

# Die Reaktion aliphatischer Iminoäther mit Hydrazin

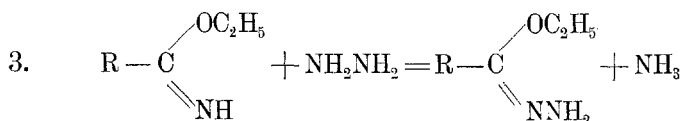
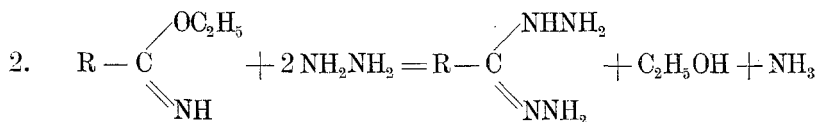
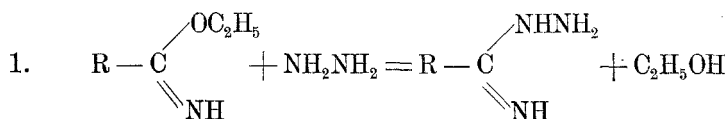
Von

WILFRID OBERHUMMER

(Vorgelegt in der Sitzung am 6. Juli 1933)

Die Iminoäther zeigen Hydrazin gegenüber große Reaktionsfähigkeit. Die zuerst entstehenden Körper sind selbst wieder sehr reaktionsfähig, reagieren untereinander und mit noch vorhandenem Iminoäther und bei der Aufarbeitung der Reaktionsprodukte erhält man daher gleichzeitig Körper verschiedenster Art, wie Amidrazone, Dihydrazidine, Dihydrotriazole, Amidotriazole, Tetrazine usw.

Für die primäre Reaktion kommen nach PINNER<sup>1</sup>, der sich zuerst eingehend mit dem Studium dieser Reaktion beschäftigte, folgende drei Umsetzungen in Frage:



Nach Schema 1 reagiert ein Molekül Hydrazin, es wird Alkohol abgespalten und es entsteht ein Amidrazon, nach Schema 2 wird Alkohol und Ammoniak abgespalten, es reagieren zwei Moleküle Hydrazin und es bildet sich ein Hydrazidin, nach Schema 3 wird Ammoniak abgespalten, es reagiert wieder nur ein Molekül Hydrazin und der sich bildende Körper ist ein Hydrazinoäther.

<sup>1</sup> A. PINNER, Ann. 297, 1897, S. 221.

Durch die Arbeiten von PINNER<sup>2</sup>, VOSWINCKEL<sup>3</sup> und ERICH SCHMIDT<sup>4</sup> wurde dann auch, u. zw. vor allem am Beispiel des Phenylhydrazins nachgewiesen, daß bei *substituierten* Hydrazinen die Primärreaktion in jeder dieser drei Richtungen verlaufen kann.

Beim Hydrazin selbst wurden aber andere Verhältnisse beobachtet. Hier hat PINNER, dem wir die hauptsächlichsten Untersuchungen darüber verdanken, nur solche Endprodukte auffinden können, die sich durch einen Reaktionsverlauf nach Schema 1 erklären lassen und seitdem werden daher hier die Amidrazone als die einzigen<sup>5</sup> direkten Einwirkungsprodukte des freien Hydrazins auf die Iminoäther betrachtet. PINNER hat seine Untersuchungen an aromatischen Iminoäthern vorgenommen. Bei den aliphatischen Iminoäthern hat er faßbare Endprodukte, wie er zu Beginn der Schilderung der Ergebnisse seiner umfangreichen Arbeiten in den Annalen angibt<sup>6</sup>, überhaupt nicht erhalten können.

Dementsprechend lagen die Verhältnisse bis jetzt so: Die Reaktion der Iminoäther mit freiem Hydrazin war nur verwendbar zur Darstellung der *aromatischen* Amidrazone<sup>7</sup>, für die freien, nicht am Stickstoff substituierten Hydrazidine<sup>7</sup> und Hydrazino-

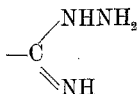
<sup>2</sup> A. PINNER, Ber. D. ch. G. 17, 1884, S. 2003.

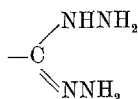
<sup>3</sup> H. VOSWINCKEL, Ber. D. ch. G. 35, 1902, S. 3272 und Ber. D. ch. G. 36, S. 2483.

<sup>4</sup> ERICH SCHMIDT, Ber. D. ch. G. 47, 1914, S. 2548.

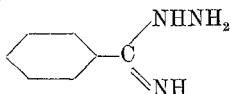
<sup>5</sup> ERNST MÜLLER und L. HERRDEGEN, J. prakt. Chem. 102, 1921, S. 115.

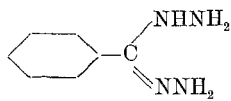
<sup>6</sup> A. PINNER, Ann. 297, 1897, S. 222.

<sup>7</sup> Bei der Bezeichnung Amidrazon für die Atomgruppierung 

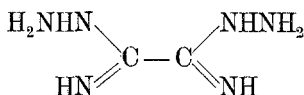
und Hydrazidin für die Atomgruppierung  bin ich nicht der

in der Literatur bisher üblichen Benennungsweise gefolgt, sondern einem Vorschlag von MEYER-JACOBSON (Lehrb. d. org. Chem., Bd. 2, Teil I, 1902, S. 315), der auch in der 4. Auflage des BEILSTEIN mit einer einzigen Ausnahme überall durchgeführt wurde. Es wird dort (BEILSTEIN, Bd. 9, 1926, S. 328, Anmerkung) mit Recht auf die Unklarheit hingewiesen, die dadurch entsteht

daß nach der bisher üblichen Nomenklatur die Verbindung 

und die Verbindung  die gleiche Bezeichnung „Benz-enylhydrazidin“ erhalten müßten.

äther gab es weder Synthese noch Vertreter, aber auch für die *aliphatischen*, nicht am Stickstoff substituierten Amidrazone war, von zwei Ausnahmen abgesehen, die aber einer allgemeinen Übertragung nicht zugänglich sind, eine Darstellungsmethode nicht bekannt. Die, soweit mir bekannt, einzigen zwei aliphatischen, nicht am Stickstoff substituierten Amidrazone, die bisher zur Darstellung gelangten, sind das Aminoguanidin und das Oxalamidrazon oder Karbohydrazimin.



Diese beiden Verbindungen können erhalten werden durch Einwirkenlassen von Zyanamid bzw. Zyngas auf Hydrazin. Arbeiten von CURTIUS<sup>8</sup>, DEDICHEN<sup>9</sup>, DARAPSKY<sup>10</sup>, MÜLLER<sup>11</sup>, K. A. HOFMANN<sup>12</sup> und anderen haben aber dann ergeben, daß bei Übertragung dieser Reaktion allgemein auf Nitrile unter den herrschenden Versuchsbedingungen Amidrazone für gewöhnlich nicht erhalten werden können, sondern nur ihre weiteren Umsetzungsprodukte, wie Triazole und Tetrazine.

Eine übersichtliche Darstellung der ganzen, hier nur kurz skizzierten bisherigen Forschungsergebnisse findet man in einer Monographie von WIELAND<sup>13</sup> sowie auch in einer Arbeit von MÜLLER und HERRDEGEN<sup>14</sup>.

In einer früheren Arbeit wurde nun von mir<sup>15</sup> versucht, auch die Reaktion der Iminoäther der *aliphatischen* Reihe mit Hydrazin der präparativen Chemie zugänglich zu machen. Der Grund für den geringen Erfolg, den PINNER bei den aliphatischen Iminoäthern erzielte, hatte ich in den von ihm gewählten Reaktionsbedingungen vermutet. Tatsächlich war es mir dann auch bei der Reaktion des Formiminoäthers mit Hydrazin gelungen, unter veränderten Re-

<sup>8</sup> CURTIUS und DEDICHEN, J. prakt. Chem. 50, 1894, S. 256; CURTIUS, DARAPSKY und MÜLLER, Ber. D. ch. G. 48, 1915, S. 1622.

<sup>9</sup> DEDICHEN, Ber. D. ch. G. 39, 1906, S. 1855.

<sup>10</sup> DARAPSKY, Ber. D. ch. G. 31, 1898, S. 312.

<sup>11</sup> MÜLLER und HERRDEGEN, J. prakt. Chem. 102, 1921, S. 124 ff.

<sup>12</sup> K. A. HOFMANN und EHRHART, Ber. D. ch. G. 45, 1912, S. 2732.

<sup>13</sup> H. WIELAND, „Die Hydrazine“. Bd. 5 der „Chemie in Einzeldarstellungen“. Stuttgart 1913.

<sup>14</sup> MÜLLER und HERRDEGEN, J. prakt. Chem. 102, 1921, S. 113.

<sup>15</sup> OBERHUMMER, Monatsh. Chem. 57, 1931, S. 106, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 139, 1930, S. 788.

aktionsbedingungen — absoluter Feuchtigkeitsausschluß, Verwendung wasserfreien Hydrazins, Arbeiten unter Äther — als ein Endprodukt in guter Ausbeute das 4-Amino-1, 2, 4-triazol zu gewinnen. Größere Erfolge waren aber ausgeblieben, und da Formiminoäther infolge seiner Zersetzlichkeit überhaupt kein sehr angenehmes Arbeitsobjekt abgibt, wurde die Untersuchung mit ihm auch nicht weiter fortgesetzt.

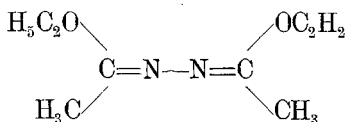
Ein ganz anderes Bild hat sich aber jetzt ergeben, als diese Untersuchungen auf breiter Grundlage in vielen Versuchen mit *Azetiminoäther* wieder aufgenommen wurden. Es wird hier im nachfolgenden am Beispiel des *Azetiminoäthers* gezeigt werden, daß unter geeigneten Bedingungen die Reaktion der aliphatischen Iminoäther mit Hydrazin verwendbar ist, sowohl zur Darstellung der aliphatischen Amidrazone als auch zur Darstellung der Klasse der Hydrazidine. Weiter werden die Versuche zeigen, daß die Primärreaktion der Iminoäther mit *freiem* Hydrazin nicht nur, wie bisher angenommen<sup>16</sup>, nach Schema 1 vor sich geht, sondern auch, je nach Wahl der Versuchsbedingungen, nach allen drei oben skizzierten Schemata verlaufen kann. Dabei ist allerdings noch zu bemerken, daß der Reaktionsverlauf, wie er von PINNER in Schema 2 angenommen wurde, sicher selbst wieder in zwei Stufen zu zerlegen ist und das Hydrazidin, wie es ja an sich wahrscheinlich ist und sich auch aus meinen Versuchen ergeben hat, selbst schon gewissermaßen das Reaktionsprodukt einer sekundären Reaktion darstellt. Es entsteht wahrscheinlich über Schema 1.

Die Reaktion wurde unter allen nur möglichen Versuchsbedingungen untersucht (freier Iminoäther + freiem Hydrazin, freier Iminoäther + Hydrazinchlorid, Iminoätherhydrochlorid + freiem Hydrazin usw., Arbeiten ohne Lösungsmittel, in absolut alkoholischer Lösung, in ätherischer Suspension usw.). War eine Versuchsbedingung einmal gewählt, so wurde die Reaktion bei dieser Bedingung, aber bei verschiedenen Temperaturstufen, vor sich gehen gelassen, und es ist charakteristisch für diese Reaktion, daß so ziemlich jede Änderung der Versuchsbedingung andere Resultate ergab. Hier an dieser Stelle soll aber nur von den Ergebnissen berichtet werden, die beim Einwirkenlassen des Iminoätherhydrochlorids auf wasserfreies Hydrazin in absolut alkoholischer Lösung erzielt wurden. Die Reaktion gibt hier die bedeutsamsten Erfolge, ist aber gerade da schwierig zu leiten, und es hat

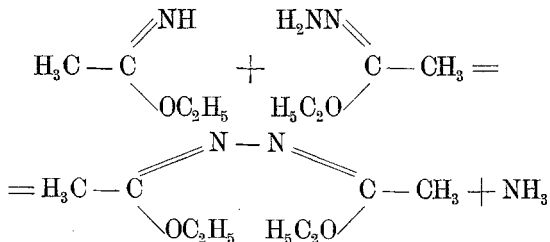
<sup>16</sup> A. PINNER, ANN. 297, 1897, S. 225; A. PINNER, l. c. S. 221.

zahlloser Versuche bedurft, um auch nur einigermaßen den Effekt, den oft nur kleine Abänderungen ergaben, jeweils klarzulegen. So ist es z. B. für Art und Ausbeute der entstehenden Produkte sehr wesentlich, ob der Iminoäther zur alkoholischen Lösung des Hydrazins oder umgekehrt das Hydrazin zur alkoholischen Lösung des Äthers hinzugefügt wird. Die Temperatur wurde hier im Intervall von  $-20^{\circ}$  bis  $80^{\circ}$  in Stufen von  $10^{\circ}$  zu  $10^{\circ}$  variiert. Es hat sich dabei ergeben, daß, wenn die Temperatur von  $0^{\circ}$  nicht überschritten wird, es bei dieser Anordnung durchaus möglich ist, die nach Schema 1 und 2 verlaufenden Reaktionen auf der ersten Stufe festzuhalten und so das Azetamidrazon und das Azethydrazidin zu gewinnen. Erst bei Überschreitung der Temperatur von  $0^{\circ}$  machen sich sekundäre Reaktionen bemerkbar, diese überwiegen schon bei  $20^{\circ}$  und bei  $40-50^{\circ}$  erhält man überhaupt nur mehr sekundäre Reaktionsprodukte, wie das 3, 6-Dimethyl-1, 2, 4, 5-tetrazin, das 4-Amino-3, 5-dimethyl-1, 2, 4-triazol und dickflüssiges, unerfreuliches Öl.

Von der nach Schema 3 verlaufenden Reaktion wurde bei dieser Versuchsanordnung nur ein sekundäres Umsetzungsprodukt gefunden. Es ist dies die Verbindung:



Sie ist vielleicht am zweckmäßigsten<sup>17</sup>, als Essigsäureäthylesterazin zu bezeichnen. Die Bildung dieses Azins ist dadurch zu erklären, daß der primär entstandene Hydrazinoäther mit noch vorhandenem Iminoäther unter Ammoniakabspaltung weiter reagiert.



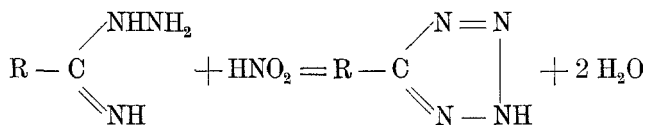
Aromatische Vertreter dieses Typusses sind auf Grund einer anderen Synthese durch Arbeiten von STOLLÉ<sup>18</sup> zuerst bekannt ge-

<sup>17</sup> Siehe dazu auch MEYER-JACOBSON, Lehrb. der org. Chem. 1, Teil I, 1907, S. 628.

<sup>18</sup> R. STOLLÉ, J. prakt. Chem. 73, 1906, S. 286.

worden. Man erhält das Essigsäureäthylesterazin am besten durch Einfließenlassen von wasserfreiem Hydrazin in einem großen Überschuß von in absolutem Alkohol gelöstem Azetiminoätherhydrochlorid.

Reaktionen und Eigenschaften des Azetamidrazons und Azetimidrazidins sind im speziellen Teil beschrieben. Hier sei nur noch auf eine Reaktion von allgemeinerer Bedeutung hingewiesen. Die bisher bekannten Amidrazone geben in wässriger Lösung mit  $\text{HNO}_2$  Tetrazole<sup>19</sup>.



Da nun aber im allgemeinen aliphatische Amidrazone bisher nicht bekannt waren, hat es auch keine direkte Darstellung von *nur* am Kohlenstoff substituierten, dort einen aliphatischen Rest tragenden Tetrazolen gegeben, und selbst so einfache Tetrazole wie 5-Methyl- oder 5-Äthyltetrazol waren bisher nicht synthetisierbar. Bei dem Interesse, das die Pharmakologie heute Tetrazolderivaten entgegenbringt, hat es an Versuchen nicht gefehlt, auf anderem<sup>20</sup> Wege solche „aliphatische“ Tetrazole zu erhalten, doch ist, soweit mir bekannt, ein einfacherer Weg zur Darstellung solcher Verbindungen bisher nicht auffindbar gewesen<sup>21</sup>. Meine Bemühungen waren daher, als ich das Azetamidrazon in Händen hatte, sofort darauf gerichtet, aus ihm das 5-Methyltetrazol herzustellen. Aber so leicht diese Synthese bei den bisher bekannten Amidrazonen glückte, so hat der Ringschluß hier doch einige Schwierigkeiten gemacht.

Es ist durch die Arbeiten von THIELE<sup>22</sup> und HANTSCH<sup>23</sup> am Bei-

<sup>19</sup> A. PINNER, Ann. 297, 1897, S. 229; J. THIELE, Ann. 270, 1892, S. 54; OLIVERI-MANDALA, Gazz. chim. 54, 1924, S. 774.

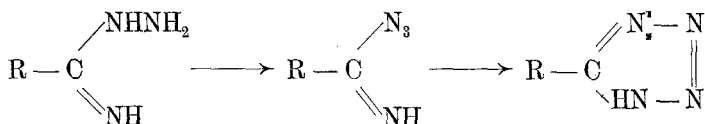
<sup>20</sup> Siehe dazu J. v. BRAUN und KELLER, Ber. D. ch. G. 65, 1931, S. 1677.

<sup>21</sup> Ein aussichtsreicher Weg ist wohl in der Behandlung von 1-Aminotetrazolen mit  $\text{HNO}_2$  zu erblicken, über deren Darstellung und auch Verhalten gegen  $\text{HNO}_2$  in einer während der Korrektur erschienenen Arbeit von STOLLÉ ausführlich berichtet wird. Doch sind von STOLLÉ in dieser Arbeit nur 1-Aminotetrazole dargestellt und untersucht worden, die am C-Atom einen aromatischen Rest tragen. R. STOLLÉ, J. prakt. Chem. 138, 1933, S. 1.

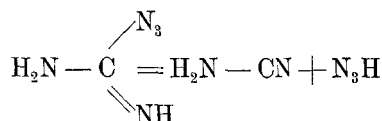
<sup>22</sup> J. THIELE, Ann. 270, 1892, S. 10.

<sup>23</sup> HANTSCH und VAGT, Ann. 314, 1901, S. 344; siehe dazu jedoch auch K. A. HOFMANN und ROTH, Ber. D. ch. G. 43, 1910, S. 683 und 1087, und Ann. 380, 1911, S. 134.

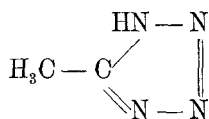
spiel des Aminoguanidins zuerst festgestellt worden, daß die bei der Behandlung eines Amidrazons mit Nitrit am Hydrazinrest angreifende salpetrige Säure zuerst zu einer Azidbildung führt. Dieses lagert sich dann weiter zum Tetrazol um. Der Reaktionsverlauf wird also durch folgendes Schema wiedergegeben:



Unter bestimmten Bedingungen jedoch (bei Aminoguanidin z. B. Kochen mit Säuren oder Versetzen mit Lauge im Überschuß) erfolgt, wie von diesen Forschern festgestellt wurde, statt der Ringbildung ein Zerfall in Stickstoffwasserstoffsäure und einen Rest, der je nach den Versuchsbedingungen entweder erhalten bleiben kann oder weiter hydrolysiert, z. B. beim Aminoguanidin:



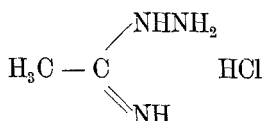
Diese Stickstoffwasserstoffbildung erfolgt nun beim Azetamidrazon mit größter Leichtigkeit und wird beim Behandeln des Amidrazons mit  $\text{HNO}_2$  in saurer Lösung die einzige Reaktion. Den Ringschluß und damit die Darstellung des bislang unbekanntes 5-Methyltetrazols



habe ich erst dann erreichen können, als ich auf das in absolutem Alkohol gelöste Azetamidrazonhydrochlorid in neutraler Lösung Äthylnitrit einwirken ließ

### Spezieller Teil.

Darstellung des Azetamidrazonhydrochlorids.



Zu 8 g frisch destilliertem, in 150—200 cm<sup>3</sup> absolutem Alkohol gelöstem, wasserfreiem Hydrazin (1 Mol) werden unter energischem Rühren (Rührwerk!) bei einer Temperatur von — 10° bis — 12° im Verlaufe von 5 Minuten 30 g Azetiminöätherhydrochlorid (1 Mol) in mehreren Portionen zugegeben. Die Temperatur steigt schon nach dem ersten Zusatz des Iminoäthers rasch, man achte aber darauf, daß sie 0° nicht überschreite. Nach Beendigung des Zusetzens fällt sie dann rasch wieder auf — 10°. Man läßt das Rührwerk noch eine Stunde, nun etwas langsamer, gehen und dabei die Temperatur allmählich bis auf 0° steigen und filtriert dann ab. Der Rückstand (15—20 g) wird mit heißem, absolutem Alkohol in mehreren Portionen ausgezogen, bis alle organische Substanz herausgelöst ist. Die Filtrate lassen in der Kälte Azetamidrazonhydrochlorid auskristallisieren, das durch mehrmaliges Umkristallisieren aus absolutem Alkohol leicht rein zu erhalten ist. Die verschiedenen Mutterlaugen werden im Vakuum zur Trockene eingedampft und die Eindampfrückstände ebenfalls auf Azetamidrazon verarbeitet. Das sich allmählich tiefrot färbende Filtrat der ursprünglichen Reaktionslösung enthält meist kein oder nur wenig Azetamidrazon. Beim Eindampfen erhält man in der Hauptsache Hydrazinmonochlorid, Ammonchlorid und bei nicht vorschriftmäßigem Arbeiten auch etwas Hydrazidin. Im ganzen erhält man so leicht 12—14 g reines Azetamidrazonhydrochlorid, das ist 50% der theoretischen Ausbeute.

4·853 mg Substanz gaben 3·938 mg CO<sub>2</sub> und 3·107 mg H<sub>2</sub>O

4·265 mg „ „ 5·723 mg AgCl

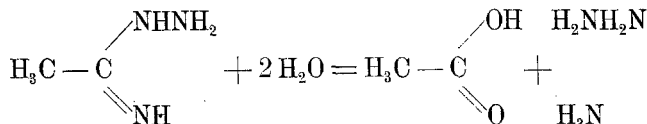
1·972 mg „ „ bei 18° und 751 mm Druck 0·6644 cm<sup>3</sup> N.

Ber. für C<sub>2</sub>H<sub>8</sub>N<sub>3</sub>Cl: C 21·94, H 7·31, N 38·39, Cl 32·36%.

Gef.: C 22·14, H 7·26, N 38·92, Cl 33·10%.

Das Hydrochlorid des Azetamidrazons wird durch Umkristallisieren aus absolutem Alkohol in Form von rosa gefärbten Blättchen erhalten, die zwischen 131—132° schmelzen. Die rosa Färbung kann durch Umkristallisieren aus absolutem Alkohol nicht vollständig beseitigt werden. Durch vorsichtiges Eindampfen der wässrigen Lösung jedoch kann man die Kristalle weitgehend entfärben. Es ist in Wasser sehr leicht löslich, reagiert neutral und reduziert augenblicklich ammoniakalische Ag-Lösung. Die *freie Base* ist in wässriger und absolut alkoholischer Lösung in der Kälte durchaus beständig, erst beim Erwärmen zeigen sich Zersetzungerscheinungen. Beim Erhitzen mit verdünnter Lauge tritt unter Hydrolyse Zerfall in NH<sub>3</sub>, Essigsäure und Hydrazin ein.





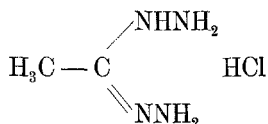
Die Zerfallsprodukte wurden quantitativ bestimmt.

Zur Bestimmung des *Hydrazins* wurden 0·32125 g Azetamidrazonhydrochlorid mit 35 cm<sup>3</sup>  $\frac{1}{10}$  n-NaOH unter Rückfluß gekocht (20 Min.), dann in einem Meßkolben gespült, auf 100 cm<sup>3</sup> verdünnt, 25 cm<sup>3</sup> abpipettiert und das darin enthaltene Hydrazin nach der Vorschrift von KURTENACKER und WAGNER<sup>24</sup> bestimmt. 25 cm<sup>3</sup> der Lösung enthielten 0·0224 g Hydrazin statt der berechneten 0·0236 g. Es wurden also 95% der theoretisch möglichen Hydrazinmenge gefunden.

Zur Bestimmung des entstehenden *Ammoniaks* wurde dieses überdestilliert in  $\frac{1}{10}$  n-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> aufgefangen und die nicht verbrauchte H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zurücktitiert. Da bei der Destillation gleichzeitig auch etwas Hydrazin mitgeht, so wurde dieses im Destillat gesondert bestimmt und von der gefundenen Gesamtmenge Base in Abzug gebracht. 0·1871 g Azetamidrazonhydrochlorid entwickelten eine Menge NH<sub>3</sub> + NH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub> zu deren Neutralisation 16·76 cm<sup>3</sup>  $\frac{1}{10}$  n-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> verbraucht wurden. Zum Titrieren des Hydrazins wurden 2 cm<sup>3</sup>  $\frac{1}{10}$  n-KBrO<sub>3</sub> verbraucht, das entspricht 0·5 cm<sup>3</sup>  $\frac{1}{10}$  n-Hydrazins, so daß der entwickelte Ammoniak allein 16·26 cm<sup>3</sup>  $\frac{1}{10}$  n-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> verbraucht hatte. Dies entspricht einer Ammoniakmenge von 0·0276 g, berechnet wären 0·0287 g. Es wurden also 96% des durch obige Reaktionsgleichung geforderten Ammoniaks tatsächlich gefunden.

Die *Essigsäurebestimmung* wurde im Apparat von WENZEL nach Verseifung mit NaOH unter Zusatz von Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und Ansäuern mit Phosphorsäure vorgenommen. 0·1871 g Azetamidrazonhydrochlorid entwickelten eine Menge Essigsäure, zu deren Neutralisation 16·10 cm<sup>3</sup>  $\frac{1}{10}$  n-NaOH verbraucht wurden. Dies entspricht 0·0966 g Essigsäure statt der berechneten 0·1027 g. Es wurden also 94% der geforderten Essigsäure gefunden.

#### Darstellung des Azethydrasidinhydrochlorids.



Zu 7·7 g wasserfreiem, in 150—200 cm<sup>3</sup> absolutem Alkohol gelöstem Hydrazin (nicht ganz 2 Mol) werden bei einer zwischen —3° und +1° schwankenden Temperatur unter heftigem Rühren (Rührwerk!) zwei Stunden lang unaufhörlich in kleinsten Portionen 15 g Azetiminoätherhydrochlorid (1 Mol) eingetragen. Schon beim ersten Zusatz des Iminoäthers beobachtet man eine Umsetzung

<sup>24</sup> KURTENACKER und WAGNER, Z. anorg. Chem. 120, 1922, S. 261; siehe auch KOLTHOFF, „Maßanalyse“, Berlin 1931.

und Bildung eines weißen Niederschlages, allmählich färbt sich die Lösung rosa, es entwickelt sich Ammoniak und nach Beendigung des Zusatzes ist die Lösung tiefrot gefärbt. Man entfernt nun die Kühlung und überläßt nun unter *fortwährendem*, jetzt langsamerem Rühren die Reaktion sich selbst. Die Geschwindigkeit und damit das Ende der Reaktion ist von einer Reihe noch nicht ganz festgelegter Einflüsse abhängig. Gute Ergebnisse wurden erzielt, wenn entweder 40—60 Stunden ganz langsam oder 6 bis 12 Stunden kräftig bei Zimmertemperatur gerührt wird, wobei zu beachten ist, daß bei heftigem Rühren die angegebene Zeitdauer nicht wesentlich überschritten werden soll. Nach dieser Zeit wird dann abfiltriert. Der Rückstand wird mehrmals mit (in Portionen zu 70—100  $cm^3$ ) heißem, absolutem Alkohol ausgezogen, so lange, bis alle organische Substanz herausgelöst ist. Aus den Filtraten kristallisiert dann beim Erkalten das Azethydrazidhydrochlorid in langen, feinen Nadeln aus. Es wird durch Umkristallisieren aus absolutem Alkohol von eventuell beigemengtem Hydrazinmonochlorid gereinigt. Das Filtrat der ursprünglichen Reaktionslösung enthält meist kein Azethydrazid mehr.

5·200 mg Substanz gaben 3·218 mg  $CO_2$  und 3·746  $H_2O$

3·084 mg „ „ 3·638 mg AgCl

3·163 mg „ „ bei 17° und 746 mm Druck 1·2328  $cm^3$  N.

Ber. für  $C_2H_3N_4Cl$ : C 19·28, H 7·23, N 45·01, Cl 28·50 %.

Gef.: C 19·65, H 6·92, N 45·03, Cl 29·18 %.

Das Azethydrazidhydrochlorid kristallisiert aus absolutem Alkohol in rosa gefärbten Nadeln, aus gewöhnlichem Alkohol in Blättchen aus. Die Rosafärbung kann auch durch oftmaliges Umkristallisieren aus Alkohol nicht beseitigt werden. Durch vorsichtiges Eindampfen einer wässrigen Lösung kann man aber auch hier die Kristalle weitgehend entfärben. Das Azethydrazidhydrochlorid zeigt keinen Schmelzpunkt, sondern nur einen von der Dauer des Erhitzens abhängigen Zersetzungspunkt. Dieser wird bei einer mittleren Erhitzungsdauer zwischen 140—150° gefunden. Es ist in Wasser sehr leicht löslich, reagiert neutral und reduziert augenblicklich ammoniakalische Silberlösung. Es wurde von ihm ein Pikrat, Platinat und ein Sulfat hergestellt.

Das *Pikrat* (1 Mol Pikrinsäure + 1 Mol Hydrazidin) wurde gewonnen durch Versetzen der heißen absolut alkoholischen Lösung des Hydrochlorids mit der berechneten Menge einer gesättigten

alkoholischen Pikrinsäure, eventuell Einengen auf offener Flamme und Auskristallisierenlassen im Eisschrank. Es verändert sich schon bei 125° und zersetzt sich zwischen 126—128°, doch ist auch hier wieder der Zersetzungspunkt von der Dauer des Erhitzens abhängig.

3·929 mg Substanz gaben 4·419 mg CO<sub>2</sub> und 1·250 mg H<sub>2</sub>O  
 1·952 mg „ „ bei 18° und 748 mm Druck 0·524 cm<sup>3</sup> N.  
 Ber. für C<sub>8</sub>H<sub>11</sub>O<sub>7</sub>N<sub>7</sub>: C 30·28, H 3·47, N 30·81%.  
 Gef.: C 30·68, H 3·56, N 30·99%.

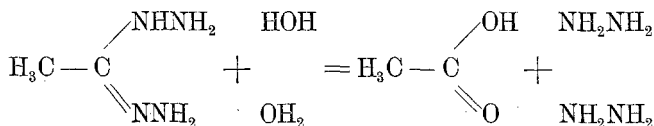
Eine Analyse des *Platinsalzes* ergab für dieses die Zusammensetzung 2 (C<sub>2</sub>H<sub>8</sub>N<sub>4</sub>HCl) PtCl<sub>4</sub>.

4·361 mg Substanz gaben 1·346 mg CO<sub>2</sub> und 1·157 mg H<sub>2</sub>O  
 3·660 mg „ „ bei 17° und 754 mm Druck 0·610 cm<sup>3</sup> N  
 4·380 mg „ „ „ der Aschebestimmung 1·477 mg Pt.  
 Ber. für C<sub>4</sub>H<sub>18</sub>N<sub>8</sub>Cl<sub>6</sub>Pt: C 8·38, H 3·09, N 19·10, Pt 33·30%.  
 Gef.: C 8·42, H 2·96, N 19·52, Pt 33·72%.

Das *Sulfat* wurde hergestellt durch Versetzen einer wässrigen Lösung des Hydrochlorids mit der berechneten Menge Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Der entstandene Niederschlag wird abfiltriert, das Filtrat im Vakuum zur Trockene eingedampft und der Rückstand mit absolutem Alkohol umkristallisiert. Das Sulfat scheidet sich daraus in schönen, starken, rein weißen Nadeln ab. Diese verändern sich bei 130°, geben aber erst bei 192—193° eine klare Schmelze.

2·067 mg Substanz gaben bei 17° und 745 mm Druck 0·7379 cm<sup>3</sup> N.  
 Ber. für 2(C<sub>2</sub>H<sub>8</sub>N<sub>4</sub>) + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>: N 40·87%.  
 Gef.: N 41·20%.

Die vorstehenden Analysenresultate zeigen, daß das Azet-hydrazidin sich in allen seinen Salzen wie eine einsäurige Base verhält. Wird aus dem Hydrochlorid mit der berechneten Menge Lauge die *Base* freigemacht, so zeigt sich diese in der Kälte in der wässrigen oder alkoholischen Lösung durchaus beständig und erst beim Erhitzen zeigen sich Zersetzungserscheinungen. Sie hydrolysiert beim Kochen in schwach alkalischer Lösung vollständig in Essigsäure und Hydrazin.



Die Zerfallsprodukte wurden quantitativ bestimmt.

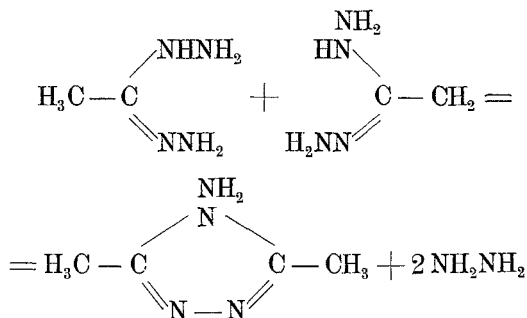
0·5226 g Azethydräzidinhydrochlorid wurden zur Bestimmung des *Hydrazins* in einem Meßkolben in Wasser gelöst, auf 100 cm<sup>3</sup> verdünnt, 25 cm<sup>3</sup> in einem Schliffkolben abpipettiert und darin nun mit  $\frac{1}{10}$  n-Lauge  $\frac{1}{2}$ — $\frac{3}{4}$  Stunden unter Rückfluß gekocht. Das so entstandene Hydrazin wurde dann mit KBrO<sub>3</sub> titriert<sup>25</sup>. Es wurden 0·0608 g Hydrazin statt der berechneten 0·0671 g gefunden. Das ist also 90·6% der theoretisch möglichen Menge.

Die *Essigsäurebestimmung* wurde im Apparat nach WENZEL nach Verseifung mit Lauge und nachherigem Zusatz von Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und Ansäuern mit Phosphorsäure vorgenommen. 0·2378 g Azethydräzidinhydrochlorid ergaben eine Menge Essigsäure, die 19·05 cm<sup>3</sup>  $\frac{1}{10}$  n-NaOH neutralisierten. Das entspricht einer Menge von 0·1143 g Essigsäure, berechnet wären 0·1147 g. Es wurde also 99·6% der theoretisch geforderten Essigsäure gefunden.

Die *freie Base* gibt mit Zn-, Cd-, Cr-, Al-, Pb-Salzen Niederschläge, die, soweit es eine nur orientierende Untersuchung erkennen ließ, lediglich aus den betreffenden Metallhydroxyden bestehen. Mit Ni-Salzen jedoch entsteht eine violette, mit Co-Salzen eine braunrote und mit Ferro- und Ferrisalzen eine blutrote Färbung. Diese Färbungen lassen eindeutig auf Komplexbildung schließen. Das Ni-Komplexsalz wurde auch in Form schön violetter hygroskopischer Kristalle isoliert.

#### Trockene Zersetzung des Azethydräzidinhydrochlorids.

Die bei 120° langsam beginnende und bei 140° schon rasch erfolgende Zersetzung des Azethydräzidinhydrochlorids führt im wesentlichen nur zur Bildung von Hydrazinmonochlorid und dem 3, 5-Dimethyl-4-amino-1, 2, 4-triazol. Die Zersetzung erfolgt fast vollständig nach dem Schema:



2 g Azethydräzidinhydrochlorid werden in einem kleinen Kölbchen 1 Stunde lang im Ölbad auf 150° erhitzt. Hierbei werden folgende Erschein-

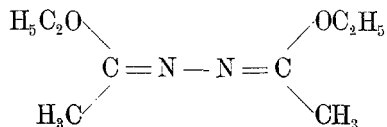
<sup>25</sup> KURTENACKER und WAGNER, l. c.; KOLTHOFF l. c.

nungen beobachtet. Sowie zu Beginn des Erhitzens die Temperatur 120° erreicht hat, beobachtet man mit Hilfe eines Lackmuspapieres ganz schwache  $\text{NH}_3$ -Entwicklung, die sich bei der Temperatur, bei der die Hauptzersetzung vor sich geht, d. i. bei nicht zu langsamem Erhitzen, 140—150° etwas verstärkt. Bei dieser Temperatur schmilzt das Hydrochlorid trüb, die Schmelze wird aber nach wenigen Minuten wieder klar und man beobachtet nun in der Lösung Gasblasen, die beim Umrühren sofort verschwinden. Es bildet sich ein weißer Schaum. Bei Beendigung des Erhitzens ist in der Schmelze deutlich eine Entmischung eingetreten; ein weißer, in der Mitte schwimmender Tropfen, umgeben von einer gelblichen Schmelzlösung. Man läßt nun die Schmelze unter Umrühren erstarren. Das erstarrte Produkt wird fein gepulvert und dann mit 20—30  $\text{cm}^3$  absolutem Alkohol in der Hitze ausgezogen. Der verbleibende Rückstand ist Hydrazinmonoehlorid. Im Filtrat kristallisiert zuerst auch noch Hydrazinmonochlorid aus. Wird jedoch von diesem abfiltriert, so kann durch mehrmaliges Umkristallisieren des zur Trockene eingedampften Filtrates aus ganz wenig absolutem Alkohol, eventuell unter Zusatz von Benzol, das *3,5-Dimethyl-4-amino-1,2,4-triazol* rein erhalten werden. Es schmilzt zwischen 198—199° und wird durch Schmelz- und Mischschmelzpunkt als solches charakterisiert.

Unter extremen Bedingungen — ganz kurzes Erhitzen (3—4 Min.) — werden auch noch geringe Mengen anderer Substanzen, so eine bei 150° sich zersetzende, in kleinen Rhomboedern kristallisierende, stark reduzierende Substanz, sowie bei langem Erhitzen eine bei 225—228° schmelzende Substanz gefunden. Von einer Untersuchung jedoch wurde abgesehen.

Bei einstündigem Erhitzen von 2 g Substanz ist der durchschnittliche Gewichtsverlust durch Abgabe von  $\text{NH}_3$  0.03—0.05 g. Die Rohausbeute an Hydrazinmonochlorid beträgt dann ungefähr 1 g, die an Amidotriazol 0.8 g.

#### Darstellung des Essigsäureäthylesterazins.



Zu 60 g fein pulverisiertem, in 400  $\text{cm}^3$  absolutem Alkohol befindlichen Azetiminoätherhydrochlorid werden unter Eiskühlung und Rührwerk 15 g in 50  $\text{cm}^3$  absolutem Alkohol gelöstes Hydrazin tropfenweise (Tropftrichter) im Verlaufe von 2½ Stunden zugegeben. Wenn ungefähr ein Drittel des Hydrazins zugegeben wurde, tritt Rotfärbung der Lösung auf. Nach Beendigung des Hydrazinzusatzes überläßt man die Reaktion 24 Stunden bei Zimmertemperatur sich selbst und filtriert dann vom Niederschlag, der im wesentlichen aus Ammonchlorid besteht, ab. Das Filtrat wird im Vakuum zur Trockene eingedampft. Scheidet sich beim Einengen des Filtrates viel Niederschlag ab, so kann davon filtriert werden. Drei Viertel des Alkohols werden unter dem Druck der Wasserstrahl-

pumpe bei möglichst tiefer Temperatur abgedampft. Das Destillat enthält nichts oder nur geringe Mengen des Azins. Beim letzten Viertel und vor allem am Ende der Destillation steigert man die Erwärmung bis auf die Temperatur des siedenden Wasserbades. Das Azin befindet sich nun im Destillat oder auch etwas im Kühlrohr, aus dem es mit wenigen Kubikzentimetern Alkohol herausgespült werden kann. Aus dem Rückstand kann man durch längeres Stehenlassen und Streichen der breiig gewordenen Masse auf einen Tonteller in guter Ausbeute das *4-Amino-3,5-dimethyl-1,2,4-triazol* gewinnen. Das Destillat wird mit Wasser versetzt, das Azin fällt aus. Durch mehrmaliges Auflösen in Alkohol und Fällern mit Wasser wird es gereinigt und zum Schluß im Vakuum der Wasserstrahlpumpe bei 25—30° sublimiert.

Das Essigsäureäthylesterazin kristallisiert in weißen Blättchen, die bei 26° sintern und bei 28° schmelzen und einen eigentümlichen Geruch zeigen. Wegen seiner außerordentlichen Flüchtigkeit kann es nicht im Vakuumexsikkator, sondern nur zwischen Filtrierpapier an der Luft getrocknet werden. Es ist in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln leicht löslich, in Wasser unlöslich.

4·106 mg Substanz gaben 8·421 mg CO<sub>2</sub> und 3·134 mg H<sub>2</sub>O  
 3·470 mg „ „ bei 12° und 734 mm Druck 0·5017 cm<sup>3</sup> N  
 4·127 mg „ „ bei der Äthoxylbestimmung 10·840 mg AgJ.  
 Ber. für C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>: C 55·80, H 9·30, N 16·28, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O 52·32%.  
 Gef.: C 55·92, H 8·54, N 16·72, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O 50·38%.

Molekulargewichtsbestimmung: 0·0938 g Substanz gaben in 17·15 g Benzol eine Gefrierpunktserniedrigung von 0·155°; 0·1172 g Substanz ergaben 0·195°.

Ber. für C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>: 172.  
 Gef.: 178 und 180.

#### Behandlung des Azetamidrazons und des Azet- hydrazidins mit Nitrit.

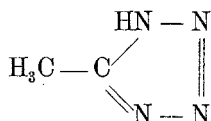
Beim Einwirkenlassen von NHO<sub>2</sub> in saurer Lösung auf das Azetamidrazonhydrochlorid tritt schon nach kurzem Zusetzen des Nitrits, gleichgültig, ob in essig- oder salzsaurer Lösung, ob unter sorgfältiger Eiskühlung oder bei gewöhnlicher Temperatur, der betäubende Geruch der Stickstoffwasserstoffsäure auf, der sich immer mehr verstärkt und beim Aufarbeiten der Reaktionsprodukte wird nur N<sub>3</sub>H, NH<sub>4</sub>Cl und Essigsäure gefunden. Das bei der Diazotierung sich primär bildende Azid zerfällt sehr rasch und auch

der beim Zerfall übrigbleibende Rest erleidet eine rasche Hydrolyse. Über das Verhalten gegen Nitrit in wässriger neutraler Lösung wird in einer besonderen Abhandlung berichtet.

Bei der Behandlung des Azethydrizidins mit Nitrit wurden ähnliche Erfahrungen gemacht. Es wurden in wässriger Lösung auch hier in der Regel immer nur Spaltprodukte, wie  $N_3H$ ,  $NH_2NH_2HCl$  usw. gefunden. Aber auch bei den Bedingungen, die, wie im folgenden gezeigt wird, beim Azetamidrazon zum Tetrazol führen und hier zu einem Ring mit 5 Stickstoffatomen führen müßten, kommt es nach den bisherigen Ergebnissen zu keinem Ringschluß. Die Reaktion verläuft hier überhaupt weniger durchsichtig und einheitlich als beim Azetamidrazon. So kann z. B. unter den Spaltprodukten hier auch Hydrazindihydrochlorid und Ammonchlorid gefunden werden. Eine ausführliche Darstellung der hier gefundenen, noch nicht abgeschlossenen Ergebnisse wird erfolgen, wenn noch andere Hydrazidine dargestellt und auf ihr Verhalten zu Nitrit untersucht wurden.

Wird das Azetamidrazonhydrochlorid in absoluter alkoholischer Lösung mit Äthylnitrit behandelt, so entstehen verschiedene organische Reaktionsprodukte, je nachdem, wie nach Beendigung des Nitritzusatzes weiter verfahren wird. Wird die Lösung schwach angesäuert und nach einigem Stehen mit Ammoniak neutralisiert, so erhält man einen zwischen  $174$ — $175^\circ$  schmelzenden, wird sie mit Natriummethylat neutralisiert, einen zwischen  $182^\circ$  und  $183^\circ$  schmelzenden, noch nicht näher untersuchten Körper. Wird die Lösung aber überhaupt ganz unverändert gelassen, so kann man das Tetrazol erhalten.

#### Darstellung des 5-Methyltetrazols.



2 g Azetamidrazonhydrochlorid werden in  $50 \text{ cm}^3$  sorgfältig getrocknetem absolutem Alkohol gelöst und unter Eiskühlung die berechnete Menge (1 Mol) Äthylnitrit, gelöst in absolutem Alkohol, zufießen gelassen. Nun wird 24 Stunden im Eisschrank und dann noch 2 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehengelassen. Es ist inzwischen Entfärbung eingetreten und es hat sich ein weißer, amorpher, aus Ammonchlorid und etwas organischer Sub-

stanz bestehender Niederschlag abgesetzt. Von diesem wird abfiltriert und das Filtrat im Vakuum zur Trockene eingedampft. Der Eindampfrückstand wird mit wenigen Kubikzentimetern absolutem Alkohol in der Hitze ausgezogen. Der jetzt verbleibende Rückstand besteht aus Ammonchlorid. Der Auszug wird wieder im Vakuum zur Trockene eingedampft und der nun verbleibende, meist schwach gelblich gefärbte Rückstand aus einem Gemisch von Alkohol und Benzol umkristallisiert. Die Umkristallisation wird bedeutend erleichtert, wenn die Rückstände aus mehreren gleichzeitig angestellten Versuchen vereinigt werden. Das Methyltetrazol vollständig analysenrein zu erhalten, ist nicht ganz leicht. Bei der Analyse des Stickstoffes wurden hartnäckig um  $1-1\frac{1}{2}\%$  zu niedrige Werte gefunden. Einen brauchbaren Stickstoffwert habe ich erst erhalten, als ich nach oftmaligem Umkristallisieren das Tetrazol im Hochvakuum einer vorsichtigen Sublimation bei  $90-100^\circ$  unterwarf. Für präparative Zwecke genügt die durch Umkristallisation erzielte Reinigung jedoch vollkommen.

Das 5-Methyltetrazol ist in Wasser und Alkohol außerordentlich leicht löslich und kristallisiert aus einem Gemisch von Alkohol und Benzol in weißen, oft lanzenförmigen Blättchen, die bei  $144^\circ$  sintern und zwischen  $145-146^\circ$  schmelzen. Es reagiert stark sauer und gibt mit Silbernitrat einen in Salpetersäure in der Hitze löslichen Niederschlag.

3·518 mg Substanz gaben 3·675 mg  $\text{CO}_2$  und 1·540 mg  $\text{H}_2\text{O}$   
 2·280 mg „ „ bei  $17^\circ$  und 752 mm Druck 1·3101  $\text{cm}^3$  N.  
 Ber. für  $\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_4$ : C 28·57, H 4·76, N 66·67%.  
 Gef.: C 28·50, H 4·89, N 66·92%.