

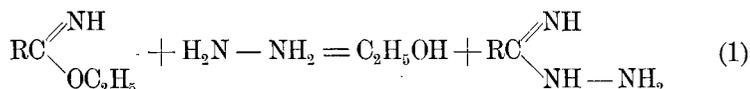
Über die Reaktion aliphatischer Iminoäther mit Hydrazin

Von

WILFRID OBERHUMMER

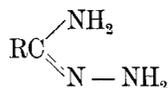
(Vorgelegt in der Sitzung am 13. November 1930)

Die Reaktion von Iminoäthern mit Hydrazin ist schon vor längerer Zeit von PINNER¹ eingehend untersucht und der Reaktionsverlauf an Hand der aromatischen Iminoäther geklärt worden. Die Reaktion besteht in dem Austausch der Oxalkylgruppen durch den Hydrazinrest und läßt sich allgemein so formulieren:

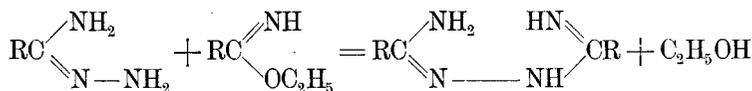


Bei den Iminoäthern der aliphatischen Reihe, deren Anfangsglieder PINNER ebenfalls untersucht hat, hat er faßbare Produkte nicht erhalten können. Er schreibt darüber: „. . . daß die Reaktion in derselben Weise verläuft wie in der aromatischen Reihe, kann man leicht beobachten. Allein die entstandenen Verbindungen sind nicht zu isolieren gewesen.“

Das nach Gleichung (1) entstandene Monohydrazidin

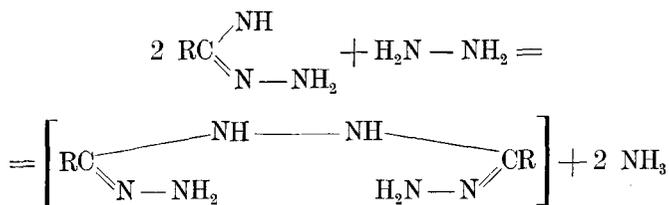


ist aber auch schon in der aromatischen Reihe nicht immer zu isolieren. Einerseits setzt es sich mit einem weiteren Molekül Iminoäther unter Abspaltung von Alkohol zu einem Dihydrazidin um,

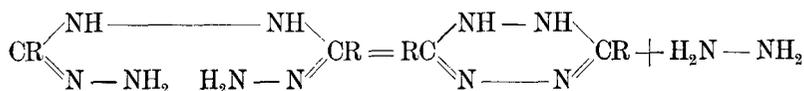


¹ PINNER, Liebigs Ann. 297, S. 221.

andererseits erleidet es, u. zw. besonders dann, wenn das Hydrazin an eine aliphatische Seitenkette gebunden ist, eine Selbstzer-
setzung, als deren Ergebnis von PINNER Dihydrotetrazine und
Dihydrotriazole aufgefunden wurden. Die Bildung von Dihydro-
tetrazin erklärt PINNER so, daß zwei Moleküle Monohydrazidin
unter Aufnahme von einem Molekül Hydrazin und Abspaltung
von Ammoniak



in ein nicht existenzfähiges Zwischenprodukt umgewandelt werden,
das sofort wieder unter Abspaltung von Hydrazin, das nun neue
Mengen Monohydrazidin zu verändern imstande ist, in Dihydro-
tetrazin übergeht.

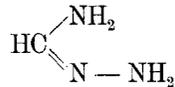


Diese Dihydrotetrazine erleiden bei Behandlung mit Säuren
eine Umlagerung in Isodihydrotetrazine, welche, wie später von
BULOW² und anderen festgestellt wurde, als 1, 3, 4-Amidotriazole
anzusehen sind. Bei der Aufarbeitung der Reaktionsprodukte er-
hält also PINNER stets Dihydrotetrazin und meist auch das auf
oxydativem Wege aus Monohydrazidin entstehende Dihydro-
triazol. Liegen die Verhältnisse für die Reaktion günstig, d. h.
also sitzt das Hydrazin an einem aromatischen Kern, konnte
er auch das Mono- und das Dihydrazidin isolieren.

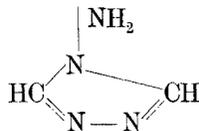
PINNER hat die Reaktion immer in alkoholisch-wässriger
Lösung ausgeführt; dies konnte gut die Ursache bilden, daß er
in der aliphatischen Reihe Endprodukte der Reaktion nicht fassen
konnte. Es ist ja wahrscheinlich, daß die zuerst entstehenden
Monohydrazidine besonders bei den Anfangsgliedern analog den
Amidinen durch Wasser sofort zersetzt wurden. Ich habe daher
versucht, die Reaktion von Iminoäther mit Hydrazin unter stren-
gem Feuchtigkeitsausschluß durchzuführen.

² BULOW, Ber. D. ch. G. 39, S. 2618.

Ich habe zuerst auf Formiminoäther wasserfreies, über KOH destilliertes Hydrazin einwirken lassen. Es glückte zwar auch unter dieser Bedingung nicht, das zuerst entstehende Monohydrazidin, in diesem Fall das Formhydrazidin



zu fassen, wohl aber erhielt ich neben viel Hydrazinchlorid und Ammonchlorid als ausschließliches und in größerer Menge entstehendes Reaktionsprodukt



das 1-Amido-3, 4-Triazol. Es entsteht in einer Ausbeute von 25 bis 30% und wurde durch Mischschmelzpunkt, Überführung in das Pikrat, Chlorhydrat und das Triazol identifiziert.

Dieses Versuchsergebnis ist insofern überraschend, als PINNER diese an Stickstoff substituierten Triazole überhaupt nicht als unmittelbare Reaktionsprodukte erhält, sondern erst durch nachfolgende Behandlung der Dihydotetrazine mit Säuren.

Der Formiminoäther reagiert aber nicht nur mit freiem Hydrazin, sondern auch in absolut alkoholischer Lösung mit den Hydrazinsalzen, u. zw. sowohl mit den einbasischen wie den zwei-basischen. Die Reaktion verläuft analog; es entsteht in beiden Fällen das Amidotriazol, u. zw. in Form seines Chlorhydrates. Die Hoffnung aber in diesem Fall, auch die Zwischenprodukte, die zur Amidotriazolbildung geführt haben und die hier in Form ihrer beständigeren Salze entstehen müßten, zu isolieren, hat sich leider trotz mannigfacher Variation dieses Versuches nicht verwirklichen lassen. Es wurde wohl auch das Vorhandensein anderer Körper beobachtet. Ihre Trennung aber von dem Amidotriazolchlorhydrat erwies sich, da sie in der Wärme in Alkohol, dem einzigen in Betracht kommenden Lösungsmittel, zersetzlich waren, als sehr schwierig. Der Sublimation im Hochvakuum zeigten sie sich, wie auch vorauszusehen war, gleichfalls nicht zugänglich. Nur einmal gelang es durch Kristallisation, einen sich

bei 167° zersetzenden Körper zu erhalten, der bei weiteren Umkristallisationen keine Veränderung seines Zersetzungspunktes zeigte und nach Aussehen und Kristallform rein anzusprechen war. Von einer weiteren Untersuchung wurde aber infolge der schlechten Ausbeute vorläufig Abstand genommen. Es sind nämlich bei Verwendung von Hydrazinsalz an Stelle des freien Hydrazins die Ausbeuten überhaupt sehr schlecht. Dies liegt daran, daß in der absolut alkoholischen Lösung Hydrazinsalz nur schlecht löslich, der Formiminoäther aber eine spontane Zersetzung erleidet. Es ist aber zu erwarten, daß bei den Homologen des Formiminoäthers, über die in einer weiteren Arbeit berichtet werden soll, die Verhältnisse günstiger liegen.

Experimenteller Teil.

Darstellung von Amidotriazol aus Formiminoäther und freiem Hydrazin.

Es wurden zu 50 g unter absolutem Äther befindlichen frisch bereitetem, salzsaurem Formiminoäther unter sorgfältiger Eiskühlung tropfenweise 11 g wasserfreies, über KOH destilliertes Hydrazin gegeben. Es tritt eine heftige Reaktion ein und die unter Äther befindliche Masse wird breiig. Gleichzeitig tritt am Gefäßrande, wo Luft ungehindert Zutreten kann, intensive Rotfärbung auf. Man schüttelt um, bis alles Hydrazin zugesetzt ist, verschließt das Reaktionsgefäß sorgfältig und überläßt dann das Ganze mehrere Tage sich selbst. Nach Verlauf einer Woche ist die Rotfärbung verschwunden, nur die unter Äther befindliche Masse ist noch schwach rosa gefärbt. Man filtriert nun ab und zieht den Rückstand, der aus Ammonchlorid und Hydrazinchlorid und Amidotriazol besteht, dreimal mit je 40 cm³ absolutem Methylalkohol aus. Man vereinigt die Auszüge, dampft sie im Vakuum zur Trockene. Wird diese Operation mit dem Rückstand wiederholt, so ist nun das Amidotriazol von anorganischen Salzen frei und kann durch Umkristallisation mit einem Gemisch von Äthylalkohol und Chloroform leicht rein erhalten werden. Ausbeute 3—4 g.

Zur Identifizierung wurde das Chlorhydrat sowie das Pikrat hergestellt und ihre Schmelzpunkte mit der Literatur³ überein-

³ Soc. 75, S. 1132.

stimmend gefunden. Schmelzpunkt des Chlorhydrates 150° , Schmelzpunkt des Pikrates $193\text{--}194^{\circ}$. Ebenso wurde bei einem Mischschmelzpunkt, der mit einem nach PELLIZARI⁴ aus Natriumformiat und Hydrazinsulfat hergestelltem Amidotriazol ausgeführt wurde, keinerlei Depression beobachtet.

Zur Analyse wurde an Stelle der außerordentlich hygroskopischen Base das Chlorhydrat verwandt:

4·227 mg Chlorhydrat gaben 1·941 mg H₂O und 3·125 mg CO₂,
2·348 mg „ „ „ bei 734 mm Druck und einer Temperatur von
23° 9·72 cm³ N₂.

Ber. für C₂H₅N₄Cl: C 19·93, H 4·58, N 46·51%.

Gef.: C 20·16, H 5·15, N 46·70%.

Aufarbeitung der Reaktion von Formimino- äther mit Hydrazinsalz.

Bei der Verwendung von Hydrazinsalzen an Stelle von freiem Hydrazin wurde, wie folgt, verfahren. Zu 200 cm³ absolutem Alkohol gibt man 40 g frisch bereiteten salzsauren Formiminoäther. Man wartet aber keine vollständige Lösung ab, sondern setzt sofort die berechnete Menge Hydrazinsalz zu. (25 g Hydrazinmonochlorid, 38 g Hydrazindichlorid.) Die besten Ausbeuten wurden erhalten, wenn bei der Reaktion eine Erwärmung vermieden und die Umsetzung lediglich durch Schütteln beschleunigt wurde. Man überläßt dann ebenfalls die Reaktion mehrere Tage sich selbst. Eine Farbveränderung der Lösung tritt in diesem Falle nicht ein. Nach einigen Tagen wird abfiltriert, das Filtrat zur Trockene eingedampft, der am Filter gebliebene Rückstand dreimal mit je 100 cm³ heißem, absolutem Alkohol ausgezogen. Die Auszüge, deren Gehalt an anorganischen Salzen verschieden groß ist, auskristallisieren gelassen und die Mutterlaugen getrennt zur Trockene eingedampft. Von allen so erhaltenen Rückständen wurden Schmelzpunkte gemacht und solche, deren Schmelzpunkte ähnlich waren, miteinander vereinigt. Die Fraktionen schmolzen sehr unrein, die niedrigsten Schmelzpunkte lagen von $80\text{--}150^{\circ}$, höhere von $100\text{--}250^{\circ}$. Bei weiterer Verarbeitung der Rückstände wurde von dem Gesichtspunkt ausgegangen, daß die zu verarbeitenden organischen Salze in Alkohol leichter löslich sein würden als Hydrazinmono- und -dichlorid.

⁴ PELLIZARI G. 39, S. 529.

Die Rückstände wurden daher zuerst mit wenig (5—15 cm^3) Alkohol ausgezogen, um die leicht löslichen Bestandteile abzutrennen; dann ein zweites Mal mit 30—40 cm^3 Alkohol, um die schwerer löslichen Bestandteile zu erhalten; das dann noch Zurückgebliebene wurde darauf geprüft, ob es noch organische Bestandteile enthielt, und zu diesem Zwecke eventuell noch ein drittes Mal ausgezogen. Ich möchte gleich vorwegnehmen, daß trotz einer solchen fraktionierten Aufarbeitung es nicht geglückt ist, außer dem Triazolchlorhydrat größere Mengen anderer wohldefinierter Körper zu erhalten. Die verschiedenen Auszüge wurden wieder auskristallisieren gelassen und die Mutterlaugen zur Trockene eingedampft. Von Kristallisationen und Rückständen wurden wieder Schmelzpunkte gemacht, ähnliche Schmelzpunkte wieder vereinigt und so fortgeföhren, bis ein einheitlicher Schmelzpunkt resultierte. Schmelzpunkt 150°. Die alkoholischen Lösungen und Mutterlaugen wiesen zuerst gelbliche bis braune Färbungen auf, die bei weiteren Kristallisationen verschwanden. Nach der achten Kristallisation war das Amidotriazolchlorhydrat im allgemeinen rein und schmolz bei 150°. Es wurde aber trotz quantitativer Verarbeitung nie mehr als 0.4—0.5 g erhalten. Es entspricht dies einer Ausbeute von 3%. Die Identifizierung erfolgte über das Pikrat, Schmelzpunkt 193—194°. Der Mischschmelzpunkt zeigte keinerlei Depression.
