

THOMAS KAUFFMANN, CHRISTIAN KOSEL und  
WILFRIED SCHOENECK

Metallhydrazide, IV<sup>1)</sup>

Über die Reduktion ungesättigter und mehrkerniger aromatischer  
Kohlenwasserstoffe mit dem System Natriumhydrazid/Hydrazin

Aus dem Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Darmstadt

(Eingegangen am 19. Oktober 1962)

Natriumhydrazid ist, besonders in Gegenwart von Hydrazin, ein starkes Reduktionsmittel, das im Gegensatz zu Hydrazin unter anaeroben Bedingungen zahlreiche ungesättigte und aromatische Kohlenwasserstoffe zu reduzieren vermag. Isolierte CC-Doppelbindungen werden nicht angegriffen. — Es werden 9 solche Reduktionen beschrieben, darunter die selektive Reduktion nur einer der beiden gleichartigen olefinischen Doppelbindungen des 1.4-Distyryl-benzols. Am Beispiel des Stilbens wird gezeigt, daß diese Reduktionen, bei denen jeweils eine intensiv farbige Zwischenstufe auftritt, durch eine Hydrazid-Addition eingeleitet werden.

Hydrazin hat sich gegenüber zahlreichen *anorganischen* Verbindungen als starkes Reduktionsmittel erwiesen<sup>2)</sup>. Gegen *organische* Verbindungen ist seine Reduktionskraft verhältnismäßig gering: Bei Raumtemperatur werden nur *N*-Halogen-Verbindungen<sup>3)</sup> sowie Sauerstoff-Verbindungen mit hohem Oxydationspotential (bestimmte Chinone<sup>3)</sup>, Tetranitromethan<sup>3)</sup> und Halogen-nitromethane<sup>3)</sup>) glatt reduziert<sup>5)</sup>. Ungesättigte oder aromatische Kohlenwasserstoffe werden von Hydrazin auch in Gegenwart von Schwermetallkatalysatoren nicht angegriffen<sup>4,6,7)</sup>. Die in der Literatur wiederholt beschriebene Reduktion von CC-Doppelbindungen mit Hydrazin (vgl. I. c.<sup>8)</sup>) sind in Wirklichkeit Reduktionen mit Diimid<sup>6,8,9)</sup>, das sich bei der Einwirkung von Luftsauerstoff auf Hydrazin bildet.

Etwa gleichzeitig mit der Entdeckung, daß Diimid ein Reduktionsmittel für CC-Doppelbindungen ist, wurde von uns beobachtet, daß Natriumhydrazid, besonders in Gegenwart von Hydrazin, bestimmte ungesättigte und aromatische Kohlenwasser-

1) III. Mittel: TH. KAUFFMANN und H. HACKER, Chem. Ber. **95**, 2485 [1962].

2) CH. C. CLARK, „Hydrazine“, Mathieson Chemical Corporation, Baltimore, Maryland, 1953.

3) Lit.-Zusammenstellung: vgl. I. c.<sup>4)</sup>

4) L. P. KUHN, J. Amer. chem. Soc. **73**, 1510 [1951].

5) Für die Reduktion aromatischer Nitroverbindungen mit Hydrazin ist ein Pd-, Pt- oder Ni-Katalysator erforderlich. Vgl. I. c.<sup>4)</sup>

6) F. AYLWARD und M. SAWISTOWSKA, Chem. and Ind. **1962**, 484.

7) Eigene Beobachtungen.

8) E. J. COREY, W. L. MOCK und D. J. PASTO, Tetrahedron Letters [London] **11**, 347 [1961].

9) S. HÜNIG, H. R. MÜLLER und W. THIER, Tetrahedron Letters [London] **11**, 535 [1961].

stoffe sowie aromatische Stickstoff-Heterocyclen bei niederen Temperaturen zu reduzieren vermag<sup>10)</sup>.

Im Anwendungsbereich unterscheiden sich die Reduktionsmittel Diimid und Natriumhydrazid grundsätzlich. Während Diimid isolierte CC-Doppelbindungen glatt reduziert, werden solche Bindungen von Natriumhydrazid auch in Gegenwart von freiem Hydrazin nicht angegriffen. Umgekehrt scheint Diimid kein wirksames Reduktionsmittel für Aromaten zu sein<sup>11)</sup>.

Im folgenden beschreiben wir die Reduktion der in Tab. 1 aufgeführten Kohlenwasserstoffe.

#### A. REDUKTION DES STILBENS

Läßt man bei 0° einer auch freies Hydrazin enthaltenden Suspension von Natriumhydrazid in Äther unter Reinstickstoff eine ätherische Stilben-Lösung zulaufen, so färbt sich die Hydrazid-Suspension sofort schwarzbraun. Beim Erwärmen auf 30° verstärkt sich für kurze Zeit die bei 0° nur mäßige Ammoniak- und Stickstoff-Entwicklung und die Färbung schlägt von Schwarzbraun nach Gelbgrün um. Hydrolysiert man jetzt mit Wasser, so läßt sich aus dem Reaktionsgemisch in 90-proz. Ausbeute Bibenzyl gewinnen. — Wird die Reaktion bei 30–35° durchgeführt und zwar so, daß die Stilben-Lösung nur langsam zutropft, so erzeugt jeder Tropfen an der Eintropfstelle eine Schwarzbraun-Färbung, die augenblicklich wieder verblaßt. — Es sind somit jeweils zwei Phasen der Reaktion zu beobachten: die Bildung einer schwarzbraunen Zwischenverbindung und deren Verschwinden.

Tab. 1. Reduktion ungesättigter und mehrkerniger aromatischer Kohlenwasserstoffe mit dem System Natriumhydrazid/Hydrazin

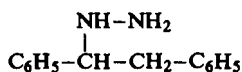
Substanz (S) (vgl. Spalte 2)	Molverh. (S):NaNH <sub>2</sub> ·NH <sub>2</sub> :Hydrazin	Reakt.-Zeit; Reakt.-Temp. Stdn. °C	Lösungsmittel	Hauptreaktions- produkt	Ausb. %
<i>trans</i> -Stilben	1 : 3 : 3	1 30	Benzol	Bibenzyl	92
1.4-Distyryl- benzol	1 : 7 : 7	3 0	Äther	4-[[β-Phenäthyl]-1- styryl-benzol	95.5
1.4-Distyryl- benzol	1 : 7 : 7	3 50–55	Diisopropyläther	1.4-Di-[[β-phen- äthyl]-benzol	93
1.4-Diphenyl- butadien-(1.3)	1 : 3 : 3	1½ 34	Äther/Benzol [8 : 3]	1.4-Diphenyl- butan	43
Cycloocta- tetraen	1 : 2 : 2	3 34	Äther	Cycloocta- trien-(1.3.5)	85
Acenaphthylen	1 : 3 : 3	2 50	Diisopropyläther	Acenaphthen	81
Phenanthren	1 : 4 : 4	3 50	Diisopropyläther/ Benzol [1 : 1]	9.10-Dihydro- phenanthren	92
Anthracen	1 : 3 : 6	2½ 50–55	Diisopropyläther/ Benzol [1 : 1]	9.10-Dihydro- anthracen	90
Tetracen	1 : 5 : 5	4 50–55	Diisopropyläther/ Benzol [2 : 1]	9.10-Dihydro- tetracen	84

<sup>10)</sup> TH. KAUFFMANN, H. HACKER, C. KOSEL und W. SCHOENECK, *Angew. Chem.* **72**, 918 [1960].

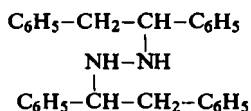
<sup>11)</sup> Anthracen, dessen Reduktion mit Natriumhydrazid wir in vorliegender Arbeit beschreiben, wird anscheinend von Diimid auch bei 50–100° nicht reduziert. Vgl. E. J. COREY und W. L. MOCK, *J. Amer. chem. Soc.* **84**, 685 [1962].

Da sich Natriumhydrazid leicht an die Vinylgruppe des Styrols addiert<sup>12)</sup>, wobei sich das Reaktionsgemisch braun färbt, war anzunehmen, daß es sich bei der schwarzbraunen Zwischenverbindung um ein durch Anlagerung von Natriumhydrazid an die olefinische Doppelbindung des Stilbens gebildetes Addukt handelt.

Zur Prüfung des Sachverhalts wurde, wie oben beschrieben, Natriumhydrazid in Gegenwart von freiem Hydrazin bei 0° mit Stilben umgesetzt, dann aber sofort bei 0° hydrolysiert. Tatsächlich konnte, wie erwartet, aus dem Hydrolysat die Base I isoliert werden, allerdings nur in geringer Ausbeute.



I



II

Die Darstellung der Base I gelang besser, als erkannt worden war, daß die zu Bibenzyl führende Zersetzung der schwarzbraunen Zwischenverbindung durch freies Hydrazin stark beschleunigt wird, und daß daher ein Hydrazin-Überschuß zu vermeiden ist, wenn man das Primärprodukt fassen will. Es genügt indessen nicht, eine hydrazinfreie Hydrazid-Suspension bei 0° mit Stilben zu versetzen und dann zu hydrolysieren. Natriumhydrazid allein lagert sich nämlich — gleichgültig ob in Äther, Tetrahydrofuran oder Benzol — bei niederen Temperaturen nur sehr langsam und unvollständig an Stilben an. Es muß daher für die präparative Darstellung von I ein Kunstgriff angewandt werden: Einer ätherischen Stilben-Lösung, in der überschüssiges Natriumamid suspendiert ist, läßt man bei 0° unter Rühren langsam  $\frac{2}{3}$  der dem Amid äquivalenten Menge Hydrazin zutropfen und rührt das schwarzbraune Reaktionsgemisch noch 1 Stde. bei 0°. Bei der Hydrolyse fällt dann die Base I in über 50-proz. Ausbeute an. — Offenbar genügt die unter diesen Bedingungen jeweils im Reaktionsgemisch vorliegende Menge Hydrazin zur Förderung der Hydrazid-Addition, während sie für die rasche Zersetzung des Hydrazid-Addukts noch nicht ausreicht.

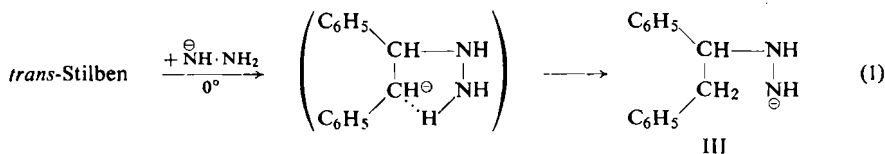
Neben I konnte kein weiteres basisches Reaktionsprodukt nachgewiesen werden. Daraus ergibt sich, daß die Additionsreaktion zwischen Natriumhydrazid und Stilben, anders als bei der entsprechenden Reaktion mit Styrol<sup>12)</sup>, auf der ersten Stufe stehen bleibt, also nicht zu II oder dem entsprechenden trisubstituierten Hydrazin führt.

Ändert man den eben beschriebenen Versuch in der Weise ab, daß vor der Hydrolyse auf 35° erwärmt wird, bis nach 30 Min. die beim Erwärmen verstärkt eingetretene Gasentwicklung schwach und das Reaktionsgemisch gelbbraun ist, so enthält das Hydrolysat statt der Base I das erwartete Reduktionsprodukt Bibenzyl (gef. 55%), daneben aber auch noch Toluol und Benzaldehyd-hydrazon (gef. 0.34 bzw. 0.30 Mol/Mol Stilben). Die letzteren Verbindungen können nur durch Spaltung des Stilbens an der olefinischen Doppelbindung entstanden sein.

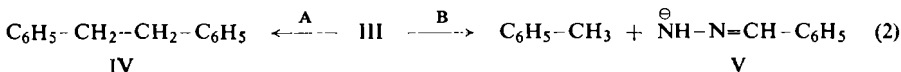
In Anbetracht der Verhältnisse bei der Addition von Natriumhydrazid an Styrol<sup>12)</sup> schließen wir aus den geschilderten Befunden, daß bei der Umsetzung von Stilben mit

<sup>12)</sup> TH. KAUFFMANN, C. KOSEL und D. WOLF, Chem. Ber. 95, 1540 [1962].

Natriumhydrazid, gemäß dem Schema (1), zunächst das Hydrazid-Addukt III mit der negativen Ladung am  $\beta$ -Stickstoff gebildet wird.



Enthält das Reaktionsgemisch viel freies Hydrazin, so geht III in Bibenzyl (IV) über; diese Reaktion, über deren Mechanismus wir gesondert berichten werden, ist bereits bei Raumtemperatur sehr rasch. Liegt dagegen kein oder wenig freies Hydrazin vor, dann ist der Übergang von III in IV so erschwert, daß beim Erwärmen auch noch eine Konkurrenzreaktion, die Spaltung der aliphatischen CC-Bindung von III, erfolgt, bei der Toluol und Benzaldehyd-hydrazon – letzteres wohl in Form des mesomeren Hydrazonid-Ions V – entstehen. Diese Reaktion, die man hier als Nebenreaktion beobachtet, wird, wie wir bereits vorläufig mitgeteilt haben<sup>13)</sup>, bei Styrol und seinen Derivaten unter den gleichen Bedingungen zur Hauptreaktion.



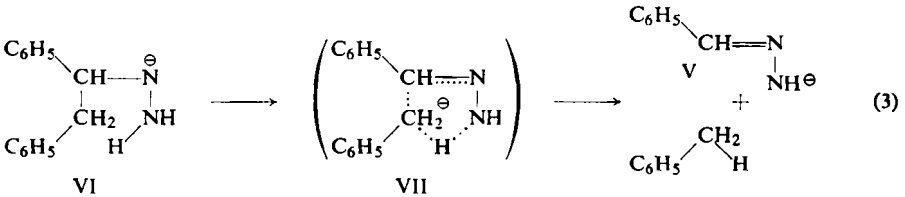
Wenn III tatsächlich die Zwischenstufe bei der Reduktion von Stilben zu Bibenzyl darstellt, sollte die Base I bei der aufeinanderfolgenden Einwirkung von Natriumamid und Hydrazin in Bibenzyl übergehen. Wie das Experiment zeigt, ist dies auch der Fall: es entstand in 36-proz. Ausbeute Bibenzyl. Daneben bildeten sich aber auch Toluol und Benzaldehyd-hydrazon (gef. 0.47 bzw. 0.39 Mol/Mol Stilben), somit trat neben der reduktiven Enthydrazinierung auch Spaltung der aliphatischen CC-Bindung von I ein.

Ein zweiter Versuch zeigte, daß auch bei der gleichzeitigen Einwirkung von Natriumhydrazid und Hydrazin auf I, also unter Bedingungen, die besonders günstig für die reduktive Enthydrazinierung erscheinen mußten, neben Bibenzyl Toluol und Benzaldehyd-hydrazon gebildet werden. Merkwürdigerweise war unter diesen Bedingungen der Anteil des Bibenzyls mit 18% sogar geringer als beim ersten Versuch.

Den zunächst überraschenden Befund, daß bei der gleichzeitigen Einwirkung von Natriumhydrazid und Hydrazin, d. h. unter Bedingungen, die beim Stilben fast ausschließlich zu Bibenzyl führen, aus I neben Bibenzyl in beträchtlichem Maße Toluol und Benzaldehyd-hydrazon entstehen, deuten wir so, daß die Metallierung von I nicht nur zum „ $\beta$ -Hydrazid-Ion“ III – der Endstufe der im Schema (1) formulierten Hydrazid-Addition –, sondern auch zum „ $\alpha$ -Hydrazid-Ion“ VI führt, und daß nur

<sup>13)</sup> TH. KAUFFMANN, H. HENKLER, C. KOSEL, E. RAUCH, J. SCHULZ und R. WEBER, *Angew. Chem. internat. Edit.* 1, 456 [1962]. In der deutschen Fassung (*Angew. Chem.* 74, 650 [1962]) entstanden nach Abschluß der Korrekturen durch eine Umstellung bzw. die Abänderung des im letzten Abschnitt enthaltenen, in Verbindung mit dem Formelschema  $\text{>C=C<} \rightarrow \text{>CO} + \text{OC<}$  kaum mißverständlichen Ausdrucks „C: C-Bindungen“ in „CC-Bindungen“ zwei Fehler. In der dritten Zeile der linken Spalte muß es auf S. 651 statt „im obigen Schema“ heißen: „im folgenden Schema“. Im letzten Abschnitt muß für „CC-Bindungen“ gelesen werden: „CC-Doppelbindungen“.

III direkt<sup>14)</sup> in Bibenzyl übergeht, während sich VI unter Spaltung der aliphatischen CC-Bindung stabilisiert<sup>14)</sup>. Für die Aufspaltung von VI in V und Toluol ziehen wir den im Schema (3) formulierten Mechanismus mit dem Übergangsstadium VII in Betracht.



Vermutlich erfolgt der im Schema (2) mit B gekennzeichnete Übergang des Anions III in das Benzaldehyd-hydrazonid-Ion und Toluol ebenfalls über VI, indem sich III zum Anion VI isomerisiert<sup>14)</sup>, welches dann Spaltung an der aliphatischen CC-Bindung erleidet.

Bei der Einwirkung von Natriumamid auf die Base I tritt eine blaßgelbe Farbe auf; erst bei Zugabe von Hydrazin erfolgt die auch bei der Reduktion von Stilben mit Natriumhydrazid und Hydrazin beobachtete Verfärbung nach Schwarzbraun. Diese Befunde machen eine Komplexbildung zwischen Hydrazin und der Natrium-Verbindung von III wahrscheinlich.

#### B. WEITERE REDUKTIONEN

Außer beim Stilben wurde auch beim Phenanthren, Anthracen und Tetracen geprüft, ob Natriumhydrazid allein, d. h. ohne gleichzeitige Einwirkung von freiem Hydrazin, Reduktion bewirkt. Dabei ergab sich, daß Phenanthren ebenso wie Stilben nur in Gegenwart von Hydrazin in größerem Ausmaß reduziert wird. Dagegen ist für die Reduktion von Anthracen (vgl. Versuchsteil) und Tetracen zu den 9.10-Dihydro-Verbindungen freies Hydrazin nicht erforderlich<sup>15)</sup>.

Von den in der Tab. 1 aufgeführten Reduktionen sei noch auf diejenige des 1.4-Distyryl-benzols und Phenanthrens näher eingegangen:

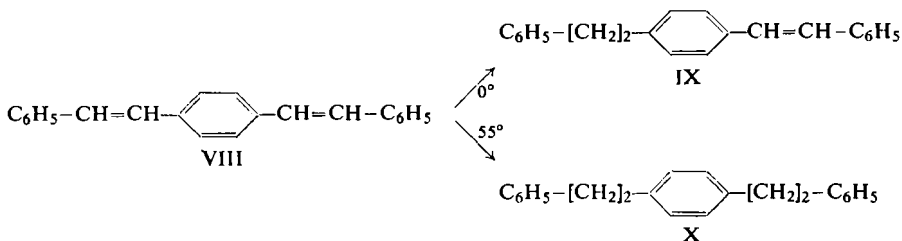
Die Reduktion des 1.4-Distyryl-benzols (VIII) bei 0° in Äther mit Natriumhydrazid und Hydrazin ist von besonderem Interesse, da unter diesen Bedingungen nur eine der beiden gleichartigen olefinischen Doppelbindungen selektiv reduziert wird; das noch nicht beschriebene 4-[β-Phenäthyl]-1-styryl-benzol (IX) wurde in 95.5-proz. Ausbeute erhalten. Die weitere Reduktion zum 1.4-Di-[β-phenäthyl]-benzol (X) findet erst beim Erhitzen statt.

Die mit über 90-proz. Ausbeute erfolgende Reduktion des *Phenanthrens* zu 9.10-Dihydro-phenanthren ist u. E. die derzeit beste Methode zur Darstellung von 9.10-

<sup>14)</sup> Aus einer Reihe von Beobachtungen (D. WOLF, Dissertat., Techn. Hochschule Darmstadt, voraussichtlich 1963) schließen wir, daß allgemein α- und β-Alkyl-hydrazid-Ionen miteinander im Gleichgewicht stehen.

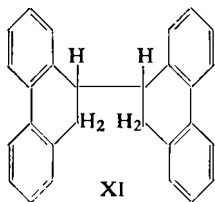
<sup>15)</sup> Entsprechende Unterschiede wurden bei der reduktiven Enthalogenerung (Angew. Chem. 74, 248 [1962]) beobachtet: Während 2-Chlor-naphthalin durch Natriumhydrazid in Äther glatt reduktiv enthalogeneriert wird, erfolgt die entsprechende Reaktion nach H. ZENGEL (Diplomarb., Techn. Hochschule Darmstadt 1962) beim 2.3-Dibrom-cumaron nur dann, wenn außer Natriumhydrazid auch Hydrazin im Reaktionsgemisch vorliegt.

Dihydro-phenanthren im Laboratoriumsmaßstab: Bei der Reduktion des Phenanthrens mit Natrium in Amylalkohol<sup>16)</sup> entsteht die 9.10-Dihydro-Verbindung nur in 19-proz. Ausbeute, zusammen mit dem schwer abtrennbaren 1.2.3.4-Tetrahydro-



phenanthren. — Bei der katalytischen Hydrierung<sup>16,17)</sup> des Phenanthrens, die bei Verwendung eines Kupfer-Chrom-Bariumoxyd-Katalysators in fast 80-proz. Ausbeute zur 9.10-Dihydro-Verbindung führt, muß das Phenanthren auf umständliche Weise von Katalysatorgiften gereinigt werden, gegen die das Reduktionsmittel Natriumhydrazid/Hydrazin natürlich unempfindlich ist.

Als Nebenprodukt, das sich wegen seines hohen Siedepunkts vom 9.10-Dihydro-phenanthren leicht abtrennen läßt, wurde bei der Reduktion des Phenanthrens mit Natriumhydrazid und Hydrazin in 6-proz. Ausbeute ein Kohlenwasserstoff erhalten, dem wir auf Grund der Analyse und Molekulargewichtsbestimmung sowie der Darstellungsweise die Konstitution XI zuschreiben. Seine Bildung hat ihre Analogie in der Bildung von Biacridan-(9.9') bei der Reduktion von Acridin zu 9.10-Dihydro-acridin (= Acridan) mit Natrium-methylhydrazid<sup>18)</sup>.



Außer bei der Reduktion des Stilbens traten auch bei allen übrigen in Tab. 1 aufgeführten Reduktionen intensiv farbige Zwischenstufen auf. Da die Zwischenstufe der Stilben-Reduktion — wenn man von der wahrscheinlichen Komplexbildung

mit Hydrazin absieht — ein Stilben-Natriumhydrazid-Addukt darstellt, ist anzunehmen, daß auch die übrigen Reduktionen über Kohlenwasserstoff-Natriumhydrazid-Addukte verlaufen.

Es erschien möglich, durch Hydrolyse der schwarzen Additionsverbindung, die bei der Reduktion des Anthracens als Zwischenstufe auftritt, 9-Hydrazino-9.10-dihydro-anthracen zu erhalten, denn die vergleichbaren Substanzen 9-Hydroperoxy-9.10-dihydro-anthracen<sup>19)</sup> und 9-[*N,N*-Dimethyl-hydrazino]-9.10-dihydro-acridin<sup>1)</sup> sind erstaunlich beständig. Bei dem Versuch wurde jedoch lediglich das eingesetzte Anthracen wiedergewonnen. Offenbar ist 9-Hydrazino-9.10-dihydro-anthracen ebenso unbeständig wie 9-Hydrazino-9.10-dihydro-acridin, dessen Darstellung aus seinem Natriumsalz ebenfalls nicht gelungen ist<sup>1)</sup>.

Wir danken der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT und dem FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE für finanzielle Unterstützung, der BADISCHEN ANILIN- & SODA-FABRIK für die Überlassung von Chemikalien.

<sup>16)</sup> G. SCHROETER, H. MÜLLER, und J. Y. S. HUANG, Ber. dtsch. chem. Ges. **62**, 645 [1929].

<sup>17)</sup> A. BURGER und E. MOSETTIG, J. Amer. chem. Soc. **58**, 1857 [1936].

<sup>18)</sup> H. HACKER, Dissertat. Techn. Hochschule Darmstadt 1961.

<sup>19)</sup> A. F. BICKEL und E. C. KOOYMAN, J. chem. Soc. [London] **1956**, 2215.

## BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

## 1. Allgemeines

Die Reduktionen wurden unter Reinstickstoff (vgl. I. c.<sup>12)</sup>) in der früher beschriebenen<sup>12)</sup>, durch einen 1 cm dicken Plexiglas-Schutzschild abgeschirmten Apparatur durchgeführt. Die für die Umsetzungen mit Natriumhydrazid verwendeten Lösungsmittel und Reagenzien waren sorgfältig getrocknet. Wasserfreies Hydrazin wurde nach dem auf F. RASCHIG<sup>20)</sup> zurückgehenden Verfahren von G. BRAUNITZER<sup>21,22)</sup> dargestellt.

2. Reduktion von *trans*-Stilben zu Bibenzyl

## a) Reduktion mit Natriumhydrazid und Hydrazin

Eine Suspension von 0.155 Mol *Natriumamid* (6.7 g eines 90-proz. Präparates) in 100 ccm Benzol wurde bei Raumtemp. mit 0.30 Mol *Hydrazin* (9.7 g eines 99-proz. Präparates) versetzt, wobei sich unter Temperaturerniedrigung und starker Ammoniak-Entwicklung eine blaßgelbe Natriumhydrazid-Suspension bildete. Nachdem die Gasentwicklung abgeklungen war, ließ man bei 30° unter Rühren eine Lösung von 0.05 Mol (9.0 g) *Stilben* in 150 ccm Benzol innerhalb von 45 Min. zutropfen. Bei jedem Tropfen entstand an der Eintropfstelle eine schwarzbraune Färbung, die augenblicklich unter Aufschäumen der Flüssigkeit einer gelbgrünen wich. Das entwickelte Gas bestand aus Ammoniak und Stickstoff (s. u.). Nach dem Zutropfen der *Stilben*-Lösung wurde noch 20 Min. bei 30° gerührt, wobei nur geringe Gasentwicklung<sup>23)</sup> stattfand und die Farbe der Suspension gelbgrün blieb<sup>24)</sup>. Zur Hydrolyse ließ man dem im Eisbad gekühlten Reaktionsgemisch 20 ccm Äther/Äthanol-Gemisch (5 : 1) und dann 20 ccm Wasser zutropfen, wobei zwei farblose Phasen entstanden. Nach Trennung der Phasen wurde die wäßrige zweimal mit Benzol ausgeschüttelt. Beim Eindampfen der vereinigten, über Natriumsulfat getrockneten benzolischen Phasen hinterblieb ein kristalliner Rückstand (Schmp. 46–48°), aus dem durch Umkristallisieren aus Äthanol 8.6 g (92%) nahezu reines *Bibenzyl* vom Schmp. 49–50° (Lit.<sup>25)</sup>: 51.5–52.5°; Misch-Schmp. mit authent. Subst.; IR-Spektrum) erhalten wurden.

Bei einer entsprechenden Umsetzung, bei der vor der Zugabe des *Stilbens* 20 Min. auf 30–40° erwärmt worden war, um eine quantitative Hydrazid-Bildung sicherzustellen, wurde das Molverhältnis der bei der *Stilben*-Zugabe gebildeten Gase Stickstoff und Ammoniak zu 1 : 1.7 ermittelt.

<sup>20)</sup> Ber. dtsh. chem. Ges. **43**, 1927 [1910].

<sup>21)</sup> Chem. Ber. **88**, 2029 [1955]; Gehaltsbestimmung: vgl. I. c.<sup>12)</sup>.

<sup>22)</sup> Bei der Anwendung dieser Methode, die von uns mehr als 20mal ohne Zwischenfall benutzt wurde, ereignete sich kürzlich in unserem Laboratorium bei der ersten Destillation eine heftige Explosion. Sehr wahrscheinlich ist die Explosion darauf zurückzuführen, daß in diesem Fall statt des vorgeschriebenen Ölbad es ein nach dem Spiegelbrenner-Prinzip arbeitendes elektrisches Heizgerät („Multihitz“; Fa. Gestigkeit, Düsseldorf; ohne Flüssigkeitsfüllung) verwendet wurde. Anscheinend platzte infolge örtlicher Überhitzung der mit dem größtenteils ungelöst am Boden des Kolbens liegenden Natriumhydroxyd und Hydrazinhydrat beschickte Glaskolben, und das auslaufende Hydrazin wurde an der glühenden Heizspirale gezündet. — Wir empfehlen, nicht nur die erste, sondern auch die zweite Destillation i. Vak. und unter Reinstickstoff vorzunehmen und, um Überhitzung auszuschließen, statt des Ölbad es ein Wasserbad zu verwenden. Die Apparatur muß durch Schutzschilde splittersicher abgeschirmt werden.

<sup>23)</sup> Diese Gasentwicklung ist wohl auf die durch Natriumhydrazid katalysierte Zersetzung des Hydrazins zurückzuführen. Vgl. TH. KAUFFMANN, J. HANSEN, C. KOSEL und W. SCHOENECK, Liebigs Ann. Chem. **656**, 103 [1962], Anm.<sup>26)</sup>.

<sup>24)</sup> Durch anschließendes Erhitzen auf 40° konnte die *Bibenzyl*-Ausb. nicht gesteigert werden.

<sup>25)</sup> S. CANNIZZARO und A. ROSSI, Liebigs Ann. Chem. **121**, 251 [1862].

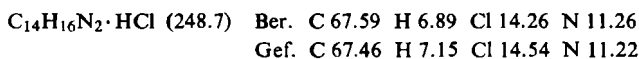
## b) Reduktion mit Natriumhydrazid; „Umgekehrtes Zutropfverfahren“

0.05 Mol *trans*-Stilben (9.0 g) und 0.17 Mol<sup>26)</sup> Natriumamid (7.2 g eines 90-proz. Präparates) wurden in 250 ccm Äther vorgelegt. Unter Rühren ließ man bei 0° innerhalb von 10 Min. 0.15 Mol Hydrazin (4.8 g eines 99-proz. Präparates) zutropfen, wobei sich die Suspension über Türkisblau und Gelb nach Schwarzbraun verfärbte. Bei anschließendem 1 stdg. Rühren bei 0° erfolgte weder Farbveränderung noch nennenswerte Gasentwicklung; erst als danach 1 Sde. auf 34° erwärmt wurde, trat unter Ammoniak- und Stickstoff-Entwicklung Verfärbung nach Hellbraun ein. Es wurde wie bei 2. a) hydrolysiert. Nach Trennung der beiden farblosen Phasen wurde die wäßrige zweimal mit je 25 ccm Äther ausgeschüttelt. Aus den vereinigten, getrockneten Ätherauszügen wurde unter Verwendung einer Widmer-Spirale das Lösungsmittel abdestilliert. Anschließend wurden — ohne Widmer-Spirale — nach einem geringen Vorlauf 0.95 g Toluol überdestilliert, wobei ein gelbes Öl zurückblieb, das farblose Kristalle enthielt. Nach 12 Stdn. wurden die Kristalle (4.8 g; Schmp. 48–49°) abgesaugt und als fast reines Bibenzyl (IR-Spektrum, Misch-Schmp.) identifiziert. Bei der Destillation der Mutterlauge gingen 2.0 g eines Öls vom Sdp.<sub>15</sub> 142–144° über, bei dem es sich um mit Bibenzyl verunreinigtes Benzaldehyd-hydrazon (Lit.<sup>27)</sup>: Sdp.<sub>14</sub> 140°) handelt; ein Vergleich des IR-Spektrums mit den IR-Spektren einer Reihe künstlicher Benzaldehyd-hydrazon/Bibenzyl-Gemische zeigte, daß der Bibenzyl-Gehalt etwa 10% beträgt. Die Identifizierung des Hydrazons erfolgte durch Überführung in das Phenylsenfö- und Acetyl-Derivat (Schmp. 189° bzw. 134°) und Vergleich mit den authent. Substanzen<sup>28)</sup> (Misch-Schmp.; IR-Spektrum). Der geringe Destillationsrückstand enthielt etwas Benzalazin, das bei der Aufarbeitung aus dem Hydrazon entstand. — Unter Berücksichtigung der Tatsache, daß bei einem Kontrollversuch aus einer Lösung von 3 g Toluol in 300 ccm Äther nach Abdestillieren des Äthers (mit der beim obigen Versuch verwendeten Widmer-Spirale) nur 63% des eingesetzten Toluols zurückgewonnen wurden, beträgt die Toluol-Ausb.<sup>29)</sup> 34%. Berücksichtigt man, daß die Benzaldehyd-hydrazon-Fraktion 10% Bibenzyl enthielt, beträgt die Benzaldehyd-hydrazon-Ausb.<sup>29)</sup> 30% und die Bibenzyl-Ausb. 55%.

c) Isolierung des Protonierungsproduktes der Zwischenstufe; Präparative Darstellung von [ $\alpha,\beta$ -Diphenyl-äthyl]-hydrazin (I)

0.05 Mol *trans*-Stilben (9.0 g) und 0.15 Mol<sup>26)</sup> Natriumamid (6.6 g eines 90-proz. Präparates) wurden, wie bei 2. b) beschrieben, in 250 ccm Äther mit 0.10 Mol Hydrazin (3.2 g eines 99-proz. Präparates) umgesetzt. Nach 1 1/2 stdg. Rühren bei 0° wurde nicht erwärmt, sondern hydrolysiert. Nach Trennung der beiden farblosen Phasen wurde die wäßr. Phase zweimal ausgeäthert. Die vereinigten äther. Lösungen wurden mit 100 ccm *n* HCl extrahiert. Der salzsaure Auszug wurde unter Eiskühlung mit festem Natriumhydroxyd versetzt und die sich ausscheidende ölige Base in Äther aufgenommen. Bei der Destillation des Rückstandes, der beim Eindampfen des getrockneten Ätherauszuges erhalten wurde, gingen 5.6 g (53%) eines farblosen Öles vom Sdp.<sub>0.04</sub> 129–132° über, bei dem es sich nach den Analysenwerten der Salze und des Phenylsenfö-Derivats (s. u.) um das noch nicht beschriebene [ $\alpha,\beta$ -Diphenyl-äthyl]-hydrazin (I) handelt. Die freie Base zersetzt sich an der Luft langsam unter Stickstoff-Entwicklung.

Das aus Äther mit überschüssiger äther. Salzsäure gefällte Monohydrochlorid schmolz nach dem Umkristallisieren aus 2*n* HCl konstant bei 152–154° (Nadeln).



<sup>26)</sup> Somit lag ein Überschuß an Natriumamid vor.

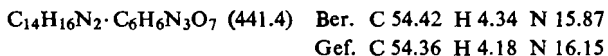
<sup>27)</sup> TH. CURTIUS und L. PFLUG, J. prakt. Chem. [2] 44, 537 [1891].

<sup>28)</sup> TH. CURTIUS und H. FRANZEN, Ber. dtsch. chem. Ges. 35, 3236 [1902].

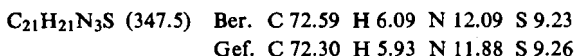
<sup>29)</sup> Berechnet für die im allgemeinen Teil formulierte Stilben-Spaltung.



Das aus Äther mit der berechneten Menge äther. Pikrinsäure gefällte *Monopikrat* bildete nach dem Umkristallisieren aus Äthanol konst. bei 160–161° (Zers.) schmelzende Blättchen.



Das *Phenylsenfölderivat* bildete sich beim kurzen Aufkochen der äther. Lösung äquimol. Mengen der Komponenten. Nach Umkristallisieren aus Äthanol lag der Schmp. konst. bei 139° (farbl. Nadeln).



Beim Eindampfen der mit verd. Salzsäure extrahierten äther. Lösung (s. o.) hinterblieben 2.9 g eines gelben Öls. Bei der Destillation gingen 0.3 g Benzaldehyd und 0.6 g Stilben, aber kein Bibenzyl über. Aus dem braunen harzigen Destillationsrückstand ließ sich keine definierte Verbindung gewinnen.

#### d) Überführung des [ $\alpha$ - $\beta$ -Diphenyl-äthyl]-hydrazins (I) in Bibenzyl

$\alpha$ ) *Aufeinanderfolgende Einwirkung von Natriumamid und Hydrazin auf I*: Zu einer Suspension von 0.075 Mol *Natriumamid* (3.3 g eines 90-proz. Präparates) in 150 ccm Äther ließ man bei Raumtemp. unter Rühren eine Lösung von 0.024 Mol (4.5 g) *Base I* in 40 ccm Äther tropfen und rührte anschließend noch 2 Stdn. bei Raumtemp., wobei sich das Gemisch unter langsamer Ammoniak-Entwicklung blaßgelb färbte. Dann wurden innerhalb 1 Stde. unter Rühren 0.225 Mol *Hydrazin* (7.2 g eines 99-proz. Präparates) zugegeben. Das nunmehr braunschwarze Reaktionsgemisch wurde auf 35° erwärmt, bis nach 1/2 Stde. die beim Erwärmen eingetretene Gasentwicklung schwach und das Reaktionsgemisch braungelb war. Die Hydrolyse und Aufarbeitung erfolgten analog 2. b). Es wurden 36% *Bibenzyl*, 47%<sup>29)</sup> *Toluol* und 39%<sup>29)</sup> *Benzaldehyd-hydrazon* nachgewiesen.

$\beta$ ) *Gleichzeitige Einwirkung von Natriumhydrazid und Hydrazin auf I*: In eine auch 0.048 Mol freies *Hydrazin* enthaltende Suspension von 0.036 Mol *Natriumhydrazid* in 80 ccm Äther, die wie früher beschrieben<sup>12)</sup> bereitet wurde, ließ man bei Raumtemp. unter Rühren eine Lösung von 0.024 Mol (4.5 g) der *Base I* in 40 ccm Äther eintropfen, wobei sich das Reaktionsgemisch unter Gasentwicklung rasch braunschwarz färbte. Anschließend wurde auf 34° erwärmt, bis nach 2 Stdn. die Gasentwicklung nur noch schwach und das Reaktionsgemisch gelbbraun war. Die Aufarbeitung des wie bei 2. a) hydrolysierten Gemisches erfolgte analog 2. b). Das *Bibenzyl*, das erst nach Zugabe von Impfkeimen kristallisierte, wurde nach mehrtägigem Aufbewahren des Gemisches bei 8° abgesaugt. Es wurden 18% *Bibenzyl*, 42%<sup>29)</sup> *Toluol* und 34%<sup>29)</sup> *Benzaldehyd-hydrazon* nachgewiesen.

### 3. Reduktion von 1.4-Distyryl-benzol<sup>30)</sup> (VIII)

#### a) Darstellung von 4-[ $\beta$ -Phenäthyl]-1-styryl-benzol (IX)

Einer Suspension von 0.03 Mol (8.7 g) *VIII* und 0.2 Mol *Natriumamid* in 120 ccm Äther ließ man bei 0° unter Rühren 0.4 Mol wasserfreies *Hydrazin* zulaufen<sup>31)</sup>. Das Gemisch färbte sich dabei unter starker Ammoniak- und Stickstoff-Entwicklung sogleich tiefblau. Es wurde bei 0° gerührt, bis nach 3 Stdn. die Gasentwicklung nahezu aufgehört hatte. Bei der Hydrolyse des schmutzig-blaugrünen Gemisches (wie bei 2. a)) entstanden 2 farblose Phasen, in denen

<sup>30)</sup> Badische Anilin- & Soda-Fabrik.

<sup>31)</sup> Wegen der Schwerlöslichkeit von *VIII* ist das hier angewandte „umgekehrte Zutropfverfahren“ günstiger als das unter 2. a) beschriebene Verfahren, das wir normalerweise bei Reduktionen mit *Natriumhydrazid* vorziehen.

farblose Kristalle suspendiert waren. Durch Umkristallisieren der abfiltrierten Kristalle (7.3 g) aus Chloroform/Äthanol (3 : 1) wurden 7.1 g farblose Nadeln vom konst. Schmp. 157° erhalten.

$C_{22}H_{20}$  (284.4) Ber. C 92.92 H 7.08 Gef. C 92.95 H 7.14

Durch Eindampfen der filtrierten benzolischen Phase, Chromatographieren des schmierigen Eindampfrückstandes an einer Aluminiumoxyd-Säule (basisches  $Al_2O_3$  der Fa. Woelm) mit Benzol und Eluieren der im UV-Licht blau fluoreszierenden Bande durch Auskochen mit Benzol wurden weitere 1.3 g der gleichen Substanz gewonnen. Nach den Analysenwerten und dem Vermögen, 1 Mol. Brom zu addieren, liegt in dem Reaktionsprodukt der noch nicht beschriebene *Kohlenwasserstoff IX* vor. Ausb. 95.5%.

Zur Darstellung der *Dibrom-Verbindung* wurde eine Lösung von *IX* in Chloroform mit überschüss. Brom versetzt und 30 Min. auf 40° erwärmt. Der beim Eindampfen erhaltene feinkristalline Rückstand wurde aus Essigester zum konst. Schmp. 198–199° umkristallisiert.

$C_{22}H_{20}Br_2$  (444.2) Ber. C 59.51 H 4.53 Br 35.97 Gef. C 59.25 H 4.67 Br 35.71

#### b) Darstellung von 1.4-Di-[ $\beta$ -phenäthyl]-benzol (*X*)

Bei einem Versuch mit dem gleichen Ansatz wie bei 3. a), aber mit Diisopropyläther als Lösungsmittel, wurde nach der Zugabe des Hydrazins auf 50–55° erwärmt, bis nach 3 Stdn. die Gasentwicklung nur noch schwach war. Bei der Hydrolyse (wie bei 2. a)) des schmutzigen Reaktionsgemisches bildeten sich 2 klare farblose Phasen, in denen farblose Kristalle suspendiert waren. Durch Umkristallisieren der abfiltrierten Kristalle (6.4 g; Schmp. 82–85°) aus Äthanol/Essigester (5 : 1) wurden 5.8 g Kristallblättchen vom konst. Schmp. 90–91° erhalten. Weitere 2.5 g der gleichen Substanz wurden gewonnen, als man den schmierigen, farblosen, an der Luft rasch gelb werdenden Eindampfrückstand der filtrierten Diisopropyläther-Phase an einer Aluminiumoxyd-Säule (basisches  $Al_2O_3$  der Fa. Woelm) mit absol. Benzol chromatographierte und die im UV-Licht blau fluoreszierende Zone mit heißem Benzol eluierte. Den Analysenwerten und der Beständigkeit gegen Brom zufolge, liegt der anscheinend noch nicht beschriebene *Kohlenwasserstoff X* vor. Ausb. 93%.

$C_{22}H_{22}$  (286.4) Ber. C 92.27 H 7.73 Gef. C 92.34 H 7.86

Die gleiche Substanz (Misch-Schmp.) wurde auch durch Hydrierung von VIII in einem Eisessig/Benzol-Gemisch (1 : 1) mit Platinoxid als Katalysator erhalten.

#### 4. Reduktion von 1.4-Diphenyl-butadien-(1.3) zu 1.4-Diphenyl-butan

Bei der Reduktion von 4.1 g des Diens (Umsetzung und Aufarbeitung wie bei 2. a); Bedingungen: Tab. 1; Farbe des Reaktionsgemisches zunächst indigoblau, nach dem Erhitzen grau) erhielt man 4.1 g gelbes Öl, aus dem sich durch Destillation 1.7 g (43%) reines 1.4-Diphenyl-butan vom Schmp. 51° (Misch-Schmp. mit authent. Subst.<sup>32)</sup>; IR-Spektrum) abtrennen ließen. Als Rückstand verblieb ein braunes, i. Hochvak. nicht destillierbares Harz.

#### 5. Reduktion von Cyclooctatetraen<sup>30</sup> zu Cyclooctatrien-(1.3.5)

Die Reduktion von 15.6 g Cyclooctatetraen mit Natriumhydrazid und Hydrazin (Umsetzung und Aufarbeitung wie bei 2. a); Bedingungen: Tab. 1; Farbe des Reaktionsgemisches zunächst orangerot, gegen Ende der Gasentwicklung schwarz) führte zu einem roten Öl, bei dessen Destillation 13.5 g (85%) Cyclooctatrien-(1.3.5)<sup>33,34</sup> vom Sdp.<sub>11</sub> 35–37° gewonnen wurden. Die Konstitution ergibt sich aus der Analyse des Kohlenwasserstoffs sowie seines Malein-

<sup>32</sup>) R. KUHN und A. WINTERSTEIN, Helv. chim. Acta 11, 137 [1928].

<sup>33</sup>) A. C. COPE, H. R. NACE und L. L. ESTES JR., J. Amer. chem. Soc. 72, 1127 [1950].

<sup>34</sup>) A. C. COPE und F. A. HOCHSTEIN, J. Amer. chem. Soc. 72, 2515 [1950].

säureanhydrid-Addukts vom Schmp. 143–144° (Lit.<sup>33</sup>): 144–144.8°. Das UV-Spektrum des Kohlenwasserstoffs stimmt mit dem UV-Spektrum des Cyclooctatriens-(1.3.5)<sup>34</sup> überein; von dem des 1.3.6-Isomeren<sup>34</sup>) unterscheidet es sich deutlich.

### 6. Reduktion von Acenaphthylen zu Acenaphthen

Durch Reduktion von 9.4 g *Acenaphthylen* (Umsetzung und Aufarbeitung analog 2. a); Bedingungen: Tab. 1; bei der Zugabe des *Acenaphthylens* verfärbte sich das Gemisch sogleich über Dunkelgrün nach Schwarz und blieb bis zum Ende der Gasentwicklung schwarz) erhielt man 9.4 g braune, bei 80–83° schmelzende Kristalle. Durch Umkristallisieren aus Äthanol wurden daraus 7.7 g (81%) reines *Acenaphthen* vom Lit.<sup>35</sup>-Schmp. 95° (Misch-Schmp.; IR-Spektrum) isoliert.

### 7. Reduktion von Phenanthren zu 9.10-Dihydro-phenanthren

Die Umsetzung und Aufarbeitung erfolgten analog 2. a) (Bedingungen: Tab. 1). Bei der Zugabe des Phenanthrens bei 0° färbte sich die Hydrazid-Suspension dunkelgrün; beim Erhitzen erfolgte unter Ammoniak- und Stickstoff-Entwicklung Verfärbung nach Schwarz und dann nach Orangerot. Aus 8.25 g *Phenanthren* erhielt man 8.2 g gelbes Öl, dessen Destillation 7.64 g (92%) praktisch reines (IR-Spektrum) *9.10-Dihydro-phenanthren* vom Sdp.<sub>22</sub> 174–176° lieferte. Nach zweimaligem Umkristallisieren der im Eisschrank gebildeten Kristalle aus Methanol lag der Schmp. konst. bei 34–35° (Lit.<sup>16</sup>)-Schmp. 34.5–35°. Die Analyse des Kohlenwasserstoffs sowie des daraus gewonnenen Disulfonsäure-dichlorids (Schmp. 264–265°; Lit.<sup>16</sup>): 263°) ergab die erwarteten Werte.

Aus dem bei der Destillation des Rohproduktes gewonnenen kristallinen Rückstand (0.5 g) wurden durch Umkristallisieren aus Benzol farblose Nadeln vom konst. Schmp. 270–272° (Zers.) gewonnen. Auf Grund der Summenformel C<sub>28</sub>H<sub>22</sub> und der Bildungsweise ist anzunehmen, daß die noch nicht beschriebene Verbindung XI vorliegt. Reinausb. 6.4%.

C<sub>28</sub>H<sub>22</sub> (358.5) Ber. C 93.81 H 6.19  
Gef. C 93.26, 93.68 H 6.12, 6.24 Mol.-Gew. 317 (nach RAST)

### 8. Reduktion von Anthracen zu 9.10-Dihydro-anthracen

Die Umsetzung und Aufarbeitung erfolgte analog 2. a) (Bedingungen: Tab. 1<sup>36</sup>). Bei der Zugabe der Benzol/Diisopropyläther-Lösung des Anthracens bei 0° verfärbte sich die Hydrazid-Suspension über Blau nach Schwarz; eine nennenswerte Gasentwicklung trat nicht ein. Beim Erhitzen entwickelte sich ab 30° Ammoniak und Stickstoff, gleichzeitig ging die Farbe des Reaktionsgemisches langsam von Schwarz in Rotbraun über. — Aus 5.5 g *Anthracen* erhielt man als blaßgelbe Nadeln vom Schmp. 105–106° 5.4 g nahezu reines *9.10-Dihydro-anthracen* (Lit.<sup>37</sup>)-Schmp. 107–108°. Durch Umkristallisieren aus Äthanol wurden daraus 5.0 g (90%) der reinen Substanz gewonnen und durch Misch-Schmp. sowie IR-Spektrum identifiziert.

Bei einem entsprechenden Versuch, bei dem im Gegensatz zur oben beschriebenen Umsetzung kein freies Hydrazin, sondern ein Überschuß an Natriumamid im Reaktionsgemisch vorlag (Molverhältnis: Anthracen : Natriumamid : Hydrazin = 1 : 8 : 6; zur Vervollständi-

<sup>35</sup>) A. BEHR und W. A. VAN DORP, Liebigs Ann. Chem. 172, 265 [1874].

<sup>36</sup>) Damit in größerem Ausmaß Reduktion eintritt, müssen aus noch ungeklärten Gründen pro Mol Anthracen mindestens 3 Mol Natriumhydrazid eingesetzt werden.

<sup>37</sup>) C. LIEBERMANN, Liebigs Ann. Chem. 212, 5 [1882].

gung der Hydrazid-Bildung wurde nach der Zugabe des Hydrazins 30 Min. auf 35° erwärmt) betrug die Ausb. an reinem 9.10-Dihydro-anthracen 92%.

### 9. Reduktion von Tetracen zu 9.10-Dihydro-tetracen

Umsetzung und Hydrolyse erfolgten analog 2. a) (Bedingungen: Tab. 1). Bei der Zugabe der benzolischen Lösung des *Tetracens* (2.6 g) zu der eiskalten *Hydrazid*-Suspension färbte sich diese zunächst schwarz und dann blaugrün. Die bei 35–40° einsetzende Gasentwicklung war nach 4 stdg. Erhitzen auf 50–55° beendet. Bei der Hydrolyse des noch immer blaugrünen Reaktionsgemisches entstand eine braune wäßr. und eine farblose organische Phase. Durch Absaugen der darin suspendierten farblosen Kristalle und Umkristallisieren aus Benzol erhielt man 1.85 g reines 9.10-Dihydro-tetracen vom Lit.<sup>38)</sup>-Schmp. 206–207° (Misch-Schmp. mit authent. Subst.). 0.4 g des gleichen Produkts wurden bei der zu 2. a) analogen Aufarbeitung des filtrierten Hydrolysats gewonnen. Ausb. somit 84%.

<sup>38)</sup> S. GABRIEL und E. LEUPOLD, Ber. dtsch. chem. Ges. 31, 1276 [1898].