

## SIEGFRIED R. PAULSEN und GEORG HUCK

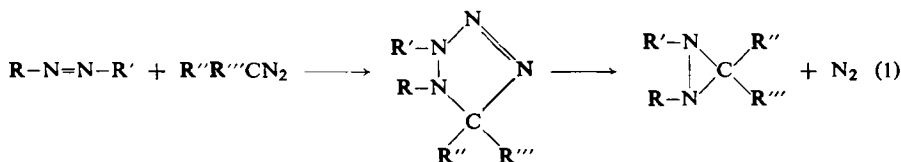
Beitrag zur Chemie der Diaza-cyclopropane<sup>1)</sup>

Aus der Bergbau-Forschung GmbH (Forschungsinstitut des Steinkohlenbergbauvereins),  
Essen-Kray

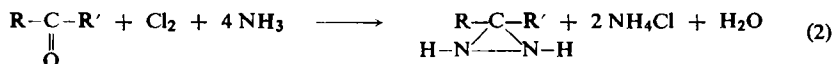
(Eingegangen am 3. Oktober 1960)

Die vor kurzem entdeckte Synthese der Diaza-cyclopropane<sup>2,3)</sup> durch gemeinsame Reaktion von Ammoniak und Chlor mit Ketonen oder Aldehyden wurde von uns im gleichen Zeitraum aufgefunden. Die Reaktionsbedingungen mit ihren Konkurrenzreaktionen werden beschrieben. Es werden einige physikalische Daten und ein IR-Spektrum gegeben; eine Lücke in der Strukturaufklärung wird geschlossen. Die Analogie zwischen Oxaza- und Diaza-cyclopropanen wird herausgestellt.

Diaza-cyclopropane sind schon früher dargestellt worden. Ihre Synthese bestand in der gemeinsamen Reaktion von Azo- mit Diazoverbindungen<sup>1)</sup>, bei der zunächst durch Addition ein Fünfring gebildet wurde, der bei thermischer Behandlung unter Stickstoffabspaltung ein Diaza-cyclopropan-Derivat ergab. Auf diesem Wege sind daher nur Verbindungen zu erhalten, deren Wasserstoffatome am Stickstoff substituiert sind.



3-Alkyl- bzw. 3,3-Dialkyl-diaza-cyclopropane sind durch gemeinsame Reaktion von Ketonen oder Aldehyden mit Chlor und Ammoniak im Sinne folgender Reaktionsgleichung zugänglich geworden:



H. J. ABENDROTH und G. HENRICH<sup>2,3)</sup> arbeiten dabei in der Gasphase bei höherer Temperatur. Wir haben diese Reaktion unabhängig von den genannten Arbeiten während des gleichen Zeitraums durchgeführt und konnten ebenfalls eine Reihe von Diaza-cyclopropanen darstellen und isolieren.

<sup>1)</sup> Die Diaza-cyclopropane sind in der Lit. verschieden bezeichnet worden, wie Hydrazimethylen, *N,N'*-Methylen-hydrazin (Beilstein, 4. Aufl. 23, S. 1), Hydrazimethan (E. MÜLLER, Ber. dtsh. chem. Ges. 47, 3002 [1914] sowie H. STAUDINGER und A. GAULE, ebenda 49, 1961 (II) [1916]); Azimethan (L. HORNER und E. LINGNAU, Liebigs Ann. Chem. 591, 21 [1954]); Diaziridin (H. J. ABENDROTH und G. HENRICH<sup>2,3)</sup>, E. SCHMITZ<sup>6)</sup>).

<sup>2)</sup> H. J. ABENDROTH und G. HENRICH, Angew. Chem. 71, 283 [1959].

<sup>3)</sup> FARBENFABRIKEN BAYER (Erfinder: H. J. ABENDROTH und G. HENRICH), D.A.S. 1 082 889.

Wir stellen die Diaza-cyclopropane durch Reaktion von gasförmigem Chlor und Ammoniak mit flüssigen Ketonen oder Aldehyden bei  $-20^{\circ}$  bis  $+20^{\circ}$  dar. Am einfachsten leitet man in eine der genannten Carbonylverbindungen unter Rühren und Kühlen direkt Ammoniak und Chlor ein. Bessere Ausbeuten werden aber erhalten, wenn ein oder beide Gase mit Stickstoff verdünnt werden und in einem Rohr für eine längere Berührungszeit der Reaktionsteilnehmer gesorgt wird. Die Carbonylverbindungen können auch mit einem inerten Lösungsmittel gemischt eingesetzt werden. Bei Verwendung höherer Ketone, wie z. B. Methyl-isobutyl-keton oder Acetophenon, ist es sogar vorteilhaft, durch ein Lösungsmittel, wie Methanol, die Ammoniaklöslichkeit des Reaktionsmediums zu erhöhen.

Das System Carbonylverbindung/Ammoniak/Chloramin bietet auch andere Reaktionsmöglichkeiten, wie die Bildung stickstoffhaltiger Kondensationsprodukte oder die Entstehung von Chloriminen, Hydrazonen bzw. Azinen<sup>4)</sup>. In welchem Verhältnis die Einzelreaktionen ablaufen, hängt weitgehend vom eingesetzten Keton oder Aldehyd und den Reaktionsbedingungen ab. Beim Arbeiten mit Aceton oder Cyclohexanon in flüssiger Phase verläuft die Kondensation so schnell, daß sie neben der Ringreaktion beträchtlich ins Gewicht fällt oder gar selbst zur Hauptreaktion wird. Sie kann durch Verminderung der Ammoniakkonzentration, z. B. durch unpolare Lösungsmittel, zurückgedrängt werden.

Die Azinbildung wird durch Wasser und Erhöhung der Reaktionstemperatur begünstigt. In der aliphatischen Reihe haben wir aber in sehr guten Ausbeuten Diaza-cyclopropane in wäßriger Emulsion erhalten, wenn die Reaktion bei tieferen Temperaturen (um  $0-20^{\circ}$ ) durchgeführt wird. Auch Zusatz von Natronlauge verhindert die Bildung des Dreieringes nicht. Bei  $80^{\circ}$  erhält man dagegen z. B. mit Butanon das Diaza-cyclopropan nur noch spurenweise. Anders liegen die Verhältnisse aber, wenn Acetophenon verwendet wird; dann entsteht in Anwesenheit von Wasser auch bei einer Reaktionstemperatur von ca.  $+10^{\circ}$  kaum noch das erwartete Diaza-cyclopropan, sondern hauptsächlich das Azin.

Aus der Reaktionslösung wurden die Diaza-cyclopropane durch Destillation isoliert und anschließend durch Redestillation oder Kristallisation gereinigt. Nicht in allen Fällen, in denen die Diaza-cyclopropane im Reaktionsmedium nachzuweisen waren, wurden sie schon isoliert, obwohl sie in z. T. guten Ausbeuten anfallen. Im Rahmen der Konstitutionsaufklärung wurde besonderer Wert auf die Verbindungen gelegt, die sich von den verschiedenen Pentanonen ableiten.

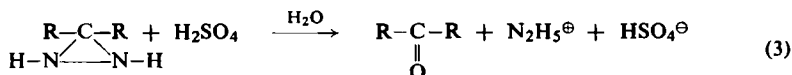
Isolierte Diaza-cyclopropane		$\begin{array}{c} \text{R}-\text{C}-\text{R}' \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H}-\text{N} \quad \text{N}-\text{H} \end{array}$		
	R	R'	Sdp./Torr	Schmp. °C
I	Methyl	Äthyl	32°/17	21.5–22
II	Äthyl	Äthyl	58°/24	56
III	Methyl	n-Propyl	48°/15	ca. –10
IV	Methyl	i-Propyl	67°/50	55–56

<sup>4)</sup> Bergwerksverband zur Verwertung von Schutzrechten der Kohlentechnik GmbH, O. GROSSKINSKY, H. UMBACH und K. H. SCHMIDT, Dtsch. Bundes-Pat. 1 019 647; B. RUDNER, Amer. Pat. 2 894 031, Amer. Pat. 2 894 032; C. A. 1959, 19924 h, 19924 i.

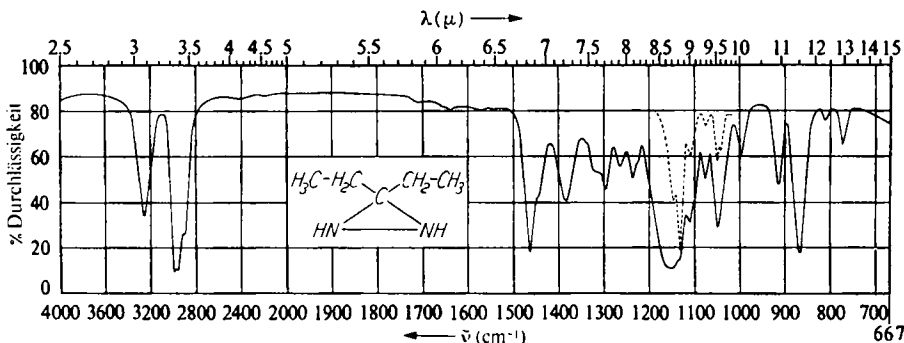
Die 3.3-Dialkyl-diaza-cyclopropane sind farblose, flüssige oder feste Substanzen. Sie kristallisieren leicht, das 3.3-Diäthyl-diaza-cyclopropan z. B. in gut ausgebildeten Würfeln. Die Siedepunkte der Verbindungen liegen wesentlich höher als die der entsprechenden Ketone. Die Substanzen sind in Wasser gut löslich, ebenfalls in Alkohol, Äther, Benzol oder Petroläther. Der basische Charakter ist nur schwach ausgebildet.

Beim Lagern bei Raumtemperatur sind sie nicht ganz stabil. Der Schmelzpunkt fällt aber im Laufe von Monaten nur gering.

Aus dem Mol.-Gew., der Elementaranalyse und den physikalischen Daten ergab sich, daß die Verbindungen, die aus Ketonen, Chlor und Ammoniak erhalten werden, Isomere der Hydrazone sind. Die IR-Spektren, von denen das der Diäthylverbindung (II) wiedergegeben ist<sup>5)</sup>, lassen ebenfalls erkennen, daß die vorliegenden Verbindungen keine Hydrazone sind. Die charakteristischen Banden der C=N- und NH<sub>2</sub>-Gruppierung fehlen. Ebenfalls kann durch die Spektren die C=C-Bindung ausgeschlossen werden. Aus den Spaltprodukten, die bei der Hydrolyse mit Schwefelsäure entstehen, also dem Ausgangsketon und Hydrazinsalz, schlossen ABENDROTH



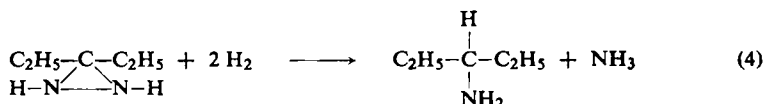
und HENRICH<sup>2)</sup> auf die Konstitution eines C—N—N-Dreiering. Diese Deutung der experimentellen Befunde ist zwar richtig, jedoch nicht zwingend, da ein Vierer-ringsystem unter Annahme einer Umlagerung die gleichen Ergebnisse liefern könnte.



IR-Spektrum des 3.3-Diäthyl-diaza-cyclopropan (II); ausgezogen: Substanz geschmolzen, strichliert: gelöst in Tetrachlorkohlenstoff

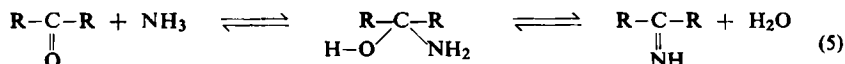
Zur eindeutigen Klärung der Konstitution der Verbindungen wurde daher außerdem die hydrierende Spaltung verwendet. Bei Einsatz von 3.3-Diäthyl-diaza-cyclopropan wurde als Amin ausschließlich 3-Amino-pentan erhalten, während 3-Methyl-3-n-propyl-diaza-cyclopropan erwartungsgemäß 2-Amino-pentan lieferte. Ein anderes Ringsystem hätte zur Bildung verschiedener Monoamine führen müssen.

<sup>5)</sup> Für die Aufnahme und Deutung der IR-Spektren danken wir Herrn Dr. G. BERGMANN vom Institut für Spektroskopie, Dortmund, Fräulein Dr. M. GADE und Herrn Dr. ÜKENS vom Physikalischen Institut der Bergbau-Forschung, Essen. Die übrigen Spektren sollen in der Kartei „Dokumentation der Molekülspektroskopie“, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr., niedergelegt werden.

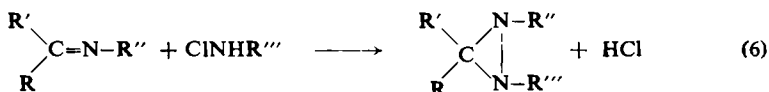


Damit sind alle anderen Ringsysteme eindeutig ausgeschlossen, und die Struktur der Verbindungen als Diaza-cyclopropane ist sichergestellt.

Als erster Reaktionsschritt der Darstellung kann eine Ammoniak-anlagerung an die Carbonylverbindung und die Bildung eines Ald- bzw. Ketimins angenommen werden.



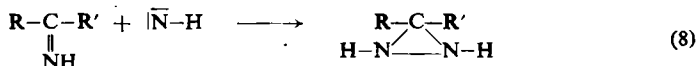
Für diese Annahme spricht die Synthese der Diaza-cyclopropane von E. SCHMITZ<sup>6)</sup>, der Schiffische Basen mit Monochloramin oder Alkylchloramin umgesetzt hat.



Aus den Reaktionsteilnehmern Ammoniak und Chlor entstehen Ammoniumchlorid und Chloramin

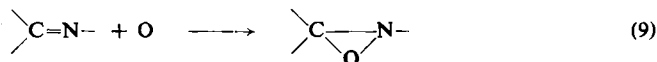


Diese Stufe wird so schnell durchlaufen, daß auch bei der direkten Einwirkung von Chlor und Ammoniak auf die Carbonylverbindungen kein chloriertes Material entsteht. Auf die zahlreichen Nebenreaktionen von Ammoniak mit Chlor soll nicht eingegangen werden. Nach J. JANDER<sup>7)</sup> bildet Chloramin in Gegenwart von Ammoniak das Imenradikal. Addiert sich nun dieses Radikal an die C=N-Bindung, so wird der C-N-N-Dreiering erhalten.



Damit führen also in beiden Synthesen dieselben Reaktionsschritte zur Bildung der Diaza-cyclopropane, mit dem Unterschied, daß wir diese komplexe Reaktion in einer Stufe durchführen, während SCHMITZ dasselbe Ziel in mehreren Stufen erreicht.

Die Isonitrone (Oxaza-cyclopropane)<sup>8-10)</sup> werden analog, nämlich durch Addition von atomarem Sauerstoff, an eine C=N-Bindung gebildet:



Die Verwandtschaft der Isonitrone mit den Diaza-cyclopropanen ist, wie später gezeigt wird, nicht nur formal.

<sup>6)</sup> E. SCHMITZ, Angew. Chem. **71**, 127 [1959]; Vortrag auf der GDCh-Hauptversamml. Stuttgart, April 1960; Angew. Chem. **72**, 579 [1960]; **73**, 23 [1961].

<sup>7)</sup> J. JANDER, Z. anorg. allg. Chem. **280**, 264 [1955]; J. JANDER und J. FISCHER, Angew. Chem. **71**, 626 [1959].

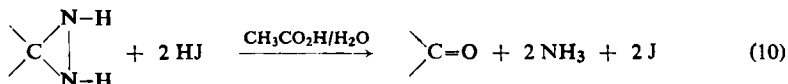
<sup>8)</sup> H. KRIMM, Chem. Ber. **91**, 1057 [1958].

<sup>9)</sup> W. D. EMMONS, J. Amer. chem. Soc. **78**, 6208 [1956].

<sup>10)</sup> L. HORNER und E. JÜRGENS, Chem. Ber. **90**, 2184 [1957].

Die Hydrogenolyse der Diaza-cyclopropane läßt sich sehr leicht mit verschiedenen Mitteln durchführen; so z.B. mit Lithiumaluminiumhydrid in Äther, Natrium in flüssigem Ammoniak oder mit Wasserstoff in Gegenwart von Raney-Nickel ebenfalls in Äther. Als Nebenprodukt bei der hydrierenden Spaltung wurde auch das Ausgangsketon gefunden. So z.B. bei der Hydrogenolyse des Diäthyl-diaza-cyclopropans Diäthylketon. Wir nehmen an, daß sich bei der Spaltung zunächst ein C,C-Diamin bildet, das unter Einwirkung von Wasserstoff ein Amin und Ammoniak liefert. Bleibt ein Teil als Diamin erhalten, so wird daraus bei der Behandlung des Reaktionsgemisches mit Wasser Keton und Ammoniak gebildet. Alkylhydrazine traten bei keiner Hydrierung auf.

Dieses Verhalten war nicht unbedingt zu erwarten, da R. L. HINMAN<sup>11)</sup> gezeigt hat, daß sich verschiedene Acylhydrazine mit Lithiumaluminiumhydrid in Alkylhydrazine überführen lassen, ohne daß die N—N-Bindung gespalten wird. Im vorliegenden Fall ist die Spaltung vermutlich durch die Ringspannung bedingt. Die Tendenz zur Spaltung der N—N-Bindung durch Hydrierung ist so groß, daß sogar Jod- und Schwefelwasserstoff dehydriert werden. Während die Reaktion mit Jodwasserstoff in Gegenwart von Essigsäure so schnell und eindeutig verläuft, daß sie zur quantitativen Bestimmung der Diaza-cyclopropane herangezogen werden kann<sup>2)</sup>, ist die Dehydrierung des Schwefelwasserstoffs unter gleichen Bedingungen wesentlich langsamer und führt nicht zu einheitlichen Reaktionsprodukten.



Erwartungsgemäß werden zwar Keton und Schwefel gebildet, letzterer jedoch nicht quantitativ. Dagegen wird selbst bei vollständigem Abbau des Diaza-cyclopropans Hydrazin gefunden. Während der relativ langen Reaktionszeit wird ein gewisser Anteil durch die Essigsäure nach Gl. (3) zu Hydrazin hydrolysiert, während der andere Teil im Sinne der Gl. (10) reagiert.

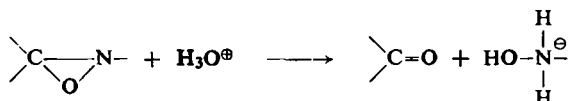
Trockener Chlorwasserstoff führt in komplexer Reaktion zur Bildung von Ammoniumchlorid, 2-Chlor-butan und Stickstoff, wenn 3-Methyl-3-äthyl-diaza-cyclopropan (I) eingesetzt wird. Möglicherweise verläuft auch diese Reaktion über eine Dehydrierung des Chlorwasserstoffs.

Der leichten Spaltung des C—N—N-Ringes durch Wasserstoff steht eine relative Beständigkeit gegen Oxydationsmittel gegenüber. Ein Ozon/Sauerstoff-Gemisch reagiert mit einer Lösung von 3.3-Diäthyl-diaza-cyclopropan in Wasser bei 20° im Laufe von 3 Std. praktisch nicht. Andere Oxydationsmittel greifen die Verbindungen allerdings an. Auch gelbes Quecksilberoxyd reagiert mit 3.3-Diäthyl- bzw. 3-Methyl-3-äthyl-diaza-cyclopropan. Die erwartete Stickstoffbildung bleibt bei den meisten Oxydationen (Dehydrierungen) aus. Über diese und andere Reaktionen wird später ausführlich berichtet werden.

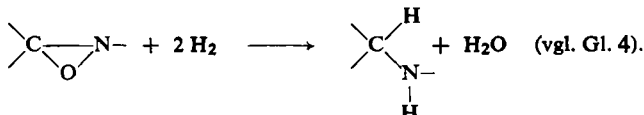
Oxaza-cyclopropane dehydrieren ebenfalls Jodwasserstoff zu Jod<sup>10)</sup>. Darin zeigt sich die oben erwähnte Analogie mit den C.C-Dialkyl-diaza-cyclopropanen. Eine

<sup>11)</sup> J. Amer. chem. Soc. 78, 1645 [1956]; 79, 414 [1957].

Übereinstimmung liegt auch bei der Hydrolyse vor, die bei den Oxaza-cyclopropanen Aldehyde oder Ketone und ein Hydroxylaminderivat liefert<sup>9,10</sup> (vgl. Gl. (3)).



Darüber hinaus führt die Hydrierung zu analogen Produkten<sup>10</sup>, obwohl die hydrierende Spaltung bei den Oxaza-cyclopropanen etwas andere Bedingungen erfordert.



### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

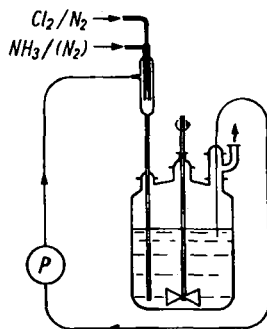
**3-Methyl-3-äthyl-diaza-cyclopropan (I):** Die Reaktion von Keton mit Chlor und Ammoniak wird am besten in der nebenstehend skizzierten Anordnung durchgeführt. Das aus dem Rohr austretende Reaktionsgemisch gelangt in einen Kolben mit Rührer, der von außen mit Eis gekühlt wird. Flüssige und gasförmige Phase trennen sich. Das flüssige Reaktionsgemisch wird im Kreislauf gepumpt.

580 ccm Butanon wurden in den Kolben gegeben und die Umlaufpumpe in Gang gesetzt. Dann wurden 108 l/Stde. Ammoniak, 5,65 l/Stde. Chlor mit 25 l/Stde. Stickstoff eingeleitet. Nach 2 Stdn. wurde die Reaktion abgebrochen, ein Teil des gelösten Ammoniaks mit Stickstoff ausgeblasen und das gebildete Ammoniumchlorid abgesaugt. Durch Verkochen einer Probe mit Schwefelsäure und anschließende Titration mit  $n_{10}$  KJO<sub>3</sub> wurde festgestellt, daß sich 43,5 g des Diaza-cyclopropan gebildet hatten. Die analytische Bestimmung mit Kaliumjodid in Eisessig führte zu demselben Ergebnis. Auf Grund dieser Bestimmungen ergab sich eine Ausbeute von 99% d. Th. an I in der Reaktionslösung. — Bei dieser Arbeitsweise wurden mit Pentanon-(3) 95–97% II erhalten. Mehrere Ansätze wurden vereinigt und das Keton im schwachen Vak. bei ca. 35–40° an einer Füllkörperkolonne abdestilliert. 535 ccm Rückstand wurden an einer Widmer-Kolonne fraktioniert. Der Hauptanteil, 90 ccm, ging beim Sdp.<sub>20</sub> 33–35°,  $n_D$  1.4344 bis 1.4388, über, mit einem Gehalt von 32,6–35,2 Gew.-% Hydrazin<sup>12</sup>. Im Kolben blieben ca. 200 ccm höhersiedende Kondensationsprodukte. Durch fraktionierte Kristallisation wurde aus der Hauptfraktion ein Produkt vom Schmp. 21,5–22°, Sdp.<sub>17</sub> 32°, erhalten.

C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub> (86.1) Ber. C 55,77 H 11,70 N 32,53

Gef. C 55,80 H 11,85 N 32,50 Mol.-Gew. 84,9 (kryoskop. in Benzol)

**3,3-Diäthyl-diaza-cyclopropan (II):** In einen 1-l-Dreihalskolben wurden 800 ccm Pentanon-(3) gegeben. Von außen wurde so gekühlt, daß im Kolben –5 bis 0° herrschte. Unter kräftigem Rühren wurden im Laufe von 4 Stdn. 400 l gasförmiges Ammoniak und durch ein weiteres Rohr 17,8 l Chlor mit 100 l Stickstoff eingeleitet. Das Abgas ging durch einen Elektro-



<sup>12</sup> Der Gehalt an Hydrazin bezieht sich auf die durch Hydrolyse der Diaza-cyclopropane erhaltene Menge.

abscheider, in dem der mitgerissene Ammoniumchloridnebel niedergeschlagen wurde. Das Reaktionsgemisch wurde vom gebildeten  $\text{NH}_4\text{Cl}$  abfiltriert, das gesamte  $\text{NH}_4\text{Cl}$  enthielt 56.3 g Chlor. An *II* hatten sich 73 g gebildet, Ausb. 91 % d. Th.

Das Pentanon der Reaktionslösung wurde i. Vak. bei 35° über eine Kolonne abdestilliert. Aus dem Rückstand (80 ccm) kristallisierte *II* aus und wurde abgesaugt (63 g). Aus Aceton Schmp. 55° und aus Essigester umkristallisiert, Schmp. 56°, Sdp.<sub>24</sub> 58°.

$\text{C}_5\text{H}_{12}\text{N}_2$  (100.0) Ber. C 59.95 H 12.07 N 27.98

Gef. C 59.20 H 12.02 N 28.07 Mol.-Gew. 97.5 (kryoskop. in Benzol)

*II* ist löslich in Wasser, Äther und Petroläther; Fehlingsche Lösung wird erst nach langem Kochen spurenweise reduziert, ammoniakalische Silbersalzlösung wird in der Wärme leicht reduziert.

*3-Methyl-3-n-propyl-diaza-cyclopropan (III)*, Sdp.<sub>15</sub> 48°,  $n_D^{20}$  1.4420, Schmp. ca. -10°, und *3-Methyl-3-isopropyl-diaza-cyclopropan (IV)* (aus Methyl-isopropyl-keton), Sdp.<sub>50</sub> 67°, Schmp. 55–56°, wurden wie *I* dargestellt.

$\text{C}_5\text{H}_{12}\text{N}_2$  (100.0) Ber. C 59.95 H 12.07 N 27.98 Gef. C 59.6 H 12.1 N 27.8

*Hydrolyse von II mit Schwefelsäure*: 9.93 g *II* wurden mit ca. 100 ccm 50-gew.-proz. Schwefelsäure vermischt, 3 Stdn. stehengelassen und dann so lange destilliert, bis bei einem Sdp. von 100° nur noch Wasser überging. Das Destillat wurde ausgeäthert, der Extrakt mit Calciumchlorid getrocknet und destilliert. Nach dem Äther ging eine Fraktion vom Sdp. 95–100° über,  $n_D^{20}$  1.3907. Das Destillat bildete ein 2.4-Dinitrophenylhydrazon, Schmp. 155° (aus Äthanol) (Pentanon-(3),  $n_D^{20}$  1.3906, Sdp. 102°, 2.4-Dinitrophenylhydrazon Schmp. 155°), Misch.-Schmp. mit Vergleichspräparat 155°. Die Bildung von reinem *Pentanon-(3)* wurde auch durch das IR-Spektrum bestätigt.

Aus dem Destillationsrückstand mit Schwefelsäure kristallisierte nach dem Erkalten eine farblose Substanz aus, die abgesaugt und mit wenig Wasser gewaschen wurde. Die gesamte Lösung wurde auf 500 ccm aufgefüllt. — Das Kristallisat (12.15 g) schmolz bei 252° ( $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$  Schmp. 254°). Die Lösung wies stark reduzierende Eigenschaften auf. Ammoniakalische Silbersalzlösung und Fehlingsche Lösung wurden leicht reduziert. Durch Zusatz von Natronlauge gingen die Kristalle in Lösung und reagierten mit Benzaldehyd zu einem festen, gelben Körper, der aus Äthanol umkristallisiert wurde. Schmp. 92.5° (*Benzaldazin*, Schmp. 93°).

Durch Titration nach R. A. PENNEMAN und L. F. AUDRIETH<sup>13)</sup> wurde gefunden, daß insgesamt 3.12 g *Hydrazin* gebildet worden waren (27.34 Gew.-% N).

Durch Hydrolyse in oben beschriebener Weise und Titration mit  $n/10$   $\text{KJO}_3$  lassen sich die dargestellten Diaza-cyclopropane quantitativ bestimmen.

*Hydrogenolyse von II mit Lithiumaluminiumhydrid*: Die Apparatur, ein Dreihalskolben mit Rührer, Tropftrichter, Gaseinleitungsrohr und Rückflußkühler, hinter dem sich ein Trockenrohr mit Kaliumhydroxyd, anschließend eine Kühlfalle (-30°), ein Absorptionsgefäß mit  $n$   $\text{H}_2\text{SO}_4$  und ein Gasometer mit Wasser befanden, wurde mit Wasserstoff gespült; ca. 250 ccm absol. Äther und 9 g Lithiumaluminiumhydrid wurden in das Reaktionsgefäß gegeben und 1 Stde. mit Wasserstoff gespült. Dann wurde der Inhalt unter Rühren 1½ Stdn. unter Rückfluß erhitzt, wieder abkühlen gelassen und außen mit Eis gekühlt. Die Lösung von 20 g *II* in ca. 100 ccm absol. Äther wurde darauf im Laufe von 1½ Stdn. tropfenweise zugefügt. Nach Entfernen der Kühlung wurde ½ Stde. unter Rückfluß erhitzt. Dabei bildeten sich 8.5 l Gas folgender Zusammensetzung:  $\text{O}_2$  1.2,  $\text{H}_2$  96.3,  $\text{CH}_4$  0.5 (Äther?),  $\text{N}_2$  2.0 Vol.-%.

<sup>13)</sup> Analytic. Chem. 20, 1058–1061 [1948].

Die Wasserstoffentwicklung entspricht annähernd 2 aktiven Wasserstoffatomen pro Mol (Verbrauch: 4.8 ccm  $n$   $H_2SO_4$ ).

Das Reaktionsgemisch wurde unter Kühlung von außen vorsichtig mit Wasser hydrolysiert und zum Schluß noch 1 Stde. im Wasserbad erwärmt. Bei der Hydrolyse bildeten sich rd. 7 l Gas, das zu 90 % aus Wasserstoff und zu 8 % aus Stickstoff bestand. Außerdem wurden in der Schwefelsäurevorlage 2.63 g Ammoniak als Sulfat gefunden (44 % des eingesetzten Stickstoffs). Der Kolbeninhalt wurde mit 70 ccm konz. Kalilauge behandelt und destilliert. Eine Probe zeigte vor der Destillation kein Reduktionsvermögen gegen Fehlingsche Lösung oder ammoniakalische Silbersalzlösung. Das basische Destillat wurde mit Salzsäure versetzt und im Ölbad bis zu einer Öltemperatur von 150° destilliert. Dabei wurde das Destillat A erhalten. Das Hydrochlorid wurde zunächst i. Vak. getrocknet, mit Äther gewaschen und dann mit Kalilauge behandelt; es wurden 7.5 g einer organischen Base erhalten. Durch Gaschromatographie (Perkin-Elmer, Säule B, mit Wasserstoff als Trägergas bei 50°) wurde mit Vergleichspräparaten zunächst festgestellt, daß sich 2- und 3-Amino-pentan bei einem Verhältnis 1:10 gut nebeneinander ermitteln lassen. Die erhaltene Base erwies sich bei der Gaschromatographie als reines 3-Amino-pentan. — Das Hydrochlorid der Base, zweimal aus Methanol umkristallisiert, schmolz bei 213° (Misch-Schmp. mit einem Vergleichspräparat: 214°). Mit Phenylisocyanat bildete die Base ein Harnstoffderivat vom Schmp. 145° (Vergleichspräparat 146°, Misch-Schmp. 146°).

Das Destillat A wurde über Kaliumcarbonat getrocknet, an einer Kolonne eingeeengt und an einer 50-cm-Drehbandkolonne destilliert.

1. 4 ccm, Sdp. 34°	$n_D^{20}$ 1.3541
2. 4 ccm, 34—105°	1.3881
3. 2 ccm, 105°	1.3934

2.4-Dinitrophenylhydrazon von Frakt. 3: Schmp. 156°, Misch-Schmp. mit dem 2.4-Dinitrophenylhydrazon des Pentanon-(3) 155°. Ein weiterer Identitätsnachweis mit dem Pentanon-(3) wurde durch Gaschromatographie wie oben erbracht.

*Reaktion von II mit  $H_2S$* : 5 g II (mit 1.4 g N) wurden in 100 ccm Wasser mit 20 ccm Eisessig gelöst und über 24 Stdn. ein langsamer Strom von Schwefelwasserstoff eingeleitet. Dann wurde so lange Luft durchgeleitet, bis die Lösung schwefelwasserstofffrei war. Der ausgefallene Schwefel wurde abgesaugt und getrocknet (0.74 g). In der Lösung wurde das Diäthylketon als 2.4-Dinitrophenylhydrazon bestimmt: Schmp. 155°.

Ammoniak (in der Lösung als Salz): 0.433 g; N: 0.356 g

Hydrazin (in der Lösung als Salz): 0.857 g; N: 0.732 g

1.088 g