

THOMAS KAUFFMANN und HERBERT HENKLER

Metallhydrazide, VI¹⁾Über die Einwirkung von Natriumhydrazid, -methylhydrazid und -*N,N*-dimethyl-hydrazid auf *p*-Fluor-toluol

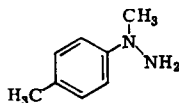
Aus dem Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Darmstadt
(Eingegangen am 7. Mai 1963)

Natriumhydrazid und Natrium-methylhydrazid reagieren in Äther oder Benzol bereits bei 30–35° mit *p*-Fluor-toluol nach dem Additions-Eliminierungs-Mechanismus unter ausschließlicher Bildung von *p*-Tolylhydrazin bzw. dessen *N*-Methyl-Verbindungen. Dagegen setzt die Reaktion von Natrium-*N,N*-dimethyl-hydrazid mit *p*-Fluor-toluol in Benzol erst bei 75–80° ein und verläuft nach dem Arin-Mechanismus. Das unterschiedliche Verhalten der Hydrazide wird darauf zurückgeführt, daß sich beim Hydrazid-Ion und bei den beiden isomeren Methylhydrazid-Ionen ein zum nucleophilen Zentrum β -ständiges H-Atom am Additionsprozeß beteiligen kann, beim *N,N*-Dimethyl-hydrazid-Ion dagegen nicht.

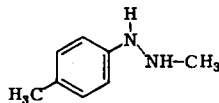
1. VERSUCHSERGEBNISSE

Natriumhydrazid reagiert in Äther oder Benzol bereits bei 30–35° mit *p*-Fluor-toluol. Je nachdem, ob freies Hydrazin im Reaktionsgemisch vorliegt oder nicht, entsteht dabei eine gelbrote oder zitronengelbe Suspension. Aus den nach mehrstündigem Erhitzen hydrolysierten Reaktionsgemischen wurde bei der Aufarbeitung als einziges Reaktionsprodukt *p*-Tolylhydrazin²⁾ erhalten. Bei der Umsetzung in Gegenwart von Hydrazin betrug die Ausbeute an fast reinem Produkt 96%. Wie die IR-Spektren zeigen, war *m*-Tolylhydrazin³⁾ im Rohprodukt höchstens zu 4% enthalten. — Bei entsprechenden Umsetzungen mit Fluorbenzol bildet sich fast quantitativ Phenylhydrazin.

Auch aus *Natrium-methylhydrazid* und *p*-Fluor-toluol entstehen bei 30–35° nur *p*-Substitutionsprodukte. α -Methyl-*p*-tolylhydrazin⁴⁾ (I) ist das Hauptprodukt. Das spurenweise Auftreten des β -Methyl-*p*-tolylhydrazins (II) im Rohprodukt geht daraus hervor, daß bei der Hydrierung außer *N*-Methyl-*p*-toluidin⁵⁾ ca. 1% *p*-Toluidin⁶⁾ gebildet wird.



I



II

1) V. Mittel.: TH. KAUFFMANN und H. MÜLLER, Chem. Ber. 96, 2206 [1963].

2) E. FISCHER, Ber. dtsh. chem. Ges. 9, 890 [1876].

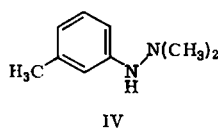
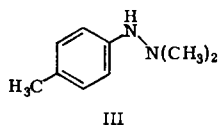
3) K. BUCHKA und F. SCHACHTEBECK, Ber. dtsh. chem. Ges. 22, 841 [1889].

4) H. LABHARDT und K. v. ZEMBRZUSKI, Ber. dtsh. chem. Ges. 32, 3062 [1899]; J. v. BRAUN und L. SCHÖRNIG, ebenda 58, 2158 [1925].

5) E. BAMBERGER und P. WULZ, Ber. dtsh. chem. Ges. 24, 2081 [1891].

6) Das zur Reaktion mit *p*-Fluor-toluol als Natriumverbindung und als freie Base eingesetzte Methylhydrazin enthielt kein Hydrazin (papierchromatographische Kontrolle; System *n*-Butanol/Ameisensäure/Wasser 12 : 0.5 : 2; Sichtbarmachung der Flecke mit ammoniakal. Silbernitrat-Lösg.). Das nachgewiesene *p*-Toluidin kann daher nicht aus *p*-Tolylhydrazin entstanden sein, das aus der Umsetzung von *p*-Fluor-toluol und Natriumhydrazid stammt.

Im Gegensatz zu Natriumhydrazid und Natrium-methylhydrazid reagiert *Natrium-N,N-dimethyl-hydrazid* in siedendem Äther noch nicht mit *p*-Fluor-toluol. Erst in Benzol bei 75–80° tritt — an der Verfärbung nach Braun erkennbar — langsame Umsetzung ein. Bei der Hydrolyse eines 4 Stdn. auf 80° gehaltenen Ansatzes wurde ein Basengemisch erhalten, das durch fraktionierte Destillation in eine Dimethyl-tolylhydrazin- und eine Dimethyl-ditolyl-hydrazin-Fraktion getrennt werden konnte. Erstere ging bei der Hydrierung unter Aufnahme von 1 Mol. H₂ und Abspaltung von Dimethylamin in ein Gemisch von *p*- und *m*-Toluidin im Verhältnis 42 : 58 (IR-Analyse) über. In diesem Verhältnis dürften also III und IV in der Dimethyl-tolylhydrazin-Fraktion vorliegen.



Die Dimethyl-ditolyl-hydrazin-Fraktion wurde noch nicht näher untersucht. Aus dem Intensitätsverhältnis der für *p*- bzw. *m*-Tolylreste von Tolylhydrazinen charakteristischen⁷⁾ out-of-plane-Schwingungsbande nahe 810/cm und 770/cm ist zu schließen, daß in dieser Fraktion *p*- und *m*-Tolylreste annähernd im Verhältnis 1:1 enthalten sind.

2. DEUTUNG DER VERSUCHSERGEBNISSE

Da bei der Umsetzung von *p*-Fluor-toluol mit *Natriumhydrazid* und Hydrazin in fast quantitativer Ausbeute *p*-Tolylhydrazin entsteht, erfolgt offenbar ausschließlich Substitution mit additivem Chemismus⁸⁾. Das gleiche ist für die Umsetzung von Natriumhydrazid mit Fluorbenzol zu Phenylhydrazin anzunehmen. Würde hier intermediär Dehydrobenzol auftreten, so hätte, wie bei der entsprechenden Umsetzung mit Chlor- oder Brombenzol⁷⁾, neben Phenylhydrazin auch symm. und asymm. Diphenylhydrazin entstehen müssen, was nicht der Fall ist.

Daß die Umsetzung des *p*-Fluor-toluols mit dem System Natriumhydrazid/Hydrazin nach dem additiven Mechanismus der nucleophilen aromatischen Substitution erfolgt, war überraschend, denn mit dem vergleichbaren System Lithiumpiperidid/Piperidin reagiert *p*-Fluor-toluol nach dem Arin-Mechanismus unter Bildung von *m*- und *p*-Piperidino-toluol^{9, 10)}. Der Unterschied im Substitutionsmechanismus läßt sich — wenn man von der weniger wahrscheinlichen Möglichkeit, daß dem Kation entscheidende Bedeutung zukommt, absieht — auf zweierlei Weise erklären: Entweder addiert sich das Hydrazid-Ion weit leichter als das Piperidid-Ion an *p*-Fluor-toluol, oder das Gleichgewicht zwischen *p*-Fluor-toluol V und seinem Anion VII liegt im Gegensatz zum ent-

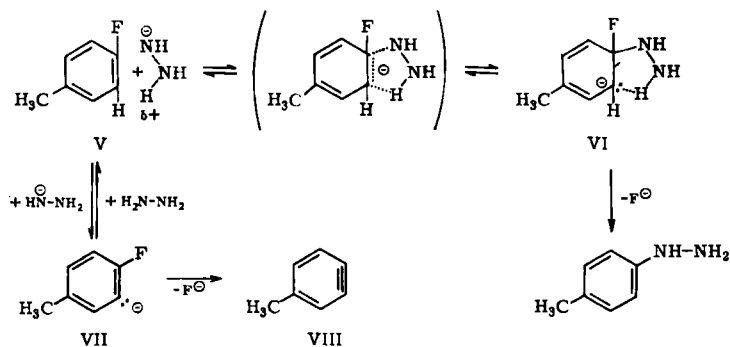
7) H. HENKLER, Dissertat., Techn. Hochschule Darmstadt 1962.

8) Vgl. J. SAUER und R. HUISGEN, *Angew. Chem.* **72**, 294 [1960].

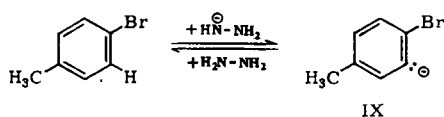
9) R. HUISGEN und J. SAUER, *Chem. Ber.* **91**, 1453 [1958]. Dort auch analoge Reaktion mit Lithium-diäthylamid/Diäthylamin.

10) Natriumamid reagiert nach unseren Beobachtungen in siedendem Äther nicht mit *p*-Fluor-toluol. — Nach F. W. BERGSTROM und Mitarbb., *J. org. Chemistry* **1**, 170 [1936], reagiert Kaliumamid in flüss. Ammoniak bei –33° nicht mit Fluorbenzol und auch bei 20° nur sehr langsam; über die bei 20° entstehenden Reaktionsprodukte werden keine Angaben gemacht.

sprechenden Gleichgewicht bei der Umsetzung mit Lithiumpiperidid/Piperidin so weit auf der Seite von V, daß die Reaktion VII \rightarrow VIII, die verhältnismäßig langsam sein dürfte¹¹⁾, praktisch nicht abläuft.



Die zweite Erklärung ist schon deshalb wenig wahrscheinlich, da Natriumhydrazid auch bei Abwesenheit von Hydrazin, das nach dem Massenwirkungsgesetz das Gleichgewicht $V \rightleftharpoons VII$ nach links verschiebt, offenbar gänzlich nach einem additiven Substitutionsmechanismus reagiert (vgl. Versuchsteil). Gewichtiger ist das Argument, daß *p*-Brom-toluol in Äther bereits bei $\sim 0^\circ$ glatt mit Natriumhydrazid/Hydrazin reagiert und zwar, wie die Bildung von nahezu gleichen Mengen *m*- und *p*-Tolylhydrazin zeigt, über das Anion IX und 3,4-Dehydrotoluol (VIII) als Zwischenstufen⁷⁾. Wegen der Schnelligkeit dieser Reaktion — bei Raumtemperatur ist die Halogenverbindung nach 10 Min. nahezu verbraucht — liegt das Gleichgewicht zwischen *p*-Brom-toluol und seinem Anion IX wohl kaum ganz auf der Seite der ungeladenen Halogenverbindung. — Noch weniger kann das dann für das Gleichgewicht zwischen V und VII gelten, denn beim *p*-Fluor-toluol sind die zum Halogen *o*-ständigen H-Atome stärker positiviert als beim *p*-Brom-toluol¹²⁾.



Sehr wahrscheinlich erfolgt also die Addition des Hydrazid-Ions an *p*-Fluor-toluol besonders leicht, was damit erklärt werden kann, daß sich dieses Ion, wie oben formuliert, mit Beteiligung eines der beiden zum nucleophilen Zentrum β -ständigen H-Atome an den aromatischen Kern anlagert. Die dabei entstehende Zwischenstufe VI stabilisiert sich dann zu *p*-Tolylhydrazin durch Abspaltung des Fluors als Anion. — Daß beim Hydrazid-Ion die einer 1,3-Dipolaren Cycloaddition¹³⁾ ähnliche nucleophile Addition mit Beteiligung eines der beiden β -ständigen H-Atome energetisch günstiger sein sollte

11) Nach H. GILMAN und R. D. GORSICH, J. Amer. chem. Soc. **78**, 2217 [1956]; **79**, 2625 [1957], erfolgt die LiF-Abspaltung aus *o*-Lithium-fluorbenzol wesentlich langsamer als die LiCl- und LiBr-Abspaltung aus der entsprechenden Chlor- bzw. Bromverbindung. — Vgl. auch: R. HUISGEN, J. SAUER, W. MACK und I. ZIEGLER, Chem. Ber. **92**, 441 [1959].

12) Vgl. G. WITTIG, G. PIEPER und G. FUHRMANN, Ber. dtsh. chem. Ges. **73**, 1193 [1940].

13) R. HUISGEN, Angew. Chem. **75**, 604 [1963].

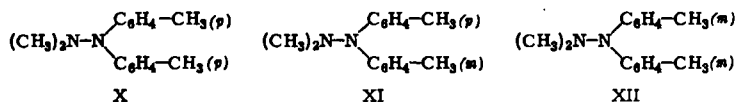
als die Addition mit Beteiligung des α -ständigen H-Atoms oder die nicht durch H-Verbrückung unterstützte Addition wurde bereits früher begründet¹⁴⁾.

Die bei der Reaktion von *p*-Fluor-toluol mit Natriumhydrazid bzw. Natriumhydrazid + Hydrazin auftretende gelbe bzw. gelbrote Farbe (s. o.) dürfte darauf zurückzuführen sein, daß das *p*-Tolyhydrazin durch das im Überschuß angewandte Natriumhydrazid zu Natrium-*p*-tolyhydrazid metalliert wird, das — wie ein Kontrollversuch zeigt — in hydrazinfreiem Äther gelb, in hydrazinhaltigem Äther aber gelbrot ist.

Diese Vorstellung vom Reaktionsmechanismus wird durch die eingangs geschilderten Ergebnisse der entsprechenden Umsetzungen mit Natrium-methylhydrazid und -*N,N*-dimethyl-hydrazid gestützt: Die Umsetzung mit *Natrium-methylhydrazid*, bei dem analog zum Natriumhydrazid eine Addition mit Beteiligung eines zum nucleophilen Zentrum β -ständigen H-Atoms möglich ist, erfolgt ebenfalls schon bei 30–35°, und auch hier verläuft die Substitution, wie die ausschließliche Bildung von *p*-Substitutionsprodukten (I und II) zeigt, nach dem Additions-Eliminierungs-Mechanismus. Die Umsetzung mit *Natrium-N,N*-dimethyl-hydrazid, bei dem die Addition mit Beteiligung eines zum nucleophilen Zentrum β -ständigen H-Atoms nicht möglich ist, tritt dagegen erwartungsgemäß erst bei höherer Temperatur (75–80°) ein und führt, wie die Bildung von β,β -Dimethyl-*m*-tolyhydrazin (IV) neben dem *p*-Isomeren erkennen läßt, über die Zwischenstufe 3.4-Dehydrotoluol (VIII).

Bei der Reaktion mit Natrium-*N,N*-dimethyl-hydrazid entspricht das Verhältnis 42 : 58 der Isomeren III und IV annähernd dem *p/m*-Toluidin-Verhältnis (38 : 62) bei der offenbar quantitativ über 3.4-Dehydrotoluol verlaufenden Umsetzung des *p*-Chlor-toluols mit Natriumamid in flüssigem Ammoniak¹⁵⁾. Dies spricht dafür, daß die Reaktion des *p*-Fluor-toluols mit Natrium-*N,N*-dimethyl-hydrazid *gänzlich* den Weg über VIII nimmt.

Auch die Tatsache, daß bei der Umsetzung mit Natrium-*N,N*-dimethyl-hydrazid eine Dimethyl-ditolyhydrazin-Fraktion entsteht, läßt auf intermediäres Auftreten von 3.4-Dehydrotoluol schließen. Wie ein Kontrollversuch ergab, vermag nämlich *p*-Fluor-toluol mit den Natriumsalzen¹⁶⁾ von III und IV nicht zu reagieren; mit den freien Basen reagiert es natürlich erst recht nicht. Die Dimethyl-ditolyhydrazin-Fraktion kann daher nur durch die Addition von III und IV oder deren Natriumsalze an VIII entstanden sein. Da anzunehmen ist, daß die Basenaddition jeweils in den beiden möglichen Orientierungen erfolgt, dürfte die Dimethyl-ditolyhydrazin-Fraktion aus den Basen X–XII bestehen.



Einer besonderen Erörterung bedarf der Befund, daß Natrium-methylhydrazid mit *p*-Fluor-toluol im wesentlichen zu α -Methyl-*p*-tolyhydrazin (I) und nur in ganz gerin-

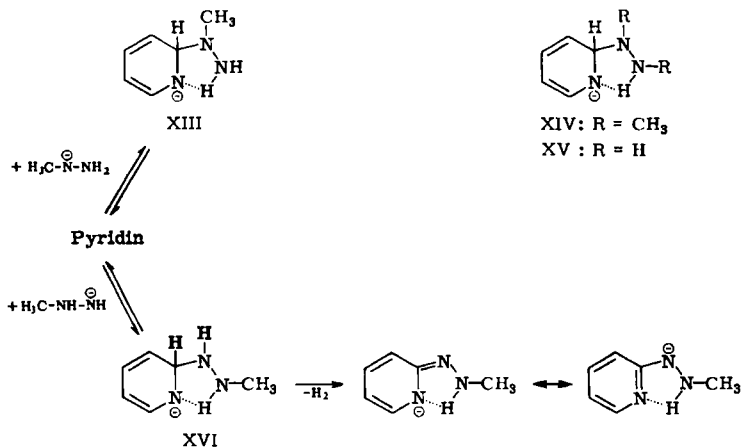
14) TH. KAUFFMANN, H. HENKLER und J. SCHULZ, *Angew. Chem.* 74, 502 [1962].

15) J. D. ROBERTS, C. W. VAUGHAN, L. A. CARLSMITH und D. A. SEMENOW, *J. Amer. chem. Soc.* 78, 611 [1956].

16) Infolge der Mesomeriemöglichkeiten ihrer Anionen dürften die Basen III und IV in dem überschüssiges Natrium-*N,N*-dimethyl-hydrazid enthaltenden Reaktionsgemisch als Natriumsalze vorliegen.

gem Maße zu β -Methyl-*p*-tolylhydrazin (II) reagiert. Dies war überraschend, denn bei der Umsetzung von Natrium-methylhydrazid mit Pyridin entsteht als Hauptprodukt 2-[β -Methyl-hydrazino]-pyridin^{17,18}.

Da das aus Natrium-*N,N'*-dimethyl-hydrazid und Pyridin gebildete Addukt XIV, dessen α -Hydrazinstickstoff eine Methylgruppe trägt, noch bei 60–70° beständig ist¹⁹, während die Addukte XV¹⁷) und XVI²⁰), deren α -ständiger Hydrazinstickstoff jeweils ein H-Atom trägt, sich bereits unterhalb 20° aromatisieren, glauben wir die bevorzugte oder ausschließliche Bildung von 2-[β -Methyl-hydrazino]-pyridin folgendermaßen deuten zu dürfen: Durch Addition der beiden isomeren Methylhydrazid-Ionen an Pyridin entstehen die Addukte XIII und XVI, von denen XVI unter den Reaktionsbedingungen verhältnismäßig rasch die durch Fettdruck markierten H-Atome abspaltet, während sich XIII gar nicht oder nur sehr langsam zu stabilisieren vermag. Vermutlich ist die Addition der beiden Methylhydrazid-Ionen reversibel, so daß das der Aromatisierungsreaktion anheimfallende Addukt XVI aus Pyridin, das bei der Rückspaltung von XIII entsteht, nachgebildet wird. Für die H₂-Abspaltung aus XVI ist ein Einstufenprozeß über einen cyclischen Übergangszustand wahrscheinlich.



Der Befund, daß bei der Umsetzung von Natrium-methylhydrazid mit *p*-Fluor-toluol fast ausschließlich die α -Methylverbindung I und die β -Methylverbindung II nur in Spuren entsteht, ist einfach mit dem stärker nucleophilen Charakter des methylsubstituierten anionischen Stickstoffs zu deuten.

Wir danken der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT und dem FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE für die gewährte großzügige Unterstützung.

17) TH. KAUFFMANN, J. HANSEN, CH. KOSEL und W. SCHOENECK, Liebigs Ann. Chem. **656**, 103 [1962].

18) Neben dem in 26-proz. Ausb. erhaltenen 2-[β -Methyl-hydrazino]-pyridin entstehen in hohem Maße nichtdestillierbare harzige Verbindungen. Ob in geringer Menge 2-[α -Methyl-hydrazino]-pyridin gebildet wird, sei dahingestellt.

19) H. MÜLLER, Dissertat., Techn. Hochschule Darmstadt 1962. — Über Umsetzungen von Natrium-*N,N'*-dimethyl-hydrazid mit Pyridin und *p*-Fluor-toluol wird gesondert berichtet werden. Wie zu erwarten, zeigt das Natrium-*N,N'*-dimethyl-hydrazid bei diesen Umsetzungen größeres Additionsvermögen als das isomere Natrium-*N,N*-dimethyl-hydrazid.

20) J. SCHULZ, im hiesigen Institut durchgeführter Versuch.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

1. Allgemeines

Die Umsetzungen mit Natriumhydrazid und Methylderivaten des Natriumhydrazids wurden unter Reinstickstoff (0.02% Sauerstoff) in der früher beschriebenen²¹⁾, durch einen 1 cm dicken Plexiglasschutzschild abgeschirmten Apparatur durchgeführt. Es wurden nur wasserfreie Lösungsmittel verwendet. Wasserfreies Hydrazin wurde nach G. BRAUNITZER²²⁾ gewonnen. Methyl- und *N,N*-Dimethyl-hydrazin wurden durch Aufbewahren über Bariumoxyd und Destillieren über frischem Bariumoxyd getrocknet.

2. Umsetzungen mit *p*-Fluor-toluol

a) *Umsetzung mit Natriumhydrazid und Hydrazin; Präparative Darstellung von p-Tolyldiazidin*: Einer Suspension von 120 mMol Natriumhydrazid in einem Gemisch von 60 ccm Äther und 510 mMol wasserfreiem Hydrazin ließ man bei 20° unter Rühren innerhalb von 15 Min. eine Lösung von 40 mMol (4.4 g) *p*-Fluor-toluol in 15 ccm Äther zutropfen, wobei sich die Hydrazid-Suspension gelbrot färbte. Es wurde noch 4 Stdn. bei 34° gerührt. Dann ließ man unter Eiskühlung 20 ccm Äther/Äthanol-Gemisch (4:1) und darauf 20 ccm Wasser jeweils so langsam zutropfen, daß die Temperatur nicht über 10° stieg. Nach Sättigen mit Kaliumcarbonat wurde die Ätherschicht abgetrennt und die wäbr. Phase zweimal ausgeäthert. Die vereinigten Ätherphasen wurden über Natriumsulfat getrocknet. Durch Umkristallisieren des beim Abdestillieren des Äthers erhaltenen Krist. Rückstandes aus Äther erhielt man 4.7 g (96% d. Th.) Kristalle vom Schmp. 59–60°. Die Analyse, das IR-Spektrum und der Misch-Schmp. mit einer authent. Vergleichssubstanz zeigten, daß es sich um prakt. reines *p*-Tolyldiazidin (Lit.²⁾: Schmp. 61°) handelt. Besonders hervorzuheben ist, daß im IR-Spektrum die starke Bande des *m*-Tolyldiazidins⁷⁾ bei 770/cm fehlt²³⁾.

b) *Umsetzung mit Natriumhydrazid in Abwesenheit von Hydrazin*: Eine Suspension von 130 mMol Natriumamid in 50 ccm Äther wurde mit 120 mMol Hydrazin versetzt und dann — um sicherzustellen, daß die Hydrazid-Bildung vollständig ist — 1 Stde. unter Rückfluß erhitzt²⁴⁾. Nach Zugabe von 40 mMol *p*-Fluor-toluol in 15 ccm Äther erhitzte man weitere 2 Stdn. auf 34°, wobei sich das Reaktionsgemisch gelb färbte. Die Aufarbeitung erfolgte wie bei 2.a). Als einziges basisches Reaktionsprodukt entstand in 10-proz. Ausbeute *p*-Tolyldiazidin (IR-Spektrum).

c) *Umsetzung mit Natrium-methylhydrazid und Methylhydrazin; Präparative Darstellung von α -Methyl-*p*-tolyldiazidin (I)*: Wie beschrieben²¹⁾, wurde eine Suspension von 120 mMol Natrium-methylhydrazid in einem Gemisch von 70 ccm Benzol und 240 mMol Methylhydrazin hergestellt. Man ließ bei 20° rasch 40 mMol (4.4 g) *p*-Fluor-toluol zulaufen, wobei schwache Braunfärbung eintrat. Nach 6stdg. Erwärmen auf 30–40° wurde das jetzt tiefbraune Reaktionsgemisch wie bei 2.a) hydrolysiert. Nach Trennung der Phasen wurde die wäbr. Phase mit Kaliumcarbonat gesättigt und 2mal ausgeäthert. Die vereinigten organischen Phasen wurden

21) TH. KAUFFMANN, CH. KOSEL und D. WOLF, Chem. Ber. 95, 1540 [1962].

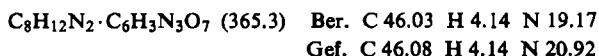
22) Chem. Ber. 88, 2029 [1955]; vgl. TH. KAUFFMANN, CH. KOSEL und W. SCHOENECK, Chem. Ber. 96, 999 [1963], Anmerkung 22 (Explosionszwischenfall).

23) Wie die IR-Spektren künstlicher Gemische von *m*- und *p*-Tolyldiazidin zeigen, wäre in einem Gemisch von 4% *m*- und 96% *p*-Toluidin das *m*-Isomere gerade noch zu erkennen gewesen.

24) Da sich Natriumhydrazid in siedendem Äther langsam in Natriumamid, N₂ und H₂ zersetzt (CH. KOSEL, Dissertat., Techn. Hochschule Darmstadt 1962), dürfte hierbei ein beträchtlicher Teil des Natriumhydrazids in Natriumamid übergegangen sein. Natriumamid reagiert in siedendem Äther nicht mit *p*-Fluor-toluol.

2mal mit 25 ccm 2*n* HCl ausgeschüttelt und nach dem Trocknen über Natriumsulfat eingedampft; als Rückstand verblieben 28 % des eingesetzten *p*-Fluor-toluols. Der salzsaure Extrakt wurde mit Kaliumcarbonat gesättigt und ausgeäthert. Beim Eindampfen des getrockneten Ätherextrakts hinterblieben 2.6 g hellbraunes Öl (Ausb., ber. für I, 54%), das bei 0.02 Torr praktisch quantitativ bei 61–62° destillierte. Die Analysenwerte passen sehr gut auf ein Methyl-tolyhydrazin. Das IR-Spektrum stimmt in allen Einzelheiten mit dem von authent. *α*-Methyl-*p*-tolyhydrazin⁴⁾ (I) überein, insbesondere fehlt die für *m*-Tolyhydrazine charakteristische Bande⁷⁾ nahe 770/cm und 690/cm. Das Präparat kann daher höchstens sehr wenig (vgl. Anm.²³⁾) *α*- oder *β*-Methyl-*m*-tolyhydrazin enthalten haben. Zur weiteren Sicherung der Konstitution I wurde aus der Base vom Sdp._{0.02} 61–62° das Benzaldehyd-hydraxon (Ausb. 85%) dargestellt und mit einer authent. Vergleichssubstanz²⁵⁾ identifiziert (Misch-Schmp., IR-Spektrum).

Das noch nicht beschriebene *Monopikrat* der Base schmolz nach Umkristallisieren aus Wasser konstant bei 148–149°.

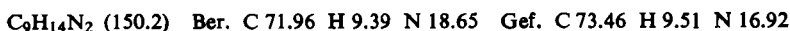


Zur *hydrierenden Spaltung* wurden 1.4 g des Öls vom Sdp._{0.02} 61–62° in 20 ccm Methanol mit frisch vorbereitetem, vorhydriertem Raney-Nickel geschüttelt. Die Hydrierung kam nach Aufnahme von 108 % der berechneten Menge Wasserstoff zum Stillstand. Der Katalysator wurde abfiltriert und mit wenig Methanol gewaschen. Der beim Eindampfen des Filtrats erhaltene ölige Rückstand destillierte praktisch quantitativ bei 206–208°/734 Torr. Die Analysenwerte des Destillats passen gut auf ein Methyl-toluidin. Das IR-Spektrum stimmt bis auf geringfügige Abweichungen mit demjenigen des *N*-Methyl-*p*-toluidins (Lit.⁵⁾: Sdp.₇₁₅ 206–207°) überein. Die Papierchromatographie (Whatman-Papier Nr. 1; System: *n*-Butanol/Ameisensäure/Wasser (12:0.5:2)) zeigte jedoch, daß das *N*-Methyl-*p*-toluidin (*R_F* 0.91) ~ 1% *p*-Toluidin (*R_F* 0.69; Mischchromatogramm) enthielt. Der *N*-Methyl-toluidin-Fleck wurde mit Joddampf sichtbar gemacht, der Toluidin-Fleck durch Diazotieren und Kuppeln mit *α*-Naphthylamin²⁶⁾.

d) *Umsetzung mit Natrium-methylhydrazid in Abwesenheit von Methylhydrazin*: Abgesehen davon, daß kein freies Methylhydrazin im Reaktionsgemisch vorlag, und daß die Reaktionstemperatur um 10° erhöht wurde, erfolgte die Umsetzung und Aufarbeitung wie bei 2. b). Das basische Reaktionsprodukt bestand, dem IR-Spektrum zufolge, aus praktisch reinem *α*-Methyl-*p*-tolyhydrazin⁴⁾. Ausb. 28%.

e) *Umsetzung mit Natrium-N,N-dimethyl-hydrazid und N,N-Dimethyl-hydrazin*: Wie beschrieben²¹⁾, wurde eine 120 mMol freies *N,N*-Dimethyl-hydrazin enthaltende Suspension von 120 mMol Natrium-*N,N*-dimethyl-hydrazid in 40 ccm Benzol hergestellt. Nach Zugabe von 40 mMol (4.4 g) *p*-Fluor-toluol wurde die Temperatur gesteigert, bis beim Siedepunkt des Benzols langsame Braunfärbung eintrat. Nach 4 stdg. Erhitzen unter Rückfluß wurde das dunkelbraune Reaktionsgemisch, wie bei 2. a) beschrieben, hydrolysiert und aufgearbeitet. Bei der Destillation der Rohbase (3.6 g) erhielt man 2.3 g blaßgelbes Öl vom Sdp._{0.01} 41–43° und als zweite Fraktion 1.2 g gelbes, zähes Öl vom Sdp._{0.01} 115–125°.

Fraktion vom Sdp._{0.01} 41–43° (Dimethyl-tolyhydrazin-Fraktion): Die Analyse stimmt nur annähernd auf die erwartete Zusammensetzung eines Dimethyl-tolyhydrazins.



25) H.-H. STROH, Chem. Ber. 90, 356 [1957].

26) Vgl. B. EKMAN, Acta chem. scand. 2, 383 [1948]; dort statt *α*-Naphthylamin *N*-Äthyl-*α*-naphthylamin.

Da das Öl bei Raumtemperatur langsam Gas entwickelte und der Stickstoffwert um so mehr absank, je länger die Substanz aufbewahrt wurde, dürften die ungenauen Analysenwerte auf die Zersetzlichkeit der Substanz zurückgehen. Das IR-Spektrum zeigt neben der für *p*-Tolylhydrazine⁷⁾ typischen Bande nahe 810/cm auch die für *m*-Tolylhydrazine⁷⁾ typischen Banden nahe 770/cm und 690/cm. Somit war anzunehmen, daß ein Gemisch der β,β -Dimethyl-tolylhydrazine III und IV vorliegt. Dies wurde durch die nachstehend beschriebene Überführung in *p*- und *m*-Toluidin bestätigt. Ausb. an III + IV-Gemisch: 38% d. Th. Versuche, aus den β,β -Dimethyl-tolylhydrazinen Salze oder Derivate zu gewinnen, führten zu Harzen.

Zur hydrierenden Spaltung der Isomeren III und IV wurde 1.0 g des frisch destillierten Öls vom Sdp._{0.01} 41–43° in 15 ccm Methanol mit vorhydriertem, frisch dargestelltem Raney-Nickel geschüttelt. Nach Aufnahme von 98% der berechneten Menge Wasserstoff kam die Hydrierung zum Stillstand. Der Katalysator wurde abfiltriert und mit wenig Methanol gewaschen. Beim Eindampfen des Filtrats blieben 0.69 g (97% d. Th.) Öl zurück, in dem nach den Analysenwerten und dem IR-Spektrum ein Gemisch von *p*- und *m*-Toluidin vorliegt. Durch IR-Analyse wurde das Verhältnis *p* : *m*-Toluidin zu 42 : 58 ermittelt.

Fraktion vom Sdp._{0.01} 115–125° (Dimethyl-ditolyl-hydrazin-Fraktion): Die Analyse stimmt gut auf die Zusammensetzung eines Dimethyl-ditolyl-hydrazins.

$C_{16}H_{20}N_2$ (240.3) Ber. C 79.95 H 8.39 N 11.66 Gef. C 79.71 H 8.41 N 12.03

Das IR-Spektrum zeigt wiederum neben der für *p*-Tolylhydrazine typischen Bande nahe 810/cm die für *m*-Tolylhydrazine typischen Banden nahe 770/cm und 690/cm. Aus dem Durchlässigkeitsverhältnis D_{810}/D_{770} läßt sich abschätzen, daß in dem Gemisch das Verhältnis *p*-/*m*-Tolylreste etwa 1:1 beträgt. Gesamtausb. an Dimethyl-ditolyl-hydrazinen, bei denen es sich, wie im theoret. Teil dargelegt, um die Basen X, XI und XII handeln dürfte: 25% d. Th. Versuche, aus den Dimethyl-ditolyl-hydrazinen Salze zu gewinnen, führten zur Verharzung.

3. Umsetzung von Fluorbenzol mit Natriumhydrazid und Hydrazin zu Phenylhydrazin

Einer Suspension von 0.30 Mol Natriumhydrazid in einem Gemisch von 50 ccm Äther und 0.30 Mol Hydrazin ließ man bei 0° eine Lösung von 0.10 Mol (9.6 g) Fluorbenzol in wenig Äther zutropfen, wobei sich das Reaktionsgemisch langsam gelb färbte. Nach der Zugabe wurde 4 Stdn. auf 34° erwärmt. Bei der zu 2. a) analogen Aufarbeitung des gelben Reaktionsgemisches wurde als einziges Reaktionsprodukt in 95-proz. Ausb. Phenylhydrazin erhalten.

4. IR-Analyse

Eine Schwefelkohlenstoff-Lösung, die etwa 100 mg des Toluidin-Gemisches aus Versuch 2. e) enthielt, wurde in einer 0.02 cm dicken Küvette in den Strahlengang eines Perkin-Elmer-Spektrophotometers (Modell 21 mit automat. Streulichtausgleich) gebracht. Gemessen wurde die für *p*-Toluidin typische Bande bei 810/cm sowie die für *m*-Toluidin typische Bande bei 769/cm. Bei der Bestimmung der optischen Durchlässigkeit (*D*) diente als Grundlinie die Tangente an die Absorptionsmaxima bei 740/cm und 900/cm. Wie aus einer Testreihe mit 5 künstlichen Mischungen hervorgeht, zeigt der Logarithmus des Durchlässigkeitsverhältnisses D_{810}/D_{769} eine lineare Abhängigkeit vom Verhältnis *p*-/*m*-Toluidin im Bereich 0.42–2.3. Der Prozentgehalt der beiden Toluidine kann mit $\pm 2.5\%$ angegeben werden.