

GEORG NEURATH und MICHAEL DÜNGER

## Notiz über einige neue unsymmetrische Hydrazine und 5-Nitro-2-hydroxy-benzal-Derivate

Aus dem Forschungslaboratorium der Firma H. F. & Ph. F. Reemtsma, Hamburg

(Eingegangen am 16. April 1964)

Im Rahmen unserer Untersuchungen über die Identifizierung von *N*-Nitroso-Verbindungen und asymmetrischen Hydrazinen als 5-Nitro-2-hydroxy-benzal-Derivate<sup>1)</sup> wurden die folgenden noch nicht beschriebenen Verbindungen dargestellt: 1-Methyl-1-*sek.*-butyl-hydrazin, 1-Methyl-1-*tert.*-butyl-hydrazin, 1-Methyl-1-isopentyl-hydrazin und ihre 5-Nitro-2-hydroxy-benzal-Derivate sowie die entsprechenden Derivate von 1-Methyl-1-*n*-propyl-hydrazin, 1-Methyl-1-isopropyl-hydrazin und 1-Methyl-1-isobutyl-hydrazin.

### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die *unsymmetrischen Hydrazine* (s. Tab.) wurden durch Reduktion der entsprechenden *N*-Nitroso-Verbindungen mit Lithiumalanat wie bereits beschrieben<sup>1-3)</sup> dargestellt.

Die *N*-Nitroso-Verbindungen wurden aus wäßr. salzsaurer Lösung durch Umsetzung der *sek.* Amine mit Natriumnitrit erhalten. Nach Zugabe des Natriumnitrits wurde 1 Stde. auf 80° erhitzt, nach dem Abkühlen mit Methylenchlorid extrahiert, der Extrakt über Calciumchlorid getrocknet, das Solvens verdampft und die *N*-Nitroso-Verbindungen durch Destillation gereinigt.

Die *sek. Amine* als Ausgangsprodukte für die Darstellung der Nitrosamine wurden durch Kondensation der entsprechenden Aldehyde mit Methylamin oder aus den verzweigten Aminen durch Umsetzung mit Formaldehyd und anschließende Reduktion mit Natrium und Äthanol gewonnen<sup>4)</sup>.

Die Darstellung der *5-Nitro-2-hydroxy-benzal-Derivate* geschah mit 5-Nitro-2-hydroxy-benzaldehyd (Schuchardt, reinigt) in Äthanol nach der früher beschriebenen Methode<sup>1)</sup>. Ihre Absorptionsspektren und Elementaranalysen sind in der Tabelle zusammengefaßt.

Sdpp. und Schmpp. sind nicht korrigiert. Die Schmpp. wurden auf dem KOFLER-Heizmikroskop bestimmt. Die Mikroanalysen wurden von der Firma A. BERNHARDT, Mikroanalytisches Laboratorium im Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim/Ruhr, durchgeführt.

<sup>1)</sup> G. NEURATH, B. PIRMANN und M. DÜNGER, Chem. Ber. **97**, 1631 [1964].

<sup>2)</sup> J. LEICESTER und A. I. VOGEL, Research **3**, 148 [1950].

<sup>3)</sup> F. W. SCHUELER und C. HANNA, J. Amer. chem. Soc. **73**, 4996 [1951].

<sup>4)</sup> Methoden der organ. Chemie (Houben-Weyl), 4. Aufl., Bd. 11/1, S. 666, Verlag Georg Thieme, Stuttgart 1957.

## Unsymmetrische Hydrazine und 5-Nitro-2-hydroxy-benzal-Derivate

-hydrazin	Schmp.	$\lambda_{\text{max}}^*$ (nm) neutral	$\lambda_{\text{max}}^*$ (nm) alkalisch	5-Nitro-2-hydroxy-benzal-Derivat		Summen- formel (Mol.-Gew.)	Analyse		
				Molare neutral	Extinktion alkalisch		C	H	N
1-Methyl-1-n-propyl-	100—105°	296	340 418	28200	16900 10900	C <sub>11</sub> H <sub>15</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> (237.3)	Ber. 55.74 Gef. 55.77	6.38 6.37	
1-Methyl-1-isopropyl-	98—103°	294	337 431	29100	17400 10300	C <sub>11</sub> H <sub>15</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> (237.3)	Ber. 55.74 Gef. 56.04	6.38 6.24	17.73 17.53
1-Methyl-1-sec.-butyl-	120—123°	297	338 427	30400	18500 10400	C <sub>12</sub> H <sub>17</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> (251.3)	Ber. 57.42 Gef. 58.16	6.83 7.01	16.74 16.41
1-Methyl-1-isobutyl-	118—122°	297	340 427	29000	18000 10300	C <sub>12</sub> H <sub>17</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> (251.3)	Ber. 57.42 Gef. 58.05	6.83 6.82	16.74 16.49
1-Methyl-1-tert.-butyl-	100—110°	295	337 426	30100	17400 10500	C <sub>12</sub> H <sub>17</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> (251.3)	Ber. 57.42 Gef. 58.27	6.83 6.91	16.74 16.31
1-Methyl-1-isopentyl-	130—135°	297	343 415	24200	16600 10900	C <sub>13</sub> H <sub>19</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> (265.3)	Ber. 58.92 Gef. 59.54	7.23 7.18	15.86 15.56

\*) Gemessen in Methanol bzw. nach Zusatz von 3 Tropfen 3-proz. methanol. Natriumhydroxydlösung.