

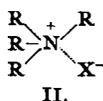
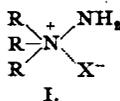
Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft

74. Jahrg. Nr. 8. — Abteilung B (Abhandlungen), S. 1365—1500. — 6. August.

175. Otto Westphal: Über Invertseifen, IX. Mittel.: Aziniumsalze.

[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut f. Medizin. Forschung, Heidelberg, Institut f. Chemie.]
(Eingegangen am 16. Juni 1941.)

Im Rahmen der Arbeiten von R. Kuhn und Mitarbeitern über Invertseifen¹⁾ erschien es von Interesse, auch die vom Hydrazin sich ableitenden quartären Ammoniumsalze, die Aziniumsalze (I), in den Kreis der Untersuchungen einzubeziehen. Zu diesem Zweck haben wir solche Aziniumsalze I synthetisiert, in denen einer der Reste R einen längeren Alkylrest darstellt. In Analogie zu den bisher bekannten quartären Ammoniumsalzen war von solchen Körpern zu erwarten, daß sie die biologischen Wirkungen der Invertseifen zeigen würden. Es war weiterhin zu prüfen, ob Aziniumsalze wegen des Vorhandenseins einer Aminogruppe direkt am quartären Stickstoffatom sich von vergleichbaren Ammoniumsalzen (II), in denen die NH₃-Gruppe durch einen niederen Alkylrest ersetzt ist, wesentlich unterscheiden.



Langkettige Aziniumsalze sind bisher nicht beschrieben worden. Zu ihrer Synthese geht man am besten von unsymmetrischen *N,N*-Dialkylhydrazinen R₁R₂N—NH₂ aus, in denen R₁ ein kurzer, R₂ ein langkettiger Alkylrest ist. In diese Klasse der „lang-kurzen“ *N,N*-Dialkylhydrazine gehört z. B. das leicht zugängliche *N*-Methyl-*N*-dodecylhydrazin, das kürzlich beschrieben wurde²⁾. Derartige Basen reagieren mit additionsfähigen Alkylierungsmitteln unter Bildung von Aziniumsalzen in zumeist quantitativer Ausbeute. Bei der Addition zeigt sich deutlich der Unterschied von Jodiden, Bromiden und Chloriden: Methyl- oder Äthyljodid reagieren mit oder ohne Lösungsmittel spontan unter starker Erwärmung, Äthylbromid, am besten in alkoholischer Lösung, im Laufe einiger Stunden, während Äthylchlorid nur beim Erwärmen der alkoholischen Lösung auf 100° in Reaktion tritt, wobei aber auch Alkylierung der freien Aminogruppe in geringem Ausmaß stattfindet, so daß keine einheitlichen Produkte erhalten werden. Außer Alkyljodiden und -bromiden werden auch Dialkylsulfat und Bromessigester in quantitativer Ausbeute addiert, ohne daß man Alkylierung der freien Aminogruppe beobachtet.

¹⁾ I. Mittel.: R. Kuhn u. H.-J. Bielbig, B. 73, 1080 [1940]; VIII. Mittel.: R. Kuhn u. D. Jerchel, B. 74, 949 [1941].

²⁾ O. Westphal, B. 74, 759 [1941].

Die von uns dargestellten Aziniumsalze sind im allgemeinen prächtig krystallisierende Substanzen. Ihre Löslichkeit in Wasser ist gegenüber vergleichbaren Ammoniumsalzen (II) deutlich geringer. C_{12} -Aziniumsalze (Bromide) sind bei Zimmertemperatur höchstens zu 1%, C_{16} -Salze (Bromide, Methosulfat) noch nicht zu 0.1% löslich. Wenn man diese Verbindungen zunächst in sehr wenig Alkohol löst und dann Wasser hinzufügt, so kann man jedoch 1-proz. Lösungen (von etwa 0.5–1% Alkoholgehalt) längere Zeit aufbewahren, ehe Krystallisation einsetzt. Manche der auf diese Weise hergestellten Lösungen erstarren dann mit der Zeit zu zähen Gallerten. Vertreter mit längerer Alkylkette als C_{16} haben wir wegen der zu erwartenden Schwerlöslichkeit nicht dargestellt. In den meisten organischen Lösungsmitteln sind die Aziniumsalze löslich, mäßig löslich in aromatischen Kohlenwasserstoffen, schwer in Äther, sehr schwer in Petroläther. Der Ersatz eines kurzen Alkylrestes in Ammoniumsalzen (II) durch die NH_2 -Gruppe (I) führt somit zu einer merklichen Verminderung der Löslichkeit in Wasser wie auch in manchen organischen Lösungsmitteln. In ihrem sonstigen Verhalten sind die Aziniumsalze den vergleichbaren Ammoniumsalzen sehr ähnlich: sie sind stark capillaraktiv, die wäßr. Lösungen schäumen. Eine Reihe von Eiweißkörpern ergeben auf Zusatz von Aziniumsalz zu ihren wäßr. Lösungen Fällungen (vergl. R. Kuhn u. H. J. Bielig, l. c.¹⁾).

Die bactericide Kraft einiger Aziniumsalze gegenüber Milchsäurebakterien (*Streptobact. plantarum*) ist aus Tafel 1 ersichtlich. Die Bestimmungen verdanken wir Herrn Dr. E. F. Möller am hiesigen Institut.

Tafel 1.
Einwirkung auf Milchsäurebakterien²⁾.

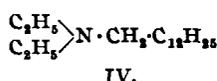
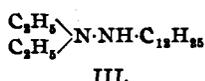
Substanz	Vollständige Hemmung nach 48-täg. Einwirkung
<i>N</i> -Dimethyl- <i>N</i> -benzyl- <i>N</i> -dodecyl-ammoniumbromid ⁴⁾ ...	1 : 600 000
<i>N</i> -Trihexyl-aziniumchlorid	unwirksam
<i>N</i> -Diäthyl- <i>N'</i> -octyl-hydrazin-hydrochlorid	1 : 50 000
Dodecyl-hydrazin-hydrochlorid ²⁾	1 : 200 000
<i>N</i> -Methyl- <i>N</i> -dodecyl-hydrazin-hydrochlorid	1 : 200 000
<i>N</i> -Diäthyl- <i>N'</i> -dodecyl-hydrazin-hydrochlorid	1 : 300 000
<i>N</i> -Diäthyl- <i>N</i> -tridecylamin-hydrochlorid	1 : 400 000
<i>N</i> -Methyl- <i>N</i> -äthyl- <i>N</i> -dodecyl-aziniumbromid	1 : 800 000
<i>N</i> -Methyl- <i>N</i> -allyl- <i>N</i> -dodecyl-aziniumbromid	1 : 400 000
<i>N</i> -Methyl- <i>N</i> -cyan- <i>N</i> -dodecyl-aziniumbromid	1 : 200 000
<i>N</i> -Dimethyl- <i>N</i> -cetyl-azinium-methosulfat	1 : 1 600 000
<i>N</i> -Methyl- <i>N</i> -äthyl- <i>N</i> -cetyl-aziniumbromid	1 : 1 200 000
<i>N</i> -Methyl- <i>N</i> -essigsäureäthylester- <i>N</i> -cetyl-aziniumbromid .	1 : 600 000
Dodecyl-hydrazid der Maleinsäure (Na-Salz) ²⁾	unwirksam

Danach nimmt die bactericide Kraft der Aziniumsalze bei Milchsäurebakterien mit der Länge des Alkylrestes zu. Die Wirksamkeit entspricht derjenigen von vergleichbaren quartären Ammoniumsalzen, so daß auch in dieser Hinsicht eine weitgehende Übereinstimmung beider Substanzklassen beobachtet wird.

¹⁾ Nach der in B. 73, 1106 [1940] angegebenen Methodik.

²⁾ Dieses quartäre Ammoniumsalz diente, wie üblich, als Standard.

Nicht nur quartäre Ammoniumsalze zeigen die Wirkung von Invertseifen, sondern auch die Salze langkettiger primärer, sekundärer und tertiärer Aminbasen. So ist z. B. die bactericide Wirkung der Hydrochloride von Dodecyl-, *N*-Methyl-*N*-dodecyl- und *N*-Dimethyl-*N*-dodecyl-amin gegenüber Milchsäurebakterien nahezu gleich groß wie diejenige von *N*-Trimethyl-*N*-dodecyl-ammoniumchlorid⁵⁾, wie Herr Dr. E. F. Möller gefunden hat. Dies gilt auch für die Alkylhydrazin-hydrochloride und die Aziniumsalze der C₁₂-Reihe (Tafel 1). Selbst die Hydrochloride von *N*-Methyl-*N*-dodecylhydrazin und *N*-Diäthyl-*N'*-dodecylhydrazin (III) sind nahezu gleich wirksam. Interessant ist, daß der Ersatz der NH-Gruppe in III durch CH₃ (*N*-Diäthyl-*N*-tridecyl-amin IV) die bactericide Wirksamkeit ebenfalls nicht wesentlich ändert. Beide Substanzen (III u. IV) zeigen auch in ihren physikalischen Eigenschaften große Ähnlichkeit.



Das dem Trialkylhydrazin III entsprechende Octyl-Derivat zeigt als Hydrochlorid eine deutlich geringere bactericide Wirkung als das Hydrochlorid von III, weswegen wir vorläufig auf die Darstellung eines Aziniumsalzes der C₈-Reihe verzichteten.

N-Diäthyl-*N'*-dodecyl- und *N*-Diäthyl-*N'*-octylhydrazin wurden aus *N*-Diäthylhydrazin und Dodecyl- bzw. Octylchlorid gewonnen. Die von O. Westphal⁶⁾ mitgeteilten Regeln über die Alkylierung von unsymmetrischen Dialkylhydrazinen sind dahingehend zu erweitern, daß die niederen *N,N*-Dialkylhydrazine, wie Dimethyl- oder Diäthylhydrazin, mit langkettigen Alkylchloriden bei guter Ausbeute in Trialkylhydrazine vom Typ III übergeführt werden können, während — wie schon berichtet⁶⁾ — „lang-kurze“ und höhere *N,N*-Dialkylhydrazine, wie Methyl-dodecyl-, Dioctyl- oder Didodecylhydrazin usw. mit langkettigen Alkylchloriden praktisch kein Trialkylhydrazin bilden.

Die Bestimmung der Tötungsgrenzen bei *Staphylokokkus* (*aureus*) führte zu den in Tafel 2 angegebenen Werten.

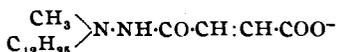
Tafel 2.
Tötungsgrenzen für *Staphylokokken*⁵⁾.

Substanzen	Tötung nach 10 Min. Einwirkung (Konzentrat.)
Standard ⁴⁾	1: 6400
<i>N</i> -Trihexyl-aziniumchlorid	1: 400
<i>N</i> -Diäthyl- <i>N'</i> -octylhydrazin-hydrochlorid	1: 400 bei pH 6.3
<i>N</i> -Diäthyl- <i>N'</i> -dodecylhydrazin-hydrochlorid	1: 4800 bei pH 6.3
<i>N</i> -Methyl- <i>N</i> -äthyl- <i>N</i> -dodecyl-aziniumbromid	1: 12800
<i>N</i> -Methyl- <i>N</i> -allyl- <i>N</i> -dodecyl-aziniumbromid	1: 6400
<i>N</i> -Dimethyl- <i>N</i> -cetyl-azinium-methosulfat	1: 800
<i>N</i> -Methyl- <i>N</i> -äthyl- <i>N</i> -cetyl-aziniumbromid	1: 800
<i>N</i> -Methyl- <i>N</i> -essigsäureäthylester- <i>N</i> -cetyl-aziniumbromid .	1: 2400
<i>N</i> -Methyl- <i>N</i> -dodecylhydrazid des maleinsäuren Na	unwirksam bei pH 7.8
<i>N</i> -Methyl- <i>N</i> -dodecylhydrazid-hydrochlorid der Maleinsäure	1: 25600 bei pH etwa 4

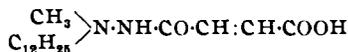
⁵⁾ O. Westphal u. D. Jerchel, B. 73, 1002 [1940].

Hier liegt das Maximum der Wirkung bei der Kettenlänge C_{12} ; sowohl C_{16} - auf der einen als C_8 -Salze auf der anderen Seite sind deutlich weniger wirksam. Die Absolutwerte der C_{12} -Reihe sind denen von C_{12} -Ammoniumsalzen (II) praktisch gleich.

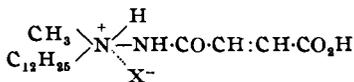
Um zu prüfen, ob Normalseifen, die eine Hydrazingruppierung enthalten, bactericid sind, haben wir das Dodecyl-hydrazid der Maleinsäure⁹⁾ und das *N*-Methyl-*N*-dodecyl-hydrazid der Maleinsäure (V) (als Na-Salze) geprüft und als vollkommen unwirksam befunden (Tafel 1 u. 2 unten). Die Substanz V hat den Charakter eines amphoteren Elektrolyten: in alkalischer und neutraler Lösung liegt das Anion Va (echte Seife), in schwach saurer (pH 4-6.5) die undissoziierte Säure V bzw. das entsprechende Zwitterion (welches ausfällt), und in mäßig bis stark saurer Lösung das Kation Vb (Invertseife)⁶⁾ vor.



Va.



V.



Vb.

Daher besitzt sowohl die alkalische als auch die saure Lösung starke Schaumkraft, schwach saure Lösungen sind trübe und schäumen nicht.

Als Invertseife wirkt Vb im Gegensatz zur Normalseife Va bakterientötend (Tafel 2 unten). Wir haben gefunden, daß Staphylokokken einen Aufenthalt von 10 Min. in Pufferlösungen von pH etwa 4 bei 20° gut überstehen. Setzt man aber V (also Vb) hinzu, so werden die Bakterien bei einer Konzentration von 1 : 25600 getötet. Der verhältnismäßig hohe Wert erklärt sich wohl durch die zusätzliche Säureeinwirkung.

Frl. Annemarie Seeliger habe ich für eifrige präparative Unterstützung zu danken.

Beschreibung der Versuche.

1) Trihexyl-aziniumchlorid: Die Darstellung dieses Aziniumsalzes wurde schon beschrieben⁷⁾. Bei der Einwirkung von 200 g Hexylchlorid auf 40 g Hydrazin in 50 ccm Alkohol (16 Stdn., 150°) hinterbleibt bei der Destillation der ätherlöslichen Reaktionsprodukte Trihexyl-aziniumchlorid als nichtflüchtiges Öl, das in der Kälte vollständig erstarrt (15% d. Th.). Zur Umkrystallisation löst man in Essigester und fügt Petroläther bis zur Trübung hinzu. Im Eisschrank krystallisiert das Salz, gelegentlich erst nach dem Animpfen, aus. Es wird auf Ton im Exsiccator abgepreßt und die Umkrystallisation wiederholt. Man erhält dann weiche, glänzende, schneeweiße Blättchen vom Schmp. 65° (Kofler). Die Substanz ist in Wasser löslich und wird durch starkes Alkali unverändert als Öl abgeschieden.

3.870 mg Subst.: 9.495 mg CO_2 , 4.53 mg H_2O .

$C_{18}H_{41}N_2Cl$ (320.8). Ber. C 67.30, H 12.87. Gef. C 67.03, H 13.09.

2) *N*-Methyl-*N*-dodecyl-hydrazin: Gewinnung und Eigenschaften dieser Substanz wurden ebenfalls bereits mitgeteilt⁸⁾. Das Hydrochlorid

⁶⁾ Das Dodecyl-hydrazid der Maleinsäure ist auch in starker Mineralsäure vollkommen unlöslich. Die Einführung einer Methylgruppe am Hydrazid-*N* erhöht die Basizität erheblich. Dennoch ist V eine stärkere Säure als Base.

⁷⁾ O. Westphal, B. 74, 772 [1941].

⁸⁾ O. Westphal, B. 74, 775 [1941].

der Base erhält man, wenn zu ihrer äther. Lösung äther. HCl hinzugefügt wird. Man löst die ausgeschiedenen Krystalle in wenig Alkohol und setzt viel Äther hinzu, worauf sich alsbald feine Flitter vom Schmp. 70—72° (Kofler) ausscheiden.

3.690 mg Sbst.: 8.37 mg CO₂, 4.02 mg H₂O.

C₁₈H₃₁N₂Cl (250.8). Ber. C 62.20, H 12.48. Gef. C 61.86, H 12.73.

a) *N*-Dimethyl-*N*-dodecyl-aziniumjodid: 6 g *N*-Methyl-*N*-dodecyl-hydrazin wurden mit 1.8 ccm Methyljodid schnell vermischt. Unter starker Erwärmung setzte die Reaktion bald ein, und es schieden sich große, farblose Krystalle aus. Es wurde in wenig warmem Äthanol aufgenommen und mit Äther versetzt: prächtig glänzende Blättchen vom Schmp. 126° (Kofler). Dieses Aziniumjodid besitzt einen Umwandlungspunkt bei 96°. Ausb. 7 g. Die Löslichkeit der Verbindung in Wasser ist sehr gering.

3.900 mg Sbst.: 6.755 mg CO₂, 3.20 mg H₂O.

C₁₄H₂₈N₂J (356.3). Ber. C 47.15, H 9.34. Gef. C 47.24, H 9.18.

b) *N*-Methyl-*N*-äthyl-*N*-dodecyl-aziniumbromid: 5 g Hydrazinbase wurden mit 1.85 ccm Äthylbromid in 3 ccm Äthanol über Nacht stehengelassen. Auf Zusatz von Äther fiel das Aziniumbromid in feinen Krystallflittern aus (Ausb. 5.8 g). Umkrystallisation wie unter a) aus Alkohol-Äther. Glänzende Blättchen oder Flitter vom Schmp. 82° (Kofler).

3.810 mg Sbst.: 7.835 mg CO₂, 3.635 mg H₂O. — 3.110 mg Sbst.: 0.244 ccm N₂ (21°, 750 mm).

C₁₈H₃₅N₂Br (323.3). Ber. C 55.68, H 10.93, N 8.67. Gef. C 56.03, H 10.67, N 8.99.

c) *N*-Methyl-*N*-allyl-*N*-dodecyl-azinium-chlorid und -bromid: Diese beiden Salze konnten nicht krystallisiert erhalten werden. Berechnete Mengen von Allylbromid und *N*-Methyl-*N*-dodecyl-hydrazin reagierten nach dem Vermischen sehr heftig unter Verfärbung nach Gelbrot. Das ölige Reaktionsprodukt war in Wasser wie auch in schwachen Alkalien klar löslich. Allylchlorid reagierte ebenfalls mit der Hydrazinbase in alkohol. Lösung (5 Stdn., 110°) quantitativ. Das entstandene schwach gelbe Öl neigte auch nicht zur Krystallisation. In Wasser war es sehr leicht löslich. Für die Bakterien-Teste wurden solche Lösungen verwendet.

d) *N*-Methyl-*N*-cyan-*N*-dodecyl-aziniumbromid: 5.3 g *N*-Methyl-*N*-dodecyl-hydrazin wurden in 10 ccm Benzol gelöst. Hierzu gaben wir eine Lösung von 2.6 g Bromcyan in 10 ccm Benzol. Es trat starke Erwärmung ein, und die klare Lösung trübte sich unter Gelbfärbung. Nach dem Abdampfen des Benzols krystallisierte der Rückstand teilweise aus. Es wurde mit Äther gewaschen und auf Ton getrocknet (Ausb. 3 g). Dann wurde in wenig Alkohol gelöst und viel Äther hinzugesetzt. Über Nacht schieden sich kleine weiße Krystalle vom Schmp. 71—72° (Kofler) aus.

3.820 mg Sbst.: 8.35 mg CO₂, 3.21 mg H₂O.

C₁₄H₂₆N₂Br (320.2). Ber. C 52.50, H 9.44. Gef. C 52.47, H 9.41.

3) *N*-Methyl-*N*-cetyl-hydrazin: 70 g Cetylchlorid, 25 g Methylhydrazin und 30 ccm Alkohol wurden 16 Stdn. auf 120° erhitzt (Glasbombenrohr). Die Aufarbeitung erfolgte wie für das *N*-Methyl-*N*-dodecyl-hydrazin⁸⁾ angegeben. Es wurden erhalten: 57 g *N*-Methyl-*N*-cetyl-hydrazin vom

Sdp.₃ 173° und dem Schmp. etwa 36° (78% d. Th.). Auf eine Analyse wurde verzichtet, da die Konstitution wie auch die Reinheit der Base durch die daraus dargestellten Aziniumsalze hinlänglich sichergestellt sind.

a) *N*-Dimethyl-*N*-cetyl-aziniumjodid bildet sich quantitativ aus äquimolaren Mengen Methyl-cetyl-hydrazin und Methyljodid in Methanol oder ohne Lösungsmittel. Aus der alkohol. Lösung wird das Aziniumjodid durch Äther in glitzernden, pleochroitischen Blättchen abgeschieden. Schmp. 163—164.5° (Kofler) unter Zersetzung.

3.810 mg Sbst.: 7.345 mg CO₂, 3.355 mg H₂O. — 4.400 mg Sbst.: 0.261 ccm N₂ (23°, 753 mm).

C₁₈H₄₁N₂J (412.3). Ber. C 52.39, H 10.02, N 6.79. Gef. C 52.58, H 9.85, N 6.78.

b) *N*-Dimethyl-*N*-cetyl-azinium-methosulfat: 4 g Hydrazinbase, 1.9 g Dimethylsulfat und 4 ccm Benzol wurden zusammengegeben. Unter starker Erwärmung schied sich das Methosulfat aus. Es wurde in 5 ccm heißem Methanol aufgenommen und etwas Äther hinzugefügt. Beim Erkalten: glitzernde Blättchen vom Schmp. 99—100° (Kofler). Ausbeute (5.3 g) nahezu quantitativ. Im Gegensatz zu dem oben beschriebenen Jodid, welches in Wasser schwer löslich ist, löst sich das Methosulfat darin mäßig (starke Schaumkraft).

3.845 mg Sbst.: 8.135 mg CO₂, 3.835 mg H₂O.

C₁₉H₄₅O₄N₂S (397.4). Ber. C 57.37, H 11.42. Gef. C 57.70, H 11.16.

c) *N*-Methyl-*N*-äthyl-*N*-cetyl-aziniumbromid: 5 g Methyl-cetyl-hydrazin, 1.5 ccm Äthylbromid und 5 ccm Alkohol wurden bei Zimmertemperatur stengelassen. Nach 2—3 Stdn. begann die Ausscheidung von Nadelchen, deren Menge langsam zunahm. Es wurde nach 10 Stdn. mit etwas Äther versetzt, abgesaugt und aus Alkohol-Äther umkrystallisiert: glänzende, längliche Blättchen vom Schmp. 94° (Kofler).

3.890 mg Sbst.: 8.550 mg CO₂, 3.92 mg H₂O.

C₁₉H₄₃N₂Br (379.3). Ber. C 60.11, H 11.42. Gef. C 59.96, H 11.27.

d) *N*-Methyl-*N*-essigsäure-äthylester-*N*-cetyl-aziniumbromid: 12 g Hydrazinbase wurden in 25 ccm Äther gelöst und 5 ccm (= 7.5 g) Bromessigester hinzugefügt. Nach 3 Stdn. begann die Ausscheidung kugelförmiger, schneeweißer Krystallaggregate, deren Menge im Laufe der folgenden 15 Stdn. weiter zunahm. Nach dem Absaugen wurde auf Ton getrocknet. Ausb. 13.5 g (70% d. Th.). Umkrystallisation durch Lösen in sehr wenig heißem Äthanol und Hinzufügen von viel Äther. Nach 10—20 Stdn. hatten sich dann sehr feine, glasklare, schillernde Blättchen vom Schmp. 68—69° (Kofler) abgeschieden.

3.900 mg Sbst.: 8.085 mg CO₂, 3.530 mg H₂O.

C₂₁H₄₅O₂N₂Br (437.4). Ber. C 57.57, H 10.35. Gef. C 57.54, H 10.13.

4) *N,N*-Diäthyl-*N'*-octyl-hydrazin: 20 g *N,N*-Diäthyl-hydrazin und 17 g Octylchlorid wurden 16 Stdn. im Rohr auf 145° gehalten. Nach dieser Zeit hatten sich Krystalle von Diäthyl-hydrazin-hydrochlorid abgeschieden. Es wurde mit Alkalilauge versetzt und ausgeäthert. Die mit K₂CO₃ getrocknete Ätherlösung wurde verdampft und der Rückstand fraktioniert. Dabei erhielten wir:

- I. Wenig Vorlauf vom Sdp.₁₃ 60—100°.
 II. 19 g vom Sdp.₁₃ 100—115° (hauptsächlich *N,N*-Diäthyl-*N'*-octylhydrazin), daraus: 13 g vom Sdp.₁₃ 107—109° (reines *N,N*-Diäthyl-*N'*-octylhydrazin).
 III. Etwa 5 g Rückstand.

N,N-Diäthyl-*N'*-octylhydrazin.

3.530 mg Sbst.: 9.26 mg CO₂, 4.45 mg H₂O. (3.492 mg Sbst.: 0.430 ccm N₂ (21°, 751 mm).

C₁₁H₂₃N₂ (200.2). Ber. C 71.93, H 14.08, N 13.99. Gef. C 71.56, H 14.10, N 14.13.

Durch Versetzen mit der berechneten Menge Salzsäure kann man wäbr. Lösungen des Hydrochlorids bereiten; solche Lösungen wurden für die Bakterien-Teste verwendet. Krystallisierte Derivate haben wir bisher nicht dargestellt.

5) *N,N*-Diäthyl-*N'*-dodecylhydrazin: Aus 35 g *N,N*-Diäthylhydrazin und 40 g Dodecylchlorid (16 Stdn., 140°) wurden in gleicher Weise wie bei 4) erhalten: 31 g *N,N*-Diäthyl-*N'*-dodecylhydrazin (62% d. Th.) vom Sdp.₁₁ 172—174°. n_D^{20} 1.446.

3.655 mg Sbst.: 10.04 mg CO₂, 4.68 mg H₂O. — 3.508 mg Sbst.: 0.328 ccm N₂ (20°, 753 mm).

C₁₄H₂₈N₂ (256.3). Ber. C 74.91, H 14.16, N 10.93. Gef. C 74.71, H 14.28, N 10.81.

Die Lösung des Hydrochlorids für die Bestimmung der bactericiden Wirkung wurde ebenfalls wie bei 4) hergestellt.

6) *N*-Diäthyl-*N*-tridecylamin: Diese Base, welche sich von dem unter 5) beschriebenen Trialkylhydrazin nur durch den Ersatz eines NH gegen CH₂ unterscheidet, haben wir durch Umsetzung von Diäthylaminoacetonitril⁹⁾ mit Dodecylmagnesiumchlorid¹⁰⁾ dargestellt.

51 g Dodecylchlorid wurden in 150 ccm Äther gelöst und mit 6.1 g Magnesiumspänen durch Erwärmen zur Reaktion gebracht. Nach dem Abklingen der zunächst selbsttätig verlaufenden Umsetzung wurde noch weitere 3 Stdn. in schwachem Sieden gehalten. Auch jetzt blieben größere Mengen des Magnesiums ungelöst. Zur eisgekühlten Lösung wurden nun 28 g Diäthylaminoacetonitril in 100 ccm Äther langsam zutropft. Bei dieser Operation blieb die Lösung klar ohne sichtbare Veränderung. Nach dem Stehenlassen über Nacht bei Zimmertemperatur wurde mit überschüssiger, eiskalter 2-n. HCl versetzt. Dann wurde mit Natronlauge eben alkalisch gemacht, worauf sich zwei Schichten bildeten. Die äther. Schicht wurde mit Kaliumcarbonat getrocknet, der Äther verdampft und der Rückstand fraktioniert. Es gingen über: 44 g vom Sdp.₁₈ 140—205° eines hellgelben Öles. Dieses Öl wurde direkt mit äther. HCl versetzt, worauf unter starker Erwärmung das Hydrochlorid des *N*-Diäthyl-*N*-tridecylamins ausfiel. Nach dem Absaugen und Abpressen auf Ton: 30 g = 41% d. Theorie. Die Substanz wurde zweimal aus Dioxan-Essigester umkrystallisiert: fettig glänzende Blättchen vom Schmp. 77—79° (Kofler), leicht löslich in Wasser.

6.074 mg Sbst.: 0.256 ccm N₂ (23°, 745 mm).

C₁₇H₃₅NCl (291.8). Ber. N 4.79. Gef. N 4.77.

Die freie Base, welche sich auf Zusatz von Alkali zur wäbr. Lösung des Hydrochlorids abscheidet, siedet bei 169° (12 mm). n_D^{19} 1.448.

⁹⁾ J. v. Braun, B. 40, 3936 [1907].

¹⁰⁾ In Analogie zu P. Bruylants, Bull. Acad. Roy. Belg., Classe Sciences [5] 11, 261 [1925] (C. 1926 I, 874).

7) *N*-Methyl-*N*-dodecyl-hydrazid der Maleinsäure: 9.25 g *N*-Methyl-*N*-dodecyl-hydrazin wurden in 10 ccm Benzol gelöst und 4.3 g Maleinsäureanhydrid, gelöst in 15 ccm Benzol, hinzugefügt. Unter starker Erwärmung färbte sich der Ansatz gelb. Es wurde 15 Min. auf dem Dampfbad unter Rückfluß in schwachem Sieden gehalten, danach das Lösungsmittel abgedampft. Den öligen Rückstand versetzten wir mit 25 ccm Petroläther, worauf bei 0° nach einiger Zeit kleine undeutliche Krystalle ausfielen. Nach 4—5 Stdn. war der Ansatz breiartig erstarrt. Nun wurde abzentrifugiert und mehrmals mit Petroläther gewaschen, dann auf Ton getrocknet. Zur Umkrystallisation lösten wir in möglichst wenig Petroläther-Benzol (1:1) in der Wärme und setzten viel Petroläther hinzu. Über Nacht fielen kleine sechseckige Blättchen aus. Ausb. 12 g (88.5% d. Theorie). Nach nochmaligem Umkrystallisieren hatte die Verbindung den konstanten Schmp. 69.5—70.5° (Kofler). Die Hydrazidsäure ist in Alkalien und Mineralsäuren löslich, unlöslich in reinem Wasser.

3.750 mg Sbst.: 8.945 mg CO₂, 3.420 mg H₂O. — 2.943 mg Sbst.: 0.227 ccm N₂ (24°, 754 mm).

C₁₇H₃₂O₂N₂ (312.3). Ber. C 65.32, H 10.31, N 8.97. Gef. C 65.05, H 10.22, N 8.80.

176. Th. Wagner-Jauregg, H. Arnold und H. Rauen: Über einige höhere primäre Alkylamine und ihre Umsetzung mit Schwefelkohlenstoff.

[Aus d. Chem. Abteil. d. Forschungsinstituts für Chemotherapie, Frankfurt a. M.]
(Eingegangen am 17. Juni 1941.)

Die recht schlechten Ausbeuten von J. Sacks und R. Adams¹⁾ bei der Darstellung des Chaulmoogrylamins (Schmp. des Hydrochlorids 114°) nach der Gabrielschen Phthalimidkalium-Methode beruhen wahrscheinlich zum Teil auf der schweren Hydrolysierbarkeit langkettiger Alkylphthalimide. Bei Verseifung unter energischeren Bedingungen sind die Ausbeuten wesentlich besser. Als gut brauchbar erwies sich die Spaltung des Chaulmoogrylphthalimids mit Hydrazinhydrat nach H. R. Ing und R. H. F. Manske²⁾. In gleicher Weise läßt sich auch Hydnocarpylamin gewinnen.

Unbefriedigend verläuft die Einwirkung von flüssigem Ammoniak auf Oleyl- oder Chaulmoogrylbromid; es entstehen dabei hauptsächlich halogenhaltige Produkte. In einer Arbeit von J. v. Braun† und R. Klar³⁾ wurde kürzlich auf die Schwierigkeiten des Austausches von Halogen gegen die Aminogruppe mit flüssigem Ammoniak in der höheren Reihe hingewiesen; als Grund dafür wurde die schlechte Löslichkeit der Alkylhalogenide mit 18 und mehr C-Atomen in flüssigem NH₃ angesehen. Das Cetylamin (Schmp. 47°) entsteht gemäß den Angaben der genannten Autoren aus Cetylbromid und

¹⁾ Journ. Amer. chem. Soc. **48**, 2395 [1926].

²⁾ Journ. chem. Soc. London **1926**, 2348.

³⁾ B. **73**, 1417 [1940].