

THOMAS KAUFFMANN, CHRISTIAN KOSEL und DIETER WOLF

Metallhydrazide, I

Über die Addition von Natriumhydrazid an Styrol

Aus dem Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Darmstadt

(Eingegangen am 21. Dezember 1961)

Natriumhydrazid reagiert in Äther bei 0° rasch mit Styrol. In aufeinanderfolgenden Additionsschritten entstehen das Natriumsalz des β -Phenäthylhydrazins (Ia), *N,N'*-Di- β -phenäthyl-hydrazins (Ib) und Tri- β -phenäthyl-hydrazins (Ic). Ia bzw. Ib wird unter bestimmten Bedingungen zum Hauptprodukt. Versuche mit Natrium-methylhydrazid und -*N,N*-dimethyl-hydrazid lassen darauf schließen, daß bei der Addition von Natriumhydrazid an die Vinylgruppe des Styrols ein Wasserstoff-Atom am β -Stickstoff des Hydrazid-Ions eine entscheidende Rolle spielt.

Seit 1958 befassen wir uns mit Untersuchungen über das Reaktionsvermögen des Natriumhydrazids, das bereits 1915 von W. SCHLENK und TH. WEICHSFELDER¹⁾ in reiner Form dargestellt worden ist, aber dann mehr als vier Jahrzehnte unbeachtet blieb. Das schon umfangreiche Versuchsmaterial²⁾ zeigt, daß Natriumhydrazid mit organischen Verbindungen erstaunlich leicht und vielfältig zu reagieren vermag. In der vorliegenden Arbeit berichten wir über die Addition von Natriumhydrazid an die Vinylgruppe des Styrols. — Da das explosive Natriumhydrazid in der Hand eines Unerfahrenen Schaden anrichten kann, seien einige Angaben über seine Darstellung und Eigenschaften sowie über die zweckmäßige Handhabung vorausgeschickt.

ALLGEMEINES ÜBER DAS ARBEITEN MIT NATRIUMHYDRAZID

Natriumhydrazid, eine blaßgelbe, kristalline, in Hydrazin mäßig lösliche Substanz, entsteht, wie nachstehend formuliert, bei der Einwirkung von metallischem Natrium^{1,3,4)} oder Natriumamid⁵⁾ auf wasserfreies Hydrazin. Bei der Reaktion (1) bildet

1) Ber. dtsh. chem. Ges. **48**, 669 [1915]; die Autoren schilderten die Eigenschaften des Natriumhydrazids wie folgt: „Ein einziger Lufthauch genügt, um die Substanz zu einer von Feuererscheinungen begleiteten Explosion zu bringen, die unter gewaltiger Detonation (selbst bei geringen Mengen) die Gefäße vollkommen zersplittert. Ganz analog wirkt Zutritt von Feuchtigkeit (Wasser oder Wasserdampf), ferner Alkohol. Unsere schlimmen Erfahrungen in dieser Beziehung veranlassen uns, die Herren Fachgenossen, welche die Darstellung von Natriumhydrazid ausführen, zu äußerster Vorsicht beim Umgehen mit dieser Substanz dringend zu ermahnen“.

2) TH. KAUFFMANN und Mitarbb., Angew. Chem. **71**, 285 [1959]; **72**, 752, 918 [1960]; **73**, 540 [1961].

3) C. A. LOBRY DE BRUYN, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **14**, 85 [1895]; **15**, 174 [1896]; T. W. B. WELSH, J. Amer. chem. Soc. **37**, 497 [1915].

4) Bei der entsprechenden Reaktion mit Kaliummetall tritt regelmäßig Explosion ein (T. W. B. WELSH und H. J. BRODERSON, J. Amer. chem. Soc. **37**, 816 [1915]). Dagegen läßt sich das noch nicht beschriebene Kaliumhydrazid aus Kaliumamid und Hydrazin anscheinend ebenso gefahrlos herstellen wie das Natriumhydrazid aus Natriumamid (H. HENKLER, Dissertat., Techn. Hochschule Darmstadt, voraussichtlich 1962).

5) R. STOLLÉ, J. prakt. Chem. [2] **83**, 200 [1911].

sich atomarer Wasserstoff, der in geringem Maße überschüssiges Hydrazin zu Ammoniak reduziert.



Die Reaktion (1) ist zur präparativen Darstellung des Natriumhydrazids wenig geeignet. Sie vollzieht sich unterhalb von 50° nur langsam und führt nach unseren Beobachtungen auch bei strengem Sauerstoffausschluß häufig zur Explosion⁴⁾. Dagegen erfolgt die Reaktion (2), wie die stürmische Ammoniakentwicklung unter starker Temperaturerniedrigung beim Zugeben von Hydrazin zu Natriumamid zeigt, schon bei 0° sehr rasch. Außerdem besteht dabei nach unseren bisherigen Erfahrungen keine Explosionsgefahr, wenn man unter Reinstickstoff arbeitet.

Bei Luftzutritt explodiert trockenes oder in inerten Lösungsmitteln (Äther oder Kohlenwasserstoffe) suspendiertes Natriumhydrazid regelmäßig. Aber auch bei Luftausschluß kann es zur Explosion kommen, wenn man auf 70° und darüber erhitzt. Lokale Überhitzungen, etwa durch einen schleifenden Rührer, können ebenfalls zur Explosion führen. Überhitzungen dürften auch für Explosionen verantwortlich sein, die beim Auftropfen von Wasser oder Alkohol auf Natriumhydrazid eintreten¹⁾. Sorgt man dafür, daß die bei der Protolyse entstehende Wärme abgeführt wird, indem man das Natriumhydrazid in einem inerten Lösungsmittel suspendiert und unter Eiskühlung und Rühren langsam Wasser oder Alkohol zutropfen läßt, so erfolgt im allgemeinen keine Explosion. Ganz gefahrlos ist nach unseren bisherigen Erfahrungen unter diesen Bedingungen die Zersetzung des Natriumhydrazids mit feuchtem Äther oder einem Äthanol/Äther-Gemisch (1:4).

Für die Umsetzungen mit organischen Verbindungen²⁾ stellen wir das Natriumhydrazid stets nur als Suspension dar, und zwar durch Einfließenlassen von wasserfreiem Hydrazin in eine gerührte Suspension von Natriumamid in Diäthyläther, Diisopropyläther oder einem Benzol/Äther-Gemisch unter Reinstickstoff⁶⁾ bei 0° in der im Versuchsteil beschriebenen Apparatur (Abbild. S. 1546). Nach dem Zusetzen der zweiten Reaktionskomponente wird, falls nötig, auf maximal 60° erhitzt. Die Reaktionsansätze werden schließlich bei 0° mit feuchtem Äther und dann mit Wasser hydrolysiert. Sicherheitshalber schirmen wir die Apparatur, in der Natriumhydrazid erzeugt und umgesetzt wird, durch einen 1 cm dicken Plexiglasschutzschild ab und begrenzen die Ansätze auf höchstens 10 g Natriumhydrazid.

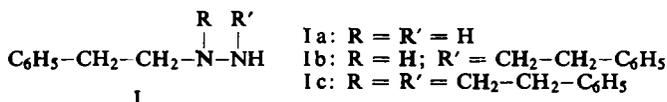
Praktisch gefahrlos lassen sich Reaktionen mit Natriumhydrazid durchführen, wenn man es, wie beim Styrol, mit einer organischen Substanz zu tun hat, die mit Natriumhydrazid rasch, mit Natriumamid dagegen nicht oder nur sehr langsam reagiert. In diesem Falle legt man in einem inerten organischen Lösungsmittel die organische Substanz zusammen mit Natriumamid vor und läßt so langsam wasserfreies Hydrazin zutropfen, daß das gebildete Natriumhydrazid laufend verbraucht wird⁷⁾. — Schließlich wurden auch Reaktionen gefunden, die ohne Risiko durchführbar sind, da mit katalytischen Mengen Natriumhydrazid in wasserfreiem Hydrazin gearbeitet werden kann.

⁶⁾ Chemische Fabrik Griesheim, Griesheim bei Darmstadt; Sauerstoffgehalt 0.02%.

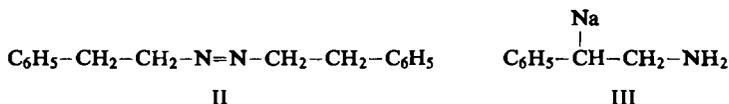
⁷⁾ Nachweis von Natriumhydrazid in einem Reaktionsgemisch: vgl. Abschnitt 3 im Versuchsteil.

UMSETZUNG VON NATRIUMHYDRAZID MIT STYROL

Während Natriumhydrazid isolierte Doppelbindungen unangegriffen läßt, reagiert es leicht mit der Vinylgruppe des Styrols: Beim Zutropfen von Styrol zu der blaßgelben Suspension einer äquimolaren Menge Natriumhydrazid in Äther bei 0° entstand unter Wärmeentwicklung eine gelbbraune Suspension, aus der nach der Hydrolyse neben 6% unumgesetztem Styrol 35% d. Th. β -Phenäthylhydrazin (Ia)⁸⁾ und 22% bzw. 3% der noch nicht beschriebenen Basen *N.N'*-Di- β -phenäthyl-hydrazin (Ib) und Tri- β -phenäthyl-hydrazin (Ic) isoliert werden konnten.



Die symm. Struktur Ib des aus Natriumhydrazid und Styrol erhaltenen Di- β -phenäthylhydrazins ging daraus hervor, daß die Base mit Benzaldehyd kein Hydrazon bildet und bei der Oxydation mit Wasserstoffperoxyd in alkalischer Lösung in die noch nicht beschriebene Azoverbindung II (Mol.-Gew.: ber. 238.5; gef. 237) überging. Aus dem asymm. Isomeren hätte dagegen bei der Oxydation ein Tetrazen mit dem doppelten Molekulargewicht entstehen müssen. — Nach unserem Befund ist das *N.N'*-Di- β -phenäthyl-hydrazin flüssig und bildet ein Monohydrochlorid vom Schmp. 135–136°. In dem aus β -Phenäthylchlorid und Hydrazinhydrat dargestellten⁸⁾ und hinsichtlich der Stellung der β -Phenäthylreste ungeklärten, kristallinen Di- β -phenäthyl-hydrazin, dessen Monohydrochlorid bei 200° schmilzt, muß daher das asymm. Isomere vorliegen. Da aus Alkylhalogeniden und Hydrazinhydrat allgemein asymm. Dialkylhydrazine entstehen⁹⁾, ist die asymm. Struktur verständlich.



Die schon bei 0° rasch erfolgende Addition des Natriumhydrazids an die Vinylgruppe des Styrols, die sich in der Bildung der Basen Ia–c beim oben beschriebenen Versuch äußert, war überraschend, denn das vergleichbare Natriumamid verhält sich anders gegenüber Styrol. In flüssigem Ammoniak reagiert Natriumamid mit Styrol zwar schon bei –33°. Die Reaktion führt jedoch nur bis zur Stufe des Primäradduktes III, welches die anionische Styrolpolymerisation startet¹⁰⁾. Entsprechend, aber nur sehr langsam, reagiert nach unseren Beobachtungen Natriumamid mit Styrol in siedendem Äther. Eine zu β -Phenäthylamin führende Anlagerung des Amids an Styrol, die Analogie zur Bildung des β -Phenäthylhydrazins aus Natriumhydrazid und Styrol, erfolgt nach R. WEGLER und G. PIEPER¹¹⁾ bei der Einwirkung von Natrium auf ein Gemisch von Styrol und flüssigem Ammoniak. Da bei dieser Reaktion auf 150–200° erhitzt werden muß, liegen ganz andere Bedingungen vor als bei der oben beschriebenen Umsetzung mit Natriumhydrazid. Außerdem beträgt die β -Phenäthylamin-Ausbeute bei 6–9stdg. Erhitzen nur 8%.

Die Leichtigkeit der Hydrazid-Addition ist noch erstaunlicher, wenn man berücksichtigt, daß das Hydrazid-Ion im Vergleich zum Amid-Ion eine schwächere Base¹²⁾ ist. Die geringere

8) Vgl. E. VOTOČEK und O. LEMINGER, Collect. czechoslov. chem. Commun. 4, 271 [1932].

9) Literaturübersicht: CH. C. CLARK, „Hydrazine“, S. 19, Mathieson Chemical Corporation, Baltimore 1953.

10) J. J. SANDERSON und C. R. HAUSER, J. Amer. chem. Soc. 71, 1595 [1949].

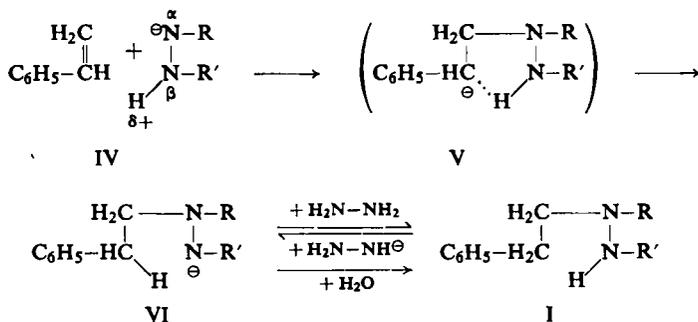
11) Chem. Ber. 83, 1 [1950].

12) Hier: Base = Protonenakzeptor, gemäß der Definition von BRÖNSTED-LOWRY.

Basizität^{13,14} ist anzunehmen, da im Hydrazid-Ion das basische Zentrum mit der elektronenanziehenden Aminogruppe verknüpft ist; außerdem wegen der Heftigkeit, mit der die Ammoniak-Entwicklung bei der Einwirkung von wasserfreiem Hydrazin auf Natriumamid erfolgt.

In welchem Maße die Aminogruppe die Protonenaffinität eines benachbarten basischen Zentrums vermindert, geht daraus hervor, daß Hydrazin ($K_B = 0.1 \cdot 10^{-5}$)¹⁵ rund 16mal schwächer basisch ist als Ammoniak ($K_B = 1.62 \cdot 10^{-5}$)¹⁶.

Daß sich das Hydrazid-Ion weit leichter als das stärker basische Amid-Ion an die Vinylgruppe des Styrols addiert, weist auf einen besonderen Mechanismus bei der Hydrazid-Addition hin. Wie aus den unten beschriebenen Versuchen mit Natriummethylhydrazid und *N,N*-dimethylhydrazid hervorgeht, spielt offenbar bei diesem Mechanismus ein Wasserstoffatom am β -Stickstoff des Hydrazid-Ions eine entscheidende Rolle. Es liegt daher nahe, für die Addition des Hydrazid-Ions den nachstehend formulierten Reaktionsablauf (mit $R = R' = H$) anzunehmen, bei dem die im Primäraddukt V am Kohlenstoff auftretende negative Ladung durch Wasserstoff-Verschiebung über einen sterisch günstigen 5-Ring auf den β -Hydrazinstickstoff übertragen wird, wodurch sich das Addukt unter Bildung des β -Phenäthylhydrazid-Ions (VI; $R = R' = H$) stabilisiert. — Ein entsprechender Mechanismus ist auch für die beiden folgenden Additionsschritte möglich. Dagegen vermag sich das beim letzten Additionsschritt gebildete Tri- β -phenäthylhydrazid-Ion (VI; $R = R' = CH_2-CH_2-C_6H_5$) nicht auf die gleiche Weise an die Vinylgruppe des Styrols anzulagern, da der zur Ladungsübertragung notwendige Wasserstoff am β -Hydrazinstickstoff fehlt. Tatsächlich entsteht bei der Umsetzung von Natriumhydrazid mit Styrol in Äther kein Tetra- β -phenäthylhydrazin. Dieser Befund könnte jedoch auch damit erklärt werden, daß die Addition des sperrigen Tri- β -phenäthylhydrazid-Ions aus sterischen Gründen ausbleibt.



¹³) Die Basizität hängt vor allem von der Protonenaffinität ab. Diese wird bekanntlich herabgesetzt, wenn die Elektronendichte am basischen Zentrum durch benachbarte elektronenanziehende Gruppen oder durch Einbeziehung des einsamen Elektronenpaares in ein mesomeres System vermindert wird. Dagegen steigern elektronenliefernde Gruppen (Alkylgruppen) die Protonenaffinität. Vgl. z. B. H. A. STAAB, „Einführung in die theoretische organische Chemie“, S. 630, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1960.

¹⁴) Zur Beziehung zwischen Basizität und nucleophiler Aktivität: vgl. R. HUISGEN und J. SAUER, *Angew. Chem.* **72**, 91 [1960].

¹⁵) G. SCHWARZENBACH, *Helv. chim. Acta* **19**, 178 [1936].

¹⁶) D. H. EVERETT und B. R. W. PINSENT, *Proc. Roy. Soc. [London]* **1952**, 215, 426.

Die Bildung des Primäraddukts V stellt eine Art 1.3-Dipolare Addition¹⁷⁾ dar. Ob dabei die Knüpfung der CN-Bindung und die Ausbildung der Wasserstoffbrücke zeitlich getrennt oder in einem Synchronprozeß erfolgt, sei vorläufig dahingestellt.

Die Überführung von Styrol in die β -Phenäthylhydrazine Ia—c bei 0° läßt sich statt mit Natriumhydrazid auch mit wasserfreiem Hydrazin und katalytischen Mengen Natriumhydrazid durchführen. Offenbar bildet sich zwischen VI und I ein Gleichgewicht aus, durch das stets Natriumhydrazid aus Hydrazin zurückgebildet wird. Die Verwendung von Natriumhydrazid in katalytischen Mengen erlaubt die praktisch gefahrlose Darstellung der Basen Ia—c aus Styrol (vgl. Tab., sowie die Abschnitte 4. a) und b) im Versuchsteil).

Der oben formulierte Mechanismus ließ erwarten, daß das Mengenverhältnis der Reaktionsprodukte Ia—c steuerbar ist. Ein großer Hydrazinüberschuß sollte das Gleichgewicht zwischen VI und I ($R = R' = H$) ganz nach rechts verschieben und damit zur Anreicherung des β -Phenäthylhydrazins (Ia) führen, das im Gegensatz zu seinem Anion mit Styrol nicht reagiert. Ein großer Styrolüberschuß sollte dagegen die Bildung des Di- und Triadditionsprodukts Ib und Ic begünstigen. Wie die Tab. zeigt, wurden die Erwartungen bestätigt. Bei Anwendung von überschüssigem Hydrazin — Styrol ließ man unter Rühren sehr langsam zu Natriumhydrazid in einem Hydrazin/Äther-Gemisch tropfen — entstand hauptsächlich Ia neben wenig Ib. Bei Anwendung von überschüssigem Styrol — Hydrazin tropfte langsam in eine Suspension von Natriumamid in einer konzentrierten ätherischen Styrollösung ein — bildete sich erwartungsgemäß nur wenig Ia, sondern hauptsächlich Ib und etwas Ic.

Das Ausbeuteverhältnis (vgl. Tab.) bei den Umsetzungen mit überschüss. Styrol zeigt, daß der zu Ic führende letzte Additions-Schritt (obiges Schema $R = R' = CH_2-CH_2-C_6H_5$) wesentlich langsamer erfolgt als der vorletzte ($R = H$; $R' = CH_2-CH_2-C_6H_5$). Vermutlich ist die Addition des *N,N'*-Di- β -phenäthyl-hydrazid-Ions aus sterischen Gründen erschwert. Auch eine im Vergleich zum β -Phenäthylhydrazid-Ion rasche Protonierung des *N,N'*-Di- β -phenäthyl-hydrazid-Ions durch das zutropfende Hydrazin, die sich im gleichen Sin-

Umsetzung von Natriumhydrazid mit Styrol in Äther bei 0°.

Versuch 1—3: Styrol tropfte zur Suspension von Natriumhydrazid in Äther und Hydrazin; Reihenfolge bei der Angabe des Molverhältnisses: Styrol : Natriumhydrazid : Hydrazin; die Ausbeuten sind auf Styrol bezogen. — *Versuch 4—5:* Hydrazin tropfte zur Suspension von Natriumamid in Äther und Styrol; Reihenfolge bei der Angabe des Molverhältnisses: Styrol : Natriumamid : Hydrazin; die Ausbeuten sind auf Hydrazin bezogen.

Versuch Nr.	Molverhältnis	Zutropf- dauer (Std.)	unumgesetztes Styrol (%)	Ausb. (% d. Th.)		
				Ia	Ib	Ic
1	1:1:0	1/2	6	35	22	3
2	1:2:2	2	—	38	34	—
3	1:0.16:5.84	7	2	61	7	—
4	1:0.44:0	13/4	8	4	81	11
5	1:0.07:0.27	21/4	28	4	83	11

¹⁷⁾ Vgl. R. HUISGEN, in „10 Jahre Fonds der chemischen Industrie“, S. 73, Verband der chemischen Industrie, Düsseldorf 1960.

ne auswirken würde, ist wahrscheinlich, da die Protonenaffinität von Hydrazid-Ionen durch Alkylreste gesteigert wird^{13,18)}.

UMSETZUNG VON NATRIUM-METHYLHYDRAZID UND -*N,N*-DIMETHYL-HYDRAZID MIT STYROL

Die beiden Hydrazide wurden durch Einwirkung von Natriumamid auf Methyl- bzw. -*N,N*-dimethyl-hydrazin in Diisopropyläther dargestellt. Mit Methylhydrazin erfolgte die Hydrazid-Bildung, wie die starke Wärmetönung und die stürmische Ammoniakentwicklung zeigte, schon bei Raumtemperatur sehr rasch. Mit *N,N*-Dimethyl-hydrazin trat die Hydrazid-Bildung dagegen erst beim Erhitzen auf 60–70° ein. Das *N,N*-Dimethyl-hydrazid-Ion dürfte daher eine stärkere, das Methylhydrazid-Ion dagegen eine schwächere Base¹²⁾ als das Amid-Ion darstellen. — Die beiden Hydrazide sind in Diisopropyläther oder Benzol nur wenig lösliche, kristalline, farblose Substanzen. Da sie bei der Einwirkung von Sauerstoff explodieren, wurde auf die Reindarstellung verzichtet.

Beide Hydrazide wurden, wie im Versuchsteil (Abschn. 5) beschrieben, bei Anwesenheit des entsprechenden Hydrazins bei 0° mit Styrol umgesetzt. Während bei der Reaktion mit Natrium-methylhydrazid das erwartete Additionsprodukt *N*-Methyl-*N'*- β -phenäthyl-hydrazin in 69-proz. Ausbeute gebildet wurde, entstand bei der gleichartig durchgeführten Umsetzung mit Natrium-*N,N*-dimethyl-hydrazid kein Additionsprodukt. Selbst nach 3stdg. Erhitzen des *N,N*-Dimethyl-hydrazids mit Styrol in Diisopropyläther auf 50° konnte das Additionsprodukt *N,N*-Dimethyl-*N'*- β -phenäthyl-hydrazin nur in 3-proz. Ausbeute aus dem hydrolysierten Reaktionsgemisch isoliert werden.

Somit addiert sich das schwächer basische Methylhydrazid-Ion, dessen β -Stickstoff ein Wasserstoff-Atom trägt, weit leichter an die Vinylgruppe des Styrols als das stärker basische *N,N*-Dimethyl-hydrazid-Ion, dessen β -Stickstoff kein Wasserstoff-Atom aufweist. Bei der Reaktion von Natriumhydrazid bzw. -methylhydrazid mit Styrol dürfte somit, wie es der oben formulierte Mechanismus der Hydrazid-Addition erwarten läßt, der Wasserstoff am β -Stickstoff der Hydrazid-Ionen eine entscheidende Rolle spielen.

Wir danken der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT sowie dem VERBAND DER CHEMISCHEN INDUSTRIE für die Unterstützung dieser Arbeit.

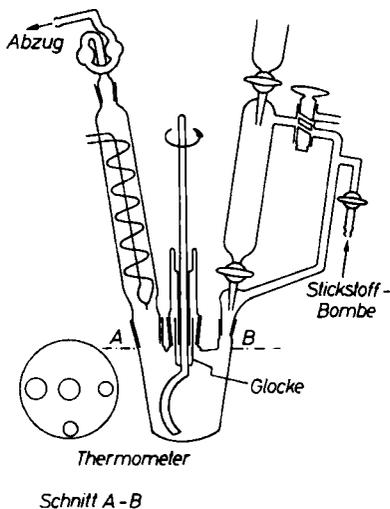
BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

1. Apparatur zur Darstellung und Umsetzung von Natriumhydrazid

Als Reaktionsgefäß (vgl. Abbild.) dient ein mit Rückflußkühler, KPG-Rührer, Thermometer und einem Tropftrichter besonderer Art versehener 500 ccm Vierhalskolben. Das Gefäß hat die Form eines konischen Sulfurierkolbens, damit dickbreiige Suspensionen, durch kräftige Gasentwicklung aufgebläht, nicht hochsteigen. Als Rührer dient ein „Säbelrührer“, der aufsteigende Gasblasen wirkungsvoll zerschlägt. Oberhalb des Rührblattes ist eine mit Paraffinöl gefüllte Glocke an die Rührerachse angeschmolzen. Durch die Glocke vermeidet man das Auswaschen des Schmiermittels (Paraffinöl) im unteren Teil des Rührerlagers durch

¹⁸⁾ Vgl. die im folgenden Abschnitt beschriebenen Beobachtungen bei der Umsetzung von Methylhydrazin bzw. *N,N*-Dimethyl-hydrazin mit Natriumamid. Bei der Einwirkung von *N,N'*-Dimethyl-hydrazin oder Trimethyl-hydrazin auf Natriumamid erfolgt die Ammoniak- und Hydrazid-Bildung ebenfalls erst beim Erhitzen auf 60–70°.

kondensierendes oder hochspritzendes Lösungsmittel; außerdem wird verhindert, daß Natriumhydrazid an das Rührerlager gespült wird. Eine Gefahrenquelle¹⁹⁾, die Zündung des Natriumhydrazids durch ein heiß gewordenes Rührerlager, ist damit ausgeschaltet. — Um Überdruck zu vermeiden, befindet sich zwischen Stickstoffbombe und Apparatur ein Quecksilberblubberteil²⁰⁾. Der Rückflußkühler trägt eine Art Gärröhrchen, das Paraffinöl enthält²⁰⁾. Es bildet den Verschuß der Apparatur und dient gleichzeitig als Blasenzähler für das Abgas. Falls während der Umsetzung Proben entnommen werden sollen, erhält der Reaktionskolben eine mit einem Glasstopfen verschließbare enge Öffnung (vgl. Abschn. 3.). Alle Schliffverbindungen werden durch Spiralfedern gesichert. — Bei den Umsetzungen wird ein 1 cm dicker Plexiglasschutzschild vor die Apparatur gestellt.



Apparatur zur Darstellung
und Umsetzung
von Natriumhydrazid

2. Darstellung von Natriumhydrazid aus Natriumamid und wasserfreiem Hydrazin

Das benötigte Hydrazin wurde durch Entwässerung von 90-proz. Hydrazinhydrat mit Natriumhydroxyd gewonnen²¹⁾. Der Hydrazingehalt der einzelnen Chargen schwankte, wie die jodometrische Bestimmung²²⁾ zeigte, zwischen 99.0 und 99.6 Gew.-%. — Das Natriumamid wurde als 30-proz. Suspension in Toluol (Degussa) bezogen. Um es genau dosieren zu können, wurde es durch Absaugen auf einer Glasritze unter Reinstickstoff und Nachwaschen mit absol. Äther vom Toluol befreit und im Stickstoffstrom getrocknet. Der Natriumamid-Gehalt des trockenen Pulvers wurde zu 90–92 Gew.-% ermittelt²³⁾.

Herstellung einer Natriumhydrazid-Suspension: Nach dem Spülen der Apparatur mit Reinstickstoff⁶⁾ wurden durch die Öffnung für das Thermometer 3–6 g Natriumamid mit 50 bis 70 ccm Äther in den Reaktionskolben eingeschlämmt. Dann setzte man das Thermometer ein, spülte nochmals mit Reinstickstoff, kühlte mit einem Eisbad auf 0° und ließ das wasser-

¹⁹⁾ Einige der Explosionen, die sich anfänglich bei unseren Umsetzungen mit Natriumhydrazid ereigneten, sind wahrscheinlich auf das Fehlen der Glocke am Rührer zurückzuführen.

²⁰⁾ Wegen der Explosionsgefahr bei den Umsetzungen mit Natriumhydrazid empfiehlt es sich nicht, das Quecksilberventil in unmittelbarer Nähe der Apparatur anzubringen oder das die Apparatur schließende Gärröhrchen statt mit Paraffinöl mit Quecksilber zu füllen.

²¹⁾ G. BRAUNITZER, Chem. Ber. 88, 2029 [1955].

²²⁾ R. STOLLÉ, J. prakt. Chem. 66, 332 [1902].

²³⁾ Nach L. M. DENNIS und A. W. BROWNE, Z. anorg. allg. Chem. 40, 89 [1904], und L. WÖHLER, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 24, 262 [1918].

freie *Hydrazin* durch den Tropftrichter unter Rühren in das Reaktionsgefäß tropfen. Unter starker Ammoniakentwicklung entstand dabei eine Suspension von blaßgelbem krist. *Natriumhydrazid*. Bei Anwendung von überschüss. Hydrazin bildeten sich wegen der Nichtmischbarkeit von Hydrazin und Äther 2 Phasen. Die schwere Hydrazinphase nahm eine kleine Menge des Hydrazids unter Gelbfärbung auf.

3. Nachweis von Natriumhydrazid

Natriumhydrazid reagiert bei Anwesenheit von freiem Hydrazin mit zahlreichen ungesättigten oder aromatischen Substanzen unter Bildung intensiv farbiger Verbindungen. Der Nachweis von Natriumhydrazid in einem Reaktionsgemisch ist daher einfach, falls dieses nicht tief dunkel gefärbt ist. Man entnimmt mittels einer mit Stickstoff gespülten Saugkolbenpipette durch eine verschließbare, enge Öffnung des Reaktionsgefäßes (vgl. Abschn. 1.) eine Probe — um das Eindringen von Luft zu verhindern, wird ein starker Stickstoffstrom durch das Reaktionsgefäß geleitet —, läßt sie unter Stickstoff in eine nicht zu konzentrierte benzolische Lösung von Anthracen, Phenanthren, Azobenzol, Acridin oder Azulen einlaufen und setzt etwas Hydrazin zu. Falls die Probe Natriumhydrazid enthält, entsteht eine blaue, dunkelgrüne, dunkelrote, violette oder orange Färbung.

4. Styrol, Natriumhydrazid und Hydrazin

a) *Umsetzung mit Hydrazinüberschuß; Molverhältnis*²⁴⁾ 1:0.16:5.84; *Vorschrift für die Darstellung von β -Phenäthylhydrazin (Ia; Versuch 3 der Tab.)*

Wie unter 2. angegeben, wurde eine Natriumhydrazid-Suspension dargestellt mit dem Ansatz 70 ccm Äther, 1.50 Mol *Hydrazin* (48.5 g eines 99-proz. Präparates^{22,25)}; Wassergehalt²⁶⁾ 0.027 Mol) und 0.067 Mol *Natriumamid* (2.9 g eines 90-proz.²²⁾ Präparates, davon 0.027 Mol zur Entwässerung des Hydrazins und 0.040 Mol zur Bildung von Natriumhydrazid). Unter Rühren und Darüberleiten eines schwachen Stickstoffstromes ließ man eine Lösung von 0.25 Mol (26.0 g) *Styrol* in 150 ccm Äther im Laufe von 7 Stdn. zutropfen, wobei sich die Hydrazinphase sofort intensiv rot färbte. Nach der Zugabe des Styrols wurde noch 30 Min. bei 0° gerührt. Dann ließ man 50 ccm feuchten Äther und darauf 50 ccm Wasser jeweils so langsam zutropfen, daß die Temperatur nicht über 10° stieg. Beim Zugeben des feuchten Äthers schlug die rote Farbe nach Hellgelb um unter Bildung eines farblosen Niederschlages, der beim Zutropfen des Wassers wieder in Lösung ging. — Bei der Hydrolyse entstanden zwei klare, gelblich gefärbte Phasen. Nach Sättigen mit Kaliumcarbonat wurde die Ätherschicht abgetrennt und die wäbr. Phase noch zweimal mit je 100 ccm Äther ausgeschüttelt. Nach Trocknen der vereinigten Ätherextrakte mit Kaliumcarbonat wurde bei Normaldruck destilliert. Dabei ging auch etwas Hydrazin mit über, das beim Extrahieren der wäbr. Phase in geringem Maße in die äther. Phase gelangte. Anschließend wurden i. Wasserstrahlvak. 0.52 g (2%) nicht umgesetztes Styrol abdestilliert und der Rückstand i. Hochvak. destilliert, wobei folgende Fraktionen erhalten wurden (Ausb. auf Styrol bezogen):

1. Frakt.: 19.3 g (57% d. Th.) Ia²⁷⁾; Sdp._{0.003} 71–73°. — Zwischenfrakt.: 2.5 g Gemisch von Ia (~1.5 g²⁸⁾) und Ib; Siedebereich_{0.003}: 73–135°. — 2. Frakt.: 1.0 g (3.4% d. Th.) Ib²⁷⁾; Sdp._{0.003} 135–136°. — Rückstand: 0.5 g gelbes, viskoses, nicht näher untersuchtes Öl, das vermutlich im wesentlichen aus Ib und Ic bestand. — Unter Berücksichtigung der Zwischenfrakt. betrug die Ausb. an Ia und Ib 61 bzw. 7% d. Th.

²⁴⁾ Reihenfolge der Komponenten wie in der Überschrift des Abschnitts.

²⁵⁾ Dichte von 99-proz. Hydrazin bei 20°: 1.008.

²⁶⁾ Als Differenzwert ermittelt durch Bestimmung des Hydrazingehaltes nach R. STOLLÉ²²⁾.

²⁷⁾ Konstitutionsbeweis und Eigenschaften im Abschnitt 4.c).

²⁸⁾ Auf Grund des IR-Spektrums geschätzter Wert.

Die Ergebnisse von zwei sonst entsprechenden Umsetzungen mit dem Molverhältnis Styrol:Natriumhydrazid:Hydrazin = 1:1:0 bzw. 1:2:2 gibt die Tab.

b) Umsetzungen mit Styrolüberschuß, Molverhältnis 1:0.07:0.27²⁴⁾; Vorschrift für die Darstellung von Di- β -phenäthyl-hydrazin (Ib; Versuch 5 der Tab.)

120 ccm Äther und 0.055 Mol Natriumamid (2.38 g eines 90-proz. ²³⁾ Präparates; 0.005 Mol zur Entwässerung des Hydrazins und 0.050 Mol zur Bildung von Natriumhydrazid) wurden in der mit Stickstoff gespülten Apparatur vorgelegt. Bei 0° gab man 0.75 Mol (78.0 g) Styrol zu der Suspension und ließ anschließend unter Rühren im Laufe von 2 $\frac{1}{4}$ Stdn. 0.25 Mol Hydrazin (8.1 g eines 99-proz. ²²⁾ Präparates; Wassergehalt ²⁶⁾ 0.005 Mol) eintropfen. Es entstand zunächst eine gelbbraune Suspension. Gegen Ende der Hydrazinzugabe wurde noch $\frac{1}{2}$ Stde. gerührt und dann mit 50 ccm feuchtem Äther und 30 ccm Wasser hydrolysiert. Die Aufarbeitung des hydrolysierten, wiederum aus zwei gelblichen Phasen bestehenden Reaktionsgemisches erfolgte wie beim oben beschriebenen Versuch. 28% des eingesetzten Styrols wurden zurückerhalten. Bei der Wasserstrahlvak.-Destillation wurden folgende Fraktionen erhalten (Ausb. auf Hydrazin bezogen): Vorlauf: 2.8 g Gemisch von Ia (~ 1.4 g ²⁸⁾) = 4% d. Th.) und Ib; Siedebereich_{0.005} 75–141°. — 1. Frakt.: 44.7 g (74% d. Th.) Ib; Sdp._{0.005} 142–147°. — Zwischenfrakt.: 6.5 g Gemisch von Ib (~ 4 g ²⁸⁾) und Ic; Siedebereich_{0.005} 147–192°. — 2. Frakt.: 6.7 g (8% d. Th.) Ic; Sdp._{0.005} 192–193°. — Ausb. unter Berücksichtigung des Vorlaufs und der Zwischenfrakt. sind in der Tab. angegeben. Hier finden sich auch die Ergebnisse einer sonst entsprechenden Umsetzung mit dem Molverhältnis Styrol:Natriumhydrazid:Hydrazin = 1:0.44:0.

c) Charakterisierung der Umsetzungsprodukte

α) β -Phenäthylhydrazin (Ia): Proben des beim Versuch 4.a) erhaltenen Destillats vom Sdp._{0.003} 71–73° wurden mit einer äquimolaren Menge Phenylisocyanat bzw. Phenylsenfölversetzt, wobei sogleich Kristallisation eintrat. Die Schmp. (146–147 bzw. 131°) der aus Äthanol umkristallisierten Derivate stimmten nahezu mit den Lit.-Schmp.⁸⁾ (148 bzw. 133°) der entsprechenden Derivate von Ia überein. Die Analysen bestätigten die erwartete Zusammensetzung. Die bei den übrigen Versuchen erhaltenen β -Phenäthylhydrazin-Fractionen wurden durch das IR-Spektrum ²⁹⁾ identifiziert.

β) *N,N'*-Di- β -phenäthyl-hydrazin (Ib): Auf Grund der Analysenwerte und Darstellungsweise mußte es sich bei der im Versuch 4.b) erhaltenen Base vom Sdp._{0.005} 142–147° um Ib oder das asymm. Isomere handeln. Die unten beschriebene Oxydationsreaktion beweist das Vorliegen der symm. Verbindung. — Ib ist ein schwach gelbes Öl von unangenehm, stark anhaftendem Geruch. In Methanol, Äther und Petroläther ist es gut, in Wasser dagegen wenig löslich.

$C_{16}H_{20}N_2$ (240.3) Ber. C 79.95 H 8.39 N 11.66 Gef. C 79.41 H 8.43 N 11.92

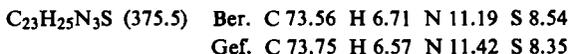
Die bei den übrigen Umsetzungen erhaltenen *N,N'*-Di- β -phenäthyl-hydrazin-Fractionen wurden durch das IR-Spektrum ²⁹⁾ identifiziert.

Monohydrochlorid: Beim Hinzufügen eines geringen Überschusses an äther. Salzsäure zur äther. Lösung der Base fiel das Hydrochlorid kristallin aus. Durch Umkristallisieren aus 2n HCl wurden farblose Blättchen vom konst. Schmp. 135–136° erhalten.

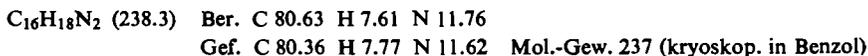
$C_{16}H_{20}N_2 \cdot HCl$ (276.8) Ber. C 69.42 H 7.65 Cl 12.81 N 10.12
Gef. C 69.55 H 7.68 Cl 13.21 N 10.11

²⁹⁾ CH. KOSEL, Dissertat., Techn. Hochschule Darmstadt (voraussichtlich 1962).

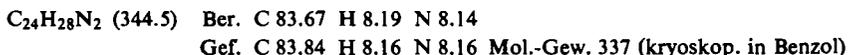
Phenylsenfölderivat: Nach dem Versetzen der äther. Lösung der Base mit Phenylsenföl (Molverh. 2:1) bildeten sich Kristalle, die abgesaugt, mit Äther gewaschen und zweimal aus Äthanol umkristallisiert wurden. Man erhielt farblose Blättchen vom konst. Schmp. 116°.



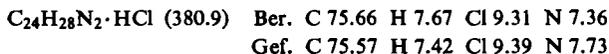
*Oxydation zu Di-β-phenäthyl-diimid (II)*³⁰⁾: 50 ccm 2*n* NaOH und 100 ccm einer äther. Lösung von 54.4 g *Ib* wurden zu einer Emulsion verrührt. Unter ständigem Rühren ließ man bei 20° 100 ccm 30-proz. Wasserstoffperoxyd innerhalb von 90 Min. zutropfen. Der Äther kam dabei zum Sieden. Nach Beendigung der Wasserstoffperoxyd-Zugabe wurde bis zum Ende der Sauerstoffentwicklung weiter gerührt. Die Ätherphase wurde abgetrennt und die wäbr. Phase zweimal mit Äther extrahiert. Beim Eindampfen der vereinigten, getrockneten Ätherauszüge blieb ein hellgelbes, hauptsächlich aus Ausgangsprodukt bestehendes Öl zurück, aus dem sich bei 0° reichlich Kristalle abschieden. Durch Absaugen, Waschen der Kristalle mit wenig eiskaltem Äther und Umkristallisieren aus Methanol wurden 9.4 g (17% d. Th.) farblose³¹⁾ Blättchen von konstantem Schmp. 59–60° erhalten. Nach den Analysenwerten, dem Mol.-Gew. und dem IR-Spektrum²⁸⁾ (keine NH-Banden) handelt es sich um das noch nicht beschriebene *II*.



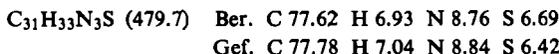
γ) *Tri-β-phenäthyl-hydrazin (Ic)*: Nach den Analysenwerten und der Darstellungsweise konnte es sich bei der im Versuch 4. b) erhaltenen Base vom Sdp._{0.005} 192–193° nur um das noch nicht beschriebene *Ic* handeln. Die Base ist ein hellgelbes, mit Methanol, Äther oder Petroläther mischbares, widerlich riechendes Öl.



Monohydrochlorid: Einer Lösung der Base in Äther wurde äther. Salzsäure im Überschuß hinzugefügt. Aus der zunächst klaren Lösung schieden sich langsam Kristalle ab. Durch zweimaliges Umkristallisieren aus Äthanol erhielt man stäbchenförmige Kristalle vom konstanten Schmp. 121–122°.



Phenylsenfölderivat: Eine Lösung der Base in wenig absol. Äther wurde mit der äquiv. Menge Phenylsenföl versetzt. Durch Absaugen der Kristalle nach 6stdg. Stehenlassen und Umkristallisieren aus Äthanol erhielt man farblose Plättchen vom konstanten Schmp. 133–134°.



5. Umsetzung von Styrol mit Natrium-methylhydrazid und -*N,N*-dimethylhydrazid

a) Mit Natrium-methylhydrazid

In der beschriebenen Apparatur³²⁾ (Abbild.) wurden unter Reinstickstoff 0.08 Mol *Natriumamid* (3.5 g eines 90-proz.²³⁾ Präparates) in 70 ccm absol. Diisopropyläther vorgelegt. Dann

³⁰⁾ Analog zur Oxydation eines symm. Dialkylhydrazins durch W. A. SCHULZE und H. L. LOCHTE, J. Amer. chem. Soc. **48**, 1030 [1926].

³¹⁾ Im Gegensatz zum gelben Azomethan sind andere Alkylderivate des Diimids nur blaßgelblich (H. C. RAMSPERGER, J. Amer. chem. Soc. **51**, 920 [1929]) oder farblos (vgl. z. B. l. c.³⁰⁾). *II* färbt sich an der Luft rasch gelblich.

³²⁾ Da auch Natrium-methylhydrazid und -*N,N*-dimethylhydrazid bei der Einwirkung von Sauerstoff explodieren, wurde die Apparatur durch einen Schutzschild abgeschirmt.

ließ man unter Rühren bei Raumtemperatur 0.16 Mol (7.5 g) wasserfreies *Methylhydrazin*^{33,34} zulaufen, wobei sich unter Wärmeabgabe und stürmischer Ammoniakentwicklung kristallines, farbloses *Natrium-methylhydrazid* ausschied. Der auf 0° gekühlten Hydrazid-Suspension ließ man innerhalb von 10 Min. eine Lösung von 0.065 Mol (6.7 g) wasserfreiem *Styrol* in 40 ccm absol. Äther unter Rühren zutropfen. Nach weiterem 3stdg. Rühren bei 0° hatte sich eine hellbraune Emulsion gebildet. Nach der Hydrolyse durch langsames Zutropfenlassen von 50 ccm Wasser unter Eiskühlung wurden die beiden Phasen getrennt, die wäbr. Phase mit Kaliumcarbonat gesättigt und dreimal mit 50 ccm Äther ausgeschüttelt. Die vereinigten, mit Natriumsulfat getrockneten Ätherauszüge wurden eingedampft. Der ölige Rückstand wurde zur Entfernung des Methylhydrazins und Styrols bei 70 Torr auf 150° erhitzt. Bei der anschließenden Hochvak.-Destillation gingen 7.4 g farbloses Öl vom Sdp._{0.002} 59–60° (n_D^{20} 1.5288) über, bei dem es sich auf Grund der Analysenwerte um ein Methyl- β -phenäthylhydrazin handelt. Da Natrium- β -phenäthylhydrazid mit Styrol zu Ib reagiert, ist anzunehmen, daß von den beiden möglichen, nicht beschriebenen Isomeren das *N-Methyl-N'- β -phenäthylhydrazin* vorliegt. Das Unvermögen der Base, mit Benzaldehyd ein Hydrazon zu bilden, stützt diese Annahme. Ausb. 69%, bez. auf Styrol.

$C_9H_{14}N_2$ (150.2) Ber. C 71.96 H 9.39 N 18.65 Gef. C 71.05 H 9.34 N 18.02

Nach Zusatz von überschüss. äther. Pikrinsäure zu einer äther. Lösung der Base schieden sich bei 0° Kristalle ab. Nach Umkristallisieren aus absol. Äthanol war der Schmp. des *Monopikrats* konstant 123°.

$C_9H_{14}N_2 \cdot C_6H_3N_3O_7$ (379.3) Ber. C 47.49 H 4.52 N 16.46 Gef. C 47.77 H 4.55 N 18.32

b) Mit Natrium-*N,N*-dimethyl-hydrazid

In der beschriebenen Apparatur³²⁾ (Abbild., S. 1546) wurden unter Reinstickstoff 0.1 Mol *Natriumamid* (4.3 g eines 90-proz. ²³⁾ Präparates) in 110 ccm absol. Diisopropyläther vorgelegt. Dann ließ man unter Rühren bei Raumtemperatur 0.2 Mol (12.0 g) wasserfreies *N,N*-Dimethyl-hydrazin^{33,34} zulaufen, wobei keine Temperaturänderung und praktisch keine Ammoniakentwicklung zu beobachten war. Es wurde zum Sieden erhitzt, bis die beim Siedepunkt des Diisopropyläthers zunächst kräftige Ammoniakentwicklung nach 1½ Stdn. beendet war. Das *Natrium-N,N*-dimethyl-hydrazid schied sich dabei in blättchenförmigen, farblosen Kristallen ab. Der auf 0° gekühlten Hydrazid-Suspension ließ man innerhalb von 15 Min. unter Rühren 0.08 Mol (8.3 g) wasserfreies *Styrol* in 30 ccm Diisopropyläther zutropfen. Da keinerlei Veränderungen zu beobachten waren, wurde 3 Stdn. auf 50° erhitzt. Auch hierbei veränderte sich das Aussehen des Gemisches nicht.

Die Hydrolyse und Aufarbeitung des Reaktionsgemisches erfolgten wie bei Versuch 5. a). Beim Sättigen der wäbr. Phase mit Kaliumcarbonat schied sich der größte Teil des eingesetzten Dimethylhydrazins als ätherunlösliche Schicht ab. Bei der Destillation des Ätherauszuges (zuletzt 70 Torr, Badtemperatur 100°) gingen nach dem Äther noch etwas Dimethylhydrazin und dann viel Styrol über. Als Rückstand verblieben 0.3 g basisches Öl. Dessen Lösung in wenig Äther schied auf Zusatz von überschüssiger äther. Pikrinsäure Kristalle ab. Nach zweimaligem Umkristallisieren war der Schmp. konstant 113° (380 mg).

³³⁾ Vgl. Org. Synthesen II, S. 395 bzw. 211, John Wiley & Sons, New York 1948.

³⁴⁾ Die Gewinnung des freien Methylhydrazins bzw. *N,N*-Dimethyl-hydrazins aus dem Sulfat bzw. Hydrochlorid erfolgte analog zur Darstellung von Methylhydrazin aus dem Hydrochlorid durch G. von BRÜNING (Liebigs Ann. Chem. 253, 8 [1889]). Die Basen wurden durch mehrtägiges Aufbewahren über Kaliumhydroxyd und anschließende Destillation über frischem Kaliumhydroxyd getrocknet.

Auf Grund der Analysenwerte und der Art der Herstellung handelt es sich um das *Mono-pikrat* des noch nicht beschriebenen *N.N-Dimethyl-N'-β-phenäthyl-hydrazins*.

Ausb., bez. auf Styrol, 3%; 81 bzw. 72% des eingesetzten Dimethylhydrazins bzw. Styrols wurden zurückgewonnen.

$C_{10}H_{16}N_2 \cdot C_6H_3N_3O_7$ (393.3) Ber. C 48.85 H 4.87 N 17.81 Gef. C 48.97 H 4.89 N 18.01

Bei der entsprechenden Umsetzung bei 0° statt bei 34° entstand keine nachweisbare Menge *N.N-Dimethyl-N'-β-phenäthyl-hydrazin*. 92 bzw. 72% des eingesetzten *N.N-Dimethyl-hydrazins* bzw. Styrols wurden zurückgewonnen.
