

138. K. A. Taipale: Die katalytische Reduktion der aliphatischen Azine, II. Mitteilung: Reduktion des Dimethylketazins und des Isobutyraldazins in Gegenwart von Eisessig¹⁾.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Staatsuniversität zu Petrograd.]

(Eingegangen am 17. Februar 1923.)

In einer demnächst erscheinenden Abhandlung habe ich gezeigt, daß das einfachste Ketazin der Fettreihe, das Azin des Acetons (Dimethylketazin, Bisdimethyl-azimethylen), $(\text{CH}_3)_2\text{C}:\text{N}:\text{N}:\text{C}(\text{CH}_3)_2$, sich in Gegenwart von Platinschwarz zu dem entsprechenden symmetrischen sekundären Hydrazin, dem Hydrazo-isopropan, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}.\text{NH}.\text{NH}.\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, hydrieren läßt. Meine weiteren Untersuchungen haben nun ergeben, daß auch andere Ketazine und Aldazine der Fettreihe einer solchen Hydrierung zugänglich sind, so daß diese katalytische Reduktion der Azine als eine allgemeine Darstellungsmethode der bis jetzt so schwer zu erhaltenden aliphatischen Hydrazo-kohlenwasserstoffe angesehen werden kann. Dem Verfahren haften jedoch zwei Übelstände an: Vor allem verläuft die Hydrierung zu träge. 1. werden 10—20 g Ketazin erst in 75—100 Stdn. hydriert und 2. fallen die Ausbeuten an Hydrazoverbindung nicht hoch genug aus; nur ca. 60% des Ketazins werden zu der letzteren reduziert, der Rest verwandelt sich in die entsprechenden primären und sekundären Amine.

In der Absicht, diese Übelstände zu beseitigen, habe ich vor allem gesucht, die Reaktionsgeschwindigkeit zu steigern und gleichzeitig auch bessere Ausbeuten erzielen; denn schon in meiner ersten Untersuchung hatten sich Anzeichen dafür ergeben, daß durch die Verlängerung der Reaktionsdauer die Ausbeute an Nebenprodukten, d. h. an Aminbasen, sich vergrößert. Zwei Wege schienen mir dazu zur Verfügung zu stehen: Einerseits konnte man das Platinschwarz durch das wirksamere kolloidale Palladium oder Platin ersetzen. Diesbezügliche Versuche sind im Gange, haben aber bis jetzt noch zu keinem bestimmten Resultat geführt. Einen anderen Ausweg sah ich in geeigneter Auswahl des Lösungsmittels; denn bereits meine ersten Untersuchungen hatten gezeigt, daß die Hydrierungsgeschwindigkeit auch der Azine stark von der Natur des Lösungsmittels beeinflußt wird. Der erste Gedanke richtete sich selbstverständlich auf die Essigsäure. Gegen diese sprach das allgemein bekannte Verhalten der Azine gegen Säuren. Diese spalten entweder die Azine in ihre Komponenten²⁾ oder — dies tun namentlich die Säuren in undissoziiertem Zustande — lagern sie in substituierte Pyrazoline um³⁾.

¹⁾ Vorgetragen in der Sitzung der Sektion für organische Chemie des III. Mendelejeff-Kongresses in Petrograd am 29. Mai 1922. Die vorliegende Abhandlung wurde im Juni v. J. abgefaßt und an die Redaktion der »Berichte« abgesandt, hat aber ihr Ziel aus mir unbekanntem Gründen nicht erreicht, so daß die Nachsendung einer Abschrift nötig wurde.

²⁾ Curtius, J. pr. [2] 39, 44 [1889], 44, 163 [1891], 58, 113 [1898] u. ff.; A. Franke, M. 20, 855 [1899]; K. Frey und R. Hoffmann, M. 22, 769 ff. [1901].

³⁾ T. Curtius und Forsterling, B. 27, 770 [1894]; Curtius und Zinkeisen, J. pr. [2] 58, 310 [1898]; Franke, M. 20, 847 [1899]; Frey und Hoffmann, M. 22, 760 [1901].

Für die Essigsäure schienen aber die Verhältnisse günstiger zu liegen; denn K. Frey und R. Hofmann⁴⁾ haben gefunden, daß Eisessig auf Dimethylketazin erst bei anhaltendem Kochen pyrazolin-umlagernd einwirkt; ferner wird das Diphenyl-methylenhydrazin, das wie alle Keton-hydrazone gegen Mineralsäuren sehr empfindlich ist, von kalter Essigsäure nicht angegriffen⁵⁾. Hinsichtlich des Verhaltens der Aldazine gegen Essigsäure lagen noch keine direkten Angaben vor; aber aus der Arbeitsweise von Curtius bei der Reduktion der aromatischen Aldazine, bei welchen Essigsäure in alkoholischer Lösung zur Einwirkung gebracht wurde⁶⁾, kann man folgern, daß diese nicht spaltend wirkt. Auch erwähnt Curtius, daß Cuminaldazin in Eisessig löslich ist, anscheinend, ohne sich zu verändern⁷⁾. Meine Versuche mit Dimethylketazin und dem Isobutyr-aldazin zeigten dann auch in der Tat, daß diese Azine durch kalten Eisessig nicht merklich verändert werden, denn es konnten in beiden Fällen keine greifbaren Mengen der entsprechenden Pyrazolin-Verbindungen aufgefunden werden.

Allerdings scheint es, daß die beiden von mir untersuchten Azine eher eine Spaltung in ihre Komponenten, als eine Pyrazolin-Umlagerung erleiden.

Die Versuche mit Dimethylketazin verliefen dann auch sehr befriedigend: Die Verwendung von Eisessig führte zu einer großen Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit und gleichzeitig zur Erhöhung der Ausbeute an Hydrazinbase, eine starke Vergrößerung der Essigsäuremenge hat aber den Nachteil, daß die Ausbeuten an Hydrazoverbindung sinken. Daher ist es vorteilhafter, die Hydrierung etwas langsamer durchzuführen, z. B. 11.2 g Ketazin ($\frac{1}{10}$ Mol.) mit nur 25 ccm Eisessig zu verdünnen; dann wird die berechnete Wasserstoffmenge in ca. 20 Stdn. angelagert, und man erzielt eine Ausbeute von ca. 90% an Hydrazinbase. Als Nebenprodukte erscheinen allerdings auch in diesem Falle die entsprechenden Amine, und zwar sowohl das primäre als auch das sekundäre, und ihre Menge wächst mit der Vergrößerung des angewandten Quantums Eisessig. Im Unterschied zu der Hydrierung des Ketazins ohne Lösungsmittel oder in neutralen Lösungsmitteln wurde ferner in den Reaktionsprodukten Ammoniak, jedoch nur in geringer Menge gefunden. Es verdankt wohl seine Entstehung der teilweisen Spaltung des Ketazins in Aceton und Hydrazin, welches letzteres dann zu Ammoniak reduziert bzw. zerlegt wird.

Ungünstiger gestalten sich die Verhältnisse bei der Reduktion des Isobutyr-aldazins in essigsaurer Lösung. Wohl verläuft auch hier die Hydrierung mit genügender Geschwindigkeit, aber die Ausbeuten an *symm.* Di-isobutyl-hydrazin fallen niedriger aus, dagegen wächst die Menge der gebildeten Amine und des Ammoniaks. Letzterer Umstand steht wohl im Zusammenhange damit, daß das Isobutyr-aldazin, wie schon erwähnt, in viel merklicherer Weise durch die Essigsäure gespalten wird als das Dimethylketazin. Es konnte dabei konstatiert werden, daß die Menge des abgeschiedenen Ammoniaks sich mit der Menge der angewandten Essigsäure vergrößerte und dann besonders beträchtlich wurde, wenn eine tüchtige Kühlung beim Zusammenmischen des Aldazins mit Eisessig unter-

4) l. c., 767.

5) Curtius und Rautenberg, J. pr. [2] 44, 193 [1891].

6) s., z. B., J. pr. [2] 85 [1912]. 7) a. a. O., S. 162.

blieben war. In solchen Fällen fand auch eine geringere Wasserstoff-Aufnahme, als die Theorie erfordert, statt. Die Menge der gebildeten Amine war auch in diesen Versuchen, wie beim Ketazin, proportional der Menge des Eisessigs, nur scheint es, als ob in diesem Falle die Aminbildung überhaupt einen viel größeren Umfang annimmt. Bei ganz analog durchgeführten Versuchen ergab das Aldazin eine Ausbeute von nur ca. 60% Hydrazinbase, während mit dem Ketazin 90% erzielt wurden. Eine weitere Verminderung der Eisessigmenge hatte zur Folge, daß die zuerst normal verlaufene Wasserstoff-Anlagerung zum Stillstand gebracht wurde, weil das Reaktionsgemisch infolge Abscheidung von essigsäuren Salzen sehr dickflüssig wurde, so daß es zur Weiterführung der Hydrierung einer Verdünnung mit Alkohol oder Äther bedurfte.

Daher wurde zuletzt die Reduktion in alkoholischer oder ätherischer Lösung unter Zugabe einer dem Azin etwa äquivalenten Menge Eisessig durchgeführt. Es gelang auf diese Weise, unter Einhaltung einer genügenden Geschwindigkeit der Hydrierung, die Ausbeute an *N,N'*-Di-isobutyl-hydrazin bis zu 80% zu steigern. Gleichartige Hydrierungen mit dem Ketazin gaben eine Ausbeute von 95% der theoretischen Hydrazinmenge.

Überblickt man die erwähnten Resultate der Hydrierungsversuche in Eisessig-Lösung, so erscheint es plausibel, daß in den Produkten kein primäres Hydrazin in faßbarer Menge aufgefunden werden konnte. Denn, nimmt man an, wie dies allgemein geschieht und wie ich es auch bei meinen Versuchen in neutralen Lösungsmitteln beweisen konnte, daß die Anlagerung von 2 Mol. Wasserstoff an das Azin-Molekül stufenweise verläuft und sich daher intermediär die Azoverbindung resp. durch Umlagerung derselben die Hydrazoverbindung bildet, so muß man folgern, daß die Anlagerung des zweiten Wasserstoff-Moleküls mit ganz erheblich größerer Geschwindigkeit vor sich geht, als die Spaltung des Hydrazons durch die Essigsäure in das primäre Hydrazin und die zugehörige Carbonylverbindung, oder aber daß das Hydrazon überhaupt nicht leicht durch den Eisessig gespalten wird, was nicht unmöglich ist und mit dem oben erwähnten Verhalten des Diphenylmethyl-hydrazins im Einklang steht. Man kann sich den Hydrierungsvorgang aber auch folgendermaßen vorstellen: Die Geschwindigkeit der weiteren Hydrierung der intermediär gebildeten Azoverbindung übertrifft um viele Male die Geschwindigkeit ihrer Umlagerung in das Hydrazon. Das würde in Übereinstimmung mit den Literaturangaben über die leichte Reduzierbarkeit der Azoverbindungen und über die schwere, ja sogar oft ganz ausbleibende Reduktion der Alkylhydrazone stehen⁸⁾. Letztere Deutung scheint mir die wahrscheinlichere zu sein.

Die durch die Reduktion der beiden Azine gewonnenen Hydrazinbasen lassen sich leicht in Gestalt ihrer Dichlorhydrate aus dem Reduktionsgemisch isolieren und erscheinen dann, wenn auch wegen einer kleinen Beimischung von Chlorammonium nicht ganz analysenrein, so doch für die weitere präparative Verarbeitung genügend rein. Die beiden Chlorhydrate des *symm.* Di-isopropyl-hydrazins und die aus ihnen gewonnenen Derivate erwiesen sich als völlig identisch mit den früher von mir erhaltenen (s. die oben erwähnte Abhandlung).

⁸⁾ E. Fischer, B. 29, 793 [1896]; J. Thiele, B. 42, 2576 Anm. [1909], A. 376, 267 und 268 [1910]; vergl. a. Wielands Monographie über die Hydrazine, S. 94.

Das *symm.* Di-isobutyl-hydrazin oder Hydrazo-isobutan, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{NH}\cdot\text{NH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, ist, ebenso wie sein Dichlorhydrat, bereits von A. Franke⁹⁾ bei der Reduktion des Isobutyraldazins mit metallischem Natrium und Alkohol erhalten, aber wegen der sehr geringen Ausbeuten nicht näher untersucht worden. Die durch die Hydrierung in essigsaurer Lösung erhaltenen Chlorhydrate des Di-isobutyl-hydrazins, sowie die aus ihnen gewonnenen Abkömmlinge erwiesen sich als völlig identisch mit den entsprechenden Verbindungen aus dem Hydrazo-isobutan, welches ich inzwischen mittels der Hydrierung in indifferenten Lösungsmitteln gewonnen hatte. Das Dichlorhydrat zeichnet sich durch größere Beständigkeit aus als das entsprechende salzsaure Salz des Hydrazo-isopropan; es verliert nicht so leicht das zweite Chlorwasserstoff-Molekül und kann unbeschadet aus Alkohol umkristallisiert werden. Auch in anderer Hinsicht ähnelt das Hydrazo-isobutan in seinem Verhalten mehr dem Hydrazo-methan und -äthan als dem Hydrazo-isopropan. So gibt es z. B. leicht ein Dibenzoylderivat, während beim Hydrazo-isopropan ein solches nicht zu erhalten war¹⁰⁾.

Die weiteren Untersuchungen, die im Gange sind, sollen zeigen, wie weit diese bequeme und ergiebige Hydrierungsmethode auf andere fette Azine anwendbar ist¹¹⁾.

Beschreibung der Versuche.

Die Hydrierung und die Verarbeitung der Hydrierungsprodukte.

In zwei gleich großen Meßkölbchen wurde $\frac{1}{10}$ resp. $\frac{1}{20}$ Mol. der jedes Mal frisch destillierten Azine abgewogen, gut abgekühlt und allmählich, unter fortwährendem Kühlen mit Eisessig, Marke »Kahlbaum«, bis zum Strich aufgefüllt. Alsdann wurden die Lösungen schnell in die schon vorher mit nach Loew dargestelltem Pt-Schwarz beschickten Schüttel-Enten gebracht und die beiden Enten dann unter Durchleiten von Wasserstoff an einer und derselben Schüttelmaschine in reges und gleichmäßiges Schütteln versetzt.

Zur Schilderung des Reaktionsverlaufes mögen folgende Versuche dienen¹²⁾.

Vers. 212 und 213: Je 0.5 g Pt, je $\frac{1}{20}$ Mol. Azin (5.6 g Ketazin, resp. 7 g Aldazin) auf 25 ccm mit Eisessig verdünnt, T. -14° ; ber. 2H_2 -Menge = 2240 ccm (0° , 760 mm).

| Zeit in Min. | | 5 | 10 | 15 | 20 | 25 | 30 | 45 | 50 | 60 | 70 | 80 | 100 | 120 | 150 | 185 | 365 |
|--------------|------------------|-----|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|-------|
| Aldazin | ccm H_2 | 90 | 190 | 310 | 435 | 550 | 665 | 965 | 1055 | 1205 | 1330 | 1440 | 1625 | 1770 | 1895 | 1980 | 2045 |
| | % 2H_2 | 4 | 8.5 | 13.8 | 19.4 | 24.6 | 29.7 | 43.1 | 47.1 | 53.8 | 59.4 | 64.3 | 72.5 | 79.0 | 84.6 | 88.4 | 91.3 |
| Ketazin | ccm H_2 | 110 | 235 | 370 | 500 | 620 | 720 | 975 | 1045 | 1185 | 1305 | 1420 | 1660 | 1865 | 2100 | 2195 | 2245 |
| | % 2H_2 | 4.9 | 10.5 | 16.5 | 22.3 | 27.7 | 32.1 | 43.5 | 46.7 | 52.9 | 58.3 | 63.4 | 74.1 | 83.3 | 93.8 | 98.0 | 100.9 |

⁹⁾ A. Franke, M. 19, 528 [1898].

¹⁰⁾ Es konnte nur die Monobenzoylverbindung mit dem Schmp. $44-44.5^\circ$ gewonnen werden.

¹¹⁾ Neuerdings (Dez. 1922) sind von mir die Ketazine des Methyl-äthyl- und des Diäthyl-ketazins auf die angegebene Weise hydriert worden und dabei die *symm.* Hydrazinbasen als Chlorhydrate in praktisch quantitativer Ausbeute erhalten worden. Das Chlorhydrat des Hydrazo- α -methylpropans, $(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{CH}_3)\text{CH}\cdot\text{NH}\cdot\text{NH}\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)\cdot\text{C}_2\text{H}_5$, zeigt den Schmp. $146-147^\circ$, während das des Hydrazo- α -äthylpropans, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CH}\cdot\text{NH}\cdot\text{NH}\cdot\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, bei $172-173^\circ$ schmilzt.

¹²⁾ Die Wasserstoff-Volumina sind auf 0° und 760 mm Druck reduziert angegeben.

Vers. 238 und 239; Je 0.5 g Pt, je $\frac{1}{20}$ Mol. Azin, auf 20 ccm mit Äthylalkohol verdünnt und 3 ccm Eisessig zugefügt, T. -14° ; ber. 2H_2 -Menge = 2240 ccm (0° , 760 mm).

| Zeit in Min. | | 10 | 15 | 25 | 30 | 35 | 45 | 55 | 65 | 80 | 90 | 105 | 120 | 140 | 170 | 405 |
|--------------|------------------|-----|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| Aldazin | ccm H_2 | 140 | 230 | 420 | 525 | 630 | 825 | 1000 | 1175 | 1385 | 1500 | 1626 | 1750 | 1855 | 1950 | 2205 |
| | % 2H_2 | 6.3 | 10.3 | 18.8 | 23.4 | 28.1 | 36.8 | 44.6 | 52.5 | 61.8 | 67.0 | 72.6 | 78.1 | 82.8 | 87.1 | 98.4 |
| Ketazin | ccm H_2 | 170 | 300 | 575 | 705 | 830 | 1025 | 1175 | 1310 | 1460 | 1545 | 1630 | 1725 | 1815 | 1905 | 2150 |
| | % 2H_2 | 7.6 | 13.4 | 25.7 | 31.5 | 37.1 | 45.8 | 52.5 | 58.5 | 65.2 | 69.0 | 72.8 | 77.0 | 81.0 | 85.0 | 96.0 |

Vers. 190 und 191: Je 0.5 g Pt, je 7 g Aldazin, auf 50, resp. 25 ccm mit Essigsäure verdünnt, T. -22° ; ber. 2H_2 -Menge = 2240 ccm (0° , 760 mm).

| Zeit in Min. | | 5 | 10 | 15 | 25 | 30 | 40 | 50 | 60 | 70 | 80 | 90 | 115 | 130 | 170 | 260 |
|--------------|------------------|-----|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| 50 ccm | ccm H_2 | 155 | 310 | 465 | 805 | 960 | 1265 | 1495 | 1670 | 1770 | 1840 | 1880 | 1930 | 1950 | 1980 | 2000 |
| | % 2H_2 | 6.9 | 13.8 | 20.8 | 35.9 | 42.9 | 56.5 | 66.7 | 74.6 | 79.0 | 82.1 | 83.9 | 86.2 | 87.1 | 88.4 | 89.3 |
| 25 ccm | ccm H_2 | 150 | 290 | 425 | 700 | 810 | 1030 | 1205 | 1365 | 1480 | 1570 | 1650 | 1770 | 1815 | 1910 | 1950 |
| | % 2H_2 | 6.7 | 13.0 | 19.0 | 31.3 | 36.2 | 46.0 | 53.8 | 60.9 | 66.1 | 70.1 | 73.7 | 79.0 | 81.0 | 85.3 | 87.1 |

Im Ganzen wurden im Vers. 190 2060 ccm, im Vers. 191 2200 ccm angelagert.

Das Reaktionsprodukt wurde vom Platin abgenutscht, letzteres mit absol. Alkohol reichlich nachgewaschen und das Filtrat mit trockenem Salzsäuregas gesättigt. Dabei scheidet sich das sehr schwer lösliche Dichlorhydrat der Hydrazinbase fast quantitativ ab, verunreinigt aber mit etwas Ammoniumchlorid. Die Filtrate von dieser Abscheidung hinterlassen nach dem Verdunsten im Vakuum-Exsiccator bis zur Trockne und dem darauffolgenden Lösen in absol.-alkoholischer Salzsäure einen geringen Rückstand, der hauptsächlich aus Chlorammonium besteht. Das letztgewonnene Filtrat enthält jetzt ausschließlich die Chlorhydrate der beiden Aminbasen; es wird eingedampft und im Vakuum-Exsiccator zur Trockne gebracht. Hierbei hinterbleibt eine krystallinische Masse, die wegen der Anwesenheit des primärenamins hygroscopisch erscheint. Sie wurde auf den unten angegebenen Wegen in ihre Bestandteile zerlegt.

Inwiefern das gegenseitige Verhältnis der Ausbeuten der Hydrazin- und der Aminbasen, sowie des Chlorammoniums von den Bedingungen des Hydrierungsversuches abhängt, wird durch folgende Tabelle illustriert.

| Nr. | Angew. Menge | | Eisessig-Lösung | Angelagerte H_2 -Menge | Abgeschiedene Mengen | | |
|---------|--------------|------|-----------------|---------------------------------|----------------------|---------------|--------------------|
| | Platin | Azin | | | Hydrazin-Chlorhydrat | Chlorammonium | Amin-Chlorhydrat g |
| | g | g | ccm | ccm. | | g | |
| Ketazin | | | | | | | |
| 210 | 0.5 | 5.6 | 25 | 2400 | 5.0 g = 67% | ca. 0.3 | — ¹³⁾ |
| 228 | 0.25 | 5.6 | 15 | 2200 | 6.0 » = 80% | » 0.2 | 1 |
| 228 | 0.25 | 11.2 | 25 | 4300 | 13.5 » = 89% | Spuren | 1.5 |
| 238 | 0.5 | 5.6 | 30+20 Alkohol | 2270 | 7.2 » = 95% | » | — ¹³⁾ |
| Aldazin | | | | | | | |
| 216 | 0.5 | 7 | 25 | 2270 | 4.1 » = 38% | ca. 1 | — ¹³⁾ |
| 227 | 0.25 | 7 | 15 | 2380 | 4.4 » = 42% | » 1 | 4.9 |
| 229 | 0.25 | 14 | 25 | — | 13.1 » = 60% | » 0.7 | 5.5 |
| 235 | 0.25 | 7 | 3 + 5 Äther | 2400 | 8.5 » = 80% | » 0.3 | 1.7 |
| 239 | 0.25 | 7 | 3+20 Alkohol | 2370 | 7.2 » = 67% | » 0.5 | 2.6 |

¹³⁾ Nicht bestimmt.

Derivate des *symm.* Di-isopropyl-hydrazins.

Dichlorhydrat, $(\text{CH}_3)_2\text{CH.NH.NH.CH}(\text{CH}_3)_2, 2\text{HCl}$ enthält, auf dem oben geschilderten Wege aus dem Reaktionsprodukt abgeschieden, ca. 1—2% Chlorammonium. Es wird von letzterem entweder durch Umkrystallisieren aus absol. wasserfreiem Alkohol oder, viel besser, durch Umkrystallisieren aus warmer konz. Salzsäure befreit; im letzteren Fall enthalten die ersten Fraktionen analysenreines Dichlorhydrat. Es besitzt die schon in meiner ersten Abhandlung erwähnten Eigenschaften.

Auch hier sei darauf hingewiesen, daß die Analysen des sowohl aus konz. Salzsäure als auch aus methylalkoholischer oder äthylalkoholischer Salzsäure umkrystallisierten Salzes immer zu wenig Chlor und einen zu großen Verlust beim Verjagen des zweiten Mol. Chlorwasserstoff ergaben, obgleich das so erhaltene Monochlorhydrat der Analyse nach ganz rein erscheint. Da das Salz zur Analyse immer ganz trocken angewandt wurde, so muß man annehmen, daß dasselbe Krystall-Wasser resp. -Alkohol sehr lose gebunden enthält.

Präp. I: Mittels äthylalkoholischer Salzsäure abgeschieden, abgenutscht, mit derselben Säure gewaschen, auf dem Tonteller 5—10 Min. getrocknet und analysiert. — Präp. II und III aus konz. Salzsäure umkrystallisiert, mit derselben Säure, dann mit absol. Alkohol und trockenem Äther gewaschen und sofort analysiert. — Präp. IV aus mit HCl gesättigtem Methylalkohol umkrystallisiert, mit diesem nachgewaschen und 5 Stdn. auf der Tonplatte getrocknet. — Präp. V, wie IV abgeschieden, aber während längerer Zeit auf dem Tonteller gelegen.

| | | | | | | |
|-----------|---------|----------|-----------|----------|---------|------------|
| Gef. Cl | I 37.71 | II 29.72 | III 31.26 | IV 31.95 | V 26.56 | Ber. 37.53 |
| » Verlust | 24.07 | 18.75 | 21.3 | 20.98 | 11.13 | » 19.28 |

Monochlorhydrat, $(\text{CH}_3)_2\text{CH.NH.NH.CH}(\text{CH}_3)_2, \text{HCl}$.

Präp. I aus dem obigen Präp. II durch Trocknen bei 55° erhalten; Präp. II aus Präp. III und V durch Umkrystallisieren aus absol. Alkohol gewonnen.

I. 0.1249 g Sbst.: 0.1172 g AgCl. — II. 0.1533 g Sbst.: 0.1442 g AgCl. — 0.1331 g Sbst.: 21.0 ccm N (16°, 768 mm).

| | | |
|--|----------------|-----------------------|
| $\text{C}_6\text{H}_{17}\text{N}_2\text{Cl}$ | Ber. Cl 23.25, | N 18.37. |
| Gef. » | I 23.2, | II 23.25, » II 18.55. |

Der Schmelzpunkt wurde bei diesen Präparaten etwas höher gefunden: Schnell erhitzt, fängt das Salz bei ca. 200° an deutlich zu sintern und schmilzt bei 203—204° zu einer klaren Flüssigkeit, während früher 190—195° gefunden wurde. Die Mischprobe mit den früheren Präparaten ergab keine merkliche Depression.

Perchlorat, $(\text{CH}_3)_2\text{CH.NH.NH.CH}(\text{CH}_3)_2, \text{HClO}_4$.

Übergießt man das Monochlorhydrat der Base mit einem Überschuß von 30-proz. Perchlorsäure, so krystallisiert im Exsiccator über Schwefelsäure das Perchlorat in langen, breiten, glänzenden Strahlen, die aber schon auf der Nutsche schnell verwitern und hygroskopisch werden. Nicht sehr leicht löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol. Schmp. 145—146°.

0.1768 g vakuumtr. Sbst.: 0.1164 g AgCl.

| | | |
|--|----------------|----------------|
| $\text{C}_6\text{H}_{17}\text{O}_4\text{N}_2\text{Cl}$ | Ber. Cl 16.36. | Gef. Cl 16.28. |
|--|----------------|----------------|

Das 1,2-Di-*i*-propyl-semicarbazid, $\text{NH}_2.\text{CO.N}(\text{C}_3\text{H}_7).\text{NH}(\text{C}_3\text{H}_7)$, wurde auf die früher angegebene Weise durch Einwirkung von Kaliumcyanat auf eine konz. wäßrige Lösung des Monochlorhydrates erhalten und erwies sich als mit dem älteren Präparat identisch. Schmp. 103—104° (Mischprobe).

0.1643 g Sbst.: 38.9 ccm N (19.5°, 751 mm).

| | | |
|--------------------------------------|---------------|--------------|
| $\text{C}_7\text{H}_{17}\text{ON}_3$ | Ber. N 26.45. | Gef. N 26.7. |
|--------------------------------------|---------------|--------------|

Für die Monobenzoylverbindung, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}\cdot\text{NH}\cdot\text{N}(\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5)\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, wurde ebenfalls derselbe Schmp. 44.5° (Mischprobe) wie früher gefunden.

0.1838 g Sbst.: 19.6 ccm N (7° , 749 mm).

$\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{ON}_2$. Ber. N 12.73. Gef. N 12.69.

Die Oxydation des Chlorhydrates mit ammoniakalischer Wasserstoffsperoxyd-Lösung ergab das bereits von mir beschriebene Isopropyl-isopropyliden-hydrazin, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}\cdot\text{NH}\cdot\text{N}:\text{C}(\text{CH}_3)_2$, vom Sdp.₇₆₀ $88-88.5^\circ$.

Es darf hiernach für genügend erwiesen angesehen werden, daß die erhaltenen Derivate des Di-isopropyl-hydrazins die der symm. Base, d. h. des Hydrazo-isopropan, sind.

Derivate des *symm.* Di-isobutyl-hydrazins.

Dichlorhydrat, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{NH}\cdot\text{NH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, 2HCl , wird auf dieselbe Weise, wie das entsprechende Salz des Di-isopropyl-hydrazins gewonnen, nur erscheint es aus den im allgemeinen Teile erwähnten Gründen meistens etwas mehr durch Ammoniumchlorid verunreinigt: zwecks Befreiung von letzterem wird es am besten aus warmer konz. Salzsäure umkrystallisiert. Sehr schwer löslich in kalter konz. Salzsäure, kaum löslich in absol. Alkohol, unlöslich in Äther und Benzol. Es ist relativ viel beständiger als das Dichlorhydrat des Hydrazo-isopropan, verliert nicht so leicht Chlorwasserstoff und kann unbeschadet aus einem Alkohol-Äther-Gemisch umkrystallisiert werden, ohne dabei in das Monochlorhydrat überzugehen. Dabei erleidet es aber eine geringe Zersetzung, da sich solche Lösungen deutlich gelb färben, was bei der ersteren Hydrazinbase nicht bemerkt wurde.

Die Analysen des aus konz. Salzsäure umkrystallisierten, mit absol. Alkohol und Äther nachgewaschenen Präparates I und des Präparates II, das aus alkohol. Salzsäure umkrystallisiert, mit trockenem Äther nachgewaschen und $\frac{1}{2}$ Stde. auf dem Tonteller getrocknet worden war, ergaben übereinstimmende Resultate.

I. 0.1226 g Sbst.: 0.1597 g AgCl. — 0.2192 g Sbst. verloren bei 55° 0.0357 g. — II. 0.1298 g Sbst.: 0.1712 g AgCl. — 0.1501 g Sbst.: 16.75 ccm N (11.5° , 754 mm). — 0.9493 g Sbst. verloren im Vakuum bei Zimmertemperatur 0.1573 g HCl.

$\text{C}_8\text{H}_{22}\text{N}_2\text{Cl}_2$. Ber. Cl 32.64, N 12.93, 1 HCl 16.79,
Gef. » 32.21, 32.61, » 13.10, » 16.3, 16.57.

Das Monochlorhydrat, $\text{C}_8\text{H}_{20}\text{N}_2\text{HCl}$, auf die eben angedeutete Weise gewonnen, stellt ein weißes, nicht merklich hygroskopisches Pulver dar. Aus Alkohol umkrystallisiert, bildet es hübsche Nadeln; dabei findet aber auch eine partielle Zersetzung statt, da die Mutterlaugen stark gelblich gefärbt sind.

0.1756 g vakuumtr. Sbst.: 0.1390 g AgCl. — 0.1789 g ders. Sbst.: 23,5 ccm N (11° , 760 mm).

$\text{C}_8\text{H}_{21}\text{N}_2\text{Cl}$. Ber. Cl 19.62, N 15.54.
Gef. » 19.57, » 15.58.

Beide Chlorhydrate schmelzen, schnell erhitzt, ganz konstant bei 175° unter starker Zersetzung; erwärmt man aber langsam, so sinkt der Schmp. stark und wird undeutlich. A. Franke gibt den Schmp. zu 175° an.

Gegen Reduktionsmittel verhält sich das Salz ganz analog dem des Di-isopropyl-hydrazins. Es reduziert in der Kälte ammoniakalische Silbernitrat-Lösung; Fehlingsche Lösung wird in der Kälte langsam reduziert, beim Erwärmen findet aber sofort eine starke Reduktion statt.

Das Perchlorat, $C_8H_{20}N_2, HClO_4$, fällt beim Versetzen der wäßrigen Lösung der beiden Hydrochloride mit 30-proz. Perchlorsäure in Form von schuppenartigen Krystallen aus. Es ist schwer löslich in kaltem Wasser, löslich in Alkohol und schmilzt, schnell erhitzt, konstant bei 159° unter Zersetzung; bei langsamem Erhitzen kann der Schmp. bis auf 150° und tiefer heruntergehen.

0.2222 g vakuumtr. Sbst.: 0.1306 g AgCl. — 0.2174 g ders. Sbst.: 22.2 ccm N (21° , 760 mm).

$C_8H_{21}O_4N_2Cl$. Ber. Cl 14.50, N 11.48.
Gef. » 14.53, » 11.56.

Die Dibenzoylverbindung, $C_8H_{18}N_2(CO.C_6H_5)_2$, wird beim Erwärmen des Chlorhydrates mit Benzoylchlorid und wasserfreier Soda in Benzol erhalten. Sie ist löslich in Alkohol, Aceton und Benzol, schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Ligroin, unlöslich in Wasser. Aus 80-proz. Alkohol umkrystallisiert, bildet sie aus kleinen Nadeln bestehende Rosetten vom Schmp. $79-80^\circ$.

0.2849 g vakuumtr. Sbst.: 18.9 ccm N (8° , 773 mm).
 $C_{22}H_{28}O_2N_2$. Ber. N 7.97. Gef. N 8.11.

1.2-Di-isobutyl-semicarbazid, $(C_4H_9)NH.N(C_4H_9).CO.NH_2$.

Versetzt man die konz. wäßrige Lösung des Monochlorhydrates mit einer ebensolchen von Kaliumcyanat, so verwandelt sich das Ganze rasch in einen Krystallbrei. Dieser wird abgenutscht und mit kaltem Wasser gewaschen. Aus heißem Aceton umkrystallisiert, bildet die Base große, sechskantige Tafeln vom Schmp. 132° . Die Krystalle sind schwer löslich in Wasser und kaltem Aceton, löslich in Äther, sehr leicht in Alkohol.

0.1431 g vakuumtr. Sbst.: 27.9 ccm N (14° , 756 mm).
 $C_9H_{21}ON_3$. Ber. N 22.50. Gef. N 22.70.

Da von mir das Hydrazo-isobutan (Sdp_{10} $64-64.5^\circ$) selbst in zwischen durch katalytische Reduktion des Isobutyr-aldazins in neutralen Lösungsmitteln erhalten worden ist und die aus ihm gewonnenen Chlorhydrate und die Dibenzoylverbindung sich als völlig identisch mit den hier beschriebenen Derivaten erwiesen haben, so halte ich es für erwiesen, daß die Hydrierung des betreffenden Aldazins in Gegenwart von Eisessig ebenfalls zur Bildung des *symm.* Di-isobutyl-hydrazins führt.

Die Aminbasen und ihre Derivate.

Das in beiden Fällen erhaltene Gemenge von Chlorhydraten der Aminbasen stellte eine mehr oder weniger bräunlich gefärbte, hygroskopische Krystallmasse dar. Dieselbe wurde genau nach den Angaben von O. Hinsberg¹⁴⁾ mit Benzol-sulfochlorid behandelt. Die so erhaltenen Benzol-sulfamide scheiden sich meist ölig aus und konnten mit großer Schwierigkeit zur Krystallisation gebracht werden. Die Ausbeute fällt bei weitem nicht quantitativ aus. Eine Vergrößerung der angewandten Menge von Benzol-sulfochlorid von 1.5 Mol. auf 2 resp. 3 Mol. ergab kein günstigeres Resultat.

Die Benzol-sulfamide des Isopropyl- und des Di-isopropyl-amins sind bereits in meiner ersten Abhandlung beschrieben; ich begnügte mich deshalb damit, durch die Bestimmung der Schmelzpunkte die Identität der bezeichneten Verbindungen festzulegen.

Das Benzolsulfo-isobutylamid, $C_6H_5.SO_2.NH.C_4H_9$, wurde als bräunlich gefärbtes Öl erhalten, das erst nach langem Stehen im Vakuum-

¹⁴⁾ B. 38, 906 [1905].

Exsiccator erstarrte. Es ist leicht löslich in Alkalien, Äther, Aceton und Alkohol, in Wasser fast unlöslich. Aus warmem 80-proz. Alkohol umkrystallisiert, schmilzt es bei 52.5—53°. W. Solonina gibt den Schmp. zu 53°¹⁵⁾ an.

0.1917 g vakuumtr. Sbst.: 10.0 ccm N (11.5°, 753 mm).

$C_{10}H_{15}O_2NS$. Ber. N 6.69. Gef. N 6.67.

Das Benzolsulfo-di-isobutylamid, $C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot N(C_4H_9)_2$, wird bald ölig, bald krystallinisch erhalten. Unlöslich in Wasser und Alkalien, löslich in Äther und Alkohol. Aus warmem 80-proz. Alkohol umkrystallisiert, bildet es kleine Nadeln vom Schmp. 56.5—57°. Nach W. Solonina¹⁶⁾ schmilzt es bei 56°.

0.2875 g vakuumtr. Sbst.: 13.25 ccm N (19.5°, 769 mm). — 0.3106 g ders. Sbst.: 0.2712 g $BaSO_4$ (Carius).

$C_{14}H_{23}O_2NS$. Ber. N 5.21, S 11.91.

Gef. » 5.32, » 11.98.

Isobutylamin-Chlorhydrat, $C_4H_9 \cdot NH_2 \cdot HCl$. Auch durch fraktionierte Krystallisation der salzsauren Salze aus Aceton gelingt es, die beiden Isobutylamin-Basen zu trennen. Das Chlorhydrat des primärenamins ist selbst in siedendem Aceton schwer löslich und krystallisiert daraus beim Erkalten im Exsiccator in kleinen, glänzenden Schuppen, die hygroskopisch sind und den Schmp. 177—178° zeigen. A. Franke¹⁷⁾, der dieses Chlorhydrat schon bei der Reduktion des Isobutyraldazins erhalten hat, gibt den Schmp. zu 160° an. Das Salz ist sehr leicht löslich in Alkohol und Wasser.

0.1584 g vakuumtr. Sbst.: 0.2062 g AgCl. — 0.1461 g ders. Sbst.: 15.8 ccm N (12°, 766 mm).

$C_4H_{12}NCl$. Ber. Cl 32.35, N 12.82.

Gef. » 32.22, » 12.88.

Di-isobutylamin-Chlorhydrat, $(C_4H_9)_2NH \cdot HCl$, ist dagegen auch in kaltem Aceton sehr leicht löslich, ebenso wie in Alkohol und Wasser, etwas löslich auch in Äther. Schmp. 260—265° in zugeschmolzener Capillare, denn im offenen Röhrchen sublimiert es. H. Malbot¹⁸⁾ gibt den Schmp. zu 262° an.

0.1534 g vakuumtr. Sbst.: 0.1315 g AgCl. — 0.1770 g ders. Sbst.: 13.1 ccm N (10°, 751 mm).

$C_8H_{20}NCl$. Ber. Cl 21.40, N 8.48.

Gef. » 21.20, » 8.72.

Das Chloraurat des Di-isobutylamins, $[(C_4H_9)_2NH \cdot HCl] \cdot AuCl_3$, ist schwer löslich in kaltem Wasser. Aus heißem Wasser umkrystallisiert, bildet es gelbe Schuppen, die sich bei 199—200° zersetzen.

0.2328 g vakuumtr. Sbst.: 0.0984 g Au.

Ber. Au 41.95. Gef. Au 42.27.

Petrograd, Juni 1922.

¹⁵⁾ ж. 29, 407 [1897].

¹⁶⁾ ж. 30, 431 [1898].

¹⁷⁾ M. 19, 529 [1898].

¹⁸⁾ A. ch. [6], 13, 496 [1888].