

**354. Julius Tafel: Ueber die Reduction der Hydrazone.**

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 11. Juli.)

Vor etwa drei Jahren<sup>1)</sup> habe ich eine Methode kurz beschrieben, welche die Spaltung der Phenylhydrazone durch Reduction zu einer Darstellungsweise primärer Amine gestaltet. Ich hatte meine Versuche zunächst mit den Hydrazonen mehrerer einfacher Aldehyde und Ketone ausgeführt und etwas später auf Furfurol<sup>2)</sup> und auf zwei Ketonsäuren, die Lävulinsäure<sup>3)</sup> und Dioxyweinsäure<sup>4)</sup> ausgedehnt. Die eingehendere Untersuchung der hierbei gewonnenen Substanzen erlitt durch die Arbeiten über Zuckerkörper, welche ich in den letzten Jahren gemeinschaftlich mit Hrn. Prof. Emil Fischer ausgeführt habe, eine starke Verzögerung. Ihre bisherigen Resultate sind in den folgenden Abhandlungen zusammengefasst.

Die Spaltung der Phenylhydrazone in Anilin und ein weiteres primäres Amin gelang in weitaus den meisten Fällen nur durch die Reduction mit Natriumamalgam und Eisessig in alkoholischer Lösung. Allerdings konnten in mehreren Fällen, so bei den Derivaten des Acetons und Acetophenons auch mit Zinkstaub und Essigsäure die Amine gewonnen werden, die Ausbeute blieb aber weit hinter der durch Amalgam erzielten zurück.

In ähnlicher Weise hat sich auch die Brauchbarkeit meiner Reductionsmethode nach den Versuchen von Heinrich Goldschmidt<sup>5)</sup> für die den Hydrazonen analogen Oxime erwiesen, an welchen ebenfalls vorher andere Reductionsmittel ohne Erfolg versucht worden waren.

Es mag hier daher eine genauere Beschreibung des Verfahrens, wie ich dasselbe zur Herstellung grösserer Mengen der Amine eingehalten habe, Platz finden.

Die Hydrazone werden in der 10 bis 20fachen Menge Alkohols gelöst oder suspendirt, und dann unter tüchtigem Schütteln kleine Portionen Natriumamalgam und Eisessig eingetragen, so dass letzterer stets in ziemlichem Ueberschusse vorhanden ist. Da die Reaction mit starker Wärmeentwicklung verbunden ist und eine Temperatursteigerung die Ausbeuten verringert, so muss jederzeit für wirksame Kühlung gesorgt sein. Kommen grössere Mengen von Flüssigkeit

---

1) Diese Berichte XIX, 1924.

2) Diese Berichte XX, 398.

3) Diese Berichte XIX, 2415 und XX, 249.

4) Diese Berichte XX, 244.

5) Diese Berichte XIX, 3232 und XX, 728.

und Amalgam zur Verwendung, so wird das allmähliche Eintragen des letzteren, verbunden mit fortwährendem Schütteln und Kühlen, überaus lästig. Ich habe mir daher einen Apparat construiert, welcher diese beiden Operationen, sowie Zugabe der Reagenzien gleichzeitig auszuführen gestattet und ausserdem das allmähliche Eintragen des Amalgams selbstthätig besorgt. Dieser Schüttelapparat hat sich im Weiteren auch für manche andere Zwecke brauchbar erwiesen, er soll deshalb in einer der nächsten Abhandlungen beschrieben werden.

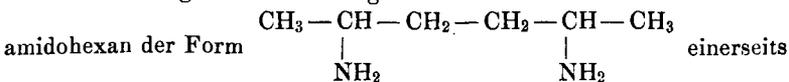
Ich habe stets genau  $2\frac{1}{2}$  procentiges Amalgam und zwar meist das Doppelte der berechneten Menge angewendet und die Zugabe der Agentien in der Weise geregelt, dass immer 25 ccm Eisessig aufeinmal eingegossen und dann 250 g Amalgam allmählich eingetragen wurden. Die Temperatur konnte stetig beobachtet und leicht innerhalb  $2-3^{\circ}$  constant gehalten werden. Wohl hauptsächlich dem letzteren Umstande ist es zuzuschreiben, dass sich die früher erhaltenen Ausbeuten bei Benutzung des Apparates erheblich steigerten.

Die Dauer der Operation betrug etwa 2 Stunden bei Anwendung von 3500 g Amalgam. Gegen das Ende der Reaction scheidet sich stets essigsäures Natron ab. Das Product wird direct mit Natron übersättigt und destillirt. Bei hochsiedenden Basen wurde im Oelbade bis  $180^{\circ}$  erhitzt und dann Wasserdampf durch die Masse geleitet, bis das Destillat nicht mehr alkalisch reagirte.

Die früher <sup>1)</sup> zur Trennung der hochsiedenden Basen vom Anilin ausgeführte Behandlung mit salpetriger Säure hat sich in der Folge als überflüssig erwiesen. Es genügt, des Wasserdampfdestillat mit Salzsäure oder Schwefelsäure genau zu neutralisiren und nach dem Einengen auf dem Wasserbade mit Aether auszuziehen. So kann alles Anilin entfernt werden und gleichzeitig geht meist etwas Harz in den Aether über, so dass eine Lösung fast reinen Aminsalzes zurückbleibt.

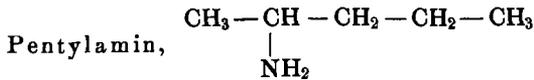
Ich habe zunächst die drei früher kurz beschriebenen, bis dahin noch unbekanntten Basen, das Pentylamin,  $\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_2 - \text{CH}(\text{NH}_2) - \text{CH}_3$ , das Phenyläthylamin,  $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{CH}(\text{NH}_2) - \text{CH}_3$ , und das Phenylpropylamin,  $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{NH}_2$ , in grösserer Menge dargestellt und ihre Salze etwas näher untersucht.

Ferner habe ich das Diphenylhydrazon des Acetonylacetons reducirt und dabei zwei Basen erhalten, welche ihrer Zusammensetzung, ihrer Entstehung und ihrem allgemeinen Verhalten nach als ein Di-



<sup>1)</sup> Diese Berichte XIX, 1929.

und ein Dimethylpyrrolidin der Form  $\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{CH} - \text{CH}_2 \\ \text{NH} \diagdown \quad | \\ \text{CH}_3 - \text{CH} - \text{CH}_2 \end{array}$  andererseits  
aufgefasst werden müssen.



Der Siedepunkt der reinen Base wurde bei einem Barometerstande von 755 mm zu 91.5° bestimmt (Faden ganz im Dampfe).

Das Hydrochlorat wird durch Abdampfen seiner wässrigen Lösung als weisse, in Wasser wie Alkohol leicht lösliche Krystallmasse erhalten und bildet, aus Alkohol und Aether umkrystallisirt, lange, feine, seideglänzende Nadeln vom Schmelzpunkt 168°<sup>1)</sup>.

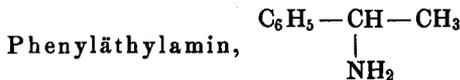
	Gefunden	Ber. für C <sub>5</sub> H <sub>14</sub> NCl
HCl	29.25	29.50 pCt.

Das neutrale Oxalat bildet, aus heissem, verdünntem Alkohol umkrystallisirt, dünne, bei 230° unter Zersetzung schmelzende Blätter.

	Gefunden	Ber. für (C <sub>5</sub> H <sub>13</sub> N) <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
N	10.84	10.61 pCt.

Das in Alkohol weit leichter lösliche saure Oxalat schmilzt bei 131°.

	Gefunden	Ber. für C <sub>5</sub> H <sub>13</sub> N, C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
N	8.05	7.91 pCt.



Die reine Base siedet bei 187.5° (Barometerstand 763 mm, Quecksilberfaden ganz im Dampf). Sie löst sich in etwa 24 Theilen Wasser von 20°.

Für die Analyse wurde die Base über Baryt destillirt.

	Gefunden	Berechnet für C <sub>8</sub> H <sub>11</sub> N
C	79.05	79.34 pCt.
H	9.18	9.09 >

Das aus der völlig reinen Base bereitete Hydrochlorat schmilzt bei 158°. (Der Schmelzpunkt wurde früher zu 155° angegeben.)

	Gefunden	Ber. für C <sub>8</sub> H <sub>11</sub> N, HCl
HCl	23.53	23.13 pCt.

Das neutrale Oxalat krystallisirt aus heissem Wasser in derben Prismen ohne Krystallwasser, in absolutem Alkohol ist es fast unlöslich. Es schmilzt bei 238°.

	Gefunden	Ber. für (C <sub>8</sub> H <sub>11</sub> N) <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
N	8.46	8.43 pCt.

<sup>1)</sup> Die Schmelzpunkte in dieser, wie den folgenden Abhandlungen sind nicht corrigirt.

Wird das Salz mit alkoholischer Oxalsäure behandelt, so löst es sich auf und bei richtig gewählter Concentration scheidet sich nach kurzer Zeit das saure Oxalat in glänzenden Blättchen ab. Dieselben sind in kaltem Wasser leicht löslich. In Alkohol lösen sie sich beim Kochen ziemlich langsam und aus dieser Lösung krystallisirt beim Erkalten wieder das bei 238° schmelzende neutrale Oxalat.

	Gefunden	Berechnet
N	8.51	8.43 pCt.

Phenylpropylamin,  $C_6H_5-CH_2-CH_2-CH_2-NH_2$ .

Die Base ist ein farbloses Oel von eigenthümlichem, aromatischem, nur leise an Ammoniak erinnerndem Geruche. Sie siedet in völlig reinem Zustande bei 221.5° (Barometerstand 755 mm, Faden ganz im Dampf). Früher hatte ich offenbar ein nicht vollkommen reines Product in Händen, dasselbe zeigte den Siedepunkt 215—216° und färbte sich ausserdem an der Luft bei Gegenwart von Alkali braun. Letztere Eigenschaft zeigt die ganz reine Base nicht mehr.

Die Salze des Phenylpropylamins sind durch eine grosse Sublimationsfähigkeit ausgezeichnet.

Hydrochlorat: Aus der mit alkoholischer Salzsäure neutralisirten, alkoholischen Lösung der Base fällt Aether glänzende Blättchen, welche bei 218° schmelzen, aber schon bei 100° sublimiren.

	Gefunden	Ber. für $C_9H_{13}N, HCl$
HCl	21.20	21.24 pCt.

Sulfat: Aus der alkoholischen Lösung der Base fällt beim Neutralisiren mit Schwefelsäure das neutrale Sulfat in glänzenden Blättchen aus. Dasselbe ist in überschüssiger alkoholischer Schwefelsäure, sowie in Wasser sehr leicht, in heissem Alkohol ziemlich schwer löslich. Aus letzterem krystallisirt es in dünnen, flachen Prismen oder Blättchen, welche bei 250° anfangen, sich zu bräunen.

	Gefunden	Ber. für $(C_9H_{13}N)_2H_2SO_4$
$H_2SO_4$	27.14	26.63 pCt.

Oxalate: Beim Neutralisiren der alkoholischen Lösung der Base mit alkoholischer Oxalsäure fällt das neutrale Oxalat als feinkrystallinischer Niederschlag aus. Derselbe löst sich in heissem Wasser leicht auf, dabei geht aber ein kleiner Theil des Salzes in das saure Oxalat über; die heisse Lösung riecht deutlich nach der Base. Beim Erkalten krystallisiren lange, glänzende, zu Drusen vereinigte Nadeln, welche bei 156° anfangen zu schmelzen, aber sich bei raschem Erhitzen erst gegen 170° unter Gasentwicklung zersetzen.

	Gefunden	Ber. für $(C_9H_{13}N)_2C_2H_2O_4$
N	7.31	7.78 pCt.

Das feinkrystallinische neutrale Salz wandelt sich unter der Einwirkung überschüssiger alkoholischer Oxalsäure rasch in deutlich aus-

gebildete Blättchen des sauren Oxalates um. Dieselben sind in warmem Wasser sehr leicht, in heissem Alkohol etwas weniger löslich. Aus beiden Lösungen krystallisiren dünne, glänzende Prismen vom Schmelzpunkt 156°.

	Gefunden	Ber. für $C_9H_{13}N, C_2H_2O_4$
C	58.69	58.67 pCt.
H	6.81	6.67 »
N	6.40	6.22 »

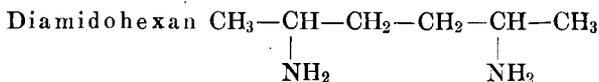
Das Platindoppelsalz ist in Alkohol fast nicht, in heissem Wasser ziemlich leicht löslich und krystallisirt aus letzterem in dünnen, zu voluminösen Massen vereinigten, schwachgelben Blättern. Es zersetzt sich gegen 230°.

	Gefunden	Ber. für $(C_9H_{13}N)_2PtCl_6$
Pt	28.50	28.74 pCt.

#### Diamidohexan und Dimethylpyrrolidin.

Das Diphenylhydrazon des Acetylacetons ist von C. Paal <sup>1)</sup> zuerst dargestellt worden. Die Reduction desselben verläuft am glattesten bei einer Temperatur von 30–32°, sie liefert neben Anilin ein Gemisch zweier Basen, welche in Form ihrer Oxalate leicht von einander getrennt werden können.

Wird die heisse, nicht zu concentrirte alkoholische Lösung der Basen mit alkoholischer Oxalsäure genau neutralisirt, so fällt das neutrale Oxalat des Diamidohexans fast vollständig aus, während das Salz des Dimethylpyrrolidins in Lösung bleibt.



Die Base wurde aus dem Oxalat durch Alkali als farbloses, schwach ammoniakalisch riechendes Oel abgeschieden und über Baryumoxyd destillirt.

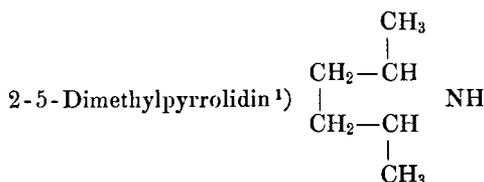
	Gefunden	Ber. für $C_6H_{16}N_2$
C	62.53	62.07 pCt.,
H	14.14	13.79 »

Die Base siedet bei 175°. Sie raucht an der Luft, mit Wasser, Alkohol und Aether ist sie in allen Verhältnissen mischbar. Die wässrige Lösung reagirt stark alkalisch und scheidet auf Zusatz von Aetzkali die Base ölig ab.

Das neutrale Oxalat ist in Wasser leicht, in absolutem Alkohol so gut wie unlöslich. Aus heissem, verdünnten Alkohol krystallisiren feine, verfilzte Nadelchen.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVIII, 60.

	Gefunden	Ber. für $C_6H_{16}N_2, C_2H_2O_4$
C	46.44	46.60 pCt.,
H	8.91	8.74 »
N	13.88	13.59 »



Die Base wurde aus dem Oxalat durch Destillation mit Kali gewonnen und zur Reinigung über Baryt und über Natrium destillirt.

	Gefunden	Ber. für $C_6H_{13}N$
C	72.20	72.73 pCt.,
H	13.09	13.13 »

Das Dimethylpyrrolidin ist ein leichtflüssiges, farbloses Oel von heftigem, an Piperidin erinnerndem Geruch; mit Wasser, Alkohol und Aether mischt es sich in allen Verhältnissen. Die wässrige Lösung reagirt stark alkalisch. Der Siedepunkt liegt bei 106—108°. (Faden ganz im Dampf, Barometerstand 746 mm.)

Die schwefelsaure Lösung des Dimethylpyrrolidins liefert mit Natriumnitrit ein öliges Nitrosamin, welches die Liebermann'sche Nitrosoreaction in ausgezeichneter Weise giebt und durch Zinkstaub und Essigsäure eine die Fehling'sche Lösung energisch reducirende Substanz, wohl das dem Nitrosamin entsprechende Hydrazin, liefert.

Das Oxalat fällt aus seiner alkoholischen Lösung auf Zusatz von Aether in feinen Nadelchen aus, die sich in Wasser und Alkohol leicht lösen.

	Gefunden	Ber. für $(C_6H_{13}N)_2C_2H_2O_4$
N	10.13	9.72 pCt.

Das Platindoppelsalz krystallisirt aus heissem Alkohol in glänzenden, goldgelben, in Wasser leicht löslichen Prismen. Bei 130° getrocknet hat es die Zusammensetzung  $(C_6H_{14}N)_2PtCl_6$ .

	Gefunden	Berechnet
Pt	31.72	32.05 pCt.

Das Diamidohexan sowohl, als das Dimethylpyrrolidin verdienen eine nähere Untersuchung, welche jetzt, nachdem Ludwig Knorr

<sup>1)</sup> Ich bezeichne die Stellung der Substituenten im Pyrrolidin mit Zahlen vom Stickstoff beginnend.

eine bequeme Darstellungsmethode<sup>1)</sup> des Acetonylaceton<sup>s</sup> kennen gelehrt hat, wesentlich erleichtert ist. Ich hoffe daher, gemeinschaftlich mit Hrn. cand. chem. Neugebauer in nächster Zeit ausführlicher über diese Körper berichten zu können.

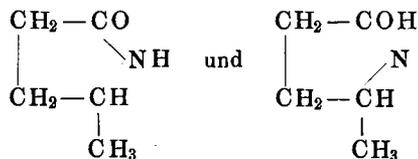
### 355. Julius Tafel: Ueber die $\gamma$ -Amidovaleriansäure. III.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 11. Juli.)

Die  $\gamma$ -Amidovaleriansäure habe ich früher durch Reduction des Lävulinsäurephenylhydrazons dargestellt und nach einem ziemlich mühevollen Verfahren<sup>2)</sup> isolirt. Weit einfacher gestaltet sich die Gewinnung der Säure aus ihrem Anhydrid, welches seinerseits aus dem rohen Reductionsproducte der Phenylhydrazinlävulinsäure durch directe Destillation erhalten werden kann. Durch heisses Alkali wird nämlich das Anhydrid in das Salz der Amidosäure verwandelt.

Für das  $\gamma$ -Amidovaleriansäureanhydrid habe ich früher<sup>2)</sup> zwei Formeln als gleichberechtigt angegeben:



Die nähere Untersuchung des Körpers, insbesondere sein Verhalten gegen salpetrige Säure hat zu Gunsten der ersten Formel entschieden.

Das Nitrosoprodukt konnte zwar infolge geringer Beständigkeit nicht in analysenreinem Zustande gewonnen werden, jedoch erweist es sich als wahres Nitrosamin sowohl durch die Farbenreaction mit Phenol und Schwefelsäure als durch sein Verhalten gegen Reductionsmittel und gegen Alkalien.

Durch erstere wird es in das Anhydrid zurückverwandelt; durch letztere dagegen schon bei 0° unter rapider Stickstoffentwicklung in das Salz der  $\gamma$ -Oxyvaleriansäure,



<sup>1)</sup> Diese Berichte XXII, 169.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XIX, 2415.