausbeuten möglich ist (höchstens 10—15% d. Th.). Wir haben dann die letzte Stufe durch Alkylierung mit Alkylbromid durchgeführt und sind nach längeren Versuchsreihen zu günstigeren Ergebnissen gelangt.

Die Darstellung von Tetra- aus Trialkylhydrazinen der gemischt aliphatisch-aromatischen Reihe ist schon mehrfach beschrieben worden. A. Michaelis und O. Lampe¹⁹⁾ stellten aus 1-Phenyl-pyrazolidin das 1-Phenyl-2-methyl-pyrazolidin dar. Sie arbeiteten unter Kühlung mit Eis-Kochsalz über mehrere Tage mit Jodmethyl in Methanol unter Zusatz der berechneten Menge festen Ätzkalis. Ausbeute schlecht, da zahlreiche Nebenreaktionen. Besser scheint ihnen die Benzylie rung mit Benzylchlorid bei Zimmertemperatur gelungen zu sein. Ein Jahr später stellte C. D. Harries²⁰⁾ aus *N*-Phenyl-*N,N'*-dimethylhydrazin mit Jodmethyl in siedendem Äther das Phenyl-trimethylhydrazin, ebenfalls in schlechter Ausbeute, dar. Das Hauptprodukt war Phenyl-dimethyl-methylaziniumjodid (Typ VI).



VI.

Am glattesten konnten H. Wieland und O. Schamberg (l. c.) das Tetrabenzylhydrazin aus Tribenzylhydrazin und Benzylbromid darstellen.

Für die Stufe IV \rightarrow V gilt es, die Bildung quartärer Aziniumsalze (VI) zu unterdrücken. Andererseits muß das Auftreten von freier Säure vermieden werden, da die tetraalkylierten Hydrazine bei höherer Temperatur säureempfindlich sind, was schon H. Wieland am Tetrabenzylhydrazin (l. c.) beobachtete. Die von uns untersuchten Trialkylhydrazine sind aber so schwache Basen, daß sie als säurebindende Mittel nicht in Frage kommen. Läßt man Trialkylhydrazin und Alkylbromid mit und ohne Lösungsmittel, aber ohne Alkali, bei Temperaturen von 100—140° miteinander reagieren, so zersetzt sich der größte Teil. Unter 100° verläuft die Reaktion sehr träge. Setzt man konz. Alkalilauge zu, so wird der Hauptteil des Alkylbromids in ungesättigten Kohlenwasserstoff und HBr gespalten, und man findet bei der Aufarbeitung viel unverändertes Ausgangsmaterial. Am besten bewährte sich das Arbeiten in alkoholischer Lösung bei 140—150°, Zusatz der 1.5- bis 2-fachen Menge Alkylbromid und der entsprechenden Menge frisch gefällten, fein gepulverten Magnesiumhydroxyds, welches die auftretende Säure bindet. Aus Tripropyl- und Tributylhydrazin, die bisher genauer untersucht wurden, erhielten wir Ausbeuten von 40—50% d. Th. Tetraalkylhydrazin (V), bezogen auf IV. Die Konstitution des Tetrapropylhydrazins haben wir durch Bestimmung des Molekulargewichtes und der Molekularrefraktion, die den theoretisch geforderten Wert ergaben, bewiesen.

In Kapitel I wurde gezeigt, daß nahezu beliebige Trialkylhydrazine (IV) dargestellt werden können. Da man diese nach dem oben angegebenen Verfahren mit Alkylbromiden weiter alkylieren kann, so ist damit auch die Synthese von Tetraalkylhydrazinen grundsätzlich möglich, in denen alle

¹⁹⁾ A. 274. 328 [1893].

²⁰⁾ B. 27. 696 [1894].

Reste R verschieden sind. Die Grenzen der Anwendbarkeit dieser Synthese sollen noch bestimmt werden.

Eigenschaften der Tetraalkylhydrazine: Die bisher dargestellten Tetraalkylhydrazine sind angenehm riechende, farblose Flüssigkeiten von geringerer Dichte als Wasser, die bei 12 mm in N-Atmosphäre vollkommen unzersetzt destillieren und bei Sauerstoff- und Säureausschluß bei Temperaturen bis zu 200—250° nicht merklich angegriffen werden. Nicht ganz reine Präparate, z. B. solche, die schwach gelb gefärbt sind, verändern sich mitunter am Licht, indem sich im Laufe einiger Wochen kleine Tröpfchen ausscheiden, die sich als zweite Schicht am Boden des Gefäßes ansammeln und mit der Zeit an Menge zunehmen. Ganz reine Fraktionen, am besten unter Stickstoff aufbewahrt, halten sich jedoch monatelang unzersetzt. Die Labilität der N—N-Bindung,¹ wie sie typisch für die aromatischen Tetraalkylhydrazine ist, finden wir hier nicht²¹).

Tetrapropyl- und Tetrabutylhydrazin, die wir bisher in größeren Mengen dargestellt haben, sind nur schwache Basen. Krystallisierte Salze haben wir bisher nicht dargestellt. Mit den meisten organischen Lösungsmitteln sind die beiden Hydrazinderivate in jedem Verhältnis mischbar, unlöslich in Wasser und Alkalien, sehr wenig löslich in Mineralsäuren und Methanol.

Tafel 4. Tetraalkylhydrazine.

Tetrapropylhydrazin	Sdp. ₁₁ 89—90°	n _D ²⁰ 1.439, d ₄ ²⁰ 0.8103. Mol.-Refr. 65.56 (ber. 65.50).
Tetrabutylhydrazin	Sdp. ₁₁ 133—134°	n _D ²⁰ 1.443.

Mit der genauen Untersuchung dieser und der Darstellung weiterer Tetraalkylhydrazine sind wir beschäftigt.

III) Langkettige Alkylhydrazine.

Es wurde bereits erwähnt, daß bei der Behandlung des freien Hydrazins mit höheren 1-Chlor-paraffinen (jenseits C₈) keine Aziniumsalze (III) und (jenseits C₁₂) nur sehr geringe Mengen Trialkylderivat (IV) gebildet werden, so daß praktisch nur Monoalkyl- (I) und daneben unsymmetrisches Dialkylhydrazin (II) als Reaktionsprodukte auftreten. Diese Tatsache ist präparativ von Bedeutung, denn langkettige Mono-²²) und N,N-Dialkylhydrazine sind nach den bisher bekannten Verfahren schwer oder gar nicht zugänglich²³). Lediglich durch Variation der molaren Verhältnisse von Alkylchlorid und Hydrazin sowie Einhaltung geeigneter Reaktionstemperaturen kann man mehr auf das Monoalkyl- oder auf das Dialkylderivat hinarbeiten. Die folgende Tafel gibt dafür zwei Beispiele:

²¹) H. Wieland u. O. Schamberg (l. c., S. 1331, oben) haben die Beständigkeit der Tetraalkylhydrazine in der aliphatischen Reihe vorausgesagt.

²²) Das Verfahren von J. v. Braun, B. 70, 983 [1937], zur Darstellung primärer Amine ist auf Hydrazin nicht übertragbar. Hydrazin reagiert träger als Ammoniak.

²³) N. Kishner, Journ. prakt. Chem. [2] 52, 424 [1895], [2] 64, 125 [1901], hat 2-Hydrazino-octan und 4-Hydrazino-heptan aus den entsprechenden primären Aminen über die N-Bromderivate dargestellt. 1-Hydrazino-kohlenwasserstoffe können so nicht dargestellt werden.

Tafel 5.

	Ansatz	Temp.	Ausbeuten
1	a) 1 Mol. Dodecylchlorid und 5 Mol. Hydrazin	110°	53.5 % Mono- und 38 % Didodecylhydrazin
	b) 1 Mol. Dodecylchlorid und 2—3 Mol. Hydrazin	165°	kein Mono- und 86—92 % Didodecylhydrazin
2	a) 1 Mol. Cetylchlorid und 5 Mol. Hydrazin	120°	62 % Mono- und 30 % Dicetylhydrazin
	b) 1 Mol. Cetylchlorid und 2 Mol. Hydrazin	165°	etwa 85 % Dicetylhydrazin

Es kann als allgemeine Regel gelten: 1) Großer Überschuß an Hydrazin (5-fach molar) und tiefe Temperatur (100—120°): viel Monoalkylhydrazin. 2) Geringer Überschuß an Hydrazin (2—3-fach molar) und hohe Temperatur (160—170°): viel Dialkylhydrazin.

Diese Ergebnisse lassen sich auch noch auf Alkylchloride mit mittlerer Kettenlänge anwenden. So erhält man aus 1 Mol. Hexylchlorid und 4 Mol. Hydrazin bei 110° 26—30% Hexylhydrazin oder mit Octylchlorid entsprechend 30—32% Octylhydrazin²⁴⁾.

Verwendet man an Stelle des Hydrazins ein niederes Monoalkylhydrazin (Methylhydrazin), so reagieren die höheren Alkylchloride auch nur bis zur *N,N*-Dialkyl-Stufe (II), so daß gerade solche „lang-kurzen“ *N,N*-Dialkylhydrazine in hervorragenden Ausbeuten dargestellt werden können. Aus Methylhydrazin (2 Mol.) und Dodecylchlorid (1 Mol.) erhielten wir *N*-Methyl-*N*-dodecylhydrazin in über 80% Ausbeute. Solche Hydrazinderivate sind starke Basen, sie reagieren mit additionsfähigen Halogenalkylen quantitativ unter Bildung von schön krystallisierenden, wasserlöslichen Aziniumsalzen. Diese eignen sich zur Charakterisierung der „lang-kurzen“ Dialkylhydrazine, sie besitzen überdies wegen ihrer Eigenschaft als Invertseifen²⁵⁾ ein gewisses Interesse.

Eigenschaften der langkettigen Alkylhydrazine.

Die physikalischen Eigenschaften der von uns dargestellten langkettigen Mono- und Dialkylhydrazine sind in Tafel 6 aufgeführt. Die Substanzen sind im allgemeinen sehr beständige Körper. Während alle bisher beschriebenen aliphatischen Trialkylhydrazine selbst bei —60° nicht krystallisieren, sind die *N,N*-Diderivate vom Dioctylhydrazin an fest. Didodecyl- und Dicetylhydrazin lassen sich aus geeigneten Lösungsmitteln in prächtig glänzenden, wurzelförmig verbogenen (sehr charakteristisch), zentimeterlangen Krystallen gewinnen. Von C₁₂ an sind auch die Monoderivate bei Zimmertemperatur fest. Als starke Basen ziehen sie CO₂ an, wobei der Schmelzpunkt steigt. Sie bilden prächtig krystallisierende Chlorhydrate, deren wäßrige Lösungen schäumen. Durch Umsetzung mit Maleinsäureanhydrid in Benzol erhält man schön krystallisierende Substanzen, vermutlich Derivate des Maleinimids

²⁴⁾ S. Gabriel, B. **47**, 3031 [1914], konnte aus 1 Mol Allylchlorid, 2.5 Molen Hydrazinhydrat in 15 Molen Äthanol (100°, 3 Stdn.) bis zu 34% d. Th. Allylhydrazinchlorhydrat gewinnen.

²⁵⁾ R. Kuhn u. Mitarbb., B. **73**, 1080—1109 [1940], I.—VI. Mitteilung. Über die langkettigen Aziniumsalze als Invertseifen berichten wir demnächst.

$R.NH.N \begin{matrix} \diagup CO-CH \\ \diagdown CO-CH \end{matrix}$, welche in Alkalien als Salze der Maleinhydrazidsäure $R.NH.NH.CO.CH:CH.CO_2H$ leicht löslich sind (echte Seifen, starke Schaumkraft der Lösungen). Freies Dodecylhydrazin scheint gegen Sauerstoff empfindlich zu sein. Am Tageslicht bei Zimmertemperatur (nahe dem Schmp. 31°) färbt es sich im Laufe von Wochen an der Oberfläche gelb und verflüssigt sich dort. Unter Stickstoff oder im Dunkeln, am besten im Eis-schrank, ist es vollkommen beständig.

Die Konstitution der höheren Dialkylderivate als *N,N*-Dialkyl-hydrazine konnten wir beweisen durch Überführung in die entsprechenden Tetrazene. Die Oxydation mit gelbem Quecksilberoxyd in Benzol geht sehr glatt und quantitativ vor sich. Die höheren Tetrazene sind feste, schneeweiße, feinkrystalline Pulver.

Tafel 6. Langkettige Mono- und Dialkylhydrazine.

Substanz	Sdp., Schmp.	Derivate
Hexylhydrazin	Sdp. ₁₂ 80—81°	
<i>N,N</i> -Dihexyl-hydrazin	Sdp. ₁₄ 138—140°	
Octylhydrazin.....	Sdp. ₁₁ 108—109°	
<i>N,N</i> -Dioctyl-hydrazin.....	Sdp. ₁₂ 186°	Acetylderivat, Schmp. 81—82°
	Schmp. etwa 26°	
Dodecylhydrazin	Sdp. ₁₅ 176—177°	Chlorhydrat, Schmp. 68°
	Schmp. 31°	Maleinsäure-imido-Körper, Schmp. 120°
<i>N,N</i> -Didodecyl-hydrazin	Schmp. 55.5°	Tetrazen, Schmp. 51—52°
<i>N</i> -Methyl- <i>N</i> -dodecyl-hydrazin....	Sdp. ₁₁ 150—153°	Tetrazen, Schmp. 38—39°
	Schmp. etwa 18°	Jodmethylat, Schmp. 126°
		Bromäthylat, Schmp. 82°
Cetylhydrazin.....	Sdp. ₁₂ 219—221°	Chlorhydrat, Schmp. 84°
	Schmp. 57—58°	
<i>N,N</i> -Dicetyl-hydrazin.....	Schmp. 75°	Tetrazen, Schmp. 70°

Die beschriebenen langkettigen aliphatischen Hydrazinderivate, unter ihnen besonders die monoalkylierten, geben zahlreiche Reaktionen, welche schon vom Hydrazin selbst, niederen Alkylhydrazinen oder aromatischen Hydrazinen her bekannt sind. Wegen ihrer besonderen Eigenschaften einerseits, ihrer außerordentlich einfachen Gewinnung in praktisch beliebigen Mengen andererseits werden sie für zahlreiche präparative Zwecke geeignet sein.

In dieser Arbeit werden 4 verschiedene Alkylhydrazine der Formel $C_{12}H_{26}N_2$ (Mol.-Gew. 200.2) beschrieben. Es ist interessant, die Siedepunkte der 4 Isomeren zu vergleichen:

Tetrapropylhydrazin	$C_3H_7 \begin{matrix} \diagup N.N \diagdown \\ C_3H_7 \end{matrix} C_3H_7$	Sdp. ₁₁ 89—90°
Tributylhydrazin	$C_4H_9 \begin{matrix} \diagup N.NH \diagdown \\ C_4H_9 \end{matrix} C_4H_9$	Sdp. ₁₁ 102—103°
Dihexylhydrazin	$C_6H_{13} \begin{matrix} \diagup N.NH_2 \diagdown \\ C_6H_{13} \end{matrix}$	Sdp. ₁₄ 138—140°
Monododecylhydrazin	$C_{12}H_{25}.NH.NH_2$	Sdp. ₁₄ 176—177°

Die Substanz mit einer linearen Kette siedet am höchsten, jene mit der stärksten Verzweigung am niedrigsten.

Für die wertvolle Mitwirkung bei der Herstellung der beschriebenen Präparate bin ich Frl. Annemarie Seeliger zu bestem Dank verpflichtet.

Beschreibung der Versuche.

Die Alkylierungsversuche wurden im allgemeinen in der folgenden Weise durchgeführt: Das Alkylchlorid (bzw. -bromid), wasserfreies Hydrazin²⁶⁾ und etwas Alkohol werden in großen Glasbombenrohren (bis zu 750 ccm Inhalt) eingeschmolzen. Die niederen Alkylchloride bilden mit Hydrazin nach Zusatz von Alkohol eine Phase, die höheren mischen sich nicht vollständig. Ohne Alkohol ist die Mischbarkeit sehr gering²⁷⁾. Die Ansätze werden 14—18 Stdn. im Bombenofen bei genau kontrollierter Temperatur gehalten. Nach dem Erkalten erstarrt die untere ölige Schicht meist in langen schneeweißen Krystallen: Hydrazinchlorhydrat, aus welchem das Hydrazin zurückgewonnen werden kann. Die meist farblose überstehende konz. alkohol. Lösung wird mit wenig Wasser, dann mit Alkalilauge versetzt, worauf sich zwei Schichten bilden. Die obere Schicht enthält den weitaus größten Teil der Reaktionsprodukte. Nur bei den niederen Alkylhydrazinen bleibt ein Teil, vor allem Monoderivat, in der alkalischen Phase. Nun wird ausgeäthert. Beim Zusatz von Äther bilden sich drei Schichten: die obere (äther.) enthält die Hydrazinbasen und ein wenig Aziniumsalz, die mittlere (sehr wenig) die Hauptmenge des Aziniumsalzes²⁸⁾. Die Ätherauszüge werden vereinigt und über Kaliumcarbonat getrocknet. Nach dem Verdampfen des Äthers auf dem Wasserbad wird der Rückstand bei vermindertem Druck fraktioniert. Es gehen dann, entsprechend ihrem Alkylierungsgrad, die einzelnen Hydrazinderivate nacheinander über. Im Verlauf der Destillation fällt gelöstes Aziniumsalz ölig aus; man destilliert weiter, bis nur noch Aziniumsalz vorhanden ist, was sich dadurch zu erkennen gibt, daß plötzlich ein weißer Rauch auftritt (Zersetzung des Aziniumsalzes). Bei den niederen Alkylhydrazinen haben wir uns auf die quantitative Erfassung der Tristufe beschränkt. Die anfallenden Aziniumsalze wurden im allgemeinen nicht analysenrein dargestellt, sondern nur in rohem Zustand gewogen.

1) Äthylchlorid und Hydrazin (Triäthylhydrazin).

175 g Äthylchlorid, 65 g Hydrazin und 70 ccm Alkohol (eine Phase) wurden in drei 500-ccm-Röhren 16 Stdn. auf 150° gehalten. Danach hatten sich zwei Schichten gebildet: eine leichtflüssige oben (wenig) und eine ölige, welche von Krystallen durchsetzt war. Die vereinigten Ansätze wurden mit starker NaOH versetzt und ausgeäthert. Nach dem Trocknen der Ätherlösung wurde vorsichtig weitgehend vom Äther abgedampft und fraktioniert. Es gingen über:

²⁶⁾ Nach Raschig, B. **43**, 1927 [1910].

²⁷⁾ Im Verlauf unserer Untersuchung fanden wir, daß die Alkylierung nahezu gleich verläuft, wenn man einfach Hydrazinchlorhydrat und Alkylchlorid miteinander reagieren läßt (Octyl- und Hexylchlorid wurden so geprüft).

²⁸⁾ Die wasserlöslichen Aziniumsalze werden durch starkes Alkali ölig abgeschieden.

- 1) 16 g vom Sdp.₇₅₂ 68—102° (Alkohol, Äthyl- und Diäthylhydrazin),
- 2) 12 g vom Sdp.₃₀ 23—35° (hauptsächlich Diäthylhydrazin),
- 3) 14 g vom Sdp.₃₀ 36—51° (etwas Di-, viel Triäthylhydrazin),
sehr wenig Rückstand (Aziniumsalz).

Aus Frakt. 3: 10 g vom Sdp.₃₀ 43—44° (Triäthylhydrazin, 9,5% d. Th.).
Triäthylhydrazin.

3.590 mg Sbst.: 8.180 mg CO₂, 4.360 mg H₂O. — 2.325 mg Sbst.: 0.483 ccm N₂ (19°, 752 mm).

C₆H₁₆N₂ (116.1). Ber. C 62.01, H 13.78, N 24.11. Gef. C 62.13, H 13.59, N 24.00.

2) Allylchlorid und Hydrazin (Triallylhydrazin).

100 g Allylchlorid wurden langsam in eine Lösung von 50 g Hydrazin und 50 ccm Alkohol eingetropft. Dabei erwärmte sich die Lösung stark (Rückflußkühler) unter Trübung. Die Tropfgeschwindigkeit wurde so eingerichtet, daß der Ansatz ständig in leichtem Sieden blieb. Anschließend wurde noch 2 Stdn. auf 100° gehalten. Über Nacht schieden sich lange farblose Nadeln von Hydrazinchlorhydrat aus, so daß die Flüssigkeit nahezu erstarrte. Es wurde mit 30 ccm Alkohol durchgerieben, etwas erwärmt und abgesaugt. Die alkohol. Lösung wurde mit etwas festem NaOH versetzt und stehengelassen, dann durch ein Glasfilter filtriert und der Alkohol abdestilliert (bis 110°). Der Rückstand trennte sich in der Kälte in 2 Schichten, von denen die obere ätherlöslich war. Sie wurde fraktioniert:

- 1) 20 g vom Sdp.₁₁ 50—59° (hauptsächlich Di-, etwas Triallylhydrazin),
- 2) 8.3 g vom Sdp.₁₁ 61—63° (reines Triallylhydrazin = 12% d. Th.),
- 3) 3 g vom Sdp.₁₁ 64—69° (hauptsächlich Triallylhydrazin).

Triallylhydrazin.

3.700 mg Sbst.: 9.59 mg CO₂, 3.46 mg H₂O. — 2.182 mg Sbst.: 0.352 ccm N₂ (19°, 760 mm).

C₉H₁₆N₂ (152.1). Ber. C 71.05, H 10.53, N 18.42. Gef. C 70.70, H 10.46, N 18.77.

3) Propylchlorid und Hydrazin (Tripropylhydrazin).

100 g Propylchlorid, 40 g Hydrazin und 50 ccm Alkohol wurden 16 Stdn. auf 155° gehalten (Bombenrohr). Nach dem Erkalten krystallisierte die untere ölige Schicht aus (Hydrazinchlorhydrat). Die alkohol. Lösung wurde mit starker Alkalilauge versetzt. Es bildeten sich drei Schichten, von denen die mittlere beim Ausäthern spontan krystallisierte. Die Krystalle wurden abgetrennt. Durch Lösen in wenig Methanol und Hinzufügen von viel Essigester krystallisierte das Tripropylaziniumchlorid vom Schmp. 156° in prächtig glänzenden Spießen von Zentimeterlänge aus. Ausb. 28 g = 33% d. Theorie. Die äther. Lösung, welche die alkylierten Hydrazine enthält, wurde mit K₂CO₃ getrocknet. Nach dem Verjagen des Äthers wurde fraktioniert:

- 1) wenig Vorlauf vom Sdp.₇₅₀ 50—90°,
- 2) 15 g vom Sdp.₁₁ 21—49° (etwas Mono-, viel Dipropylhydrazin),
- 3) 29 g vom Sdp.₁₁ 53—68° (hauptsächlich Tripropylhydrazin),
- 4) etwa 2 g vom Sdp.₁₁ 69—74° und etwas ölgiger Rückstand, der beim Erkalten krystallisierte (Aziniumsalz).

Aus Frakt. 3: 17 g vom Sdp.₁₁ 59—61° (Tripropylhydrazin = 25% d. Th.).

Tripropylhydrazin.

2.625, 3.100 mg Sbst.: 6.585, 7.75 mg CO_2 , 3.27, 3.835 mg H_2O .

$\text{C}_9\text{H}_{22}\text{N}_2$ (158.2). Ber. C 68.35, H 13.93. Gef. C 68.41, 68.18, H 13.95, 13.85.

Tripropylhydrazid der Maleinsäure: 4.8 g Tripropylhydrazin wurden in 10 ccm Benzol gelöst und zu einer Lösung von 3 g Maleinsäureanhydrid in 15 ccm Benzol hinzugefügt. Unter Gelbfärbung des Ansatzes erwärmte sich die Lösung bis zum gelinden Sieden. Es wurde noch 1 Stde. auf dem Wasserbad unter Rückfluß gekocht, danach die Hauptmenge des Lösungsmittel abgedampft. Der Rückstand krystallisierte nach dem Erkalten in kleinen Sternchen aus. Es wurde in Methanol gelöst und Wasser bis zur Trübung hinzugesetzt. Bei 0° krystallisierte die Substanz, am besten nach dem Animpfen, in weichen, farblosen Blättchen vom Schmp. $65\text{--}66^\circ$ (Kofler) aus. Ausb. 6 g = 77 % d. Theorie. Die Verbindung ist in allen organischen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Petroläther löslich.

Mono-[tripropylhydrazid] der Maleinsäure.

3.795 mg Sbst.: 8.525 mg CO_2 , 3.135 mg H_2O .

$\text{C}_{13}\text{H}_{24}\text{O}_3\text{N}_2$ (253.2). Ber. C 60.89, H 9.45. Gef. C 61.16, H 9.24.

3a) Isopropylchlorid und Hydrazin (*N,N*- oder *N,N'*-Diisopropylhydrazin).

100 g Isopropylchlorid, 40 g Hydrazin und 50 ccm Alkohol (20 Stdn., 150°). Nach dem Erkalten war die alkohol. (obere) Schicht von langen faserigen Krystallen durchsetzt, die ölige untere Schicht, welche Hydrazinchlorhydrat enthielt, krystallisierte nicht durch. Der ganze Ansatz wurde mit etwas Wasser und viel starkem Alkali versetzt, worauf sich eine bewegliche, basisch riechende Flüssigkeitsschicht abschied. Es wurde ausgeäthert und getrocknet. Die Destillation ergab nur eine Fraktion: 45 g vom Sdp.₁₂ $25\text{--}35^\circ$, keinen Rückstand. Hieraus wurden 36 g vom Sdp.₁₂ $32\text{--}34^\circ$ (Diisopropylhydrazin) = 49% d. Th. gewonnen. Monoisopropylhydrazin blieb z. Tl. in der alkalischen Lösung. Es kann durch Wasserdampf übergetrieben werden, worauf wir jedoch verzichtet haben.

Diisopropylhydrazin.

3.240 mg Sbst.: 7.370 mg CO_2 , 3.995 mg H_2O .

$\text{C}_6\text{H}_{16}\text{N}_2$ (116.1). Ber. C 62.07, H 13.80. Gef. C 61.91, H 13.79.

Die Konstitution der Verbindung, ob symmetrisch oder unsymmetrisch, haben wir noch nicht ermittelt.

4) Butylchlorid und Hydrazin (Tributylhydrazin).

120 g Butylchlorid, 50 g Hydrazin und 50 ccm Alkohol (16 Stdn., 150°) ergaben nach der unter 3) beschriebenen Aufarbeitung:

1) 35 g vom Sdp.₁₁ $45\text{--}95^\circ$ (Mono- und Dibutylhydrazin),

2) 38 g vom Sdp.₁₁ $96\text{--}112^\circ$ (hauptsächlich Tributylhydrazin und wenig Rückstand).

Aus Frakt. 2: 31 g vom Sdp.₁₁ $102\text{--}104^\circ$ (Tributylhydrazin = 36% d. Th.). Tributylhydrazin.

3.855 mg Sbst.: 10.205 mg CO_2 , 4.79 mg H_2O . — 2.149 mg Sbst.: 0.259 ccm N_2 (20° , 749 mm).

$\text{C}_{12}\text{H}_{26}\text{N}_2$ (200.2). Ber. C 71.93, H 14.08, N 13.99. Gef. C 72.20, H 13.89, N 13.84.

Daneben wurden aus der öligen Zwischenschicht (zwischen Alkali und Äther) 17 g nicht ganz reines Tributylaziniumchlorid (= 15% d. Th.) gewonnen, welches sich leicht in Wasser löst und durch starkes Alkali daraus ölig abgeschieden wird. Das Öl krystallisiert nach einiger Zeit vollständig durch.

Aus den 35 g der Fraktion 1 wurden durch Nachalkylieren mit 25 g Butylchlorid (16 Stdn., 150°) weitere 20 g Tributylhydrazin erhalten, so daß aus 145 g Butylchlorid 51 g Tributylhydrazin (= 54% d. Th.) gewonnen wurden.

Ein dem obigen entsprechender Ansatz mit Butylbromid ergab nur 13% d. Th. Tributylhydrazin, dagegen 50% d. Th. Aziniumbromid.

Tributylhydrazid der Maleinsäure: Aus 6 g Tributylhydrazin und 3 g Maleinsäureanhydrid (25 ccm Benzol) wurde in genau gleicher Weise wie bei 3 7.4 g = 82% d. Th. der Hydrazidsäure erhalten: glänzende, fettige Blättchen vom Schmp. 60–61° (Kofler), löslich in allen organischen Lösungsmitteln, mäßig löslich in Petroläther.

Mono-[tributylhydrazid] der Maleinsäure.

3.860 mg Sbst.: 9.140 mg CO₂, 3.440 mg H₂O.

C₁₆H₃₀O₃N₂ (298.2). Ber. C 64.39, H 10.12. Gef. C 64.58, H 9.97.

4a) sek.-Butylchlorid und Hydrazin.

Aus 200 g sek.-Butylchlorid, 50 g Hydrazin und 50 ccm Alkohol (16 Stdn., 145°) wurden nach der üblichen Aufarbeitung erhalten:

- 1) 8 g vom Sdp.₁₁ 38–42.5° (hauptsächlich Butylhydrazin),
- 2) etwa 4 g vom Sdp.₁₁ 43–80°,
- 3) 55 g vom Sdp.₁₁ 81–103° (hauptsächlich Di-*sek.*-butylhydrazin).

Aus 3): 41 g vom Sdp.₁₁ 86–87° (Di-*sek.*-butylhydrazin = 28% d. Th.).

Di-*sek.*-butylhydrazin.

3.975 mg Sbst.: 9.800 mg CO₂, 4.83 mg H₂O.

C₈H₂₀N₂ (144.2). Ber. C 66.67, H 13.88. Gef. C 66.61, H 13.59.

4b) tert.-Butylchlorid und Hydrazin.

90 g tert.-Butylchlorid und 30 g Hydrazin wurden mit so viel Methanol (70–80 ccm) versetzt, daß gerade nur eine Phase entstand. Der Ansatz wurde 60 Stdn. unter Rückfluß gekocht²⁹⁾. Danach hatten sich zwei Schichten gebildet, die untere erstarrte beim Erkalten (Hydrazinchlorhydrat). Die Methanollösung wurde, noch heiß, abgegossen und bei 750 mm (80° Wasserbad) weitgehend abgedampft. Der geringe, basisch riechende Rückstand ergab auf Zusatz von äther. Chlorwasserstoff ein Chlorhydrat. Dieses wurde umkrystallisiert durch Lösen in wenig heißem Methanol, Hinzufügen von heißem Essigester (1:1) und Filtrieren. Zum Filtrat wurde in der Wärme heißer Essigester bis zum Verhältnis 5:1 gegeben. Es schieden sich dann beim Abkühlen sehr große, glänzende Flitter von tert.-Butylhydrazinchlorhydrat aus. Schmp. 202° (Kofler) nach Sublimieren (!). Umwandlungspunkt bei 122°. Ausb. 11 g.

3.845 mg Sbst.: 5.46 mg CO₂, 3.580 mg H₂O.

C₄H₁₃N₂Cl (124.5). Ber. C 38.52, H 10.51. Gef. C 38.73, H 10.42.

5) Hexylchlorid und Hydrazin.

a) Mono- und N.N-Dihexylhydrazin: 40 g Hexylchlorid, 40 g Hydrazin und 20 ccm Alkohol (12 Stdn., 110°). Übliche Aufarbeitung.

²⁹⁾ Im Bombenrohr bei 140° entstand hoher Druck, alle Ansätze platzen.

- 1) 13 g vom Sdp.₁₄ 80—85° (Monohexylhydrazin),
- 2) 2 g vom Sdp.₁₄ 86—134°,
- 3) 12 g vom Sdp.₁₄ 138—140° (reines Dihexylhydrazin = 36% d.Th.),
- 4) wenig höhere Fraktion und Rückstand.

Aus Frakt. 1: 10 g vom Sdp.₁₄ 80—81° (Monohexylhydrazin = 26% d.Th.).

Hexylhydrazin.

3.450 mg Sbst.: 7.875 mg CO₂, 4.28 mg H₂O.

C₆H₁₆N₂ (116.1). Ber. C 62.01, H 13.80. Gef. C 62.25, H 13.88.

Dihexylhydrazin.

3.800 mg Sbst.: 10.04 mg CO₂, 4.625 mg H₂O. — 2.543 mg Sbst.: 0.306 ccm N₂ (21°, 751 mm).

C₁₂H₂₈N₂ (200.2). Ber. C 71.93, H 14.08, N 13.99. Gef. C 72.06, H 13.72, N 13.81.

b) *N,N*-Di- und Trihexyl-hydrazin: 200 g Hexylchlorid, 40 g Hydrazin und 50 ccm Alkohol (16 Stdn., 150°). Zur Abscheidung der Hydrazinbasen genügt hier mäßig konz. Alkalilauge. Dies gilt auch für die folgenden höheren Hydrazinderivate. Übliche Aufarbeitung.

- 1) Vorlauf,
- 2) 4 g vom Sdp.₁₄ 76—124°,
- 3) 140 g vom Sdp.₁₄ 125—175° (Di- und Trihexylhydrazin),
- 4) 30 g öliges Rückstand, beim Kühlen krystallin erstarrend = 15% Aziniumsalz.

Aus Frakt. 3: 1) 48 g vom Sdp.₁₄ 135—140° (Dihexylhydrazin = 29% d.Th.),

2) 65 g vom Sdp.₁₄ 172—174° (Trihexylhydrazin = 42% d.Th.).

Trihexylhydrazin.

3.480 mg Sbst.: 9.65 mg CO₂, 4.315 mg H₂O.

C₁₈H₄₀N₂ (284.3). Ber. C 75.94, H 14.14. Gef. C 75.63, H 13.87.

Trihexylhydrazid der Maleinsäure: Aus 6 g Trihexylhydrazin und 2 g Maleinsäureanhydrid (25 ccm Benzol) wurden in der unter 3) und 4) beschriebenen Weise 7.0 g = 87.5% d.Th. der Hydrazidsäure erhalten. Aus Methanol-Wasser: weiche, verfilzte Nadeln vom Schmp. 57—58° (Kofler), löslich in allen organischen Lösungsmitteln.

Mono-[trihexylhydrazid] der Maleinsäure.

3.940 mg Sbst.: 9.975 mg CO₂, 3.850 mg H₂O.

C₂₂H₄₂O₃N₂ (382.3). Ber. C 69.05, H 11.03. Gef. C 69.05, H 10.93.

6) Octylchlorid und Hydrazin.

a) Mono- und *N,N*-Dioctyl-hydrazin: 60 g Octylchlorid, 48 g Hydrazin und 35 ccm Alkohol (16 Stdn., 110°). Übliche Aufarbeitung.

- 1) Etwas Vorlauf,
- 2) 17 g vom Sdp.₁₂ 110—140° (hauptsächlich Monooctylhydrazin),
- 3) etwas Zwischenlauf,
- 4) 26 g vom Sdp.₁₂ 181—192° (hauptsächlich Dioctylhydrazin),
kein Rückstand.

Aus Frakt. 2: 15 g vom Sdp.₁₂ 112—114° (Octylhydrazin = 26% d.Th.),

aus Frakt. 3: 23.6 g vom Sdp.₁₂ 185—187° (Dioctylhydrazin = 46% d.Th.).

Aziniumsalz wurde nicht erhalten. Das Dioctylhydrazin erstarrt in schneeweißen Nadeln vom Schmp. etwa 26°.

Octylhydrazin.

3.870 mg Sbst.: 9.46 mg CO_2 , 4.80 mg H_2O . — 2.630 mg Sbst.: 0.465 ccm N_2 (22°, 738 mm).

$\text{C}_8\text{H}_{20}\text{N}_2$ (144.2). Ber. C 66.67, H 13.88, N 19.45. Gef. C 66.71, H 13.88, N 19.86.

Dioctylhydrazin.

3.313 mg Sbst.: 9.149 mg CO_2 , 4.065 mg H_2O .

$\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{N}_2$ (256.3). Ber. C 74.91, H 14.16. Gef. C 75.31, H 13.73.

Acetyl-dioctylhydrazin: Aus 2.5 g Dioctylhydrazin und 1.1 g Essigsäureanhydrid. Es tritt starke Selbsterwärmung ein. Anschließend wird noch 5 Min. auf 110° gehalten. Nach dem Abkühlen wird mit dem gleichen Volumen Äther versetzt und auf 0° gekühlt. Nach kurzer Zeit krystallisiert die Acetylverbindung in glänzenden, weichen Nadelchen aus. Es wird auf Ton abgepreßt und aus 90-proz. Methanol umkrystallisiert. Schmp. 81—82° (Kofler).

3.695 mg Sbst.: 9.685 mg CO_2 , 4.11 mg H_2O . — 3.140 mg Sbst.: 0.255 ccm N_2 (21°, 749 mm).

$\text{C}_{18}\text{H}_{38}\text{N}_2\text{O}$ (298.3). Ber. C 72.41, H 12.47, N 9.36. Gef. C 72.48, H 12.44, N 9.29.

b) Di- und Trioctylhydrazin: 46 g Octylchlorid, 15 g Hydrazin und 20 ccm Alkohol (16 Std., 150°):

- 1) 7 g vom Sdp.₁₁ 80—170°,
- 2) 20 g vom Sdp.₁₁ 172—200° (hauptsächlich Dioctylhydrazin),
- 3) wenig Zwischenlauf,
- 4) 16.5 g vom Sdp.₁₁ 230—242° (hauptsächlich Trioctylhydrazin),
kein Rückstand.

Aus Frakt. 2: 16 g vom Sdp.₄ 145—147° (Dioctylhydrazin = 40% d. Th.),
aus Frakt. 4: 12.6 g vom Sdp.₄ 186—187° (Trioctylhydrazin = 34% d. Th.).

Trioctylhydrazin.

3.215 mg Sbst.: 9.20 mg CO_2 , 4.13 mg H_2O . — 3.600 mg Sbst.: 0.237 ccm N_2 (21°, 758 mm).

$\text{C}_{24}\text{H}_{52}\text{N}_2$ (368.4). Ber. C 78.18, H 14.23, N 7.59. Gef. C 78.04, H 14.37, N 7.62.

7) Dodecylchlorid und Hydrazin.

a) Mono-dodecylhydrazin: 90 g Dodecylchlorid, 70 g Hydrazin und 50 ccm Alkohol (16 Std., 110°). Das Reaktionsprodukt wurde mit verd. Alkali durchgeschüttelt, ausgeäthert usw. Fraktionierung:

- 1) 7 g vom Sdp.₁₅ 120—170°,
 - 2) 41 g vom Sdp.₁₅ 172—186° (nahezu reines Dodecylhydrazin).
- Aus 2): 36 g vom Sdp.₁₅ 176—177° (Dodecylhydrazin = 47% d. Th.,
beim Erkalten vollständig erstarrend).

Der farblose, in der Kälte vollständig durchkrystallisierende Rückstand besteht im wesentlichen aus *N,N*-Didodecylhydrazin, dessen Aufarbeitung unter b) beschrieben ist.

Dodecylhydrazin.

3.145 mg Sbst.: 8.270 mg CO_2 , 3.855 mg H_2O .

$\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{N}_2$ (200.2). Ber. C 71.93, H 14.08. Gef. C 71.78, H 13.74.

Das reine Dodecylhydrazin hat den Schmp. 31°. Durch Versetzen der äther. Lösung mit äther. HCl fällt unter starker Erwärmung das Chlorhydrat in glänzenden Blättchen aus, welche aus Alkohol umkrystallisiert werden. Ausb. nahezu quantitativ. Schmp. 68°. Das Chlorhydrat ist in Wasser leicht löslich (starke Schaumkraft).

Dodecylhydrazinchlorhydrat.

3.695 mg Sbst.: 8.31 mg CO₂, 4.12 mg H₂O.C₁₂H₂₈N₂Cl. Ber. C 60.83, H 12.33. Gef. C 61.34, H 12.47.

Versetzt man 5.2 g Dodecylhydrazin in 15 ccm Benzol mit 2.1 g fein gepulvertem Maleinsäureanhydrid, so treten starke Erwärmung und leichte Gelbfärbung der Lösung ein. Nach $\frac{1}{4}$ -stdg. Stehenlassen beginnt die Ausscheidung von Krystallen, deren Menge bei 0° weiter zunimmt. Nach dem Abpressen auf Ton wird aus Methanol umkrystallisiert: Ausb. 4.8 g. Die Substanz löst sich leicht in Alkalien (hohe Schaumkraft) und besitzt vermutlich die Formel $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{NH.N} \begin{smallmatrix} \text{CO}-\text{CH} \\ \text{CO}-\text{CH} \end{smallmatrix}$, welcher die Analyse gerecht wird.

3.628 mg Sbst.: 9.12 mg CO₂, 3.21 mg H₂O. — 5.156 mg Sbst.: 0.444 ccm N₂ (19°, 765 mm).C₁₆H₂₈N₂O₂. Ber. C 68.53, H 10.06, N 10.00. Gef. C 68.56, H 9.90, N 10.13.

b) *N.N*-Didodecyl-hydrazin: 50 g Dodecylchlorid, 15 g Hydrazin und 30 ccm Alkohol (20 Std., 160°). Nach dem Öffnen des Rohres in der Kälte ist der Inhalt vollständig erstarrt. Es wird vorsichtig erwärmt, wobei das Hydrazinchlorhydrat am Boden des Rohres nicht schmilzt, und die alkohol. Lösung abgegossen. Nun wird mit heißem Äther versetzt. Dabei bleiben einige Öltröpfchen ungelöst, welche durch Schütteln mit Tierkohle und Filtration entfernt werden können. Beim Kühlen des Filtrates auf 0° erstarrt der Ansatz in schneeweißen Nadeln. Es wird abgesaugt und auf Ton getrocknet (Schmp. 52.5°). Ausb. 39 g. Nach nochmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol-Äther oder aus Essigester³⁰⁾ ist die Substanz rein. Man erhält sie dann in glänzenden, langen, eigenartig verbogenen Krystallen. Schmp. 55.5° (Kofler).

N.N-Didodecyl-hydrazin.3.906 mg Sbst.: 11.203 mg CO₂, 4.910 mg H₂O. — 4.645 mg Sbst.: 0.311 ccm N₂ (23°, 753 mm).C₂₄H₅₂N₂ (368.4). Ber. C 78.18, H 14.23, N 7.59. Gef. C 78.21, H 14.07, N 7.65.

Tetradodecyltetrazen: 18 g nahezu reines *N.N*-Didodecyl-hydrazin wurden in 180 ccm Benzol gelöst, hierzu nach und nach 30 g gelbes HgO von Merck-Darmstadt (etwa 1.35-fache Menge) gegeben. Die Lösung erwärmte sich auf Handwärme, und das Quecksilberoxyd färbte sich grünlich, schließlich grauschwarz. Nach 10 Min. Schütteln wurde abfiltriert, das Filtrat mit 200 ccm Methanol versetzt, worauf das Tetrazen, das darin vollkommen unlöslich ist, alsbald in kleinen farblosen sandigen Kryställchen ausfiel. Ausb. 16 g. Man löste nochmals in wenig Benzol und fügte wieder Methanol hinzu, worauf die Substanz rein ausfiel (15.2 g). Schmp. 52.5°, Misch-Schmp. mit *N.N*-Didodecyl-hydrazin 48°.

3.840 mg Sbst.: 11.055 mg CO₂, 4.570 mg H₂O. — 3.430 mg Sbst.: 0.228 ccm N₂ (22°, 756 mm).C₄₈H₁₀₀N₂ (732.8). Ber. C 78.60, H 13.76, N 7.64. Gef. C 78.52, H 13.31, N 7.65.

Thermische Spaltung des Tetradodecyltetrazens: Erhitzt man das Tetrazen auf 170°, so schmilzt es zu einer klaren, farblosen Schmelze. Als bald setzt, ohne sichtbare Verfärbung, stürmische Gasentwicklung ein, die nach 1 Min. bereits beendet ist (Demonstrationsversuch). Die klare Schmelze erstarrt in großen Krystallen. Die Analyse ergibt, daß genau die Hälfte des Stickstoffs entwichen ist. Das Mol.-Gew. des zweimal aus Methanol-Äthanol umkrystallisierten Gemisches (Schmp. 48.5) ergab

³⁰⁾ Unter diesen Bedingungen reagieren Dialkylhydrazine nicht mit Essigester.

in Benzol den Wert 355, während die Theorie für Didodecylamin 353 und für das Dodecylimid des Dodecylaldehyds 351 verlangt. Mit äther. Chlorwasserstoff ließ sich das Didodecylaminchlorhydrat gewinnen, dessen charakteristischer Umwandlungspunkt bei 72° liegt. Es ist also die bekannte Tetrazenspaltung eingetreten, womit auch die Konstitution des Didodecylhydrazins erwiesen ist.

Molekulargewichts-Bestimmung des Spaltungsgemisches: 172 mg Sbst. in 13.3 g Benzol: $\Delta = 0.185^\circ$. Gef. Mol.-Gew. 355.

8) Cetylchlorid und Hydrazin.

a) Cetylhydrazin: 100 g Cetylchlorid, 65 g Hydrazin und 70 ccm Alkohol (18 Stdn., 120°). Wie unter 7a) aufgearbeitet:

1) 63 g vom Sdp.₁₂ 217—225° (Monocetylhydrazin = 62% d. Th.),

2) 31 g Rückstand (hauptsächlich Dicetylhydrazin).

Das Destillat erstarrt sofort zu schneeweißen Krystallen. Zur Umkrystallisation löst man in wenig warmem Benzol und fügt Petroläther hinzu, bis eben noch keine Trübung auftritt. Beim Erkalten fallen glänzende Fitter vom Schmp. 57—58° (Kofler) aus. Das obige Destillat kann quantitativ in das Cetylhydrazinchlorhydrat übergeführt werden durch Lösen in Äthanol und Hinzufügen äther. HCl. Aus Alkohol krystallisiert die Substanz in herrlich schillernden Blättchen vom Schmp. 84° (Kofler). Da Cetylhydrazin leicht etwas CO₂ anzieht, haben wir das Chlorhydrat analysiert.

Cetylhydrazinchlorhydrat.

3.710 mg Sbst.: 8.99 mg CO₂, 3.47 mg H₂O. — 3.045 mg Sbst.: 0.251 ccm N₂ (19°, 755 mm).

C₁₆H₃₇N₂Cl (292.8). Ber. C 65.58, H 12.73, N 9.56. Gef. C 65.89, H 12.75, N 9.57.

b) *N,N*-Dicetyl-hydrazin: 40 g Cetylchlorid, 10 g Hydrazin und 20 ccm Alkohol (16 Stdn., 160°). Nach dem Erkalten ist der ganze Ansatz erstarrt. Es wird mit heißem Alkohol aufgenommen, gekühlt und die ausgefallene Krystallmasse, die die Flüssigkeit zu einem Brei erstarren läßt, abgesaugt. Umkrystallisation am besten aus Benzol-Essigester³⁰⁾ (1:1) oder aus Benzol-Benzin. Man erhält Krystalle vom Schmp. 74—75°, welche dem Didodecylhydrazin ähneln. Ausb. etwa 85% d. Theorie.

3.985 mg Sbst.: 11.655 mg CO₂, 5.020 mg H₂O. — 3.040 mg Sbst.: 0.161 ccm N₂ (21°, 752 mm Hg).

C₃₂H₆₈N₂ (480.5). Ber. C 79.98, H 14.18, N 5.84. Gef. C 79.76, H 14.09, N 6.09.

N,N-Dicetyl-hydrazin gibt bei der Oxydation mit gelbem HgO Tetra-cetyltetrazen vom Schmp. 70°.

9) Dodecylchlorid und Methylhydrazin (*N*-Methyl-*N*-dodecyl-hydrazin).

110 g Dodecylchlorid (1 Mol.) und 50 g Methylhydrazin (2 Mol.) wurden mit 50 ccm Alkohol im Rohr 20 Stdn. auf 110° erwärmt. Die Aufarbeitung wie unter 7a) ergab:

1) 7 g vom Sdp.₁₁ 136—149°,

2) 94 g vom Sdp.₁₁ 150—153° (reines Methyl-dodecyl-hydrazin = 82% d. Th.),

3) 13 g einer höher siedenden Fraktion.

Methyl-dodecyl-hydrazin ist bei Zimmertemperatur flüssig, es schmilzt bei etwa 18°.

3.335 mg Sbst.: 8.91 mg CO₂, 4.08 mg H₂O.

C₁₃H₃₀N₂ (214.2). Ber. C 72.83, H 14.10. Gef. C 72.86, H 13.72.

Für die Konstitution der Substanz ist beweisend, daß sie bei der Oxydation mit gelbem HgO glatt das entsprechende Tetrazen vom Schmp. 39° bildet. Additionsfähige Alkylhalogenide reagieren quantitativ unter Bildung prächtig krystallisierender Aziniumsalze: mit Methyljodid das *N*-Dimethyl-*N*-dodecyl-aziniumjodid vom Schmp. 126° und mit Äthylbromid das *N*-Methyl-*N*-äthyl-*N*-dodecyl-aziniumbromid vom Schmp. 82°. Darstellung und Eigenschaften dieser langkettigen Aziniumsalze beschreiben wir demnächst.

10) Tetrapropylhydrazin.

20 g Tripropylhydrazin, 30 g Propylbromid (etwa 2 Mol.), 10 g frisch gefälltes Magnesiumhydroxyd³¹⁾ und 10 ccm Alkohol wurden 18 Std. im Rohr auf 145° gehalten. Danach war der Rohrinhalt schwach gelbbraun geworden. Es wurde mit *n*-NaOH versetzt, kräftig durchgeschüttelt und ausgeäthert, die äther. Lösung mit K₂CO₃ getrocknet. Die Fraktionierung in Stickstoffatmosphäre ergab:

- 1) Sehr wenig Vorlauf,
- 2) 7 g vom Sdp.₁₁ 58—83° (Tri- und Tetrapropylhydrazin),
- 3) 12.8 g vom Sdp.₁₁ 84—90° (hauptsächlich Tetrapropylhydrazin),
kein Rückstand.

Aus Frakt. 3: 11.5 g vom Sdp.₁₁ 88.6—89.9° (Tetrapropylhydrazin = 45% d. Th.).

3.075, 3.400 mg Subst.: 8.130, 8.985 mg CO₂, 3.560, 4.17 mg H₂O. — 2.632, 2.732 mg Subst.: 0.325 ccm N₂ (22°, 738 mm), 0.341 ccm N₂ (20°, 738 mm). — 0.215, 0.245 mg Subst. in 4.225, 5.165 mg Campher (K = 36): Δ = 9.0°, 8.2°.

C₁₈H₂₈N₂ (200.2). Ber. C 71.93, H 14.08, N 13.99. Gef. C 72.11, 72.07. H 13.95, 13.72, N 13.88, 14.11, Mol.-Gew. 203.6, 208.2.

Molekular-Refraktion: n_D^{19.8} 1.439; d_{19.8} 0.8103. Gef. Mol.-Refr. 65.556. — Unter der Annahme, daß der Stickstoff im Tetrapropylhydrazin wie N in aliphatischen tertiären Aminen vorliegt, ber. für C₁₈H₂₈N₂ 65.496.

11) Tetrabutylhydrazin.

30 g Tributylhydrazin, 30 g Butylbromid (1.5 Mol.), 10 g Magnesiumhydroxyd und 25—30 ccm Alkohol wurden 16 Std. im Rohr auf 140° gehalten. Danach war die Lösung hellbraun geworden. Die Aufarbeitung wie unter 10) ergab:

- 1) Wenig Vorlauf vom Sdp.₁₂ 35—50°,
- 2) 13 g vom Sdp.₁₂ 102—130° (hauptsächlich Tributylhydrazin),
- 3) 18 g vom Sdp.₁₂ 131—140° (hauptsächlich Tetrabutylhydrazin),
- 4) etwas braunen öligen Rückstand.

Aus Frakt. 3: 16 g vom Sdp.₁₂ 133—134° (Tetrabutylhydrazin = 41.5% d. Th.).

2.735 mg Subst.: 7.630 mg CO₂, 3.500 mg H₂O. — 2.850 mg Subst.: 0.266 ccm N₂ (22°, 758 mm).

C₁₆H₂₈N₂ (256.3). Ber. C 74.91, H 14.16, N 10.93. Gef. C 75.08, H 14.32, N 10.89.

³¹⁾ Das Magnesiumhydroxyd wurde hergestellt durch Fällen einer 10-proz. MgCl₂-Lösung mit *n*-NaOH, Abzentrifugieren des voluminösen Niederschlages, welcher zunächst dreimal mit Wasser, dann mit 50-proz. Alkohol, schließlich mit absol. Alkohol gewaschen wurde (alles im Zentrifugenglas). Anschließend wurde im Vakuumexsiccator getrocknet. Man erhielt beim Pulverisieren eine ganz feine, staubende weiße Masse, welche sich beim Schütteln mit Wasser oder Alkohol darin sehr feinkörnig suspendiert.