

Synthese und Nachweis von Monoalkylhydrazinen

Von R. OHME, E. SCHMITZ und L. STERK

Inhaltsübersicht

Monoalkylhydrazine werden erhalten, indem man in wäßriger Lösung Cyclohexanon und ein Alkylamin mit Hydroxylamin-O-sulfonsäure zu einem 1-Alkyl-3,3-pentamethylen-diaziridin umsetzt und dieses nach Extraktion mit Toluol ohne Isolierung zu Monoalkylhydrazin und Cyclohexanon hydrolysiert. Durch Umsetzung von Monoalkylhydrazinen mit Kaliumcyanat zu 2-Alkyl-semicarbaziden und deren Fällung mit p-Nitrobenzaldehyd lassen sich gut kristallisierende Derivate herstellen. Durch Aminierung mit Hydroxylamin O-N-disulfonsäure werden Monoalkylhydrazine zu Stickstoff und zum entsprechenden Alkan abgebaut; letzteres wird gaschromatographisch identifiziert.

Durch Einwirkung von Alkylierungsmitteln auf überschüssiges Hydrazin lassen sich nur in Einzelfällen¹⁾ Monoalkylhydrazine in präparativen Mengen darstellen, da in der Regel Gemische von Monoalkylhydrazinen und mehrfach alkylierten Produkten²⁾ entstehen. Nur durch Einführung von Schutzgruppen läßt sich unter erhöhtem Arbeitsaufwand die Monoalkylierung des Hydrazins erreichen³⁾. Es ist daher vielfach versucht worden, Monoalkylhydrazine durch Aminierung von Alkylaminen mit Chloramin⁴⁾ oder Hydroxylamin-O-sulfonsäure⁵⁾ herzustellen; diese Aminierungsmethoden haben den Nachteil, daß gebildetes Alkylhydrazin durch das Aminierungsmittel schneller aminiert wird als das Ausgangsamin, so daß mit sehr großem Aminüberschuß gearbeitet werden muß.

Die Alkylhydrazin-Synthese aus Aminen konnte verbessert werden, indem man die Aminierungsreaktion in Gegenwart einer Carbonylverbin-

¹⁾ J. H. BIEL, A. E. DRUKKER, F. T. MITCHELL, E. P. SPRENGELER, P. A. NUHFER, A. C. CONWAY u. A. HORITA, J. Amer. chem. Soc. **81**, 2805 (1959).

²⁾ D. HOWITZ, US-Pat. 3102144 (27. 8. 1963); C. A. **60**, 1588 (1964).

³⁾ H. H. HATT, Org. Synth. Coll. Vol. II, 395 (1955).

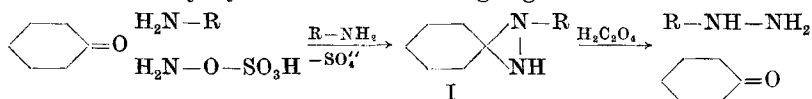
⁴⁾ L. F. AUDRIETH u. L. H. DIAMOND, J. Amer. chem. Soc. **76**, 4869 (1954).

⁵⁾ G. GEVER u. H. HAYES, J. org. Chem. **14**, 813 (1949).

dung⁶⁾⁷⁾ vornahm oder indem man eine SCHIFFSche Base mit Chloramin⁸⁾ oder Hydroxylamin-O-sulfonsäure⁹⁾ umsetzte. In diesen Fällen entstehen zunächst 1-Alkyl-diaziridine, die gegen überschüssiges Aminierungsmittel unempfindlich sind; die hydrolytische Spaltung der Diaziridine liefert Alkylhydrazin-salz in sehr guter Ausbeute¹⁰⁾.

Synthese

Wir konnten die Gewinnung von Monoalkylhydrazinen über 1-Alkyl-diaziridine dadurch weiter vereinfachen, daß die Isolierung der Diaziridin-Zwischenstufe entfällt; Cyclohexanon als Carbonylkomponente ergab die besten Ausbeuten an 1-Alkyl-diaziridinen; die 1-Alkyl-3,3-pentamethylen-diaziridine I sind mit Toluol aus dem wäßrigen Reaktionsgemisch leicht extrahierbar und werden besonders leicht zu Alkylhydrazin und Cyclohexanon hydrolysiert¹¹⁾. Damit steht nun eine leistungsfähige Methode für die Synthese von Monoalkylhydrazinen zur Verfügung:



Hydroxylamin-O-sulfonsäure (1 Mol) wird unter Eiskühlung portionsweise zu einer wäßrigen Lösung von Cyclohexanon (1 Mol) und Alkylamin (3 bis 6 Mol) gegeben. Das gebildete I wird mit Toluol extrahiert; die Diaziridin-Ausbeute ist durch jodometrische Titration¹²⁾ eines aliquoten Teils des Toluolextraktes leicht zu ermitteln. Zur Entfernung überschüssigenamins wird die Toluolphase mit kalter wäßriger Oxalsäure-Lösung ausgeschüttelt; danach wird die Toluolphase mit Oxalsäurelösung unterschichtet (1,05 bis 1,1 Mol Oxalsäure je Mol 1-Alkyl-diaziridin) und unter Rückfluß erhitzt, bis eine Probe der Toluolphase mit schwefelsaurer Kaliumjodid-Lösung kein Jod mehr freisetzt; nun wird die wäßrige Phase abgetrennt und zur Gewinnung des Alkylhydrazinoxalates am Rotationsverdampfer eingengt. Ausbeuten und Schmelzpunkte der so erhaltenen Alkylhydrazinoxalate zeigt Tab. 1.

⁶⁾ E. SCHMITZ u. R. OHME, Chem. Ber. **94**, 2166 (1961); H. J. ABENDROTH, Angew. Chem. **73**, 67 (1961).

⁷⁾ E. SCHMITZ, R. OHME u. R. D. SCHMIDT, Chem. Ber. **95**, 2714 (1962).

⁸⁾ E. SCHMITZ u. D. HABISCH, Chem. Ber. **95**, 680 (1962).

⁹⁾ R. OHME, Dissertation, Humboldt-Universität Berlin 1962.

¹⁰⁾ Zusammenfassung der Literatur: E. SCHMITZ, „Advances in heterocyclic Chemistry“, Bd. 2, herausgegeben von A. R. KATRITZKY, New York-London 1963, S. 104–122.

¹¹⁾ C. SZÁNTAY u. E. SCHMITZ, Chem. Ber. **95**, 1759 (1962).

¹²⁾ Eine Probe des Toluolextraktes wird zu einer Lösung von Kaliumjodid in 2 n H₂SO₄ gegeben. Man setzt Äthanol zu, bis die Lösung homogen ist und titriert mit n/10 Natriumthiosulfat; 1 mMol Diaziridin entspricht 20 ml n/10 Natriumthiosulfat.

Tabelle 1

Alkylhydrazinoxalat	Ausbeute ber. auf HOS (in %)	Schmp. °C
Methyl-	60	161
Äthyl-	67	170–171
n-Propyl-	65	174
n-Butyl-	53	165
Benzyl-	70	195–196
Cyclohexyl-	61	195–198

Nachweis

Monoalkylhydrazine lassen sich durch Überführung in Alkylhydrazone aromatischer Aldehyde nur schwierig charakterisieren, da abhängig vom Mengenverhältnis der Komponenten verschiedene Kondensationsprodukte entstehen¹³⁾.

Wir fanden, daß Monoalkylhydrazine leicht charakterisiert werden können, indem man sie in neutraler wäßriger Lösung mit Kaliumcyanat zum 2-Alkyl-semicarbazid umsetzt und dieses mit p-Nitrobenzaldehyd fällt. Die sehr schwer löslichen, hellgelben Semicarbazone II können aus Alkoholen umkristallisiert werden und haben charakteristische Schmelzpunkte (Tab. 2).

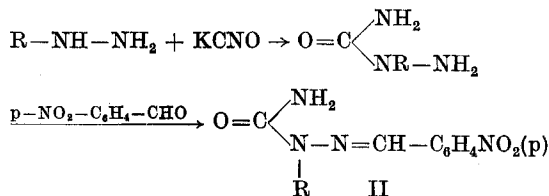


Tabelle 2

Schmelzpunkte der p-Nitrobenzaldehyd-2-alkylsemicarbazone

Alkylrest	Schmp. °C
CH ₃ -	246–248
C ₂ H ₅ -	192–193
n-C ₃ H ₇ -	190–191
n-C ₄ H ₉ -	175–178

Durch Umsetzung eines Monoalkylhydrazins mit Hydroxylamin-O-N-disulfonsäure in wäßrig-alkalischer Lösung kann der Alkylrest in das entsprechende Alkan übergeführt werden, das dann gaschromatographisch

¹³⁾ C. HARRIES u. T. HAGER, Ber. dtsch. chem. Ges. **31**, 56 (1898).

1 Stunde 1 Mol Hydroxylamin-O-sulfonsäure¹⁶) ein. Man rührt noch 1 Stunde bei 10° und schüttelt dreimal mit je 500 ml Toluol aus. Die Toluolphase wird zur Entfernung überschüssigen Amins mehrmals mit eiskalter 10proz. Oxalsäure-Lösung ausgeschüttelt. In einem aliquoten Teil der Toluollösung bestimmt man nun jodometrisch die Diaziridin-Ausbeute. Die Toluolphase wird mit 20proz. wäßriger Oxalsäure-Lösung unterschichtet (je mMol titriertes 1-Alkyl-3,3-pentamethylen-diaziridin 1,05 mMol Oxalsäure) und nach Zusatz von Siedesteinen unter Rückfluß gekocht, bis die Toluolphase mit 2 n schwefelsaurer Kaliumjodid-Lösung kein Jod mehr freisetzt (etwa 2 Stunden). Nach Trennung der Phasen wird die wäßrige Phase über A-Kohle filtriert und am Rotationsverdampfer eingengt. Das anfallende Alkylhydrazinoxalat wird aus 80–90proz. Äthanol umkristallisiert.

Herstellung von p-Nitrobenzaldehyd-2-alkylsemicarbazon

10 mMol eines Monoalkylhydrazinsalzes werden in 80 ml Wasser gelöst; die Lösung wird mit 2 n NaOH neutralisiert (pH 6,5–7,0) und mit einer Lösung von 15 mMol Kaliumcyanat in wenig Wasser versetzt; die Lösung wird allmählich alkalisch und wird von Zeit zu Zeit durch tropfenweisen Zusatz von verdünnter Salzsäure wieder neutralisiert; nach 24 Stunden wird mit Salzsäure angesäuert und eine Lösung von 10 mMol p-Nitrobenzaldehyd in Äthanol rasch eingerührt. In wenigen Minuten entsteht ein hellgelber flockiger Niederschlag des p-Nitrobenzaldehyd-2-alkylsemicarbazons, das aus viel Äthanol umkristallisiert werden kann.

Abspaltung des Alkylrestes eines Monoalkylhydrazins als Alkan; Methan aus Methylhydrazin

269,3 mg (1 mMol) des Dikaliums Salzes der Hydroxylamin-O,N-disulfonsäure wurden in 2,5 ml 2 n NaOH gelöst und mit einer wäßrigen Lösung von 136,1 mg (1 mMol) Monomethylhydrazinoxalat versetzt; innerhalb von 30 Minuten entwickelten sich 41,8 ml Gasgemisch (85% d. Th.). Das Gas aus einem analogen Versuch wurde gaschromatographisch analysiert und das CH₄/N₂-Verhältnis zu 1:1,2 bestimmt (Säulenmaterial: 1 m A-Kohle mit 3% Squalan; Trägergas Wasserstoff, 50 ml/min Raumtemperatur). Nach beendeter Gasentwicklung wurde das nach Gl. A gebildete Sulfat durch Fällung mit Bariumchlorid bestimmt; Ausbeute 230,4 mg BaSO₄ (99% d. Th.). Im Filtrat der Bariumsulfatfällung wurde die Sulfamidsäure durch Zusatz von Natriumnitrit zu Sulfat abgebaut und dessen Ausbeute durch erneute Fällung mit Bariumchlorid ermittelt (98,2% d. Th.).

Formaldehydnachweis

In einem analogen Aminierungsversuch wurde nach beendeter Gasentwicklung mit Essigsäure angesäuert (pH 5) und Formaldehyd durch Fällung mit Tetrahydrophthalazin¹⁴) nachgewiesen.

Ammoniakbestimmung

Aus einem analogen Aminierungsversuch (je 4 mMol der Komponenten) wurde nach beendeter Gasentwicklung NH₃ mit Wasserdampf abdestilliert, in n/10 Schwefelsäure aufgefangen und durch Rücktitration bestimmt; Ausbeute 0,2 mMol (5% d. Th.). Der qualitative NH₃-Nachweis erfolgte in der autitrierten Probe sowohl mit NESSLERS Reagenz als auch durch Überführung in Jodstickstoff¹⁷).

¹⁶) E. SCHMITZ, R. OHME u. S. SCHRAMM, Liebigs Ann. Chem. **702**, 131 (1967).

¹⁷) Literatur: GMELINS Handbuch der anorg. Chem., 8. Aufl., Bd. **23**, S. 27.

Äthyl-, n-Propyl-, n-Butyl- und Benzylhydrazin verhielten sich analog. Die entstandenen Kohlenwasserstoffe wurden gaschromatisch identifiziert. Der aus Benzylhydrazin neben Toluol entstehende Benzaldehyd wurde durch Fällung mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin quantitativ bestimmt; Ausbeute 4,3% d. Th.

Berlin-Adlershof, Institut für Organische Chemie der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin.

Bei der Redaktion eingegangen am 25. August 1967.