

ARTHUR LÜTTRINGHAUS, JOCHEN JANDER
und RUPERT SCHNEIDER¹⁾

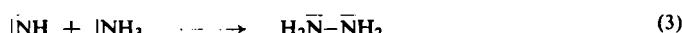
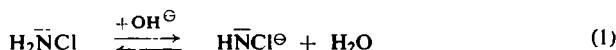
Cyclische Hydrazine aus α . ω -Diaminen

Aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Freiburg i. Br.
(Eingegangen am 19. Juni 1959)

*Herrn Prof. Dr. Ing. Dr. rer. nat. h. c. Clemens Schöpf zum 60. Geburtstag
zugeeignet*

Bei der Ausdehnung der RASCHIGSchen Hydrazinsynthese auf die Umsetzung primärer Amine mit ihren *N*-Chlorderivaten in basischem Medium hat die HCl-Eliminierung zu Aldiminien den Vorrang vor der bimolekularen Aufbaureaktion zu *N,N'*-Dialkyl-hydrazinen. Diamine mit günstiger Position beider Aminogruppen, wie α . ω -Diamino-propan und -butan, können dagegen über ihre mono-*N*-Chlorderivate zu fünf- bzw. sechsgliedrigen Hydrazinderivaten cyclisiert werden. Die dabei auftretenden Nebenreaktionen werden untersucht.

Bereits F. RASCHIG²⁾, der Entdecker der Hydrazinsynthese aus Ammoniak und Natriumhypochlorit, hat gefunden, daß bei Anwesenheit von Anilin in derartigen Ansätzen u. a. Phenylhydrazin entsteht. Erst in neuerer Zeit wurde die RASCHIGSche Hydrazinsynthese von L. F. AUDRIETH und seinen Mitarbeitern³⁾ zur Darstellung unsymmetrisch substituierter Hydrazine aus Chloramin angewandt. Der von RASCHIG vermutete Chemismus konnte gleichzeitig von J. JANDER⁴⁾ wie von L. F. AUDRIETH^{3,5)} und seiner Schule bestätigt und näher gedeutet werden. Dem primär entstandenen Chloramin entzieht nach dieser Vorstellung die Base ein Proton zu NHCl^\ominus (1); dieses geht durch Abspaltung eines Chlorions — insgesamt eine 1.1-Eliminierung — in $\text{N}-\text{H}$ über (2), das in der Sextett-Elektronenstruktur wie in der Reaktionsfähigkeit dem Carben (Methylen) $|\text{CH}_2$ ähnelt⁶⁾. Im System Wasser/Ammoniak addiert es bevorzugt letzteres zu Hydrazin⁷⁾ gemäß (3), wohl wegen der größeren Nucleophilie



¹⁾ Diplomarb. Univ. Freiburg 1959; einige Ergebnisse wurden bereits kurz mitgeteilt: Naturwissenschaften **44**, 442 [1957].

²⁾ F. RASCHIG, Ber. dtsch. chem. Ges. **40**, 4580 [1907]; Z. angew. Chem. **20**, 2065 [1907].

³⁾ J. Amer. chem. Soc. **77**, 790, 3131, 4726 [1955]; **78**, 563 [1956].

⁴⁾ Naturwissenschaften **42**, 178 [1955]; Z. anorg. allg. Chem. **280**, 264, 276 [1955].

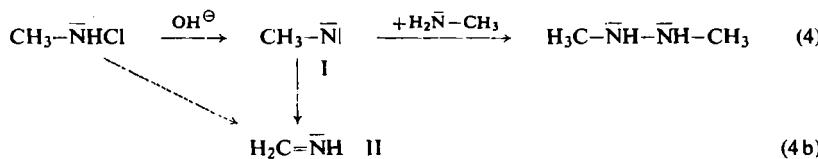
⁵⁾ J. Amer. chem. Soc. **77**, 2701, 4726 [1955].

⁶⁾ Auch aus diesem Grunde schlagen wir für $\text{N}-\text{H}$ die Bezeichnung *Imen* vor; die bisher benutzten Namen „Imid“ und „Imin“ erscheinen unvorteilhaft, da als allgemeine Bezeichnung einer anderen Stoffklasse bereits vergeben.

⁷⁾ Etwas abweichende Vorstellungen vertreten H. H. SISLER und seine Mitarbeiter; vgl. J. Amer. chem. Soc. **76**, 3912 [1954] und zahlreiche weitere Mitteilungen ebenda.

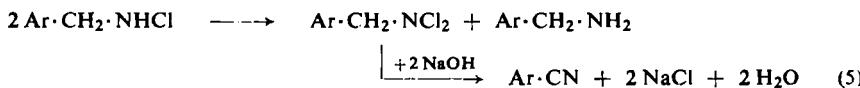
des NH_3 . U. WANNAGAT und H. KOHNEN^{7a)} vermochten das Imen im Gaszustand mit Ammoniak zu Hydrazin zu vereinigen.

Versucht man nun, die RASCHIGSche Hydrazinsynthese auf die Darstellung *N,N'*-substituierter Hydrazine auszudehnen, also z. B. ein primäres Amin mit dem Eliminierungsprodukt seines *N*-Chlorderivates nach (4) zum Dialkyhydrazin umzusetzen, so besteht die Gefahr, daß das Eliminierungsprodukt (I) sich (4b) rascher zum Aldimin (II) isomerisiert als mit dem Amin nach (4) zum Hydrazin reagiert. Das ist in der Tat der Fall. Sowohl *N*-Chlor-methylamin wie *N*-Chlor-äthylamin liefern, mit ihren entsprechenden Aminen umgesetzt, statt der gemäß (4) erwarteten *N,N'*-Dialkyl-hydrazine die nach (4b) entstehenden Aldimine; deren Hydrolyseprodukte, Formaldehyd bzw. Acetaldehyd, konnten in 48- bzw. 56-proz. Ausbeute isoliert werden.



Auch bei Umsetzung von *N*-Chlor-benzylamin mit Benzylamin fanden wir kein Hydrazinderivat, sondern in 39-proz. Ausbeute Benzonitril neben maximal 3% Benzaldehyd. Das *N*-Chlor-benzylamin bevorzugt in dem an sich geeigneten basischen Medium vor einer Protonenabspaltung offenbar eine Disproportionierung zu Benzylamin und *N,N*-Dichlor-benzylamin, welches unter Eliminierung von 2 HCl in Benzonitril übergeht (5). Die Bildung von Valeronitril bei der Selbstzersetzung von *N*-Chlor-amyldamin hat bereits A. BERG⁸⁾ festgestellt, und der leichte Übergang von *N*-Dichlor-aminen in Nitrile durch Alkali ist schon lange bekannt⁹⁾.

Ebenso wie sich *N*-Chlor-benzylamin selbst zum Dichlorderivat chloriert, wirkt, wie wir fanden, *N*-Chlor-methylamin transchlorierend auf Benzylamin: es bilden sich Methylamin und *N*-Chlor-benzylamin; letzteres geht in Gegenwart von Natronlauge, wie geschildert, in Benzonitril über.



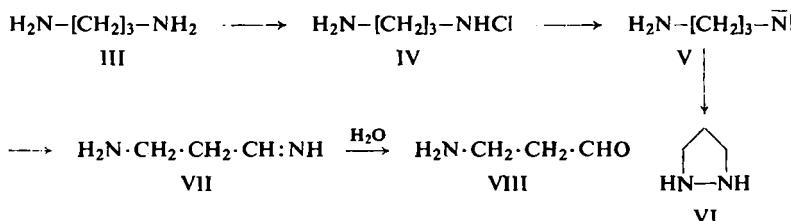
Gegenüber diesen Ausweichreaktionen (4b und 5) sollte die gewünschte Addition von NH₂-Gruppen an das Alkyl-imen R—N⁺ nur dann Aussicht haben, wenn ihre Geschwindigkeit gesteigert, die Aktivierungsenergie erniedrigt, die Stoßausbeute erhöht werden könnte. Dies ist vor allem dann zu erwarten, wenn die beiden Gruppen im gleichen Molekül in besonders günstiger Position zueinander stehen. Auf Grund solcher Überlegungen haben wir versucht, 1,3-Diamino-propan (III) und -butan (IX) über ihre *N*-Monochlorderivate (IV) bzw. (X) zum fünfgliedrigen (VI) bzw. sechs-gliedrigen (XI) Hydrazinderivat zu cyclisieren.

7a) *Angew. Chem.* **69**, 783 [1957].

⁸⁾ Ann. Chim. Physique [7] 3, 308 [1894].

9) A. WURTZ, Ann. Chim. Physique [3] 30, 454, 474 [1850]; V. MEYER, Ber. dtsch. chem. Ges. 8, 771 [1875].

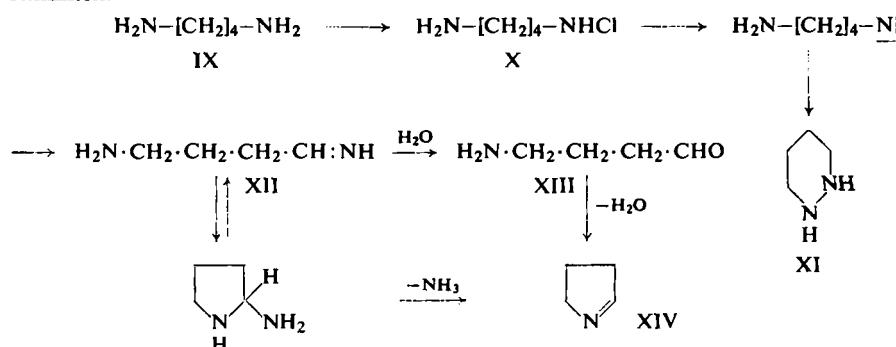
Das Monohydrochlorid von III und NaOCl im Mol.-Verhältnis 1:1 reagierten unter raschem Verbrauch des letzteren, also offenbar unter Bildung von IV. Vorsichtiges Erwärmen mit überschüssiger Natronlauge lieferte ein Reaktionsgemisch, das FEHLINGSche Lösung in der Kälte reduzierte, wie für *Pyrazolidin* (VI) zu erwarten. Der Versuch, dieses mittels Benzolsulfochlorids und Alkali als Benzolsulfoderivat abzuscheiden, lieferte in etwa 30-proz. Ausbeute (bezogen auf III) das Benzolsulfoderivat des *Pyrazolins*. VI ist also zum Pyrazolin dehydriert worden; dafür ist bemerkenswerterweise das Sulfochlorid verantwortlich, denn wir konnten Thiophenol als dessen Reduktionsprodukt nachweisen.



Die Säurehydrolyse des Benzolsulfoderivates mittels siedender 40-proz. Bromwasserstoffsäure ist mit einer weiteren Dehydrierung zu *Pyrazol* verbunden, das als Pikrat identifizierbar war. Hier fanden wir Diphenyldisulfid als korrespondierendes Reduktionsprodukt. VI, aus Trimethylendibromid gewonnen¹⁰⁾, verhielt sich bei beiden Umsetzungen genau gleich.

Der wahrscheinlich gleichzeitig über das Aldimin (VII) entstandene β -Aminopropionaldehyd (VIII) konnte wegen seiner Unbeständigkeit¹¹⁾ nicht gefaßt werden.

Das nächsthöhere Homologe, das 1,4-Diamino-butan (IX), bildete unter nahezu gleichen Reaktionsbedingungen in nur 11-proz. Ausbeute *Piperidazin* (XI), dessen IR-Spektrum und Bis-phenylharnstoffderivat mit authentischen Proben¹²⁾ übereinstimmten.



Die gegenüber dem fünfgliedrigen VI verringerte Ausbeute an cyclischem Hydrazinderivat (XI) zeigt, daß die intramolekulare „Umlagerung“ des X entsprechenden

¹⁰⁾ E. L. BUHLE, A. M. MOORE und F. Y. WISELOGLE, J. Amer. chem. Soc. **65**, 29 [1943].

¹¹⁾ A. WOHL, Ber. dtsch. chem. Ges. **34**, 1917 [1901].

¹²⁾ K. ALDER und H. NIKLAS, Liebigs Ann. Chem. **585**, 85 [1954].

Imens zum Sechsring langsamer verläuft als diejenige von V zum Fünfring. In Übereinstimmung damit kommt hier die konkurrierende Isomerisierung zum Aldimin (XII) stärker zur Geltung. Wie C. SCHÖPF und F. OECHLER¹³⁾ gezeigt haben, wird der zugehörige γ -Aminobutyraldehyd (XIII) oberhalb von p_{H} 3 sofort zur inneren Schiffsschen Base, Δ^1 -Pyrrolin (XIV), intramolekular kondensiert. Dies liegt nach H. KRIMM¹⁴⁾ trimer als *Tripyrrolin* vor, reagiert aber wie das Monomere. Aus dem Reaktionsgemisch konnte tatsächlich in 32-proz. Ausbeute *Tripyrrolin* isoliert werden. Es ließ sich nach SCHÖPF und OECHLER¹³⁾ mit *o*-Aminobenzaldehyd in das 2,3-Timethylen-1,2-dihydro-chinazoliniumhydroxyd überführen und als Pikrat fällen. Nach KRIMM¹⁴⁾ liefert *Tripyrrolin* mit *p*-Nitrophenylhydrazin ein Derivat des Monomeren, das ein Hydrochlorid gibt¹³⁾. Beide Derivate wurden mit authentischem Material identifiziert.

Das Prinzip der RASCHIGSchen Hydrazinsynthese ist also auf die Gewinnung 5- und 6-gliedriger 1,2-Diaza-cycloalkane, kaum aber höhergliedriger Homologer übertragbar.

In theoretischer Hinsicht spricht das Gesamtbild der geschilderten Umsetzungen (die leichte Verschiebarkeit der relativen Geschwindigkeit der konkurrierenden Reaktionen; die Notwendigkeit stark basischen Mediums für die Bildung sowohl der Aldimine wie der Cyclo-hydrazine) eher für einen Imen-Chemismus als für die vor allem von SISLER⁷⁾ verfochtene direkte Addition von Ammoniak und Chloramin zum Hydraziniumsalz. Beide Alternativen liegen zweifellos dicht beieinander und sind vielleicht deshalb stark milieubabhängig. R. APPEL^{14a)} hat für die von ihm kürzlich gefundenen Umsetzungen von Chloramin bzw. Hydroxylamin-*O*-sulfonsäure mit Phosphinen bzw. Thioäthern einen Imen-Chemismus wahrscheinlich gemacht.

Herrn Prof. Dr. C. SCHÖPF, Darmstadt, der uns die Vergleichspräparate freundlicherweise zur Verfügung stellte, sprechen wir verbindlichen Dank aus. Dem FONDS DER CHEMIE danken wir für materielle Unterstützung unseres Institutes.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Natriumhypochloritlösung: Die Vorschrift von G. H. COLEMAN und H. L. JOHNSON¹⁵⁾ wurde wie folgt variiert, um größere Konzentrationen zu erreichen: In eine auf -10° gekühlte Lösung von 250 g Natriumhydroxyd in 700 ccm Wasser leitet man unter starkem Rühren langsam, immer auf -10° haltend, Chlor ein. Sobald von Zeit zu Zeit genommene Proben aus verd. Quecksilber(II)-chloridlösung kein gelbes Quecksilberoxyd mehr fällen, beendet man das Einleiten und fügt so viel gekühlte Natronlauge zu, daß die Quecksilberoxydfällung eben wieder auftritt. Diese Hypochloritlösung ist, dunkel im Eisschrank aufgehoben, längere Zeit beständig.

Vor jedem Ansatz wird der Gehalt jodometrisch bestimmt.

I. Umsetzung primärer Mono-amine mit ihren *N*-Halogenderivaten

a) **Methylamin:** In einem Dreihalskolben mit Rührer kühlte man 73 g *Methylamin-hydrochlorid* (1.1 Mol), gelöst in 150 ccm Wasser, auf -3° ab und läßt unter Rühren 284 ccm

¹³⁾ Liebigs Ann. Chem. 523, 9 [1936]. ¹⁴⁾ Dissertat. Techn. Hochschule Darmstadt 1950.

^{14a)} Liebigs Ann. Chem. 618, 53 [1958]. ¹⁵⁾ J. Amer. chem. Soc. 55, 3001 [1933].

einer kalten 3.52 m *Hypochlorit*-Lösung (1 Mol NaOCl) so langsam zutropfen, daß stärkere Gasentwicklung ausbleibt. Ist die Anilinprobe auf Hypochlorit negativ, so fügt man, stets rührend und kühlend, eine Lösung von 2 g Gelatinepulver in 30 ccm Wasser zu und läßt 400 g einer stark gekühlten 33-proz. *Methylamin*-Lösung (4 Mol) einfließen. Nach weiteren 10 Min. fügt man die Lösung von 60 g Natriumhydroxyd in 150 ccm Wasser in kleinen Portionen langsam zu und entfernt das Kühlbad. Das Gemisch erwärmt sich langsam etwas über Raumtemperatur. Man röhrt kräftig, um die Bildung größerer Tröpfchen von *N*-Chlor-methylamin zu verhindern und erwärmt nach 2 Stdn. noch 30 Min. auf dem Wasserbad.

Eine Probe der Reaktionslösung scheidet in schwefelsaurer Lösung mit 2.4-Dinitrophenylhydrazin das gelbe 2.4-Dinitrophenylhydrazon des *Formaldehyds* aus, aus Alkohol Schmp. 167° (Lit.: 167°).

Destilliert man die Gesamtlösung unter Stickstoff bei verminderter Druck, bis ein trockener Salzrückstand verbleibt, fängt in einer etwas Wasser enthaltenden, stark gekühlten Vorlage auf, säuert das Destillat mit Salzsäure an und bringt i. Vak. zur Trockne, so erhält man einen braunen Rückstand, der noch viel *Methylamin*-hydrochlorid enthält. Unter Eiskühlung am Rückflußkühler mit überschüss. 50-proz. Natronlauge versetzt, entwickelt er *Methylamin*. Destillation unter Stickstoff bei Normaldruck, Badtemperatur bis 160° gesteigert, liefert 9 ccm einer bei 80–90° übergehenden gelblichen, übelriechenden Flüssigkeit, die hauptsächlich aus Wasser besteht, Fehlingsche Lösung reduziert und, schwach salzsauer gemacht, mit stark verd. NaNO₂-Lösung und einer Spur Eisen(III)-chlorid eine indigoblau Färbung liefert (Reaktion auf *N,N'*-Dimethyl-hydrazin¹⁶⁾).

Aus 2 ccm des gleichen Destillates fallen mit einer schwefelsauren Lösung von 2.4-Dinitrophenylhydrazin 0.05 g *Formaldehyd*-2.4-dinitrophenylhydrazon. Sowohl mit Benzolsulfochlorid wie mit Benzoylchlorid nach SCHOTTEN-BAUMANN entstehen Harze, aus denen kein definiertes Derivat zu isolieren ist. *N,N'*-Dimethyl-hydrazin kann demnach höchstens in Spuren entstanden sein.

Der aus II gebildete *Formaldehyd* wird aus einem gleichen Ansatz wie folgt bestimmt: Man säuert mit halbkonzentrierter Schwefelsäure an und destilliert unter Stickstoff bei verminderter Druck in eine eisgekühlte, 50 ccm verd. Schwefelsäure enthaltende Vorlage hinein. Den Rückstand wäscht man zweimal mit je 40 ccm Alkohol und vereinigt diesen mit dem Destillat. In einer gemessenen Probe wird auf übliche Weise mit schwefelsaurer 2.4-Dinitrophenylhydrazinlösung der *Formaldehyd* bestimmt. Das Hydrazon fällt in Rohausbeute von 48%, bezogen auf das eingesetzte Hypochlorit, mit Schmp. 165° an. Aus Alkohol Schmp. und Misch-Schmp. 167°.

b) *Äthylamin*: Man neutralisiert 55 g einer 33-proz. *Äthylamin*-Lösung (0.38 Mol) mit halbkonz. Salzsäure (Methylorange), kühlt auf –2°, setzt, wie beim *Methylamin* beschrieben, mit 108 ccm 3.14 m *Natriumhypochlorit* (0.35 Mol) und nach beendigter Chlorierung auf Zusatz von 20 ccm 5-proz. Gelatinelösung analog mit 200 g einer 33-proz. wäßrigen *Äthylamin*-Lösung (1 Mol), sodann, wieder unter starkem Rühren, rasch mit 40 g Natriumhydroxyd in 100 ccm Wasser um. Es darf keine Entmischung eintreten, da sonst die Reaktion nicht beherrscht wird. Zu Ende erhitzt man wiederum 30 Min. lang am Wasserbad. Das Gemisch muß dann klar grün-gelb geworden sein und darf aus einer sauren Kaliumjodidlösung kein Jod mehr abscheiden.

Die Aufarbeitung erfolgt wiederum wie beim *Methylamin*-Ansatz beschrieben. Man erhält zuletzt etwa 6 ccm eines gelblichen Destillates, das wieder zum größten Teil aus Wasser besteht, eine sehr schwache Fehlingsche Reaktion gibt und nach dem Ansäuern mit Schwefel-

¹⁶⁾ D. KLAMMANN und G. HOFBAUER, Mh. Chem. 84, 67 [1953].

säure mit *p*-Nitrophenylhydrazin das *p*-Nitrophenylhydrazon des Acetaldehyds in so kleiner Menge liefert, daß nach dem Umkristallisieren aus Benzol nur noch die Schmelzpunktsprobe durchführbar ist. Schmp. 127.5° (Lit.: Schmp. 127.5°) (Mischprobe). *N,N'*-Diäthylhydrazin war hier ebenfalls nicht nachweisbar.

Die Acetaldehydbestimmung erfolgte ebenfalls wie für den Formaldehyd beschrieben, jedoch mit *p*-Nitrophenylhydrazin. Die Ausbeute an *Acetaldehyd* betrug danach 56 % d. Th.

c) *Benzylamin*: 10.7 g frisch dest. *Benzylamin* (0.1 Mol) werden mit 2*n* HCl neutralisiert und in einem Dreihalskolben unter Eiskühlung und kräftigem Röhren langsam mit 32 ccm 3*m* *Natriumhypochlorit* (0.1 Mol) versetzt. *N*-Chlor-benzylamin scheidet sich als milchige Emulsion, bei zu schwachem Röhren auch in Tropfenform am Boden ab, was zur Verpuffung führen kann. 1 g Gelatine in 15 ccm Wasser wird zugesetzt und innerhalb von 30 Min. 43 g *Benzylamin* (0.4 Mol) zugefügt. Da das Gemisch sich hierbei schwach erwärmt, werden nur sehr langsam — innerhalb einer Stunde — 10 g *Natriumhydroxyd* in 50 ccm Wasser zugegeben. Auch hier muß die Emulsion durch kräftiges Röhren bei Eiskühlung erhalten bleiben. Der Chloramingeruch verschwindet oft erst nach vielen Stunden. Dann erst erwärmt man 30 Min. auf 30°. Das abgeschiedene Öl wird in Äther aufgenommen, dieser über *CaCl₂* getrocknet und verjagt. Der Rückstand liefert ohne Vorlauf bei 27 Torr und 82–84° etwa 6 g eines farblosen, in Wasser unlöslichen Öls. Dieses wird dreimal mit je 15 ccm 4*n* HCl ausgeschüttelt, dieser Auszug unter Stickstoff im Wasserstrahlvakuum eingedampft. Er hinterläßt fast reines *Benzylamin-hydrochlorid*, Schmp. 232°, aus Alkohol Schmp. 239° (Lit.: Schmp. 240°) (Mischprobe). Hydrazobenzol bzw. Benzidin oder Azobenzol waren nicht nachweisbar.

Nachweis des Benzonitrils: Das verbliebene farblose Öl, nach Benzonitril riechend, wird durch 3 stdg. Kochen mit 6*n* HCl unter Rückfluß zu Benzoësäure verseift; Ausb. 4.1 g (entspr. 39 % d. Th.) an Nitril, bezogen auf das eingesetzte *Natriumhypochlorit*. Schmp. 122°, Mischprobe.

Behandelt man das *N*-Chlor-benzylamin in gleicher Weise unter denselben Bedingungen, aber ohne den Zusatz von *Benzylamin* und Gelatine, dann beträgt die Ausbeute an Benzonitril (als Benzoësäure) nach der gleichen Aufarbeitung 4.6 g (44 % d. Th.).

Nachweis von Benzaldehyd: Das ölige Destillat, aus einem gleichen Ansatz erhalten, wird redestilliert. Eine Probe zeigt im IR-Spektrum eindeutig die Banden des Benzonitrils und *Benzylamins*, Benzaldehyd dagegen nicht mit Sicherheit an. Die Hauptmenge wird mit verd. Schwefelsäure leicht angesäuert und so viel Alkohol zugegeben, wie zur Lösung erforderlich. Auf Zugabe von 3 g 2,4-Dinitrophenylhydrazin in 15 ccm Alkohol und 7 ccm konz. Schwefelsäure bildet sich ein feiner roter Niederschlag, durch Anspritzen mit wenig Wasser vermehrt: *Benzaldehyd-2,4-dinitrophenylhydrazon*, Schmp. 234°, Ausb. 0.14 g (rd. 1 % d. Th., bezogen auf das eingesetzte Hypochlorit), aus Alkohol Schmp. 236° (Lit.: Schmp. 237°), Mischprobe.

Setzt man das *N*-Chlor-benzylamin mit *Natriumhydroxyd* während 20 Min. bei 40–50° um, so steigt die Benzaldehyd-Ausbeute auf 3 % d. Th.

Umsetzung von Benzylamin mit N-Chlor-methylamin: Zu 5 g *Methylamin-hydrochlorid* (0.06 Mol) in 30 ccm Wasser, stark gekühlt, fügt man 20 ccm eiskalte 3*m* *Natriumhypochlorit*-Lösung (0.06 Mol) (wie unter Ia)), dann unter kräftigem Röhren 5 ccm einer 5-proz. Gelatinelösung und 21 g *Benzylamin* (0.2 Mol). Es bildet sich sofort die dicke milchige Emulsion von *N*-Chlor-benzylamin, wobei der Geruch von *Methylamin* auftritt. Eine Lösung von 7 g *Natriumhydroxyd* in 25 ccm Wasser läßt man langsam zutropfen. Nach 3 stdg. Röhren ist die Reaktion beendet. Nun wird in gleicher Weise verfahren wie bei der Aufarbeitung auf Benzonitril aus *N*-Chlor-benzylamin. Man erhält 1.85 g Benzoësäure (29 % d. Th., bezogen auf das eingesetzte *Natriumhypochlorit*).

II. Umsetzung von α, ω -Diaminen mit Hypochlorit

a) *Pyrazolidin aus 1,3-Diamino-propan*: 16 g Trimethylendiamin (0.25 Mol) (III) werden mit 2 n HCl neutralisiert (Methylorange). Nach Zufügen von weiteren 16 g Trimethylendiamin wird die jetzt 0.5 Mol Trimethylendiamin-monohydrochlorid enthaltende Lösung mit Wasser auf etwa 600 ccm verdünnt und in einem mit Eis gekühlten Dreihalskolben unter kräftigem Rühren tropfenweise mit 173 ccm einer eiskalten 2.9 m Natriumhypochlorit-Lösung versetzt. Die Temperatur der Lösung soll nicht über 5° steigen, der Zusatz des Hypochlorits so langsam erfolgen, daß keine Gasentwicklung erfolgt. Dem Gemisch werden 30 ccm 5-proz. Gelatinelösung zugesetzt, dann wird die Kühlung unterbrochen und in kleinen Portionen innerhalb einer Stunde unter kräftigem Rühren (dies ist wieder für die Ausbeute entscheidend) 50 g festes Natriumhydroxyd zugegeben. Unter Erwärmung bis auf etwa 60° entweicht Ammoniak. Nach etwa 2 Stdn. wird die Reaktion durch 1 stdg. Erwärmen auf 90° beendet. Das Gemisch, das Fehlingsche Lösung kräftig reduziert, in dem aber kein Aldehyd nachgewiesen werden kann, hat sich dunkelgelb gefärbt und scheidet eine geringe Menge feiner Flocken ab. Es wird im Wasserstrahlvakuum destilliert. Zu Beginn geht nur ammoniakhaltiges Wasser über, dann bei 55° und 26 Torr ein stark basisches, farbloses Öl, das Fehlingsche Lösung bei Raumtemperatur reduziert, im wesentlichen aus Pyrazolidin bestehend, vermischt mit nicht umgesetztem Diamin. Der braune Salzrückstand im Kolben, der mit einer harzigen Substanz durchsetzt ist, wird dreimal mit je 30 ccm Äther ausgewaschen, dieser nach Zusatz von 100 ccm Wasser verdampft und das zurückbleibende Wasser nach Filtration mit obigem Destillat vereinigt.

Zur Umsetzung des Pyrazolidins und des restlichen Trimethylendiamins mit Benzolsulfochlorid wird das Destillat mit 80 g Natriumhydroxyd stark alkalisch gemacht, auf 0° gekühlt und unter kräftigem Rühren so lange tropfenweise mit *Benzolsulfochlorid* versetzt, bis dessen Geruch längere Zeit bestehen bleibt und sich Tropfen davon am Boden ansammeln. Es scheiden sich weiße Flocken ab, die sich zusammenballen. Man fügt weitere 20 g Natriumhydroxyd zu und läßt auf Raumtemperatur (nicht über 30°, da sonst Harze entstehen) kommen. Nach 3 Stdn. ist das Benzolsulfochlorid nahezu verseift. Der Niederschlag wird abfiltriert, auf Ton gepreßt und mittels wenig Äthers von noch anhaftendem Benzolsulfochlorid befreit. Aus Alkohol schöne farblose Tafeln des *Mono-benzolsulfonyl-pyrazolins*, Schmp. 134°; Ausb. 36.4 g (33% d. Th., bezogen auf Trimethylendiamin).

$C_9H_{10}N_2O_2S$ (210.3) Ber. C 51.21 H 4.80 N 13.25 S 15.24
Gef. C 51.42 H 4.85 N 13.23 S 15.18 (GROTE-KREKELER)

Aus authent. *Pyrazolidin*¹⁰⁾ erhält man in gleicher Weise dasselbe *Pyrazolin*-Derivat (Mischprobe).

$C_9H_{10}N_2O_2S$ (210.3) Ber. C 51.21 H 4.80 N 13.25 Gef. C 51.04 H 4.56 N 12.97

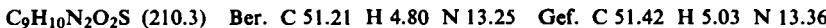
Bestimmung des nicht umgesetzten 1,3-Diamino-propans: Das alkalische Filtrat vom Benzolsuloderivat des Pyrazolins wird mit Salzsäure stark angesäuert. Dabei scheidet sich der feinkristalline Niederschlag des *Trimethylen-bis-benzolsulfamids* ab. Gleichzeitig tritt ein starker Geruch nach *Thiophenol* auf. Das Derivat wird abfiltriert und aus Benzol umkristallisiert, Schmp. 96° (Lit.: 96°), Ausb. 17.6 g (10% d. Th., bezogen auf das eingesetzte Trimethylendiamin) (Mischprobe).

Das beim Ansäuern freigewordene Thiophenol kann durch Ausschütteln mit Petroläther und anschließendes Verdunstenlassen – es bleiben 2–3 Tropfen zurück – isoliert werden.

Benzolsulfoderivat aus Pyrazolin: 1 g *Pyrazolin*, nach F. WIRSING¹⁷⁾ aus Acrolein und Hydrazin dargestellt, wird in 30 ccm Pyridin unter Kühlung mit 3 g *Benzolsulfochlorid* um-

¹⁷⁾ J. prakt. Chem. [2] 50, 531, 544 [1894].

gesetzt. Nach 10 Min. wird mit Wasser verdünnt; Ausbeute 83%, aus Alkohol farblose Platten, Schmp. 134°, identisch mit dem aus Pyrazolidin dargestellten Derivat.



Verseifung des Benzolsulfonyl-pyrazolins: Pyrazol: 10.5 g des Derivates werden 2 Stdn. mit 60 ccm 48-proz. Bromwasserstoffsäure unter Rückfluß gekocht. Es scheidet sich *Diphenyl-disulfid* ab, das nach dem Erkalten erstarrt. Es wird abfiltriert; aus Alkohol Schmp. 61° (Lit.: 61°), Ausb. 1.2 g (22% d. Th., bezogen auf das Benzolsulfoderivat). Mit Zink in Salzsäure wird es zum Thiophenol reduziert.

Das Filtrat wird i. Vak. von der Bromwasserstoffsäure befreit, der weiße Rückstand mit einem Überschuß von 50-proz. Natronlauge verrieben. Man läßt darauf das zerriebene Gemisch in einen Kolben eintropfen, in dem sich etwa 50 ccm Äther befinden, und röhrt heftig. Beide Teile müssen gut durchmischt werden. Dann läßt man absitzen und dekantiert den Äther; dasselbe wird nochmals mit neuem Äther wiederholt. Beide Auszüge werden vereinigt und über Natriumsulfat getrocknet; sie hinterlassen rohes *Pyrazol*, Schmp. 65°, Ausb. 1.6 g (47% d. Th., bezogen auf das Benzolsulfoderivat des Pyrazolins). Aus Ligroin weiße Nadeln, Schmp. 69° (Lit.: 69°), Mischprobe bei 68–69°; Pikrat, in Äther dargestellt: aus Alkohol gelbe Nadeln, Schmp. 158–159° (Lit.: 159°), Mischprobe bei 158–159°.

b) *Piperidazin aus 1,4-Diamino-butan:* Ein auf –5° gekühltes Gemisch von 242 ccm 3.1 m *Natriumhypochlorit* und 25 g *Natriumhydroxyd* in 60 ccm Wasser läßt man einer Lösung von 120 g *Tetramethylendiamin-dihydrochlorid* (0.75 Mol) in 700 ccm Wasser, die sich in einem Dreihalskolben befindet, unter kräftigem Rühren so zutropfen, daß die Temperatur nicht über 0° steigt. Dann fügt man sogleich 50 ccm einer 5-proz. wäßrigen Gelatinelösung sowie die Lösung von 70 g *Natriumhydroxyd* in 200 ccm Wasser zu, wobei die Temperatur trotz Kühlung über 10° steigt. Nach 1 Stde. entfernt man das Kühlbad und röhrt weiter, bis die Lösung klar ist und sich wenige helle Flöckchen abscheiden. Eine Probe gibt eine schwache Fehling-Reaktion; erst nach längerem Kochen mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin in schwefelsaurer Lösung fällt ein dichter gelber Niederschlag, dem entstandenen Δ^1 -Pyrrolin entstammend. Man fraktioniert unter verminderter Druck, Vorlage mit Eis/Kochsalz gekühlt. Der letzte Teil des Destillates enthält *Piperidazin* und nicht umgesetztes Diamin, raucht an der Luft und reduziert Fehlingsche Lösung kräftig. Den Kolbenrückstand löst man durch Schütteln mit Äther von der Wand und zerreibt ihn in einer Reibschale mit Äther. Der gesamte Ätherauszug wird an einer 30-cm-Kolonne (mit Drahtnetz-Füllkörpern) über etwas Wasser langsam abdestilliert, da *Piperidazin* mit Äther etwas flüchtig ist, der wäßr. Rückstand, mit dem Gesamtdestillat vereinigt, über eine Kolonne destilliert. Zwischen 96 und 102° gehen Wasser und Δ^1 -Pyrrolin über. Wenn bei einer Ölabdtemperaturen von 145° nichts mehr übergeht, unterbricht man. Den gelben, ölichen Kolbenrückstand, hauptsächlich *Tetramethylendiamin* und *Piperidazin* neben *Tripyrrolin* enthaltend, fraktioniert man über NaOH. Bei 16 Torr gehen zwischen 55 und 69° etwa 10 ccm einer stark rauchenden und reduzierenden, farblosen Flüssigkeit über. Ohne Zwischenlauf folgen 3 ccm *Tripyrrolin* bei 164–167°. Der geringe Rückstand wird verworfen.

Die zwischen 55 und 69° übergegangene Fraktion liefert an der Drehbandkolonne folgende Fraktionen (48 Torr):

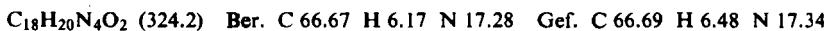
34°	1 ccm Wasser und Δ^1 -Pyrrolin
34–69°	0.8 ccm Zwischenlauf
69–70°	2 ccm <i>Piperidazin</i>
70–78°	0.6 ccm Zwischenlauf
78–79°	2.7 ccm 1,4-Diamino-butan

Aus dem Rückstand können bei 15 Torr (ohne Kolonne) zwischen 163 und 165° noch 3 ccm Tripyrrolin überdestilliert werden, die zuvor z.T. als Monomeres niedriger übergegangen waren. (Da diese Aufarbeitung verständlicherweise sehr verlustreich ist, wurde die Ausbeute an Piperidazin aus dem Destillat vom Reaktionsgemisch noch jodometrisch bestimmt (vgl. weiter unten)).

Tripyrrolin: Alle bei der oben beschriebenen Aufarbeitung angefallenen wäbrigen Δ^1 -Pyrrolin-Lösungen werden vereinigt und mit so viel festem Kaliumhydroxyd versetzt, bis sich eine ölige Schicht auf der Oberfläche bildet, die in Benzol aufgenommen wird. Die wäbr. Schicht liefert bei 14 Torr ein noch pyrrolinhaltiges Destillat. Es scheidet, mit festem Kaliumhydroxyd versetzt, weiteres Öl ab. Dessen Benzollösung wird mit der ersten sowie den anderen Tripyrrolinfaktionen vereinigt und nach Vertreiben des Benzols über festem NaOH fraktioniert. Man erhält insgesamt bei 164–165° und 15 Torr ohne Vorlauf 16.5 g *Tripyrrolin* (32% d. Th.).

Zur Charakterisierung und Reinheitsprüfung diente das IR-Spektrum; es zeigte als einzige Beimengung Wasser an.

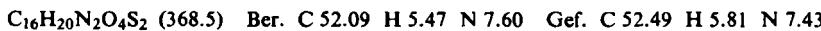
Zur Identifizierung des *Piperidazins* werden 0.5 g davon nach K. ALDER und H. NIKLAS¹²⁾ mit Phenylisocyanat in das Bis-phenylharnstoff-Derivat übergeführt. Aus Eisessig erhält man 1.1 g eines feinkristallinen weißen Pulvers, Schmp. 283° (Lit.: Schmp. 283°), Mischprobe mit authent. Material¹²⁾ bei 282–283°.



Auch das IR-Spektrum des *Piperidazins* stimmte mit demjenigen eines aus Butadien und Azodicarbonsäureester, Hydrierung, Verseifung und Decarboxylierung¹²⁾ gewonnenen Vergleichspräparates überein, bis auf wechselnde Wassergehalte.

Bestimmung des Gesamtgehaltes an Piperidazin und nicht umgesetztem 1,4-Diamino-butans: Da noch keine Methode zur maßanalytischen Bestimmung cyclischer Hydrazinderivate bekannt ist, wird die Titration mit Kaliumjodat nach L. F. AUDRIETH und L. H. DIAMOND¹³⁾ zur Bestimmung monosubstituierter Hydrazine hierauf übertragen. Zur Einstellung einer $n/10$ Kaliumjodatlösung werden 1.22 g authent. *Piperidazins* im Meßkolben mit Wasser auf 500 ccm gebracht. 50 ccm davon verbrauchten, mit 150 ccm konz. Salzsäure versetzt und mit 15 ccm Chloroform unterschichtet, 20.1 ccm $n/10$ KJ_3 . Der Endpunkt ist beim Schütteln an der auftretenden Violettfarbe im Chloroform gut zu erkennen. Gemäß dieser Bestimmung enthielt das Rohdestillat des oben beschriebenen Ansatzes aus Tetramethylendiamin und Hypochlorit 11% *Piperidazin*, bezogen auf das Diamin.

Zur Bestimmung des nicht umgesetzten 1,4-Diamino-butans werden 200 ccm des Rohdestillates mit 35 g Natriumhydroxyd und unter Kühlen und Röhren so lange mit Benzolsulfochlorid versetzt, bis dessen Geruch bestehen bleibt. Man erwärmt, um überschüss. Sulfochlorid zu verseifen, filtriert von wenig Harz (wohl dem *Piperidazin* entstammend) und fällt mit konz. Salzsäure die langen farblosen Nadeln des 1,4-Bis-benzolsulfonylaminobutans aus; die Rohausbeute (Schmp. 130°) zeigt an, daß 14.5% des Diamins bei der Umsetzung mit Hypochlorit unverändert geblieben sind. Aus Alkohol glänzende Blättchen, Schmp. 132°, Mischprobe mit einem aus 1,4-Diamino-butans hergestellten Derivat ebenfalls bei 132°.



Zur Charakterisierung des *Tripyrrolins* wurden nach KRIMM¹⁴⁾ 0.5 g davon mit 2.2 g *p*-Nitrophenylhydrazin in 15 ccm 2*n* HCl umgesetzt. Es fallen goldgelbe Nadeln des 4-Amino-

¹⁸⁾ J. Amer. chem. Soc. 76, 4869 [1954].

butyraldehyd-*p*-nitrophenylhydrazen-hydrochlorids aus, Ausb. 1.1 g; Schmp. 217° (Zers.) (Lit.¹⁴⁾: 218°), Mischprobe: 217° (Zers.).

$C_{10}H_{14}N_4O_2 \cdot HCl$ (258.7) Ber. C 46.45 H 5.85 N 21.60 Gef. C 46.28 H 5.96 N 21.40

Zur weiteren Charakterisierung des Tripyrrolins werden nach KRIMM¹⁴⁾ 0.4 g davon mit Salzsäure neutralisiert und mit 0.8 g *o*-Aminobenzaldehyd in 250 ccm Citratpuffer-Lösung (22 g Citronensäure und 8.5 g Natriumhydroxyd auf 1 l Wasser) kondensiert. Es entsteht die von KRIMM beschriebene Orangefarbe. Mit 1.8 g feingepulverter Pikrinsäure fällt nach einigen Stunden das orangefarbene 2,3-Trimethylen-1,2-dihydro-chinazoliniumpikrat in einer Ausbeute von 0.75 g, Schmp. 170° (Lit.: 173¹⁴⁾, 170–171¹³⁾), nach zweimaligem Umkristallisieren aus Alkohol Schmp. 168°. Das authent. Material, von Prof. SCHÖPF zur Verfügung gestellt, schmolz ebenfalls bei 168°, Mischprobe bei 167°. Die Analyse liefert etwas zu hohe CH-Werte, offenbar infolge partiellen Pikrinsäure-Verlustes.

$C_{17}H_{15}N_5O_7$ (401.4) Ber. C 50.88 H 3.77 N 17.45 Gef. C 51.38 H 4.29 N 17.21

WALTER HIEBER und WALTER FREYER

Über phosphinsubstituierte Mangancarbonyle¹⁾

Aus dem Anorganisch-Chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule München
(Eingegangen am 19. Juni 1959)

Herrn Kollegen Cl. Schöpf in Freundschaft zum 60. Geburtstag gewidmet

Reaktionen des Mangancarbonyls mit Phosphinen führen zu Monosubstitutionsprodukten, entspr. $Mn(CO)_4PR_3$, die je nach der Natur des Restes R ein- oder zweikernig gebaut sind. Einkernige, paramagnetische Verbindungen leiten sich von Triphenyl- oder Triäthylphosphin und den homologen Arsenen und Stibinen ab, während mit Tricyclohexylphosphin und Triphenylphosphit diamagnetische, zweikernige Derivate entstehen; in Lösung ist häufig ein temperaturabhängiges Gleichgewicht zwischen der monomeren und der dimeren Form anzunehmen. Auf Grund von IR-Spektren und Dipolmessungen wird der räumliche Bau der Verbindungen erörtert.

Neben den ausführlich beschriebenen Substitutionsreaktionen der Manganpentacarbonylhalogenide²⁾ ist es auch möglich, im Mangancarbonyl selbst Kohlenoxyd durch die gleiche Anzahl anderer Komplexliganden zu ersetzen. Solche Substitutionsreaktionen unter Beibehaltung der Oxydationszahl 0 des Zentralatoms geben vor

¹⁾ 103. Mitteil. über Metallcarbonyle. — 102. Mitteil.: W. HIEBER und K. ENGLERT, Z. anorg. allg. Chem. 300, [1959], im Druck.

²⁾ W. HIEBER und W. SCHROPP JR., Z. Naturforsch. 14b, 460 [1959]; E. W. ABEL und G. WILKINSON, J. chem. Soc. [London] 1959, 1501.