

14.521 mg exsiccatorrockne Sbst. verloren bei 140° im Hochvak. 1.415 mg.

Ber. für  $2\frac{1}{2}H_2O$  9.43. Gef.  $H_2O$  9.74.

$C_{22}H_{24}O_9$  (432.2). Ber. C 61.08, H 5.60. Gef. (getrockn. Präp.) 60.89, H 5.64.

$[\alpha]_D^{20}$ :  $-0.18^\circ \times 100/1 \times 0.3935 = -45.7^\circ$  (Aceton).

[4'-Oxy-7-methoxy-flavanon]- $\beta$ -*d*-glucosid-(4'): 0.474 g Päonol, 0.812 g 4-Oxy-benzaldehyd- $\beta$ -*d*-glucosid-(4), 200 ccm Phosphat-Borat,  $p_H$  8.1 und 2 ccm *n*-NaOH. Temp. 25°. Zeit 62 Tage. Anfangs- $p_H$  7.95, End- $p_H$  7.6. Das nicht umgesetzte Päonol wird abgesaugt und das Filtrat eingeeengt. Aus der konz. Lösung krystallisiert das Flavanonglucosid aus, das durch 2-mal. Umkrystallisieren aus 40-proz. Alkohol gereinigt wird. Ausb. 0.030 g (2.8% d. Th.). Feine, weiße Nadeln. Schmp. 224—227°.

$C_{22}H_{24}O_9$  (432.2). Ber. C 61.08, H 5.60. Gef. C 60.90, H 5.68.

$[\alpha]_D^{20}$ :  $-0.15^\circ \times 100/2 \times 0.255 = -29.4^\circ$  (50-proz. Aceton).

## 185. Otto Westphal und Margaret Eucken: Die thermische Dissoziation von Tetraalkylhydrazinen. Über alkylierte Hydrazine, II. Mitteil. \*).

[Aus d. Allgem.-chem. Universitäts-Laborat. Göttingen, Biochem. Abteil.]

(Eingegangen am 20. September 1943.)

Nachdem es kürzlich gelungen ist, tri- und tetraalkylierte Hydrazinderivate darzustellen<sup>1)</sup>, erschien ein Vergleich mit Tetraarylhidrazinen im Hinblick auf die Energie der NN-Bindung von Interesse. Durch die Untersuchungen von H. Wieland<sup>2)</sup> und Mitarbeitern ist bekannt, daß in tetraarylierten Hydrazinen die beiden Stickstoffatome sehr locker aneinander gebunden sind, indem das Molekül leicht unter Bildung zweier Diarylstickstoff-Radikale dissoziiert. Der sukzessive Ersatz der Arylreste durch Alkyle an den N-Atomen persubstituierter Hydrazinderivate erhöht die Beständigkeit der NN-Bindung<sup>3)</sup>, welche nach H. Wieland und E. Schamberger<sup>4)</sup> ihr Maximum beim Tetrabenzylhydrazin erreicht. „Der Schluß, daß die einfachen, stark basischen Tetraalkylhydrazine ebenfalls sehr stabile Verbindungen sein werden, darf aus den Eigenschaften des Tetrabenzylhydrazins wohl unbedenklich gezogen werden“<sup>4)</sup>. Untersuchungen über die Energie der zentralen CC-Bindung an persubstituierten Äthanen führten zu analogen Gesetzmäßigkeiten<sup>5)</sup>.

Daß der Zerfall der tetrasubstituierten Hydrazine in erster Stufe zu Radikalen des zweiwertigen Stickstoffs führt, konnte in allen untersuchten Fällen bewiesen werden. Durch Abfangen mit NO erhielt man die entsprechenden Nitrosamine<sup>3)</sup>. Je nach der Substitution des Stickstoffs zeigen diese Radikale indessen sehr verschiedene Beständigkeit, welche in Analogie zu vergleichbaren Äthanderivaten<sup>5)</sup> mit der Häufung von Arylresten am N steigt<sup>2) 3)</sup>.

\*) Auszug aus der Dissertat. von Margaret Eucken, Göttingen 1943.

1) O. Westphal, B. **74**, 759 [1941]; F. Klages, A. **547**, 1 [1941].

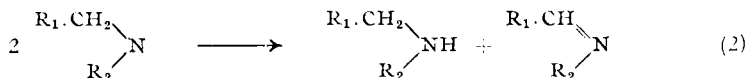
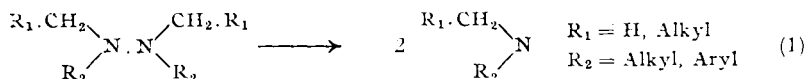
2) Die Hydrazine, Verlag F. Encke, Stuttgart 1913.

3) H. Wieland u. H. Fressel, A. **392**, 127, 133 [1912].

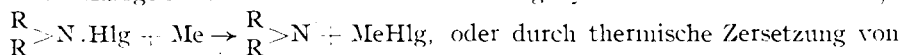
4) B. **53**, 1331 [1920].

5) S. z. B. K. Ziegler, A. **551**, 127 usw., insbesondere S. 145 [1943].

Radikale mit ein oder zwei Alkylresten am Stickstoff erleiden im allgemeinen Disproportionierung, indem sie sich zu sekundärem Amin und Schiff-scher Base irreversibel stabilisieren:



Radikale des zweiwertigen Stickstoffs entstehen nicht nur durch Zerfall persubstituierter Hydrazine. Man erhält sie z. B. auch durch Abspaltung von Halogen aus disubstituierten Halogenylaminen mit Metallen<sup>6)</sup>:



Tetrazenen<sup>7)</sup>:  $\begin{array}{c} \text{R} \\ \diagdown \\ \text{N} \cdot \text{N} \cdot \text{N} \cdot \text{N} \\ \diagup \\ \text{R} \end{array} \longrightarrow 2 \begin{array}{c} \text{R} \\ \diagdown \\ \text{N} \\ \diagup \\ \text{R} \end{array} + \text{N}_2$ . Die auf dem letztgenann-

ten Wege darstellbaren gemischten Alkyl-aryl-stickstoff-Radikale können sich bei geeigneten Versuchsbedingungen unter Bildung der entsprechenden ditertiären Hydrazine vereinigen. In diesem Sinne ist die Zerfallsreaktion von gemischten Tetrazenen mehrfach erfolgreich angewendet worden<sup>3)</sup>. Die Übertragung dieser Synthese auf rein aliphatische Tetraze gelang jedoch wegen der kurzen Lebensdauer der entstehenden Radikale in keinem Falle. Man erhielt immer sekundäres Amin und Alkylidenamin<sup>7)</sup>. Auch hier trat sofort Dialkylstickstoff als Zwischenprodukt auf, welches bei Gegenwart von NO zu 5—25% d. Th. als Nitrosamin abgefangen werden konnte.

Beim Erhitzen von Tetrabenzylhydrazin auf 260° (32 mm Hg) erhielten H. Wieland und E. Schamberg<sup>4)</sup> neben unverändertem Ausgangsmaterial Dibenzylamin und Benzaldehyd, das durch Überführung in Benzylamin und Benzaldehyd nachgewiesen wurde.

Es darf daher angenommen werden, daß die Tetraalkylhydrazine ebenfalls im Sinne der Gleichung 1 und 2 thermisch zerfallen. Um diese Annahme zu sichern, haben wir größere Mengen (20 g) reinsten Tetrabutylhydrazins in einem Kolben mit Fraktionieraufsatz unter Normaldruck zum Sieden erhitzt (Badtemp. 290°). Die Temperatur der übergehenden Dämpfe betrug 160—170°. Auf diese Weise gingen nur Spaltstücke über, während das unveränderte Hydrazin (Sdp.<sub>760</sub> 277°) bis zur vollständigen Spaltung unter Rückfluß weiter siedete. Im Kolben hinterblieb ein dunkler Rückstand, der durch Polymerisation eines Teils des gebildeten Butyliden-butylamins entstanden war<sup>8)</sup>. Aus dem in der Vorlage gesammelten, farblosen Destillat konnte reines Dibutylamin in einer Ausbeute von über 90% d. Th. isoliert

<sup>6)</sup> H. Wieland, l. c. 2; F. Klages, A. 547, 1 [1941].

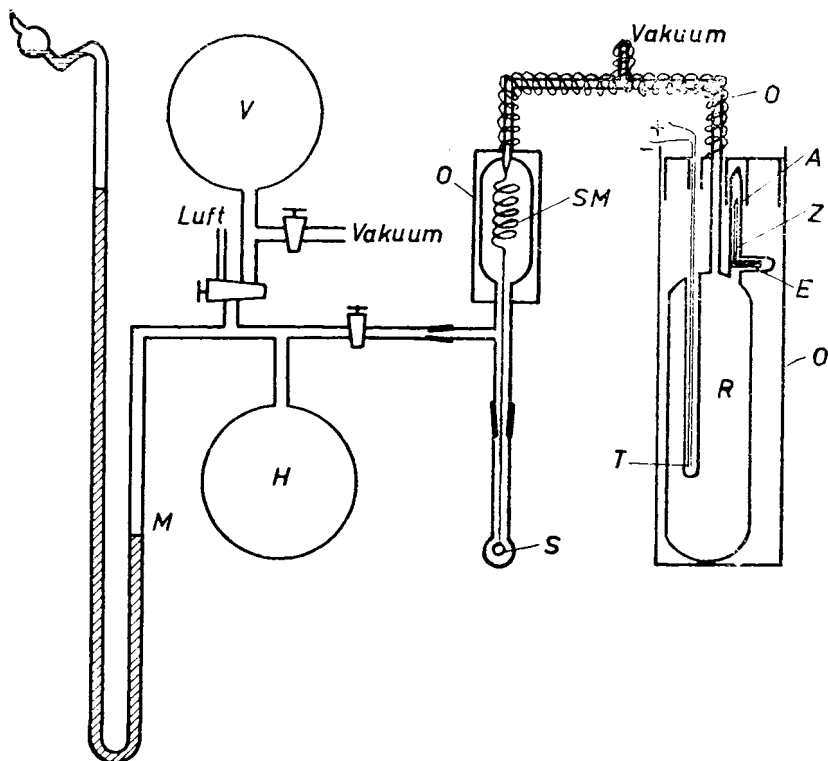
<sup>7)</sup> H. Wieland u. H. Fressel, l. c.; O. Westphal, B. 74, 774 [1941].

<sup>8)</sup> Butyliden-butylamin, welches wir aus äquimolaren Mengen Butylamin und Butyraldehyd bereiteten und über K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> sorgfältig trockneten, erlitt ebenfalls bei der Destillation unter Normaldruck fortschreitende Umwandlung in hochsiedende und undestillierbare Polymerisate. Vergl. H. Schiff, A. 140, 93 [1866]; M. A. Berg, Bull. Soc. chim. France [3] 7, 547 [1892]; M. F. Chancel, Bull. Soc. chim. France [3] 11, 933 [1894]; M. Delépine, Bull. Soc. chim. France [3] 29, 1200 [1903].

werden, das durch Siedepunkt, Brechungsindex und Überführung in *N*-Dibutylphthalamidsäure vom Schmp. 96° identifiziert wurde.

Für den thermischen Zerfall von Tetraalkylhydrazinen ist Gl. 1 die geschwindigkeitsbestimmende Reaktion, da die Disproportionierung nach Gl. 2 praktisch augenblicklich verläuft. Wir stellten uns die Aufgabe, die Geschwindigkeit der Reaktion 1 in Abhängigkeit von der Temperatur zu bestimmen. Vorversuche ergaben, daß alle untersuchten Tetraalkylhydrazine bei Luft- und Wasserausschluß sowie bei Abwesenheit katalytisch wirkender Metalle bis zu Temperaturen von 200.—210° beständig sind. Merkliche Dissoziation trat von ~ 220° an ein, wie wir durch genaue Dampfdichtebestimmungen ermittelten.

Zu diesem Zwecke benutzten wir die folgende Apparatur (Abbild. 1), welche auf einem zur Verfolgung von Dissoziationsvorgängen neuerdings mehrfach angewendeten Meßprinzip beruht<sup>9)</sup>: Durch ein Bodensteinsches Spiralmanometer SM konnten der



Abbild. 1. Apparatur zur Messung der Dissoziationsdrücke von Tetraalkylhydrazinen.

Reaktionsraum R (Jenaer Glas, 266 ccm Inhalt) und das Hilfsvolumen H auf Druckgleichheit gebracht werden. Druckgleichheit war durch die Nullstellung des Manometerspiegels S gegeben. Die absolute Druckhöhe wurde auf dem Quecksilbermanometer M unmittelbar abgelesen. Ein Zweivegehahn verband H mit einem Vorvakuum V bzw. mit der Außenatmosphäre, wodurch beliebige Drücke in H eingestellt werden konnten.

<sup>9)</sup> Vergl. Eucken - Suhrmann, Physikalisch-chemische Praktikumsaufgaben, 2. Aufl. Akad. Verlagsges., Leipzig, im Druck.

An den Reaktionsraum R war ein Aufsatz A angeschmolzen, welcher zur Einführung der Substanz diente. Die genau eingewogene Substanz (150—300 mg) befand sich in einem Zertrümmerungsröhrchen Z. Durch einen von Glas umschlossenen Eisenkern F wurde das Röhrchen in dem Aufsatz festgehalten. Nach dem Evakuieren und Ausheizen des Versuchsraumes<sup>10)</sup>, sowie Abschmelzen der Capillarverbindung zur Pumpe, wurde das Substanzröhrchen durch magnetisches Wegziehen des Eisenkerns in den Reaktionsraum fallen gelassen, wo es zertrümmerte.

Wegen der Schwerflüchtigkeit der Hydrazine waren nicht nur der Reaktionsraum, sondern auch die zum Manometer führende Capillare und das Manometer SM von einem Heizmantel umgeben. Hierdurch wurde jegliche etwaige Kondensation verdampften Hydrazins verhindert. Die genaue Temperaturmessung erfolgte durch das Thermoelement T, welches, von Glas umgeben, in das Versuchsgefäß R eingeführt war. Das Thermoelement war durch Messung der Isochore von reinem Wasserstoff in der gleichen Apparatur geeicht worden.

Zunächst wurde das Verhalten der beiden Spaltprodukte untersucht. Es stellte sich heraus, daß sekundäre Amine (Dibutylamin) unter den Versuchsbedingungen (200—270°, 100—250 mm) vollkommen stabil sind, und daß Schiffsche Basen (Butylidenisoamylamin<sup>11)</sup>) sich ebenfalls praktisch nicht veränderten. Auch ein äquimolares Gemisch beider Substanzen verhielt sich bis ~ 270° normal, ohne merkliche Zersetzung.

Im Anschluß an diese Vorversuche haben wir Dampfdichtebestimmungen mit Tetraäthyl-, Tetrapropyl- und Tetrabutylhydrazin durchgeführt. Tetraäthylhydrazin wurde hierzu erstmals dargestellt. Aus *asymm.* Diäthylhydrazin und Formaldehyd gewannen wir das Diäthylmethylidenhydrazin, welches wir in Analogie zu F. Klages<sup>1)</sup> mit Methylmagnesiumbromid umsetzten. Das er-

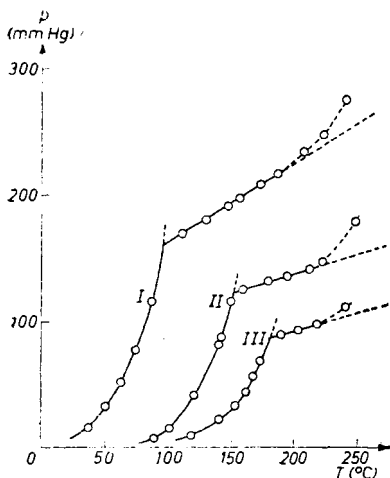


Abbildung 2. Dampfdruckkurven von Tetraäthylhydrazin (260,4 mg) (I), Tetrapropylhydrazin (239,0 mg) (II), Tetrabutylhydrazin (194,5 mg) (III).

haltene Triäthylhydrazin konnte mit Äthylchlorid bei Gegenwart von Magnesiumhydroxyd in Tetraäthylhydrazin übergeführt werden. Tetrapropyl- und Tetrabutylhydrazin sind bereits beschrieben worden<sup>1)</sup>. Eine eingewogene Menge (150—300 mg) des hochgereinigten Hydrazins wurde in der beschriebenen Weise in das evakuierte Reaktionsgefäß gebracht, dessen Druck bei Zimmertemperatur 0,5—1,5 mm betrug. Zur Aufnahme der Dampfdruckkurve und Bestimmung des Molekulargewichts wurde dann langsam erhitzt unter laufender Verfolgung von Druck und Temperatur.

Eine für jedes Hydrazinderivat typische Dampfdruckkurve findet sich in Abbild. 2.

Nach vollständiger Verdampfung der Substanz erhielt man entsprechend der Beziehung  $p/T = \text{konst.}$  eine Gerade, aus

<sup>10)</sup> Der Aufsatz A wurde erst nach der Zertrümmerung des Röhrchens Z vom Heizmantel umgeben.

<sup>11)</sup> Zur Zeit des Versuches stand uns Butylamin nicht zur Verfügung, so daß wir das oben genannte Azomethin aus Isoamylamin und Butyraldehyd bereiteten. Das Ergebnis dürfte auf Butyliden-butylamin ohne weiteres übertragbar sein.

der das Molekulargewicht berechnet und in Übereinstimmung mit der Theorie gefunden wurde. Wegen des hohen Siedepunktes des Tetrabutylhydrazins begann die Zersetzung bald nach der vollständigen Verdampfung, so daß vermutlich aus diesem Grunde das Molekulargewicht immer etwas zu tief gefunden wurde. Aus den Daten konnten ferner die Verdampfungswärme  $L$  und der Siedepunkt des Hydrazinderivates bei 760 mm bestimmt werden (Tafel 1).

Tafel 1.

Substanz	Molekulargewicht				$L$ , kcal	Sdp. <sub>760</sub> aus der Dampfdruckkurve	
	Vers. 1	2	3	Theoret.		ber.	extrapol.
Tetraäthylhydrazin . . . . .	139	142	142	144	9,8	151°	151°
Tetrapropylhydrazin . . . . .	198	198	198	200	11,7	226°	228°
Tetrabutylhydrazin . . . . .	244	248	246	256	13,1	277°	278°

Es wurde dann so weit erhitzt ( $>220^\circ$ ), bis eine merkliche Abweichung von der geradlinigen Isochore eintrat (Abbild. 2). Nun hielten wir die Temperatur konstant und verfolgten den zeitlichen Anstieg des Druckes. Abbild. 3 zeigt einen derartigen Versuch mit Tetraäthylhydrazin bei  $243^\circ$ .

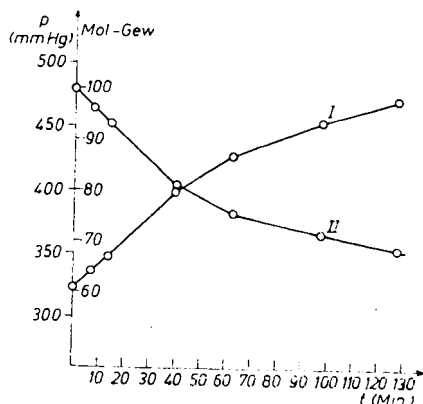
Um die Zerfallsgeschwindigkeit der drei untersuchten Hydrazinderivate zu vergleichen, geben wir die Geschwindigkeitskonstanten für  $500^\circ\text{K}$  ( $227^\circ\text{C}$ ). Sie wurden für Tetrabutylhydrazin direkt bestimmt, für Tetraäthyl- und Tetrapropylhydrazin aus der Arrheniusschen Geraden (Abbild. 6) extrapoliert:

Tetraäthylhydrazin . . . . .	0.0052
Tetrapropylhydrazin . . . . .	0.0035
Tetrabutylhydrazin . . . . .	0.0060

Um die Temperaturabhängigkeit der Dissoziationsgeschwindigkeit zu ermitteln, haben wir derartige Kurven für das gleiche Hydrazinderivat bei verschiedenen Temperaturen ( $230$ – $270^\circ$ ) aufgenommen. Das Molekulargewicht der Hydrazine sank bei Temperaturen von  $220$ – $240^\circ$  langsam auf etwa den halben Wert ab (Abbild. 3). Bei höheren Temperaturen ( $260$ – $270^\circ$ ) fand dagegen ein rascher Abfall auf  $\frac{1}{3}$  des Anfangswertes statt. Dieser Wert blieb dann praktisch konstant. Abbild. 4 zeigt einen derartigen Reaktionsverlauf für Tetrabutylhydrazin bei  $273^\circ$ .

Die gleiche Untersuchung wurde auch für Dibutylnitrosamin durchgeführt, im Hinblick auf die Möglichkeit, das Dibutylstickstoff-Radikal bei seiner Bildung aus Tetrabutylhydrazin mit  $\text{NO}$  als Nitrosamin abzufangen. Indessen zeigte es sich, daß die Stabilität des Hydrazins der des Nitrosamins vergleichbar war, welches sich von  $230$ – $240^\circ$  an merklich zersetzte.

Die Analyse der Druckkurven (Abbild. 3, 4) ergab, daß nur die Anfangs-



Abbild. 3. Zeitlicher Verlauf der Dissoziation von Tetraäthylhydrazin Mol.-Gew. 144 bei  $243^\circ$ . I Anstieg des Druckes  $p$ ; II Abfall des mittleren Mol.-Gew.

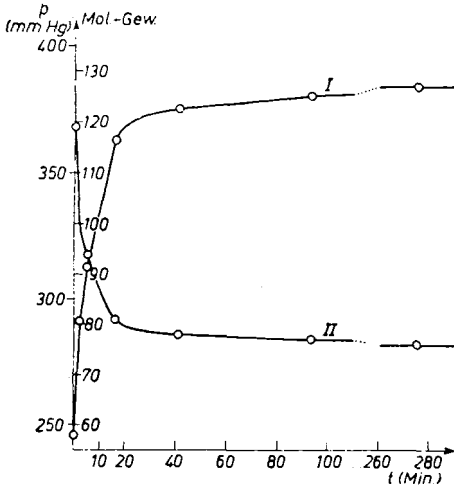


Abbildung 4. Zeitlicher Verlauf der Dissoziation von Tetrabutylhydrazin (Mol.-Gew. 256) bei 273°. I Anstieg des Druckes p; II Abfall des mittleren Mol.-Gew.

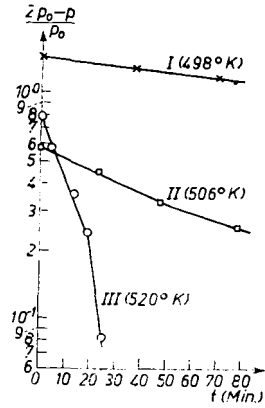


Abbildung 5. Reaktionsisochoren für Tetrapropylhydrazin (Ordinatenachse logarithm. geteilt).

werte<sup>12)</sup>, die man am sichersten bei relativ niederen Temperaturen (230 bis 250<sup>0</sup>) erhielt, einer Reaktion 1. Ordnung entsprechen, so daß wir hier die Dissoziationsgleichung I zugrunde legen können. Der spätere Verlauf der Zerfallsreaktion ist indessen höherer Ordnung.

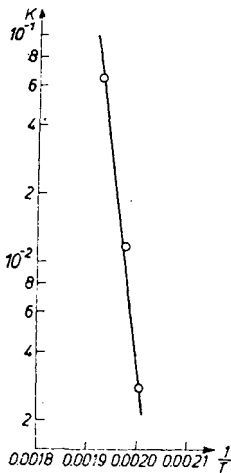


Abbildung 6. Arrheniussche Gerade für Tetrapropylhydrazin (Ordinatenachse logarithm. geteilt).

Abbildung 5 zeigt die bei Tetrapropylhydrazin zur Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten k verwendeten Kurven, welche nach der Reaktionsgleichung  $\ln \frac{2p_0 - p}{p_0} = -kt$  erhalten wurden.  $p_0$  ist der aus der geradlinigen Isochore oberhalb der Dampfdruckkurve (Abbildung 2) extrapolierte, „ideale“ Druckwert für jene Temperatur, bei der die Zerfallsreaktion abließ, p der gemessene Druckwert zur Zeit t.

Aus der Gleichung von Arrhenius  $k = k_0 \times e^{-E_A/RT}$  kann die Aktivierungsenergie  $E_A$  für die Dissoziation der NN-Bindung berechnet werden. Aus den drei verschiedenen k-Werten von Abbild. 5 erhält man die in Abbild 6 dargestellte, sog. Arrheniussche Gerade, deren tang =  $E_A/R$  ist. Für Tetrapropylhydrazin ergibt sich somit der Wert  $E_A = 40$  kcal. Für Tetraäthylhydrazin wurde  $E_A = 27$  kcal gefunden. Für Tetrabutylhydrazin konnte der  $E_A$ -Wert bisher nicht genau ermittelt werden, da nach Bestimmung eines k-Wertes die Untersuchung aus apparativen Gründen unterbrochen werden mußte.

<sup>12)</sup> Da die Einstellung konstanter Temperaturen im Reaktionsraum eine gewisse Zeit erforderte, konnten die allerersten Stadien der Zerfallsreaktion nicht festgehalten werden (vergl. Abbild. 3, 4).

Die angegebenen Aktivierungsenergien sind als Mindestwerte anzusehen, da bei Molekülen mit großer Zahl innerer Freiheitsgrade der Arrheniusche  $E_A$ -Wert nicht mit der für den Zerfall nötigen Mindestenergie übereinstimmt. Für die wahre Aktivierungsenergie hat man, wie auch in analogen Fällen, einen wesentlich höheren Wert ( $\sim 20$  kcal) anzunehmen<sup>12a)</sup>.

F. K. Cain und F. Y. Wiselogle<sup>13)</sup> haben die Arrheniusche Aktivierungsenergie für die Dissoziation des Tetraphenylhydrazins in Lösung (bei 70--100°) zu 30 kcal bestimmt. Die von ihnen theoretisch berechnete Energie der NN-Bindung des freien Hydrazins  $N_2H_4$  von 20 kcal ist nach E. Wicke<sup>14)</sup> sicher zu niedrig angenommen, der aus Verbrennungswärmen und kinetischen Daten den Wert von  $77 \pm 10$  kcal für die Dissoziationsenergie des Hydrazins erhielt. Der für Tetraphenylhydrazin angegebene  $E_A$ -Wert von 30 kcal ist mit unseren Werten nicht unmittelbar vergleichbar, da wir im Gasraum, die amerikanischen Autoren in Lösung arbeiteten.

Für Diskussionen und wertvolle Ratschläge sind wir den HHrn. Prof. Dr. A. Eucken und Dr. E. Wicke zu großem Dank verpflichtet, ebenso Hrn. Direktor Dr. Reppe der I. G. Farbenindustrie A.-G., Ludwigshafen, für die Überlassung von Ausgangsmaterialien.

### Beschreibung der Versuche.

1) Tetraäthylhydrazin: Zu 25 ccm 40-proz. Formaldehydlösung wurden 20 g reines *asymm.* Diäthylhydrazin<sup>15)</sup> unter Kühlung hinzugefügt. Das gebildete Diäthyl-methyliden-hydrazin wurde abgetrennt und mehrfach mit konz. Calciumchloridlösung durchgeschüttelt, anschließend über NaOH getrocknet. Nach 4-stdg. Erwärmen über Bariumoxyd im Ölbad (105—110°) wurde destilliert. Wir erhielten 12 g reines Diäthyl-methyliden-hydrazin (48% d. Th.) vom Sdp.<sub>760</sub> 114—115°.

$C_8H_{12}N_2$  (100.1). Ber. C 59.94, H 12.08. Gef. C 59.86, 59.88, H 12.08, 12.06.

Das Hydrazon führten wir nach F. Klages<sup>1)</sup> durch Umsetzung mit Methylmagnesiumbromid in Anisollösung in das bereits auf andrem Wege<sup>16)</sup> erhaltene Triäthylhydrazin über. Aus 50 g Diäthyl-methyliden-hydrazin wurden 26 g Triäthylhydrazin erhalten (45% d. Th.), Sdp.<sub>37</sub> 39°.

$C_6H_{16}N_2$  (116.1). Ber. C 62.01, H 13.78, N 24.11.  
Gef. „ 61.91, 61.78, H 13.66, 13.76, N 23.89 (Mikro-Dumas).

Triäthylhydrazin ließ sich als Monotriäthylhydrazid der Phthalsäure charakterisieren. 1 g Phthalsäureanhydrid in 10 ccm trockenem Benzol wurde mit einer Lösung von 0.7 g Triäthylhydrazin in 5 ccm Benzol 3 Stdn. unter Rückflußkühlung gekocht, wobei die Lösung sich rötlichbraun färbte. Nach weitgehendem Abdampfen des Lösungsmittels im Vak. schieden sich beim Erkalten sternchenförmige Krystalle ab, welche unter Verwendung von sehr wenig wäßr. Methanol abgesaugt wurden. Rohausb. 1.5 g (90% d. Th.). Nach dem Umkrystallisieren aus Methanol-Wasser erhielten wir glänzende Sternchen vom Schmp. 170° (Zers.).

$C_{14}H_{20}O_3N_2$  (264.2). Ber. C 63.59, H 7.36, N 10.60  
Gef. „ 63.70, „ 7.51, „ 10.32 (Mikro-D.).

<sup>12a)</sup> Vergl. A. Eucken, Lehrbuch der chemischen Physik, 2. Aufl., Leipzig 1943 Bd. II, 457.

<sup>13)</sup> Journ. Amer. chem. Soc. **62**, 1163 [1940].

<sup>14)</sup> Ergebn. exakt. Naturwiss. **20**, 70 [1942]; vergl. a. G. N. Lewis u. B. Lipkin, Journ. Amer. chem. Soc. **63**, 3232 [1941].

<sup>15)</sup> E. Fischer, A. **199**, 312 [1877].

<sup>16)</sup> B. **74**, 760 usw. [1941].

12 g Triäthylhydrazin (0.1 Mol), 8 g Äthylchlorid (0.12 Mol), 9.5 g Magnesiumhydroxyd<sup>17)</sup> (0.2 Mol) in 10 ccm absol. Alkohol wurden in geschlossenen Rohr (Jenaer Glas) 16 Stdn. auf 135–145° gehalten. Nach Beendigung der Reaktion hatten sich zwei Schichten gebildet. Es wurde mit 2-n. NaOH versetzt und ausgeäthert. Nach dem Trocknen über Kaliumcarbonat wurde der Äther abgedampft und der Rückstand fraktioniert: 2 g, Sdp.<sub>42</sub> 46° (Triäthylhydrazin), 1.5 g, Sdp.<sub>42</sub> 52–53° (reines Tetraäthylhydrazin), d. i. 10.2% d. Theorie. — Die Hauptmenge des eingesetzten Triäthylhydrazins war in wasserlösliches Aziniumsalz übergegangen.

$C_8H_{20}N_2$  (144.2). Ber. C 66.58, H 13.97, N 9.45.  
Gef. „ 66.44, „ 13.84, „ 9.11 (Mikro-D.).

2) Die Darstellung von Tetrapropyl- und Tetrabutylhydrazin ist bereits beschrieben worden (O. Westphal<sup>13)</sup>). Zur vollständigen Entfernung u. U. beigemengten Trialkylhydrazins wurde so lange mit kochender Fehling-Lösung behandelt, bis keine merkbare Reaktion mehr eintrat. Die erhaltenen Produkte waren nach einmaliger Destillation analysenrein.

3) Dibutylamin durch thermische Zersetzung von Tetrabutylhydrazin: 20 g reines Tetrabutylhydrazin wurden in einem 60-ccm-Rundkolben mit Fraktionieraufsatz (Raschig-Ringe, Vakuummantel) in einem auf ~290° erhitzten Metallbad zum Sieden gebracht. Temp. der übergelenden Dämpfe 160–170°. Nach 3 Stdn. ging nichts mehr über. Im Kolben befanden sich 4.5 g eines dunkelbraunen öligen Rückstandes (polymerisierte Schiffsche Base), in die Vorlage waren 15.2 g einer wasserhellen Flüssigkeit übergegangen. Nach 2-maligem Fraktionieren erhielten wir daraus 9.8 g Dibutylamin vom Sdp.<sub>13</sub> 48° (96% d. Th.), 2.5 g vom Sdp.<sub>13</sub> 95–110° und einen öligen, hochsiedenden Rückstand. Bei weiterem Fraktionieren nahm die höher siedende Fraktion zugunsten des öligen Rückstandes immer mehr ab (Schiffsche Base).

Dibutylamin wurde identifiziert durch seinen Brechungsindex und als schön krystallisiertes Mono-dibutylamid der Phthalsäure. Reinstes Dibutylamin zum Vergleich erhielten wir durch wiederholte Fraktionierung von 99–100-proz. Dibutylamin<sup>18)</sup> über KOH (Sdp.<sub>13</sub> 48.0°,  $n_D^{18} = 1.4198$ ).

N-Dibutylamid der Phthalsäure: 5 g reinstes Phthalsäureanhydrid, in 20 ccm trockenem Benzol gelöst, wurden mit einer Lösung von 4 g Dibutylamin vom Sdp.<sub>13</sub> 48.0° in 10 ccm Benzol versetzt. Anschließend kochten wir gelinde 1 Stde. unter Rückfluß, wobei sich die Lösung hellgelb färbte. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels erhielten wir ein honiggelbes Öl, welches bald vollständig zu einem Krystallbrei erstarrte. Es wurde mit Aceton-Benzin (1:10) gewaschen und abgesaugt. Ausb. 8.55 g (95% d. Th.). Einmaliges Umkrystallisieren aus Aceton-Benzin ergab N-Dibutyl-phthalamidsäure in glasklaren, harten Säulen vom Schmp. 96° (korr.).

$C_{16}H_{24}O_3N$  (277.2). Ber. C 69.27, H 8.36, N 5.05.  
Gef. „ 69.41, „ 8.35, „ 4.94 (Mikro-D.).

Das aus Tetrabutylhydrazin gewonnene Dibutylamin ergab bei der Umsetzung mit Phthalsäureanhydrid 92–95% d. Th. Rohprodukt, das nach

<sup>17)</sup> Vergl. B. 74, 764 [1941].

<sup>18)</sup> I. G. Farbenindustrie, Werk Ludwigshafen.



einmaligen Umkrystallisieren aus Aceton-Benzin die gleiche Krystallform wie das Vergleichspräparat und den Schmp. 95—96° zeigte. Misch-Schmp. 95—96°.

In einem zweiten Zersetzungsversuch mit 20 g Tetrabutylhydrazin unter den gleichen Bedingungen haben wir das Destillat (15.9 g) in 2-n. Salzsäure aufgenommen und über Nacht stehengelassen. Es trat starke Rotviolett-färbung ein. Nach dem Ausäthern wurde die wäßr. Lösung eingedampft und der krystalline Rückstand mit absol. Alkohol-Äther gewaschen. Ausb. 15.2 g Mono- und Dibutylaminhydrochlorid. Die Basen wurden mit konz. Kalilauge in Freiheit gesetzt, abgehoben und über KOH fraktioniert. Wir erhielten 2.3 g Butylamin vom Sdp.<sub>747</sub> 77—80° und 8.7 g Dibutylamin (85% d. Th.) vom Sdp.<sub>747</sub> 149—150°. Das Dibutylamin wurde wiederum als Mono-dibutylamid der Phthalsäure vom Schmp. 96° identifiziert.

Der ausgeätherte Butyraldehyd wurde nur qualitativ (Reduktionsprobe) nachgewiesen.

4) Dampfdruckkurven und Isochoren (Abbild. 2)<sup>19)</sup>. In der beschriebenen Apparatur (Abbild. 1) mit einem Reaktionsraum von 266 ccm Inhalt wurden die folgenden Dampfdruckkurven aufgenommen<sup>20)</sup>:

Tetraäthylhydrazin		Tetrapropylhydrazin		Tetrabutylhydrazin	
p	T	p	T	p	T
15.7	310°	6.9	362°	10.2	392°
32.6	323°	15.5	374°	22.2	413°
52.1	336°	31.5	388°	33.6	426°
77.6	347°	41.3	393°	44.3	434°
116.2	360°	53.2	401°	56.1	440°
149.3	368°	66.2	408°	69.2	446°
		81.4	413°		
		92.9	416°		
		116.1	423°		

Aus diesen Werten wurden die in Tafel 1 angegebenen Verdampfungswärmen und die Siedepunkte bei Normaldruck nach Clausius-Clapeyron berechnet. Durch Extrapolation der Kurven wurden die gleichen Siedepunkte erhalten.

### Die Isochoren.

#### Tetraäthylhydrazin

Versuch 1 Einwaage: 260.4 mg		2 189.2 mg		3 (Abbild. 2) 266.3 mg	
p	T	p	T	p	T
169.7	384°	115.2	367°	167.9	383°
179.6	402°	123.4	384°	178.7	400°
191.7	425°	150.0	420°	198.4	434°
		170.4	470°		

<sup>19)</sup> Soweit die angeführten Tafelwerte graphisch in Kurven dargestellt sind, ist dies besonders vermerkt.

<sup>20)</sup> Alle Drucke sind in mm Hg, alle Temperaturen in °K angegeben.

## Tetrapropylhydrazin.

Versuch 1 Einwaage: 291.6 mg		2 (Abbild. 2) 239.0 mg		3 263.7 mg	
p	T	p	T	p	T
148.4	435°	125.4	432°	138.9	443°
156.2	453°	132.2	452°	152.3	480°
163.3	467°	136.1	466°		
		141.0	484°		
		147.3	494°		

## Tetrabutylhydrazin.

Versuch 1 Einwaage: 346.8 mg		2 227.5 mg		3 189.6 mg	
p	T	p	T	p	T
146.1	480°	103.0	476°	83.6	460°
168.5	500°	109.0	493°	87.3	466°

Die aus diesen Werten berechneten Molekulargewichte (Mittelwerte) sind in Tafel I angegeben.

5) Bestimmung der Zerfallsgeschwindigkeiten. Hierfür wurde die gleiche Apparatur (Abbild. 1) verwendet.

## Tetraäthylhydrazin.

Versuch 1: T = 513° K, 260.4 mg Sbst., p <sub>0</sub> = 251 mm Hg						
t in Min. ....	0	13	20	30	42	58
p .....	275.2	297.7	313.3	328.4	342.4	364.6
$\frac{2p_0 - p}{p_0}$ .....	0.905	0.817	0.754	0.693	0.638	0.550
M <sup>21)</sup> .....	113	105	99	95	92	86

Versuch 2: T = 516° K, 266.3 mg Sbst., p <sub>0</sub> = 256.5 mm Hg (Abbild. 3).						
t in Min. ...	0	7	14	40	62	87
p .....	323.1	336.1	346.9	398.4	427.2	453.5
$\frac{2p_0 - p}{p_0}$ ...	0.741	0.691	0.646	0.458	0.335	0.234
M .....	100	96	93	81	75.5	71.5
						68.5

Versuch 3: T = 529° K, 189.2 mg Sbst., p <sub>0</sub> = 163.0 mm Hg.						
t in Min. ....	0	6	17	34	45	60
p .....	282.2	308.3	333.9	360.6	370.2	385.3
$\frac{2p_0 - p}{p_0}$ .....	0.488	0.339	0.241	0.061	0.015	—
M .....	80	73.5	68	63	61.5	59.0

<sup>21)</sup> M ist das durchschnittliche Mol.-Gew.

Hieraus wurden die folgenden Geschwindigkeitskonstanten berechnet:

Versuch	T	k
1	513°	0.00922
2	516°	0.01150
3	529°	0.04377

Aus den 3 k-Werten ergab sich nach der Gleichung  $k = k_0 \times e^{-E_A/RT}$  die Arrheniussche Aktivierungsenergie  $E_A$  für Tetraäthylhydrazin zu 27 kcal.

Tetrapropylhydrazin (Abbild. 5).

Versuch 1: T = 498° K, 263.7 mg Sbst., $p_0 = 157.5$ mm Hg.			
t in Min. ....	0	37	70
p .....	169.2	191.6	208.4
$2p_0 - p$ .....	1.43	1.29	1.18
$\frac{p_0}{M^{21})}$ .....	182	161	148

Versuch 2: T = 506° K, 263.7 mg Sbst., $p_0 = 159.0$ mm Hg.				
t in Min. ....	0	23	48	78
p .....	226.5	246.1	265.8	277.1
$2p_0 - p$ .....	0.575	0.453	0.327	0.258
$\frac{p_0}{M}$ .....	138	127	118	112.5

Versuch 3: T = 520° K, 239.0 mg Sbst., $p_0 = 147.5$ mm Hg.					
t in Min. ....	0	4	13	19	25
p .....	178.8	210.9	242.7	265.4	284.3
$2p_0 - p$ .....	0.790	0.570	0.360	0.240	0.081
$\frac{p_0}{M}$ .....	168.5	143	124	113.5	106

Die sich aus diesen Werten ergebenden Geschwindigkeitskonstanten:

Versuch	T	k
1	498°	0.00277
2	506°	0.01175
3	520°	0.06500

In Abbild. 6 sind diese Werte gegen  $1/T$  logarithmisch aufgetragen. Aus der Neigung dieser Arrheniusschen Geraden berechnet sich  $E_A$  R. Für  $E_A$  ergibt sich somit für Tetrapropylhydrazin der Wert von 40 kcal.

Tetrabutylhydrazin.

Versuch 1: T = 500° K, 346.8 mg Sbst., $p_0 = 168.5$ mm Hg.					
t in Min. ....	0	19	42	58	81
p .....	247.8	257.5	268.0	274.1	282.1
$2p_0 - p$ .....	0.530	0.470	0.410	0.375	0.325
$\frac{p_0}{M^{21})}$ .....	166	158	153	148	144

Versuch 2: T = 546° K, 227.5 mg Sbst., p<sub>0</sub> = 127.0 mm Hg (Abbild. 4).

t in Min. ....	0	2	5	16	41	275
p .....	246.1	291.3	312.4	362.7	374.9	384.3
$2p_0 - p$ .....	0.063	---	---	---	---	---
$p_0$ .....						
M .....	119	100	93.7	80.7	78.0	76.0

Versuch 1 ergab die Geschwindigkeitskonstante 0.00597 (500° K), Versuch 2 verlief nicht nach 1. Ordnung und konnte daher nicht ausgewertet werden.

### 186. Dimitter Iwanow und Tschawdar Iwanow: Über die Kondensation der $\alpha,\beta$ -ungesättigten Ketone, II. Mitteil.: Über die Struktur des gewöhnlichen Dypnopinakons von Delacre. Eine neue Art der Kondensation.

[Aus d. Organ.-chem. Institut d. Universität Sofia.]  
(Eingegangen am 6. Mai 1943.)

In der vorangehenden Mitteilung<sup>1)</sup> sind wir zu dem Schluß gekommen, daß von den 4 vorgeschlagenen Formeln für das gewöhnliche Dypnopinakon von Delacre nur die Formeln II und IV<sup>1)</sup> die Ergebnisse bei der Darstellung seiner Homologen erklären.

Wie wir zeigten, wird bei der Kondensation von Chalkon mit sich selbst unter den Bedingungen der Kondensierung des Dypnons zu Dypnopinakon, eine Verbindung erhalten, die sich nicht als das entsprechende Dypnopinakon sondern als ein Dibenzaltriacetophenon erwies.

Auf Grund der stufenweisen Synthese<sup>2)</sup> des Dibenzaltriacetophenons aus Chalkon und Acetophenon und des Verhaltens bei der Destillation, gab ihm v. Kostanecki die Struktur I<sup>3)</sup>. Es handelt sich somit um eine Michaelische Kondensation<sup>4)</sup>, erst zwischen Chalkon und Acetophenon und dann zwischen dem so erhaltenen Benzalacetophenon und Chalkon. Wie wir aber schon hervorhoben, ist es viel wahrscheinlicher, daß die Michaelische Kondensation durch eine 1.4-Anlagerung und nachfolgende Ketonisierung des erhaltenen Enols erfolgt.

Daher führt schon die Bildung von Dibenzaltriacetophenon durch Aminomagnesiumverbindungen, trotzdem man nicht von denselben Verbindungen ausgeht, zu der Annahme, daß bei Verwendung dieses Kondensationsmittels auch eine 1.4-Anlagerung an das konjugierte System stattfindet. Einen sicheren Schluß kann man jedoch noch nicht ziehen, da die Bildung von Dibenzaltriacetophenon aus Chalkon allein einen komplizierteren Vorgang darstellt, von dem wir keine klare Vorstellung besitzen und dessen Zustandekommen sicher durch die Hydrolyse eines Moleküls Chalkon zu Benzaldehyd und Acetophenon sehr erschwert ist. Die Tatsache, daß sich Dibenzaltriacetophenon auch aus Chalkon allein durch Natron-

<sup>1)</sup> D. Iwanow u. Tsch. Iwanow, I. Mitteil.: B. **76**, 988 [1943].

<sup>2)</sup> v. Kostanecki u. Tambor, B. **29**, 1495, 1496 [1896].

<sup>3)</sup> B. **29**, 1491 [1896].

<sup>4)</sup> A. Michael u. J. Ross, Journ. Amer. chem. Soc. **52**, 4598 [1930]; **55**, 1632 [1933].