

RICHARD GÖSL *) und ALWIN MEUWSEN

Synthese substituierter Hydrazine aus Aminen mit Hydroxylamin-*O*-sulfonsäure

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität Erlangen

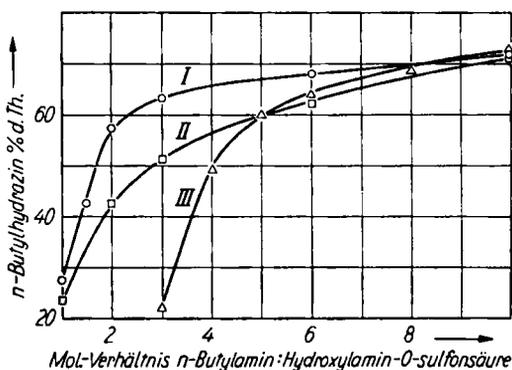
(Eingegangen am 21. April 1959)

Die Umsetzung von Aminen mit Hydroxylamin-*O*-sulfonsäure¹⁾ ist eine allgemeine und bequeme Methode, Mono- und 1.1-Dialkyl-hydrazine sowie 1.1.1-trisubstituierte Hydraziniumverbindungen darzustellen. Bei Pyridinen wird eine Aminierung des heterocyclisch-aromatischen Stickstoffs erreicht.

Nachdem RASCHIG 1907 seine bekannte Hydrazinsynthese gefunden hatte, die über Monochloramin verläuft, fanden F. SOMMER, O. F. SCHULZ und M. NASSAU²⁾ 1919 in der Hydroxylamin-*O*-sulfonsäure einen Stoff, bei dessen Ammonolyse ebenfalls Hydrazin entsteht



und der sich mit primären oder sekundären Aminen zu entsprechend substituierten Hydrazinen umsetzt. Auch die Gewinnung einiger Monoalkyl- und Arylhydrazine sowie des 1-Amino-piperidins wurde von ihm beschrieben. G. GEVER und K. HAYES³⁾



Abbild. 1. *n*-Butylhydrazin-Ausbeute

- I. bei 70° und den Mol.-Verhältnissen
Amin:Hydroxylamin-*O*-sulfonsäure:Kaliumhydroxyd = $x : 1 : 2$
II. bei 0° und den gleichen Mol.-Verhältnissen
III. bei Raumtemperatur *ohne* Kaliumhydroxyd

*) Auszug aus der Dissertat. R. GÖSL, Univ. Erlangen 1958.

1) Zur Bezeichnung dieser Verbindung vgl. U. WANNAGAT und R. PFEIFFENSCHNEIDER, Z. anorg. allg. Chem. **297**, 151 [1958].

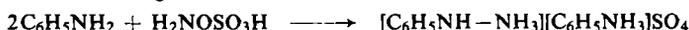
2) Z. anorg. allg. Chem. **147**, 142 [1925]; F. SOMMER und O. F. SCHULZ, Dtsch. Reichs-Pat. 338609, Friedländer **13**, 203 [1916–1921].

3) J. org. Chemistry **14**, 813 [1949].

berichten über die Darstellung weiterer Monoalkylhydrazine, und A. MEUWSEN und H. TISCHER⁴⁾ gelang so die Synthese asymmetrischer Hydrazin-disulfonate.

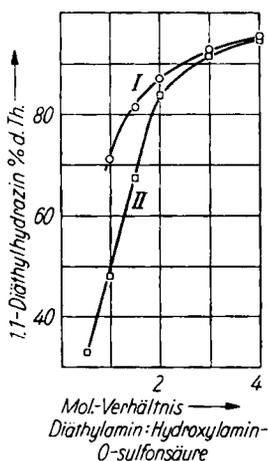
Bei Durchführung der Monoalkylhydrazin-Synthese nach den Angaben von SOMMER konnten auch wir, wie schon GEVER und HAYES, die von SOMMER angegebenen Ausbeuten nicht erreichen. Zur Festlegung der besten Reaktionsbedingungen haben wir Arbeitsweise, Alkalimenge, Temperatur und das Mol-Verhältnis Amin : Hydroxylamin-*O*-sulfonsäure variiert und das jeweils entstandene Hydrazin volumetrisch mit Jodat bestimmt. Eine wesentliche Steigerung der Ausbeute konnte nur durch überschüssiges Amin erzielt werden. Beim Mol-Verhältnis primäres Amin : Hydroxylamin-*O*-sulfonsäure = 2 stieg sie von 23% bei äquimolaren Mengen in der Hitze auf 57% der Theorie. Mehr als die doppelte Aminmenge erhöht die Ausbeute nur noch unwesentlich. Mit 6fachem Überschuß wurde kalt wie heiß etwa 65% d. Th. an Monoalkylhydrazin gebildet. Abbild. 1 zeigt das Ergebnis einer typischen Versuchsreihe.

Gemäß der Umsetzung



kann in wenigen Minuten ein Salz erhalten werden, dessen Phenylhydrazin-Gehalt einer Ausbeute von etwa 80% d. Th. entspricht, während nach der Vorschrift von SOMMER nur etwa 30% erzielt wurden.

Mit sekundären Alkylaminen wurden unter etwa gleichen Bedingungen bessere Ausbeuten an 1.1-Dialkylhydrazin erreicht (Abbild. 2). Ähnliche Ergebnisse scheinen bei der RASCHIG-Synthese erhalten worden zu sein; R. A. ROWE und L. F. AUDRIETH⁵⁾ setzten sekundäre Amine mit Monochloramin im Mol-Verhältnis 4:1 um, während bei der entsprechenden Monoalkylhydrazin-Synthese etwa 8facher Aminüberschuß angewandt wurde⁶⁾.



Abbild. 2.
Abhängigkeit der 1.1-Diäthylhydrazin-Ausbeute vom Mol-Verhältnis Diäthylamin:Hydroxylamin-*O*-sulfonsäure
I. bei 50° II. bei 0°

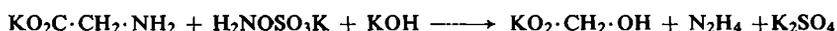
⁴⁾ Z. anorg. allg. Chem. 294, 288 [1958].

⁵⁾ J. Amer. chem. Soc. 78, 563 [1956].

⁶⁾ L. F. AUDRIETH und L. H. DIAMOND, J. Amer. chem. Soc. 76, 4869 [1954]; 77, 3131 [1955].

Die gebildeten Mono- und 1.1-Dialkyl-hydrazine wurden im allgemeinen über ihre Benzyliden-Verbindung als Hydraziniumsalze isoliert, wobei durchschnittlich 20–30% des volumetrisch ermittelten Hydrazins verloren gingen. Präparativ gewonnen wurden Salze des Methyl-, Äthyl-, n-Butyl-, 1.1-Diäthyl-, 1.1-Di-n-butyl-hydrazins und N-Amino-piperidins.

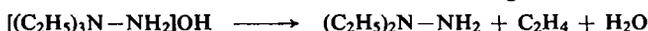
Durch Aminierung des Glycins die Hydrazino-essigsäure darzustellen, ist anscheinend nicht möglich⁶⁾. Die Aminosäure wird durch Hydroxylamin-O-sulfonsäure unter Hydrazinbildung desaminiert und in Glykolat übergeführt:



Wie bei der RASCHIG-Synthese stört bei der Reaktion von Hydroxylamin-O-sulfonsäure mit primären Aminen die Anwesenheit von Kupferionen. Berücksichtigt man, daß die Temperatur auf die Hydrazinausbeute nur geringen Einfluß ausübt und gleiches beim Monochloramin beobachtet wurde⁷⁾, so hat Hydroxylamin-O-sulfonsäure gegenüber Monochloramin den Vorzug größerer Haltbarkeit und besserer Handhabung.

Die Umsetzung von tertiärem Amin mit Hydroxylamin-O-sulfonsäure⁸⁾ führt zu quartären Hydraziniumverbindungen, über deren Chemie ein zusammenfassender Bericht⁹⁾ erschienen ist. Zur Darstellung solcher Verbindungen wird seit E. FISCHER¹⁰⁾ die direkte Alkylierung des Hydrazins benutzt. Das aus Trimethylamin mit Hydroxylamin-O-sulfonsäure und Jodwasserstoffsäure erhaltene 1.1.1-Trimethyl-hydrazinium-jodid ist identisch mit der auch aus 1.1-Dimethyl-hydrazin und Methyljodid zugänglichen Verbindung. Die freie Base gab bei der von E. FISCHER zum Strukturbeweis benutzten „reduktiven Spaltung“ wiederum Trimethylamin sowie Ammoniak und zwar im Mol.-Verhältnis 1:1. Im Vergleich zur Reaktion mit primären und sekundären Aminen war bei der Umsetzung von tertiärem Alkylamin mit Hydroxylamin-O-sulfonsäure eine höhere Geschwindigkeit und fast keine Stickstoff- und Ammoniak-Entwicklung zu beobachten. Selbst bei 0° ließ sich schon nach wenigen Minuten keine Hydroxylamin-O-sulfonsäure mehr nachweisen, während die Umsetzung sekundärer und primärer Amine unter diesen Bedingungen Stunden beanspruchte. Mit geringem Überschuß an Hydroxylamin-O-sulfonsäure scheint die Aminierung der einfachen Trialkylamine fast quantitativ zu verlaufen; reines 1.1.1-Trimethyl-hydrazinium-jodid wurde mit 85% Ausbeute erhalten. Als weitere Vertreter dieses Typs wurden das entsprechende Hydrogenoxalat, 1.1.1-Triäthyl-hydrazinium-chlorid und -pikrat sowie 1.1.1-Tris-[β-hydroxy-äthyl]-hydrazinium-reineckat dargestellt.

Die Umsetzung von Triäthylamin mit Hydroxylamin-O-sulfonsäure kann zur raschen Gewinnung reiner, wäßriger Lösungen des 1.1-Diäthyl-hydrazins benutzt werden, wobei die von E. FISCHER¹⁰⁾ beobachtete Zersetzung



wesentlich ist. Diese Reaktion ist zur Darstellung von 1.1-Diäthyl-hydrazin sogar der Aminierung von Diäthylamin vorzuziehen.

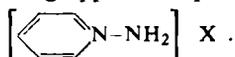
7) NAGASAWA, J. chem. Soc. Japan, pure Chem. Sect. [Nippon Kagaku Zasshi] **69**, 17 [1948].

8) Vorläufige Mitteil.: A. MEUWSEN und R. GÖSL, Angew. Chem. **69**, 754 [1957].

9) H. H. SISLER, G. M. OMIETANSKI und B. RUDNER, Chem. Reviews **57**, 1021 [1957].

10) Liebigs Ann. Chem. **199**, 281–325 [1879].

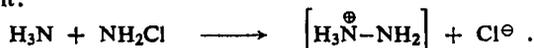
Mit Hydroxylamin-*O*-sulfonsäure läßt sich auch der Stickstoff heterocyclisch-aromatischer Amine mit der Aminogruppe verknüpfen; man gelangt zu Verbindungen des Typs



Während es G. M. OMIETANSKI und H. H. SISLER¹¹⁾ gelang, Monochloramin an wasserfreie tertiäre Amine unter Bildung von 1.1.1-trisubstituierten Hydraziniumchloriden anzulagern, schlugen entsprechende Versuche mit Pyridinbasen fehl. Auch R. N. KELLER und P. A. SMITH¹²⁾ erreichten keine Aminierung des Pyridins, obwohl sie mit Hydroxylamin-*O*-sulfonat arbeiteten. Über solche *N*-Amino-pyridinium-Verbindungen wurde – soweit wir sehen – bisher nur an zwei Stellen^{13,14)} berichtet.

Die neue Reaktion zwischen tertiärem Amin und Hydroxylamin-*O*-sulfonsäure eröffnet einen bequemen Weg zu solchen cyclischen Hydraziniumverbindungen. Einstündige Umsetzung von Pyridin und Hydroxylamin-*O*-sulfonat (1:1 bei 70°) liefert mit etwa 40-proz. Ausbeute reines 1-Amino-pyridiniumjodid. Aminüberschuß steigert die Ausbeute; beim Mol.-Verhältnis 2:1 wurden über 50% d. Th. erreicht. Weiter wurden gewonnen: 1-Amino-pyridiniumpikrat; 1-Amino-2-methyl-pyridiniumjodid; 1-Amino-2.4-dimethyl-pyridiniumjodid; 1-Amino-2.6-dimethyl-pyridiniumjodid; 1-Amino-2.4.6-trimethyl-pyridiniumjodid; 1-Amino-chinoliniumjodid; 1-Amino-8-hydroxy-chinoliniumjodid und -hydroxyd, das wohl betainartige Struktur besitzt. Außerdem isolierten wir verschiedene Tetraphenylborate dieser Reihe, die in Wasser schwerlöslich sind. Die Jodide sind wasserlöslich und lassen sich aus Alkohol gut umkristallisieren. Lösungen der 1-Amino-pyridinium-Salze färben sich beim Behandeln mit Lauge rot; das den Salzen zugrundeliegende Hydroxyd scheint instabil zu sein¹³⁾. Es ist anzunehmen, daß eine Aufspaltung des Pyridinrings eintritt, wie sie P. BAUMGARTEN¹⁵⁾ beim *N*-Pyridinium-sulfonsäureanhydrid gefunden hat.

Die Hydrazinsynthese mit Hydroxylamin-*O*-sulfonsäure soll nach SOMMER über intermediär gebildete Iminradikale verlaufen. Diese Ansicht wird auch bei der analogen Monochloramin-Reaktion von mehreren Autoren vertreten^{6,16)}. Die kinetischen Untersuchungen von J. W. CAHN und R. E. POWELL¹⁷⁾ sowie die Arbeiten von SISLER und Mitarbeitern^{11,18)} stützen jedoch die Ansicht, daß bei der RASCHIG-Synthese Hydrazin durch eine bimolekulare Reaktion zwischen Ammoniak und Monochloramin entsteht:



Schon F. KLAGES¹⁹⁾ machte darauf aufmerksam, daß die Umsetzung von Ammoniak mit Monochloramin als einfache Substitutionsreaktion, analog der Alkylierung aufzufassen sei. Ganz analog verläuft:



11) J. Amer. chem. Soc. **78**, 1211 [1956]. 12) J. Amer. chem. Soc. **68**, 899 [1946].

13) J. N. ASHLEY, G. L. BUCHANAN und A. T. P. EASSON, J. chem. Soc. [London] **1947**, 60.

14) J. A. MOORE, J. Amer. chem. Soc. **77**, 3417 [1955].

15) Ber. dtsh. chem. Ges. **59**, 1166 [1926].

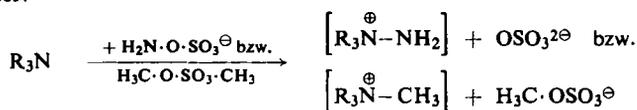
16) U. WANNAGAT und H. KOHNEN, Angew. Chem. **69**, 783 [1957].

17) J. Amer. chem. Soc. **76**, 2565 [1954].

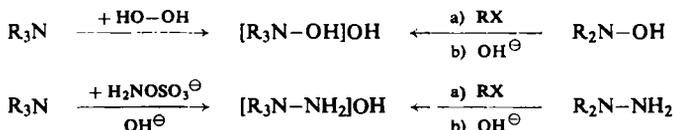
18) G. M. OMIETANSKI, A. D. KELMERS, R. W. SHELLMANN und H. H. SISLER, J. Amer. chem. Soc. **78**, 3874 [1956].

19) F. KLAGES, G. NOBER, F. KIRCHER und M. BOCK, Liebigs Ann. Chem. **547**, 17 [1941].

Die Hydrazinsynthese ist der Methylierung an die Seite zu stellen; NH_2 und CH_3 sind isoster.

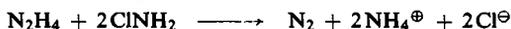


Auch die Bildung von Aminoxyhydraten²⁰⁾ und quartären Hydraziniumverbindungen verläuft gleichsinnig:



Die wichtigsten Nebenreaktionen bei der Hydrazinsynthese sind die Zerstörung bereits gebildeten Hydrazins durch Hydroxylamin-*O*-sulfonsäure sowie ihre Selbstzersetzung. Wir nehmen beim Selbstzerfall eine Reaktion zwischen Hydroxylamin-*O*-sulfonat und durch Hydrolyse (Aminierung des Wassers) entstandenem Hydroxylamin an, während SOMMER ihn als Disproportionierung von Iminradikalen deutet und NAST²¹⁾ daneben auch durch Hydrolyse entstandenes Hydroxylamin in bekannter Weise zerfallen läßt.

Die Zerstörung bereits erzeugten Hydrazins verläuft bei der RASCHIG-Synthese nach



und zwar 18 mal schneller¹⁷⁾ als sich die Hydrazin-Bildung aus Ammoniak und Monochloramin vollzieht. Diese wird nur dadurch in den Vordergrund gerückt, daß mit mehr oder weniger großem Überschuß an Ammoniak oder Amin gearbeitet wird. Bei Verwendung von Hydroxylamin-*O*-sulfonsäure als Aminierungsmittel liegen etwa dieselben Verhältnisse vor; die Umsetzung mit Hydrazin erfolgt im Mol.-Verhältnis 2:1. Es ergab sich, daß zur Gewinnung von Monoalkylhydrazinen mit 3–4 fachem Überschuß, bei Darstellung von 1.1-Dialkylhydrazinen mit 1–2 fachem Überschuß günstige Ausbeuten erreicht werden. Die Aminierung von tertiärem Alkylamin mit Hydroxylamin-*O*-sulfonsäure zur kaum reduzierenden, quartären Hydraziniumverbindung verläuft schon mit äquimolaren Mengen in sehr guter Ausbeute.

Der BADISCHEN ANILIN- & SODA-FABRIK AG., Ludwigshafen, danken wir aufrichtig für uns kostenlos zur Verfügung gestellte Amine, Hydroxylammoniumsulfat und Hydroxylamin-*O*-sulfonsäure.

²⁰⁾ L. F. FIESER und M. FIESER, Lehrb. d. organ. Chemie, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1954, S. 248.

²¹⁾ R. NAST, K. NYUL und E. GRZIWOK, Z. anorg. allg. Chem. 267, 304 [1952].

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Hydroxylamin-O-sulfonsäure: In einem Dreihalskolben werden 200 g (1.16 Mol) 95-proz. $(\text{NH}_3\text{OH})_2\text{SO}_4$ in 200 ccm konz. Schwefelsäure gelöst. Unter Rühren läßt man innerhalb von 90 Min. 245 ccm (3.66 Mol) 60-proz. *Oleum* zutropfen, erhitzt anschließend im Ölbad 10 Min. auf 100–110° und läßt dann langsam erkalten. Die abgeschiedenen Kristalle werden durch scharfes Absaugen von der Hauptmenge Schwefelsäure befreit und 2 mal in je 600 ccm vorgekühltem Äther aufgeschlämmt. Ausb. 222–238 g 87–95-proz. Säure (81–82% d. Th.). Ein sulfatfreies Präparat⁴⁾ gewinnt man durch Auflösen in wenig Wasser und langsames Ausfällen mit Eisessig.

Amine: Die handelsüblichen Produkte verschiedener Firmen wurden meist ohne weitere Reinigung, die niedrig siedenden Amine als wäßrige Lösungen und die höher siedenden als reine Basen verwandt. Die Gehaltsbestimmung erfolgte durch Titration.

Analysenmethoden: Die Elementaranalysen wurden im hiesigen Institut für Organische Chemie von Fräulein POHNERT ausgeführt. Schmelzpunkte wurden mit dem Monoscop IV der Fa. H. Bock, Frankfurt a. M., bestimmt.

Die Gehaltsbestimmung der $\text{H}_2\text{NOSO}_3\text{H}$ erfolgte jodometrisch:



Monoalkylhydrazine wurden in stark salzsaurer Lösung mit $m/40$ Jodat titriert⁶⁾. 1.1-Dialkylhydrazine wurden ebenfalls durch direkte Titration mit Jodat bestimmt:



Umsetzung von primären und sekundären Aminen mit Hydroxylamin-O-sulfonsäure

1. *Ermittlung der besten Reaktionsbedingungen*: 50–500 mMol RNH_2 bzw. 50–200 mMol R_2NH und 100–125 mMol Kalilauge in 60–150 ccm Wasser wurden mit 5.65 g (50 mMol) $\text{H}_2\text{NOSO}_3\text{H}$ bei verschiedenen Temperaturen umgesetzt. Bei erhöhter Temperatur wurde im Dreihalskolben mit wirksamem Rückflußkühler, Rührer und Tropftrichter gearbeitet und die in 20 ccm Wasser gelöste Säure binnen 10 Min. tropfenweise dem gerührten Gemisch zugesetzt, bei tiefer Temperatur wurde die $\text{H}_2\text{NOSO}_3\text{H}$ -Lösung aus der Pipette langsam unter Umschwenken zugefügt. Die Umsetzung war bei erhöhter Temperatur (70–95°) in wenigen Min. beendet, während bei 0° mehrere Stunden benötigt wurden. Hohe Aminkonzentration steigerte die Reaktionsgeschwindigkeit, sek. Amine reagierten etwas rascher als primäre. Nach beendeter Umsetzung wurde von etwa ausgeschiedenem Kaliumsulfat abfiltriert und gebildetes $\text{RNH}-\text{NH}_2$ bzw. $\text{R}_2\text{N}-\text{NH}_2$ durch Titration mit Jodat bestimmt. Die wesentlichen Ergebnisse einiger typischer Versuchsreihen sind aus Abbild. 1 und 2 zu entnehmen. Anwendung von mehr Kaliumhydroxyd (bis zu 750 mMol) sowie Änderung der Arbeitsweise war ohne wesentlichen Einfluß auf die Ausbeute. Gegenwart geringer Mengen $\text{Cu}^{2\oplus}$ (0.1 mg) ließ fast kein $\text{RNH}-\text{NH}_2$ entstehen, jedoch ist Gelatinezusatz im allgemeinen nicht nötig.

2. *Darstellung einiger Mono- und 1.1-Dialkylhydraziniumsalze*: Ein Gemisch aus 0.3 bis 0.4 Mol prim. *Amin* oder 0.1–0.2 Mol sek. *Amin*, 0.2–0.25 Mol Kaliumhydroxyd und soviel Wasser (etwa 100 ccm), daß eine homogene Lösung vorliegt, wird im Wasserbad auf 50 bis 70° erwärmt. Innerhalb von 20–30 Min. werden unter Rühren 11.3 g (0.1 Mol) *Hydroxylamin-O-sulfonsäure* in 30 ccm Wasser zugefügt. Anschließend erhitzt man noch etwa 10 Min. zum Sieden. Die abgekühlte Lösung wird mit Eisessig angesäuert, gegebenenfalls eingeeengt,

²²⁾ W. R. McBRIDE und H. W. KRUSE, J. Amer. chem. Soc. 79, 572 [1957]; W. H. URRY, H. W. KRUSE und W. R. McBRIDE, ebenda 79, 6568 [1957].

ausgefallenes Kaliumsulfat abtrennt und das Filtrat mit 0.1 Mol frisch destilliertem Benzaldehyd bei 50–60° etwa 15 Min. intensiv durchmischt. Man extrahiert das meist ölige Hydrazon mit Äther, vermischt die Auszüge mit 0.1 Mol Oxalsäure oder Schwefelsäure in 100 ccm Wasser und fügt 1–2 g Tierkohle zu. Dann wird der Benzaldehyd mit Wasserdampf abdestilliert, der Inhalt des Destillationskolbens filtriert und unter vermindertem Druck eingeengt. Zur Trocknung der abgeschiedenen Kristallmasse fügt man 2–3 mal je 30 ccm absol. Äthanol zu und destilliert ab. Nach Aufschlännen in wenig Äthanol oder Äthanol/Äther erhält man fast farbloses Alkylhydraziniumsalz. Rohausbeute: 55–70 % d. Th. Die weitere Reinigung erfolgt durch Umkristallisieren aus absol. Äthanol oder Äthanol/Wasser-Gemischen, evtl. unter Zusatz von Äther.

Methyl-hydraziniumhydrogensulfat: Mol.-Verhältnis Amin:H₂NOSO₃H = 3; das Reaktionsprodukt wurde durch fraktionierte Destillation⁶⁾ isoliert, da beim Hydrazonverfahren oft schlecht kristallisierende Produkte entstehen. Nach Umkristallisieren aus 80-proz. Äthanol 7.0–7.6 g (49–53 % d. Th.). Schmp. 142° (Lit.⁶⁾: 141–142°.

Äthyl-hydrazinium-hydrogenoxalat: Amin:H₂NOSO₃H = 3; aus 95-proz. Äthanol 7.6 g (51 % d. Th.). Schmp. 171° (Lit.³⁾: 170–171°.

n-Butyl-hydrazinium-hydrogensulfat: Amin:H₂NOSO₃H = 4; aus absol. Äthanol 8.9 bis 10.5 g (48–56 % d. Th.). Schmp. 140° (Lit.⁶⁾: 141°.

1.1-Diäthyl-hydrazinium-pikrat: Das von AUDRIETH²⁾ beschriebene Hydrogenoxalat des 1.1-Diäthyl-hydrazins konnte von uns nicht rein erhalten werden. Statt dessen wurden Oxalate verschiedener Zusammensetzung gewonnen. Ein Salz, entsprechend etwa der Formel [(C₂H₅)₂NH–NH₂]C₂O₄H (Schmp. 128° statt 138°), wurde zusammen mit etwas Pikrinsäure in wenig heißem Wasser gelöst; das sich beim Erkalten abscheidende Pikrat schmolz bei 84° und war identisch mit dem Pikrat aus (C₂H₅)₂N–NH₂, das beim Erhitzen von wäbrigem [(C₂H₅)₃N–NH₂]OH entstanden war.

1-Amino-piperidinium-hydrogenoxalat, [C₅H₁₀NH–NH₂]C₂O₄H: Amin:H₂NOSO₃H = 1; aus absol. Äthanol mit nachträglichem Ätherzusatz: 6.1 g (32 % d. Th.). Schmp. 123–124°.



Zur Kontrolle der beim Isolieren auftretenden Verluste: Mit 12.8 g (0.15 Mol) Piperidin, also Amin:H₂NOSO₃H = 1.5, hatten sich bei 70° 85 mMol (85 % d. Th.) *N*-Amino-piperidin gebildet. Aus der mit Eisessig angesäuerten Lösung schieden sich nach Vermischen mit 9.5 g (90 mMol) Benzaldehyd allmählich 12.4 g (66 % d. Th.) kristalline *Benzylidenver-*bindung ab, die nach Umkristallisieren aus wäbrigem Methanol bei 68° schmolz (Lit.: 68–69°). Aus 10 g konnten 7.5 g gereinigtes Oxalat gewonnen werden.

1.1-Di-n-butyl-hydrazinium-hydrogenoxalat: 6.5 g (50 mMol) *Di-n-butylamin* und 5.6 g (100 mMol) KOH in 60 ccm Äthanol und 40 ccm Wasser wurden bei 75° mit 5.65 g (50 mMol) H₂NOSO₃H in 20 ccm Wasser versetzt und 40 Min. gerührt. Nach Ansäuern mit 20 ccm Eisessig, Abdestillieren des Äthanol und Abtrennung von ausgefallenem K₂SO₄ wurde das Dialkylhydrazin über sein Benzaldehyd als Hydrogenoxalat isoliert. Kristallisation aus 95-proz. Äthanol lieferte 4.0 g (34 % d. Th.). Schmp. 170° (Lit.⁵⁾: 170°.

3. *Umsetzung des Anilins* mit Hydroxylamin-*O*-sulfonsäure nach einer Patentvorschrift²⁾ ließ nur 25–31 % Phenylhydrazin entstehen, während die Autoren 80–90 % als Ausbeute nennen. Man arbeitet besser ohne Alkalihydroxyd: 20 g (214 mMol) Anilin wurden bei 80° kräftig gerührt und innerhalb von 15 Min. mit 11.4 g (100 mMol) 99-proz. H₂NOSO₃H in 30–40 ccm Wasser versetzt. Nach dem Abkühlen wurde der entstandene Kristallbrei in etwa 40 ccm kaltem Methanol aufgeschlämmt, abgesaugt und mit Äther gewaschen. Bei

drei Versuchen wurden so 24.0, 24.5 und 26.1 g fast farbloses Salz erhalten, dessen Phenylhydrazin-Gehalt zu 8.7, 8.3 und 9.0 g bestimmt wurde. Im Filtrat waren jeweils noch 0.4, 0.5 und 0.5 g Phenylhydrazin, so daß sich insgesamt 81–88 % d. Th. gebildet hatten. Identifiziert wurde es als Benzylidenverbindung, Schmp. 156°.

4. *Reaktion des Glycins unter Hydrazinbildung*: Zu 2.0 g (27 mMol) Glycin und 4.5 g (80 mMol) KOH in 30 ccm Wasser ließ man bei 70° unter Rühren in 10 Min. 2.85 g (25 mMol) H_2NOSO_3H in 15 ccm Wasser zutropfen. Es entstanden 9.3 mMol Hydrazin. Beim Vermischen der angesäuerten Lösung mit Salicylaldehyd wurde viel Salicylaldehydazid vom Schmp. 216° (Lit.: 214°) gefällt, nicht aber das ebenfalls schwerlösliche Hydrazon der Hydrazinoessigsäure vom Schmp. 78° oder 105°. In der Reaktionslösung konnte mit 2.7-Dihydroxynaphthalin Glykolsäure nachgewiesen werden²³⁾.

Umsetzung von tertiärem Amin mit Hydroxylamin-O-sulfonsäure

1. *Vorversuche*: 2.95 g (50 mMol) $(CH_3)_3N$ und 5.6 g (100 mMol) KOH in 100 ccm Wasser wurden bei 20° mit 5.65 g (50 mMol) H_2NOSO_3H in 20 ccm Wasser versetzt. Schon nach 1–2 Min. wurde HJ nicht mehr oxydiert; $Ag(NH_3)_2^+$ wurde nicht reduziert. Beim Einengen der Reaktionslösung entwichen nur anfangs geringe Mengen flüchtiger Basen. Mit 180 ccm Methanol wurden etwa 8.5 g (statt ber. 8.7) K_2SO_4 gefällt. Destillierte man das Filtrat im Wasserstrahl-Vakuum, so hinterblieb ein Öl, das erst nach mehrtägigem Aufbewahren i. Vak. über P_2O_5 kristallisierte. Das stark alkalisch reagierende Produkt war äußerst hygroskopisch und zerfließlich. Beim Erwärmen mit NaOH entstand kein mit Wasserdampf flüchtiges Amin; erst nach Zusatz von Devarda-Legierung entwichen reichliche Mengen gasförmiger Basen. Mit Oxalsäure ließ sich ein aus Äthanol gut kristallisierendes Salz isolieren, das sich als 1.1.1-Trimethyl-hydrazinium-hydrogenoxalat erwies.

Obige Mengen R_3N , KOH und H_2NOSO_3H wurden bei 0° in insgesamt 50 ccm Wasser umgesetzt. Nachdem sich die Lösung auf Raumtemperatur erwärmt hatte, wurden noch 5 g KOH zugefügt, dann wenig $(CH_3)_3N$ sowie entstandenes NH_3 mit Wasserdampf entfernt. Dann wurden etwa 4 g Devarda-Legierung zugefügt und die nun entstandenen Basen mit Wasserdampf in 2n HCl destilliert. Die Lösung wurde eingeeengt; nach Trocknen über KOH wog der Rückstand 7.3 g, wovon nach Behandeln mit absol. Äthanol 2.5 g ungelöst blieben. Die Formoltitration zeigte, daß NH_4Cl (47 mMol) vorlag. Aus der alkohol. Lösung wurden 4.4 g zerfließliches Chlorid isoliert, das mit Jod/JK-Lösung blaugraue Kristalle von $(CH_3)_3N$, HJ, 2J₂²⁴⁾ gab, wie reines $[(CH_3)_3NH]Cl$ auch. Die Aminierung war demnach fast quantitativ verlaufen, und bei der reduktiven Spaltung des Endstoffes entstand Trimethylamin und Ammoniak im Mol.-Verhältnis 47:46 \approx 1:1.

2. *Allgemeine Vorschrift zur Darstellung von 1.1.1-Trialkyl-hydraziniumsalzen*: 0.09 bis 0.1 Mol tertiäres Alkylamin und 0.2 Mol KOH in 50–100 ccm Wasser werden bei 0° mit 0.1 Mol H_2NOSO_3H in 30 ccm Wasser vermischt und auf dem Wasserbad bis zur Hälfte eingeeengt. Dann fällt man mit dem 2–3fachen Vol. Äthanol oder Methanol entstandenes Sulfat aus (etwa 0.1 Mol K_2SO_4). Das wäßrig-alkoholische Filtrat wird mit 0.1 Mol einer Säure ($H_2C_2O_4$ oder HJ oder auch NH_4 -Salz) versetzt. Je nach Löslichkeit des erzeugten $[R_3N-NH_2]X$ kühlt man entweder stark ab oder dampft im Wasserstrahl-Vakuum zur Trockne ein und behandelt den Rückstand zur Befreiung von Wasser mehrmals mit absol. Äthanol. Rohausb. 90–100 % d. Th.

²³⁾ F. FEIGL, Spot Tests in Organic Analysis, Elsevier Publ. Comp. 1956, S. 346.

²⁴⁾ E. SCHMIDT, Liebigs Ann. Chem. 267, 257 [1892].

1.1.1-Trimethyl-hydrazinium-hydrogenoxalat, $[(\text{CH}_3)_3\text{N}-\text{NH}_2]\text{C}_2\text{O}_4\text{H}$: Rohausb. 15.3 g (94 %). Nach Kristallisation aus etwa 40 ccm absol. Äthanol: 13.2 g (81 % d. Th.). Farblose Nadeln vom Schmp. 128°.

$\text{C}_5\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_4$ (164.2) Ber. C 36.58 H 7.37 C_2O_4 53.62 Gef. C 36.38 H 7.42 C_2O_4 53.56

Mit geringem $\text{H}_2\text{NOSO}_3\text{H}$ -Überschuß (125 mMol auf 100 mMol Amin) wurden in fast quantitativer Ausbeute 16.2 g rohes Oxalat erhalten. Nach der Reinigung: 14.0 g (85 % d. Th.).

1.1.1-Trimethyl-hydraziniumjodid, $[(\text{CH}_3)_3\text{N}-\text{NH}_2]\text{J}$: Nach Abtrennung des Sulfats wurde mit 13.2 ccm (0.1 Mol) 57-proz. HJ angesäuert und auf etwa -10° gekühlt. Dabei schieden sich 12.9 g schwach gelbe Kristalle ab; Einengen der Mutterlauge lieferte weitere 4.2 g; Rohausb. insgesamt 17.1 g (85 % d. Th.). Aus Methanol: 15.2 g (75 %). Schmp. 238° (Lit.²⁵⁾: 235°).

Alkylierung von 1.1-Dimethyl-hydrazin: 9.7 g (0.1 Mol) $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}-\text{NH}_2]\text{Cl}$ wurden mit einer Auflösung von 2.3 g Natrium in 150 ccm Methanol übergossen, dann das freie Dimethylhydrazin samt Alkohol abdestilliert und mit 18 g (127 mMol) *Methyljodid* vermischt. Die sofort einsetzende Abscheidung von farblosen Kristallen wurde durch 5 Min. langes Erhitzen unter Rückfluß beendet. 18.1 g (90 % d. Th.). Schmp. 235–238°. Misch-Schmelzpunkt und mikroskopischer Vergleich bewiesen Identität mit der durch Aminierung von Trimethylamin erhaltenen Verbindung.

1.1.1-Triäthyl-hydraziniumchlorid, $[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}-\text{NH}_2]\text{Cl}$, $\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$: Mit 2.5 g (25 mMol) *Triäthylamin*, ferner 2.8 g (50 mMol) KOH und 2.8 g (25 mMol) $\text{H}_2\text{NOSO}_3\text{H}$ wurde nach Abtrennen des Sulfats, Zugabe von 10 ccm konz. Salzsäure und Einengen ein Öl erhalten, das nach einigen Tagen im Vakuumexsikkator über KOH kristallisierte. Ausb. etwa 5 g. Aus alkohol. Lösung schieden sich nach Zugabe von Tetrahydrofuran langsam derbe, hygroskopische Nadeln ab, die ab 135° unter Zersetzung schmolzen.

$\text{C}_6\text{H}_{18}\text{ClN}_2\text{O}_{0.5}$ (161.7) Ber. C 44.57 H 11.22 N 17.33 Cl 21.93
Gef. C 44.40 H 11.46 N 17.40 Cl 21.97

1.1.1-Triäthyl-hydraziniumpikrat, $[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}-\text{NH}_2][\text{OC}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3]$, wurde wie das Chlorid dargestellt, jedoch wurden im wäßrig-methanol. Filtrat 7.0 g Pikrinsäure gelöst. Der nach Abdestillieren des Methanols erhaltene Niederschlag wurde aus Wasser umkristallisiert: 7.4 g (86 % d. Th.). Schmp. 217° (Lit.¹¹⁾: 214–215°).

1.1.1-Tris-[\beta-hydroxy-äthyl]-hydraziniumreineckat, $[(\text{HO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2)_3\text{N}-\text{NH}_2][\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{NH}_3)_2]$: 6.0 g (40 mMol) *Triäthanolamin* und 5.6 g (100 mMol) KOH in 50 ccm Wasser wurden bei 0° mit 5.65 g (50 mMol) $\text{H}_2\text{NOSO}_3\text{H}$ in 20 ccm Wasser versetzt. Die Reaktionslösung blieb 3 Stdn. bei Raumtemperatur stehen und wurde dann 15 Min. auf 60° erwärmt. Mit etwa 150 ccm Methanol wurde K_2SO_4 gefällt und das Filtrat nach Zugabe einer wäßrigen Lösung von 19.5 g (55 mMol) Reinecke-Salz i. Vak. eingeengt. Das ausgefallene Reineckat bildete, aus etwa 500 ccm Wasser bei $60-70^\circ$ umkristallisiert, schöne, rhombische Kristalle. Ausb. 13.4 g (70 % d. Th.). Schmp. 165–168°.

$\text{C}_{10}\text{H}_{23}\text{CrN}_8\text{O}_3\text{S}_4$ (483.6) Ber. C 24.84 H 4.79 N 23.17 Cr 10.75
Gef. C 25.05 H 5.05 N 23.24 Cr 10.85, 10.68

Oxalat oder Jodid derselben Base konnten nicht zur Kristallisation gebracht werden.

3. *Gewinnung von wäßrigem 1.1-Diäthyl-hydrazin aus Triäthylamin*: Die aus 4.0 g (40 mMol) *Triäthylamin*, 5.6 g (100 mMol) KOH und 5.3 g (47 mMol) $\text{H}_2\text{NOSO}_3\text{H}$ in insgesamt 120 ccm Wasser erhaltene Reaktionslösung wurde destilliert, wobei das gesamte, um 100° übergangende

²⁵⁾ C. D. HARRIES und T. HAGA, Ber. dtsh. chem. Ges. 31, 56 [1898].

Destillat in 3 Anteilen aufgefangen und deren Gehalt an 1.1-Diäthyl-hydrazin mit $m/40$ KJO_3 bestimmt wurde.

Fraktion	ccm	enthält g 1.1-Diäthyl-hydrazin
I	80	0.11
II	20	0.20
III	20	2.56

Ausbeute: 2.87 g (82 % d. Th.). Die Base wurde als Pikrat identifiziert. Schmp. 84°.

$(C_2H_5)_2N \cdot NH_2 \cdot C_6H_3N_3O_7$ (317.3) Ber. C 37.85 H 4.76 Gef. C 38.00 H 4.94

4. Gewinnung von Salzen des Typs $[C_5H_4N-NH_2] X$: 50 mMol in Wasser gelöster Pyridinbase vermischt man bei 20–90° mit einer H_2NOSO_3K -Lösung, die durch vorsichtiges Neutralisieren von 5.65 g (50 mMol) H_2NOSO_3H mit 10 ccm 0.5 *m* KOH bei 0° erhalten wurde. Nach beendeter Umsetzung fügt man 3.45 g (25 mMol) Kaliumcarbonat in 20 ccm Wasser hinzu, dampft unter vermindertem Druck bei 40–50° bis zur Hälfte ein, kühlt ab und fällt mit dem 2–3 fachen Vol. Alkohol K_2SO_4 aus. Trotz einer etwa auftretenden Verfärbung isoliert man aus dem Filtrat durch Säurezusatz wie bei den trialkyl-substituierten Verbindungen das gewünschte *N*-Amino-pyridinium-Salz. — Die Umsetzungsdauer ist neben der Temperatur auch vom verwandten Amin abhängig. War nach etwa 2stdg. Erhitzen auf 70° noch H_2NOSO_3H vorhanden, dann wurde die Aminierung erst nach der K_2CO_3 -Zugabe innerhalb von 30–45 Min. bei 70–90° beendet.

1-Amino-pyridiniumjodid, $[C_5H_5N-NH_2]J$: 4.0 g (50.5 mMol) Pyridin in 15 ccm Wasser versetzte man tropfenweise unter Rühren während 10 Min. bei 70° mit 50 mMol H_2NOSO_3K in 30 ccm Wasser. Nach 45 Min. bei 70° wurde HJ nicht mehr oxydiert. Das nach der allgemeinen Vorschrift erhaltene wäbr.-methanol. Filtrat wurde nach Zusatz von 7 ccm 57-proz. HJ auf –10° gekühlt, wobei sich fast farblose Kristalle abschieden; Ätherzugabe vermehrte die Ausfällung: 4.5 g (41 % d. Th.). Nach Umkristallisieren aus etwa 30 ccm absol. Äthanol: 4.1 g. Der gleiche Versuch wurde mit 7.9 g (0.1 Mol) Pyridin (Mol.-Verhältnis Amin: $H_2NOSO_3H = 2$) durchgeführt. Rohausb. 6.5 g (59 % d. Th.), nach der Reinigung 5.9 g (53 % d. Th.).

$C_5H_7JN_2$ (222.0) Ber. C 27.04 H 3.18 J 57.16 N 12.62

Gef. C 26.98 H 3.18 J 57.15 N 12.80

Das Salz schmilzt bei 161–162°, ist in Wasser und heißem Äthanol gut, in kaltem Äthanol nur mäßig (1.6 g in 100 ccm bei 15°) löslich und gibt mit Lauge eine tiefrote Färbung.

1-Amino-pyridiniumpikrat, $[C_5H_5N-NH_2][OC_6H_2(NO_2)_3]$: Schmp. 154° (Lit.¹³): 154 bis 155°.

1-Amino-2-methyl-pyridiniumjodid, $[C_6H_7N-NH_2]J$: 4.7 g (50.4 mMol) 2-Methyl-pyridin wurden bei 20° mit der H_2NOSO_3K -Lösung vermischt, 2 Stdn. auf 70° erhitzt und nach der K_2CO_3 -Zugabe weitere 45 Min. auf 70° gehalten. Nach der Sulfatfällung mit Methanol und Ansäuern mit HJ wurde eingedampft, der Rückstand durch wiederholtes Zugeben und nachfolgendes Abdestillieren von absol. Äthanol getrocknet und daraus mit etwas Tierkohle umkristallisiert. 6.7g (57 % d. Th.). Löslichkeit in Äthanol bei 15°: 2.9 g/100 ccm. Schmp. 154°.

$C_6H_9JN_2$ (236.1) Ber. C 30.53 H 3.84 J 53.76 N 11.87

Gef. C 30.77 H 3.90 J 53.71 N 11.83

1-Amino-2.4-dimethyl-pyridiniumjodid, $[C_7H_9N-NH_2]J$: 10.7 g (100 mMol) 2.4-Lutidin und 50 mMol H_2NOSO_3K in insgesamt 80 ccm Wasser wurden bei Raumtemp. 60 Stdn. verwahrt. Weil beide Lutidine (s. unten) in heißem Wasser weniger gut löslich sind, wurde nicht erwärmt. Dann wurde wie üblich weiter verfahren. Obige Verbindung fiel zunächst als Öl

an, das durch Kühlen und Reiben leicht kristallisierte. Aufschlänmen in Äther lieferte 7.1 g (57 % d. Th.). Neigt beim Umkristallisieren aus absol. Äthanol zur Bildung übersättigter Lösungen. Reinausb. 5.0 g (40 % d. Th.). Schmp. 112–113°.

$C_7H_{11}JN_2$ (250.1) Ber. C 33.62 H 4.44 J 50.76 Gef. C 33.62 H 4.39 J 50.76

1-Amino-2.6-dimethyl-pyridiniumjodid, $[C_7H_9N-NH_2]J$: Die eben beschriebene Umsetzung scheint mit *2.6-Lutidin* langsamer vor sich zu gehen, da nach 60 Stdn. aus Jodid noch Jod freigemacht wurde. Deshalb wurde nach Zugabe von 25 mMol K_2CO_3 noch 30 Min. auf 70° erwärmt. Aus absol. Äthanol 4.2 g (34 % d. Th.). Schmp. 193°.

$C_7H_{11}JN_2$ (250.1) Ber. C 33.62 H 4.44 J 50.76 Gef. C 33.60 H 4.52 J 50.69

1-Amino-2.4.6-trimethyl-pyridiniumjodid, $[C_8H_{11}N-NH_2]J$: Mit 6.2 g (51 mMol) *Kollidin* wurden 4.0 g aus absol. Äthanol umkristallisiertes Salz erhalten (30 % d. Th.). Löslichkeit in absol. Äthanol bei 15°: 1.7 g/100 ccm. Schmp. 201–203°.

$C_8H_{13}JN_2$ (264.1) Ber. C 36.40 H 4.96 J 48.07 N 10.61
Gef. C 36.82 H 5.10 J 48.03 N 10.45

1-Amino-chinoliniumjodid, $[C_9H_7N-NH_2]J$: 13.0 g (100 mMol) *Chinolin* wurden auf 80° erwärmt und innerhalb von 10 Min. unter kräftigem Rühren mit 50 mMol H_2NOSO_3K in 60 ccm Wasser versetzt. Das Reaktionsgemisch oxydierte nach 45 Min. HJ nur noch wenig und wurde nach Zugabe von 25 mMol K_2CO_3 in 50 ccm Wasser unter vermindertem Druck bis auf 40 ccm eingengt. Mit 120 ccm Äthanol wurde K_2SO_4 gefällt, zum Filtrat 7 ccm 57-proz. HJ gegeben und auf –15° gekühlt. Der sich abscheidende Niederschlag (ca. 5 g) wurde aus 85-proz. Äthanol mit Tierkohle umkristallisiert: 4.3 g (32 % d. Th.) goldgelbe Kristalle mit Schmp. 188°. Aus Wasser erhält man hellgelbe Nadeln vom gleichen Schmp.

$C_9H_9JN_2$ (272.1) Ber. C 39.72 H 3.33 J 46.65 N 10.30
Gef. C 39.75 H 3.37 J 46.69 N 10.33

1-Amino-8-hydroxy-chinoliniumjodid, $[HO-C_9H_6N-NH_2]J$: 7.3 g (50 mMol) *8-Hydroxy-chinolin* wurden zusammen mit 2.8 g (50 mMol) KOH in 55 ccm Wasser gelöst und bei Raumtemp. 50 mMol H_2NOSO_3K in 30 ccm Wasser zugefügt. Fast augenblicklich entstand ein orangeroter, grün fluoreszierender Niederschlag, der bei 80° in eine tief rotbraune Lösung überging. Nach 45 Min. (bei 80°) wurden 160 ccm Methanol zugegeben. Das Filtrat blieb, mit HJ versetzt, einige Stdn. bei –10° stehen, wobei sich 3.9 g dunkle Kristalle abschieden, die in etwa 50 ccm Äthanol aufgenommen, gekühlt und mit dem halben Vol. Äther versetzt wurden. 3.6 g (25 % d. Th.) rotbraune Kristalle. Schmp. 141°.

$C_9H_9JN_2O$ (288.1) Ber. C 37.52 H 3.15 N 9.72 Gef. C 37.85 H 3.04 N 9.67

5. *1-Amino-8-hydroxy-chinolinium-hydroxyd*, $O^{\ominus}-C_9H_6N^{\oplus}-NH_2 \cdot H_2O$: 3.5 g (24 mMol) *Oxin* und 2.8 g (50 mMol) KOH in 25 ccm Wasser wurden bei 20° mit 2.82 g (25 mMol) H_2NOSO_3H in 10 ccm Wasser vermischt. Der entstehende Niederschlag löste sich nach Zugabe von 80 ccm Äthanol, und K_2SO_4 fiel aus. Das Filtrat wurde i. Vak. eingedampft und der Rückstand aus Wasser umkristallisiert: 3.65 g braun gefärbtes Produkt. Wiederholtes Umkristallisieren aus Wasser lieferte gelbbraune Kristalle, Schmp. 165–166°.

$C_9H_{10}N_2O_2$ (178.2) Ber. C 60.66 H 5.66 N 15.72 Gef. C 60.66 H 5.96 N 15.75