

HARALD MARXMEIER¹⁾ und EMANUEL PFEIL

Die Umsetzung ungesättigter Kohlenwasserstoffe mit 2.4-Dinitro-benzoldiazoniumsalz, I

Aus dem Chemischen Institut der Universität Marburg

(Eingegangen am 16. Oktober 1963)

Unter günstigen Reaktionsbedingungen wird eine größere Zahl von Derivaten des Äthylens bei der Einwirkung von 2.4-Dinitro-benzoldiazoniumsalzen in Carbonylverbindung und Dinitrophenylhydrazon gespalten. Die Abhängigkeit der Reaktion von den experimentellen Faktoren und der Struktur des Äthylens wird untersucht.

In der Literatur sind einzelne Fälle bekannt, in denen die Einwirkung von Diazoniumsalzen auf Derivate des Äthylens nicht zur Azokupplung²⁻⁶⁾, sondern zur Spaltung der C=C-Bindung führt. Erstmals wurde diese Reaktion von A. QUILICO und M. FRERI⁷⁾ beobachtet, die Anethol mit 2.4-Dinitro-benzoldiazoniumhydrogensulfat zum Dinitrophenylhydrazon des Anisaldehyds abbauen konnten. Es gelang QUILICO nicht, Äthylenderivate mit unsubstituiertem Benzolring oder rein aliphatisch substituierte Äthylene in Reaktion zu bringen.

A. D. AINLEY und R. ROBINSON⁸⁾ erhielten analog aus *p*-Methoxy-styrol das gleiche Dinitrophenylhydrazon. Auch Enamine⁹⁾, Alkyliden- und Arylidenmalonsäurenitrile werden in speziellen Fällen von Diazoniumsalzen an der Doppelbindung gespalten¹⁰⁾.

Von allen Autoren wurde die Anwesenheit eines negativierenden Substituenten (Hydroxyl-, Alkoxy-, Amino-, Nitrilgruppe) als Voraussetzung für den Eintritt der Spaltung angesehen.

Wir fanden¹¹⁾, daß bei geeigneten Arbeitsbedingungen zahlreiche ungesättigte Kohlenwasserstoffe durch 2.4-Dinitro-benzoldiazoniumsalze gespalten werden. Die Reaktion stellt also wahrscheinlich eine allgemeine Reaktion der C=C-Doppelbindung dar.

1) Dissertat. Univ. Marburg 1962.

2) J. THIELE, Ber. dtsch. chem. Ges. **33**, 668 [1900].

3) K. H. MEYER, Ber. dtsch. chem. Ges. **47**, 1741 [1914].

4) A. P. TEREJEW, J. allg. Chem. (russ.) **7** [69], 2464 [1937], C. **1939** I, 640; ebenda **8** [70], 662 [1938], C. **1939** II, 3066.

5) R. WIZINGER, Angew. Chem. **46**, 756 [1933].

6) H. ZOLLINGER, Helv. chim. Acta **38**, 1623 [1955].

7) A. QUILICO und M. FRERI, Gazz. chim. ital. **62**, 253 [1932], C. **1932** II, 699; **60**, 606 [1930], C. **1931** I, 82; **59**, 600 [1929], C. **1930** I, 1126; **58**, 380 [1928], C. **1928** II, 1433; A. QUILICO und M. FLEISCHER, ebenda **59**, 39 [1929], C. **1929** I, 1929; A. QUILICO, Atti Reale Accad. naz. Lincei, Rend. [6] **12**, 341 [1930]; C. **1931** I, 1276.

8) J. chem. Soc. [London] **1937**, 369.

9) J. W. CRARY, O. R. QUAYLE und CH. T. LESTER, J. Amer. chem. Soc. **78**, 5584 [1956].

10) M. COENEN, Liebigs Ann. Chem. **640**, 85 [1961].

11) H. MARXMEIER, Diplomarb., Univ. Marburg 1960.

SPALTUNG REIN ALIPHATISCH SUBSTITUIERTER ÄTHYLENE

Tab. 3. Spaltbarkeit aliphatisch substituierter Äthylene mit 2,4-Dinitro-benzoldiazonium-fluoroborat

	Kohlenwasserstoff	Spaltung		Kohlenwasserstoff	Spaltung
XIX	1,1-Dimethyl-äthylen	—	XXIV	2-Methyl-butadien-(1.3)	—
XX	Trimethyläthylen	—	XXV	1.1.4.4-Tetramethyl-butadien-(1.3)	+
XXI	Tetramethyläthylen	+	XXVI	Isopropylidencyclopentan	+
XXII	Tetraäthyläthylen	(+)	XXVII	Isopropylidencyclohexan	+
XXIII	1-Methyl-butadien-(1.3)	—	XXVIII	1,2-Dimethyl-cyclopenten	—

Von den in Tabelle 3 zusammengestellten Verbindungen zeigen XIX und XX keine Spaltungsreaktion, XXI bildet in schneller Reaktion das Aceton-dinitrophenylhydrazon. XXII reagiert sehr langsam; das zu erwartende Dinitrophenylhydrazon des Diäthylketons konnte allerdings nicht gefaßt werden.

Die Butadiene XXIII und XXIV kuppeln zu Azoverbindungen; XXV soll nach TEREŃJEW⁴⁾ in 2- bzw. 3-Stellung kuppeln. Unter unseren Arbeitsbedingungen trat jedoch überwiegend Spaltung unter Abscheidung des 3-Methyl-crotonaldehyd-dinitrophenylhydrazons ein.

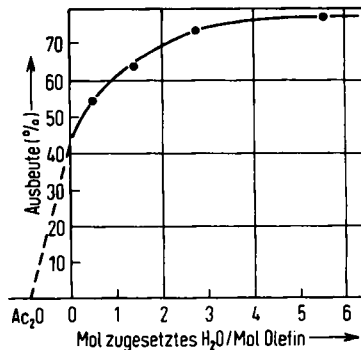
Auch semicyclische Doppelbindungen reagieren; die Kohlenwasserstoffe XXVI und XXVII liefern dabei die Dinitrophenylhydrazone der zugehörigen cyclischen Ketone. Die endocyclische Doppelbindung des Cyclopentens XXVIII wird dagegen vom Diazoniumsalz nicht angegriffen. Als Ursache vermuten wir hier wie bei dem 1-Phenylcyclohexen sterische Hinderung.

DIE GÜNSTIGSTEN REAKTIONSBEDINGUNGEN FÜR DIE ÄTHYLENSPALTUNG

Einfluß der Diazoniumionen-Konzentration: Die Umsetzung der Kohlenwasserstoffe mit Dinitro-benzoldiazoniumfluoroborat liefert häufig nach langer Reaktionszeit nur schlechte Ausbeuten an Spaltprodukten. Das hängt zum Teil damit zusammen,

Abbild. 1.

Einfluß der Wasserkonzentration auf die Ausbeute an Methylcrotonaldehyd-dinitrophenylhydrazon bei der Spaltung von 1,1,4,4-Tetramethyl-butadien-(1,3) mit 2,4-Dinitro-benzoldiazoniumhydrogensulfat



daß das Fluoroborat relativ schwer löslich ist (gesättigte Lösung in Acetonitril etwa 2-proz.). Schon die Verwendung des besser löslichen Diazoniumhydrogensulfates erbrachte am Tetramethylbutadien, das wir als Testkohlenwasserstoff verwendeten,

ganz erheblich bessere Resultate: die Umsetzungen waren bei Raumtemperatur in wenigen Stunden beendet. Die Reaktion wird begünstigt, wenn man den Kohlenwasserstoff im Überschuß einsetzt.

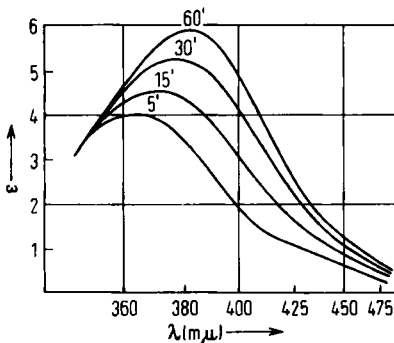
Einfluß der Wasserkonzentration: Die Geschwindigkeit der Spaltung hängt in hohem Maße von der Wasserkonzentration ab. Unsere Versuche konnten überhaupt nur gelingen, weil wir durch die Reinigung des Diazoniumsalzes etwas Wasser einschleppten. Bindet man dieses durch Essigsäureanhydrid, so unterbleibt die Spaltung völlig. Umgekehrt steigert ein geringer Wasserzusatz die Reaktionsgeschwindigkeit und die Ausbeute an Dinitrophenylhydrazon ganz beträchtlich (Abbild. 1).

Die günstigste Wasserkonzentration liegt bei etwa dreifachem Überschuß, höhere Konzentrationen bewirken Zersetzung des Diazoniumsalzes in bekannter Weise (Umkehrung der Diazotierung). Besonders eindrucksvoll ist die hohe Umsetzungsgeschwindigkeit bei optimaler Wassermenge: Gibt man Tetramethylbutadien zu einer gesättigten Lösung von Dinitro-benzoldiazoniumhydrogensulfat mit richtigem Wassergehalt, so erstarrt die Lösung nach wenigen Minuten zu einem dicken Brei von 3-Methyl-crotonaldehyd-[2.4-dinitro-phenylhydrazon].

DIE PRIMÄREN SPALTPRODUKTE

Als zweites Spaltprodukt des 1.1.4.4-Tetramethyl-butadiens-(1.3) wurde Aceton nachgewiesen. Von besonderer Bedeutung für die Aufklärung des Reaktionschemismus war die Durchführung der Reaktion bei tiefen Temperaturen. In methanolisch-wäßriger Lösung lieferte das Tetramethylbutadien dabei nicht das gewohnte Dinitrophenylhydrazon des Methylcrotonaldehyds, sondern das orangegelbe des Acetons. Bei 20° erhielten wir umgekehrt das Dinitrophenylhydrazon des Methylcrotonaldehyds, zwischen 0° und -20° Mischungen beider.

Die Klärung der verwickelten Reaktionsverhältnisse konnte durch spektrographische Verfolgung der Umsetzung erreicht werden. Verdünnte Ansätze, die langsam reagierten, zeigten anfangs nur das Absorptionsspektrum des reinen Aceton-dinitrophenylhydrazons mit λ_{\max} 362 m μ . Erst im Laufe der Reaktion verschob sich das Maximum nach 382 m μ , d. h. die Absorptionskurve des 3-Methyl-crotonaldehyd-dinitrophenylhydrazons wird erreicht (Abbild. 2).



Abbild. 2.

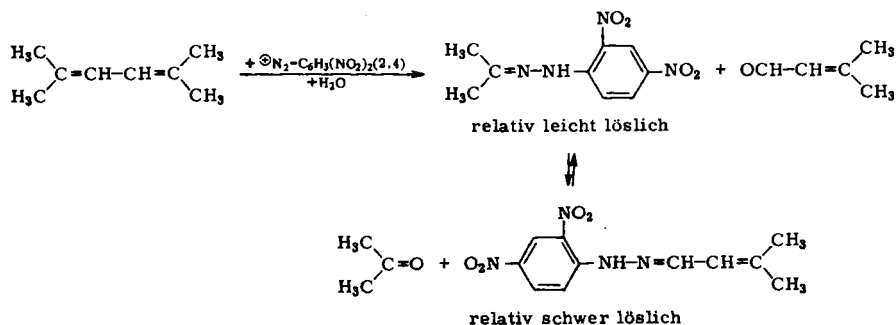
Spaltung des 1.1.4.4-Tetramethylbutadiens-(1.3) mit 2.4-Dinitrobenzoldiazoniumhydrogensulfat. Absorptionsspektren eines verdünnten Ansatzes in Abhängigkeit von der Zeit

In stark verdünnten Lösungen kann die Umwandlung der Hydrazone sehr langsam verlaufen. Sie tritt erst ein, wenn die Spaltung völlig beendet ist.

Man erkennt, daß es nicht möglich ist, aus den erhaltenen Reaktionsendprodukten auf den primären Angriffspunkt des Diazoniumions zu schließen. Gerade bei den substituierten Dienen würde man daraus folgern müssen, daß das Diazoniumion entgegen allen bisher bekannt gewordenen Tatsachen am Kohlenstoffatom mit der geringsten Elektronendichte angreifen würde, also am C-Atom 2 des Tetramethylbutadiens. Diese Annahme, die auch A. QUILICO⁷⁾ im Falle der von ihm untersuchten substituierten Alkylene vertritt, muß als widerlegt gelten.

Die Umsetzung beginnt vielmehr, wie zu erwarten, am C-Atom 1 des Butadiens. Die Spaltung liefert dann zunächst ein Derivat des Acetons. Erst dieses setzt sich mit dem gleichzeitig gebildeten Methylcrotonaldehyd unter Übertragung des Dinitrophenylhydrazinrestes um. Entscheidend dafür, was letztlich als Endprodukt auftritt, ist nicht der Ort des primären Angriffs, sondern lediglich die Löslichkeit der miteinander im Gleichgewicht stehenden Dinitrophenylhydrazone. Man ist überrascht, wie leicht der Dinitrophenylhydrazinrest ausgetauscht wird, wenn man ein Dinitrophenylhydrazon in Acetonitril mit einer Carbonylverbindung umsetzt, deren Derivat schwerer löslich ist als das Ausgangsprodukt. Die Methode verdient deshalb als präparatives Verfahren Beachtung.

Im Falle des 1.1.4.4-Tetramethyl-butadiens findet demnach folgende Umsetzung statt:



Praktisch bei allen untersuchten Kohlenwasserstoffen entstand primär ein Dinitrophenylhydrazon, welches leichter löslich war als das der als zweites Spaltprodukt entstehenden Carbonylverbindung. In allen Fällen trat also die Übertragung des Hydrazinrestes ein. Spektroskopisch konnte diese Annahme an zahlreichen Kohlenwasserstoffen bewiesen werden.

Geschwindigkeit und Ausmaß der Spaltung lassen sich noch steigern, wenn man den Ansätzen einen Aldehyd zusetzt, dessen Dinitrophenylhydrazon extrem schwer löslich ist, z. B. Zimtaldehyd. Dieser hat sich auch zur Zerlegung von Dinitrophenylhydrazonen gut bewährt. Man erhält dann natürlich als Spaltprodukte die Carbonylverbindungen neben dem Dinitrophenylhydrazon des Zimtaldehyds. Mittels dieses Kunstgriffes konnten wir auch die Kohlenwasserstoffe I und II (Tab. 1) sowie IX (Tab. 2) spalten (s. Tab. 4). Man findet hier zuerst das Absorptionsspektrum des Formaldehyd-dinitrophenylhydrazons (λ_{max} 345 m μ). Letzteres reagiert dann mit überschüssigem Diazoniumsalz unter Gasentwicklung weiter, es kann also nicht zur Übertragung des Dinitro-

phenylhydrazinrestes kommen. Auf Zusatz von Zimtaldehyd kristallisiert anstelle des Primärproduktes das Zimtaldehyd-dinitrophenylhydrazon aus. So lieferte Styrol immerhin zu 20% Benzaldehyd und Formaldehyd.

Manchmal lassen sich anstelle der Olefine auch die entsprechenden Carbinole einsetzen. Methyläthylphenyl-carbinol reagiert z. B. wie das daraus gebildete 1.2-Dimethyl-1-phenyl-äthylen. Unter den Reaktionsbedingungen findet Wasserabspaltung statt, Zusatz von Säuren beschleunigt die Dehydratisierung und damit die Spaltung. Der Einsatz der Carbinole könnte bei der präparativen Verwendung der Olefinspaltung gelegentlich Vorteile bringen.

Tab. 4. Ausbeuten bei der Spaltung verschiedener Olefine mit 2.4-Dinitro-benzoldiazoniumhydrogensulfat. (Die letzte Spalte gibt die auf Zusatz von Zimtaldehyd gefundenen Ausbeuten an Zimtaldehyd-dinitrophenylhydrazon (% d. Th.))

Kohlenwasserstoff	Ausb. (% d. Th.)	Dinitrophenyl- hydrazon von	Zimt- aldehyd-DNP
Phenyläthylen	—	—	20
1-Methyl-1-phenyl-äthylen	—	—	47
<i>trans</i> -1-Methyl-2-phenyl-äthylen	55	Benzaldehyd	60
<i>cis</i> -1.2-Dimethyl-1-phenyl-äthylen	46	Acetophenon	68
<i>trans</i> -1.2-Dimethyl-1-phenyl-äthylen	32	Acetophenon	55
1.1-Dimethyl-2-phenyl-äthylen	28	Benzaldehyd	36
1.1.2-Trimethyl-2-phenyl-äthylen	38	Acetophenon	51
1-Phenyl-cyclohexen-(1) **)	70 *)	Phenylcyclohexanon	72
1.1-Diphenyl-äthylen	—	—	46
<i>cis</i> -1.2-Diphenyl-äthylen	0.5	Benzaldehyd	1
<i>trans</i> -1.2-Diphenyl-äthylen	0.3	Benzaldehyd	5
Triphenyläthylen	3	Benzaldehyd	23
Tetraphenyläthylen	—	—	—
1-Methyl-2.2-diphenyl-äthylen	11	Benzophenon	59
1.1-Dimethyl-2.2-diphenyl-äthylen	7	Benzophenon	31
<i>trans</i> -1-Methyl-1.2-diphenyl-äthylen	33	Benzaldehyd	41
<i>cis</i> -1.2-Dimethyl-1.2-diphenyl-äthylen	6	Acetophenon	20
<i>trans</i> -1.2-Dimethyl-1.2-diphenyl-äthylen	1	Acetophenon	2
Trimethyläthylen **)	30	Methylisopropenylketon	66
Tetramethyläthylen	47 *)	Aceton	38
Tetraäthyläthylen	—	—	18
Isopropylidencyclopentan	27 *)	Cyclopentanon	28
1.2-Dimethyl-cyclopentan-(1)	—	—	40
1.1.4.4-Tetramethyl-butadien-(1.3)	77	Methylcrotonaldehyd	81

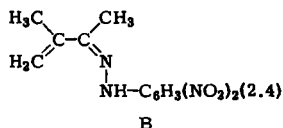
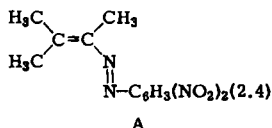
*) mit Diazoniumfluorborat.

**) keine Spaltungsreaktion, s. S. 821.

HYDRAZONBILDUNG OHNE SPALTUNG DER DOPPELBINDUNG

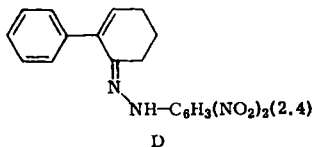
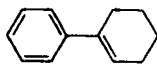
A. P. TERENTJEW⁴⁾ hatte aus Trimethyläthylen und 2.4-Dinitro-benzoldiazoniumsalz eine Verbindung $C_{11}H_{12}N_4O_4$ vom Schmelzpunkt 176–177° erhalten, die er als Azoverbindung ansah. Bei der gleichen Umsetzung erhielten wir zu ca. 30% d. Th. eine Substanz gleicher Zusammensetzung, aber mit dem Schmelzpunkt 191°. Spaltung der Doppelbindung war auszuschließen, da die Dinitrophenylhydrazone der zu erwartenden Spaltprodukte Aceton und Acetaldehyd mit 128 bzw. 167° bedeutend niedriger schmelzen.

Überraschenderweise bildete sich bei Zusatz von Zimtaldehyd das Zimtaldehyd-dinitrophenylhydrazon. Auch das gereinigte Reaktionsprodukt ließ sich mit Zimtaldehyd oder *p*-Nitro-benzaldehyd aufspalten. Es kann sich mithin bei der von uns isolierten Verbindung nur um ein Dinitrophenylhydrazon B handeln, das die gleiche Zusammensetzung hat, wie der von TERENTJEW beschriebene Azofarbstoff A.



Wasser erhöht die Ausbeute an B, bei Zusatz von Zimtaldehyd erhält man 70% d. Th. des Methylisopropenylketons.

Die gleiche Reaktion gelingt mit 1-Phenyl-cyclohexen-(1) (C), woraus in 70-proz. Ausbeute das Dinitrophenylhydrazon des 2-Phenyl- Δ^2 -cyclohexenons D isoliert werden konnte.



Da sich Verbindung B leicht und in relativ guter Ausbeute bildet, ist es möglich, daß sie mit der von TERENTJEW erhaltenen identisch ist.

Weitere Arbeiten sollen feststellen, ob die Bildung von Hydrazonen bei der Kuppelung mit ungesättigten Kohlenwasserstoffen verbreiteter ist, als man bisher annahm. Die hohe Tendenz der Azogruppierung, in die Hydrazonform überzugehen, macht die Hypothese in gewissem Sinne plausibel. Diese Umlagerung ist auch, wie die vorliegenden Ergebnisse eindeutig zeigen, die treibende Kraft für die Spaltung der C=C-Doppelbindung unter außergewöhnlich milden Bedingungen.

Wir werden an anderer Stelle über das Ergebnis kinetischer Untersuchungen berichten, welche die Aufklärung des genauen Reaktionsablaufes der Spaltung zum Ziele haben.

Wir danken der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT, dem FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE und der FIRMA ESSO, Hamburg, für die Unterstützung dieser Arbeiten.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Vorbemerkungen: Die spektrographischen Messungen im ultravioletten und sichtbaren Bereich wurden mit dem Spektralphotometer DK-2 von BECKMAN durchgeführt. Für die gaschromatographische Untersuchung der Kohlenwasserstoffe stand das Gerät GC-2 der gleichen Firma zur Verfügung.

Die Verbrennungsanalysen führte das mikroanalytische Laboratorium Dr. Ing. A. SCHÖLLER, Kronach/Ofr., aus.

Das als Lösungsmittel verwendete Acetonitril reinigten wir durch 12stdg. Kochen über P_2O_5 und anschließendes Fraktionieren über eine 50-cm-VIGREUX-Kolonnen unter Feuchtigkeitsausschluß. Die konstant bei 81.5° siedende Fraktion wurde noch einmal in der gleichen Weise behandelt.

Darstellung der eingesetzten Kohlenwasserstoffe

Die nicht im Handel erhältlichen Verbindungen wurden folgendermaßen dargestellt:

Trimethyläthylen nach F. C. WHITMORE und Mitarbb.¹²⁾ aus Amylenhydrat mit wäbr. Schwefelsäure.

Tetramethyläthylen nach J. SCHURMAN und C. E. BOORD^{13a)} aus Dimethylisopropylcarbinol durch Destillation mit wasserfreier Oxalsäure. Das Carbinol wurde aus Aceton und Isopropylmagnesiumbromid hergestellt.

Tetraäthyläthylen nach H. KOCH und F. HILBERATH^{13b)} aus Diäthyllessigsäure-äthylester mit Äthylmagnesiumbromid und Destillation des gebildeten 3.4-Diäthylhexanols-(3) mit Oxalsäure.

Isopropylidencyclopentan nach O. WALLACH¹⁴⁾. Aus Cyclopentanon und α -Bromisobuttersäure-äthylester wird durch REFORMATSKY-Reaktion Cyclopentenylisobuttersäureester dargestellt. Dieser wird verseift und decarboxyliert.

Isopropylidencyclohexan gewinnt man entsprechend aus Cyclohexanon^{15,16)}.

1-Methyl-1-phenyl-äthylen nach A. KLAGES¹⁷⁾ aus Acetophenon und Methylmagnesiumjodid.

trans-1-Methyl-2-phenyl-äthylen nach A. KLAGES¹⁸⁾ aus Benzaldehyd und Äthylmagnesiumjodid. Entwässerung des Carbinols durch Destillation mit wasserfreier Oxalsäure.

cis-1-Methyl-2-phenyl-äthylen: Phenylacetylen wurde nach K. N. CAMPBELL und H. J. O'CONNOR¹⁹⁾ methyliert, dann das erhaltene 1-Phenylpropin-(1) mit Diäthylaluminiumhydrid selektiv und stereospezifisch hydriert *).

trans-1.2-Dimethyl-1-phenyl-äthylen **¹⁾ nach D. J. CRAM²⁰⁾ durch Umlagerung des *cis*-Isomeren mit *p*-Toluolsulfonsäure.

cis-1.2-Dimethyl-1-phenyl-äthylen **²⁾ nach A. KLAGES¹⁷⁾ aus Acetophenon und Äthylmagnesiumjodid. Das Carbinol wurde mit Oxalsäure entwässert.

1.1-Dimethyl-2-phenyl-äthylen nach V. GRIGNARD²¹⁾ und J. B. CONANT²²⁾. Das aus Benzaldehyd und Isopropylmagnesiumbromid erhaltene Isopropylphenylcarbinol wurde mit Oxalsäure entwässert.

1.1.2-Trimethyl-2-phenyl-äthylen nach K. v. AUWERS und F. EISENLOHR²³⁾ aus Acetophenon und Isopropylmagnesiumbromid.

*¹⁾ Für die Hydrierung danken wir Herrn Doz. Dr. G. WILKE, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung in Mülheim.

**²⁾ Die Bezeichnungen *cis* und *trans* beziehen sich hier auf die Stellung der Methylgruppen zueinander.

¹²⁾ F. C. WHITMORE, C. S. ROWLAND, S. N. WRENN und G. W. KILMER, J. Amer. chem. Soc. **64**, 2971 [1942].

¹³⁾ a) J. Amer. chem. Soc. **55**, 4932 [1933]; b) Ber. dtsch. chem. Ges. **73**, 1172 [1940].

¹⁴⁾ Liebigs Ann. Chem. **353**, 305 [1907].

¹⁵⁾ O. WALLACH, Liebigs Ann. Chem. **360**, 68 [1908].

¹⁶⁾ K. v. AUWERS und PH. ELLINGER, Liebigs Ann. Chem. **387**, 226 [1912].

¹⁷⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. **35**, 2640 [1902].

¹⁸⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. **36**, 621 [1903].

¹⁹⁾ J. Amer. chem. Soc. **61**, 2898 [1939].

²⁰⁾ J. Amer. chem. Soc. **71**, 3887 [1949].

²¹⁾ V. GRIGNARD, Ann. de l'Université de Lyon. Neue Ser. **1901**, Heft 6, 1, zit. nach C. **1901** II, 624.

²²⁾ J. B. CONANT und A. H. BLATT, J. Amer. chem. Soc. **50**, 557 [1928].

²³⁾ J. prakt. Chem. **82** [2], 93 [1910].

1.1-Diphenyl-äthylen nach Organic Syntheses²⁴⁾ aus Äthylacetat und Phenylmagnesiumbromid.

Triphenyläthylen nach Organic Syntheses²⁵⁾ aus Benzophenon und Benzylmagnesiumchlorid.

1-Methyl-2.2-diphenyl-äthylen nach A. KLAGES²⁶⁾ aus Benzophenon und Äthylmagnesiumjodid.

1.1-Dimethyl-2.2-diphenyl-äthylen nach K. ZIEGLER und K. BÄHR²⁷⁾ durch Zersetzen des aus Benzophenon und Isopropylmagnesiumbromid gewonnenen Carbinols mit H₂SO₄.

Tetraphenyläthylen nach W. SCHLENK und E. BERGMANN²⁸⁾ aus Benzophenonchlorid mit Kupferbronze.

trans-1-Methyl-1.2-diphenyl-äthylen nach A. KLAGES²⁹⁾ aus Desoxybenzoin und Methylmagnesiumjodid.

cis- und *trans-1.2-Dimethyl-1.2-diphenyl-äthylen* nach E. OTT³⁰⁾ aus 2.2-Diphenyl-butanol-(3) mit H₂SO₄. Das Carbinol wurde nach W. SCHLENK und E. BERGMANN³¹⁾ aus Benzoin dargestellt.

1-Phenyl-cyclohexen-(1) nach K. v. AUWERS und W. TREPPMANN³²⁾ aus Cyclohexanon und Phenylmagnesiumbromid.

Die Kohlenwasserstoffe wurden, soweit es der Siedepunkt gestattete, durch Fraktionieren über Natrium (30-cm-Kolonnen mit V4A-Drahtwendeln) gereinigt, bis das Gaschromatogramm einheitlich war (Kolonnen: Silicon 550, Länge 183 cm, und Apiezon L, 183 cm, der Firma BECKMAN; Trägergas Wasserstoff).

2.4-Dinitro-benzoldiazoniumfluoroborat

Die Darstellung geschah nach K. HAFNER³³⁾ durch Diazotieren von *2.4-Dinitro-anilin* in Eisessig/Borfluorwasserstoffsäure. Das Salz wurde durch mehrfaches Verreiben mit Wasser, Absaugen und Waschen zunächst mit Acetonitril, dann mit Äther von Natriumfluoroborat befreit. Gehaltsbestimmungen ergaben Werte um 90%.

Präparative Versuche zur Spaltung der Äthylensbindung

a) Qualitative Versuche

Zur Prüfung der Olefine auf Spaltfähigkeit wurden 0.4 g *Diazoniumfluoroborat* (1.4 mMol) in 20 ccm Acetonitril gelöst und mit einem ca. 5fachen Überschuß an *Kohlenwasserstoff* versetzt. Nach längerem Stehenlassen im Dunkeln bei Raumtemperatur schied sich im allgemeinen das Spaltprodukt in schlechter Ausbeute ab. Es wurde durch Misch-Schmp., Elementaranalyse und Absorptionsspektrum identifiziert. Es folgen zwei Beispiele:

Spaltung von cis-1.2-Dimethyl-1-phenyl-äthylen: 0.4 g *Diazoniumfluoroborat* (1.4 mMol) wurden mit 1 ccm des *Äthylens* versetzt. Nach 24 Stdn. im Dunkeln bei Raumtemperatur schieden sich zunächst feine gelbe Nadeln der *Tetranitrodiazoaminobenzol*-Verbindung ab,

²⁴⁾ Org. Syntheses Coll. Vol. I, S. 226, New-York und London 1932.

²⁵⁾ Org. Syntheses 17, 89, New-York und London 1937.

²⁶⁾ Ber. deutsch. chem. Ges. 35, 2647 [1902].

²⁷⁾ Ber. deutsch. chem. Ges. 62, 1693 [1929].

²⁸⁾ Liebigs Ann. Chem. 463, 15 [1928].

²⁹⁾ Ber. deutsch. chem. Ges. 35, 2648 [1902].

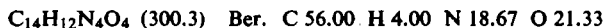
³⁰⁾ Ber. deutsch. chem. Ges. 61, 2163 [1928].

³¹⁾ Liebigs Ann. Chem. 463, 118 [1928].

³²⁾ Ber. deutsch. chem. Ges. 48, 1216 [1915].

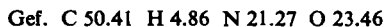
³³⁾ Dissertat. Univ. Marburg 1951, S. 41.

Schmp. 306–310° (Zers.). Nach 48 Stdn. hatten sich orangerote Nadeln des Spaltproduktes gebildet. Sie waren in den meisten Lösungsmitteln schwer löslich, ließen sich jedoch aus siedendem Eisessig umkristallisieren. Schmp. 247–249° (Lit.³⁴): 249° für *Acetophenon-[2,4-dinitro-phenylhydrizon]*). Misch-Schmp. ohne Depression. Absorptionsspektrum (Äthanol): λ_{\max} 378 m μ ($\epsilon = 26100$) (Lit.³⁴): 377 m μ , $\epsilon = 26000$). Ausb. 63 mg (0.2 mMol) (15% d. Th., bez. auf das Diazoniumsalz).



Man kann statt des genannten Kohlenwasserstoffes auch das Methyläthylphenylcarbinol einsetzen.

Spaltung von 1.1.4.4-Tetramethyl-butadien-(1.3): 0.4 g *Diazoniumfluoroborat* (1.4 mMol) in 20 ccm Acetonitril wurden mit 1 ccm *Kohlenwasserstoff* versetzt. Nach 10 Tagen im Dunkeln bei Raumtemperatur hatten sich 60 mg (0.23 mMol) violettrote Nadeln gebildet, aus siedendem Eisessig umkristallisiert Ausb. 16% d. Th. (bez. auf das Diazoniumsalz). Schmp. 182–184° (Lit.³⁴): 179° für *3-Methyl-crotonaldehyd-[2,4-dinitro-phenylhydrizon]*). Misch-Schmp. ohne Depression. Absorptionsspektrum (Äthanol): λ_{\max} 382 m μ ($\epsilon = 29800$) (Lit.³⁴): 381 m μ , $\epsilon = 28500$).



b) *Einfluß von Reaktionsbedingungen auf die Ausbeute, untersucht am 1.1.4.4-Tetramethyl-butadien-(1.3)*

Herstellung der Diazoniumhydrogensulfatlösungen: Analog der Methode von K. H. MEYER³⁾ wurden 18.9 g (0.1 Mol) *2,4-Dinitro-anilin* in einem Gemisch von 100 ccm Eisessig und 12 ccm konz. Schwefelsäure heiß gelöst und nach raschem Abkühlen auf 5° durch langsame Zugabe von 18 ccm *Amylnitrit* diazotiert. Aus der klaren Lösung fällte man das *Diazoniumhydrogensulfat* mit 200 ccm Äther und dekantierte. Der ölige Rückstand wurde erneut in 50 ccm Eisessig gelöst, mit 100 ccm Äther gefällt und von der überstehenden Flüssigkeit befreit. Nach 2fachem Waschen mit je 25 ccm Äther lösten wir das Diazoniumsulfat in ca. 3% Eisessig (Lösungsvermittler) enthaltendem absol. Acetonitril.

Änderung des Konzentrationsverhältnisses Diazoniumsalz/Olefin: Je 20 mMol *Diazoniumhydrogensulfat* in 50 ccm Acetonitril wurden mit steigenden Mengen *Tetramethylbutadien* ver-

Tab. 5. Einfluß von $c_{\text{Diaz.-Salz}}/c_{\text{Olefin}}$ auf die Ausbeute an Spaltprodukt (c in mMol/l)

c_{Olefin}	$\frac{c_{\text{Diaz.-Salz}}}{c_{\text{Olefin}}}$	H ₂ O-Zusatz (mMol)	Ausb. (% d. Th.)
6.7	3.0	—	16
13.3	1.5	—	29
20.0	1.0	—	42
30.0	0.67	—	42
4.6	4.3	60	40
8.9	2.2	60	43
13.5	1.5	60	55
17.8	1.1	60	65
26.7	0.75	60	75
35.6	0.56	60	77

³⁴⁾ E. A. BRAUDE und E. R. H. JONES, J. chem. Soc. [London] 1945, 498.

setzt. Nach 24 Stdn. im Dunkeln bei Raumtemperatur wurde abgesaugt, zunächst mit Acetonitril, dann mit Äther gewaschen und bei 50° getrocknet. Der Ausbeuteberechnung ist das eingewogene 2.4-Dinitro-anilin zugrundegelegt, wenn ein Olefinüberschuß vorliegt.

Setzt man dem in der letzten Zeile von Tab. 5 aufgeführten Ansatz vor der Olefinzugabe überschüss. (ca 30 mMol) Zimtaldehyd zu, so entsteht dessen Hydrazone in 81-proz. Ausb. Ein Zusatz von 20 mMol H₂SO₄ erniedrigt die Ausb. an Methylcrotonaldehyd-hydrazone auf 67%.

Durch Erniedrigung der Reaktionstemperatur auf 0° konnte die Ausb. nicht gesteigert werden. Bei der Anwendung höherer Diazoniumkonzentrationen empfiehlt es sich jedoch, anfangs mit Eis zu kühlen, um die Reaktionswärme abzufangen.

Änderung der Wasserkonzentration: Je 10 mMol *Diazoniumhydrogensulfat* in 25 ccm Acetonitril wurden vor Zugabe der äquimol. Menge *Tetramethylbutadien* mit steigenden Mengen Wasser versetzt. Aufarbeitung wie vorstehend.

Bei hoher Wasserkonzentration zersetzt sich das Diazoniumsalz. Versetzt man einen gleichen Ansatz ohne Wasser vor der Zugabe des Olefins mit 5 ccm Acetanhydrid, so fällt kein Hydrazone aus. Das Reaktionsgemisch färbt sich intensiv rot.

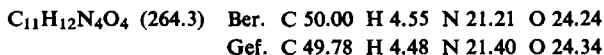
Bei optimaler Wasserkonzentration verläuft die Reaktion sehr rasch. Sofort nach Zugabe des Tetramethylbutadiens färbt sich das Reaktionsgemisch grün und bald darauf intensiv rot. Nach etwa 2 Min. hat sich der größte Teil des Methylcrotonaldehyd-hydrations gebildet: das Gemisch erstarrt.

c) Ausbeuten mit anderen Olefinen

Es wurden äquimol. Mengen *Kohlenwasserstoff* mit 10 mMol *Diazoniumsalz* in 25 ccm Acetonitril (30 mMol Wasser) umgesetzt. Normalerweise wurde das Diazoniumhydrogensulfat verwendet, in einigen Fällen (s. Tab. 4) führt das Fluoroborat zum Ziel (geringerer Säuregehalt). Der Kohlenwasserstoff wurde unter gutem Rühren zur Aufschlammung des Salzes in Acetonitril gegeben und das Rühren fortgesetzt, bis das Diazoniumsalz vollständig gelöst war. Nach 12 Stdn., sofern das Diazoniumsalz verbraucht war, saugte man ab, wusch mit Acetonitril, dann mit Äther, trocknete bei 50° und wog aus. Jeweils parallel lief ein Versuch mit 3-fachem Überschuß an Zimtaldehyd.

Präparative Versuche zur Hydrazonebildung ohne Spaltung

a) *Umsetzung von Trimethyläthylen:* 10 mMol *Diazoniumhydrogensulfat* in 25 ccm Acetonitril mit 30 mMol Wasser wurden mit 20 mMol *Trimethyläthylen* versetzt. Nach etwa 30 Min. begann die Abscheidung orangefarbener Nadeln. Sie wurden 24 Stdn. später abgesaugt, mit Acetonitril, dann mit Äther gewaschen und bei 50° getrocknet. Ausb. 0.80 g (3 mMol, 30% d. Th.), nach 5-maligem Umkristallisieren aus Acetonitril Schmp. 191°.



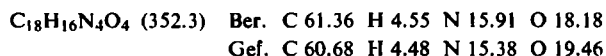
Zum Vergleich wurde *Methylisopropenylketon* nach C. D. HURD und W. D. MCPHEE³⁵⁾ aus Methyläthylketon und Formaldehyd hergestellt. Sein *Dinitrophenylhydrazone* erwies sich als identisch mit der aus Trimethyläthylen gewonnenen Substanz. Misch-Schmp. ohne Depression. Absorptionsspektren im Sichtbaren und IR: völlig übereinstimmend.

Zur Gewinnung von *Methylisopropenylketon* aus Trimethyläthylen wurde ein Gemisch von 0.25 Mol *Diazoniumhydrogensulfat* in 300 ccm Acetonitril, 0.75 Mol Wasser und 0.5 Mol Zimtaldehyd bei 5° mit 0.5 Mol *Trimethyläthylen* versetzt. Nach etwa 10 Min. war das Diazoniumsalz verbraucht, der Kolbeninhalt zu einer roten Masse (Zimtaldehyd-hydrazone) erstarrt. Es wurde abgesaugt, mit Acetonitril und Äther gewaschen, das Filtrat mit Wasser auf das

³⁵⁾ J. Amer. chem. Soc. 71, 401 [1949].

3 fache Vol. verdünnt und im Scheidetrichter mit Natriumcarbonat-Lösung neutralisiert. Nach dem Trocknen der organischen Phase mit Na_2SO_4 wurde über etwas K_2CO_3 bei Normaldruck destilliert. Die zwischen 70 und 85° (Ende der Destillation, Ölbad 150°) aufgefangene Fraktion wurde erneut getrocknet (das Keton siedet azeotrop mit Wasser) und über eine 10-cm-Füllkörperkolonne rektifiziert. Ausb. 4.5 g (0.054 Mol, ca. 20% d. Th.), Sdp. 87–92° (Lit.³⁵): 94–97°. Die Jodoformprobe verlief positiv. *Dinitrophenylhydrazon*: Schmp. 191°, *Semicarbazon*: Schmp. 172°. Keine Schmp.-Depression mit authent. Präparat.

b) *Umsetzung von 1-Phenyl-cyclohexen-(1)*: 1.41 g *Diazoniumfluoroborat* (5 mMol) wurden in 10 ccm Acetonitril (enthaltend 10 mMol Wasser) aufgeschlämmt. Dazu tropften wir innerhalb von 2 Min. unter gutem Rühren 0.79 g (5 mMol) in 2 ccm Acetonitril gelöstes *1-Phenyl-cyclohexen-(1)*. Unter Erwärmen färbte sich das Reaktionsgemisch tieforange, dann rotbraun. Nach 15 Min. war das Diazoniumsalz gelöst, das Rühren wurde eingestellt und nach weiteren 15 Min. wurden unter Rühren 10 ccm Wasser zugetropft. Zunächst schied sich ein dunkles Öl ab, das jedoch rasch zu einer hellroten Masse erstarrte. Nach 30 Min. wurde abgesaugt, mit wenig Acetonitril und Äther gewaschen und bei 50° getrocknet. Ausb. 1.24 g (3.5 mMol, 70% d. Th.). Aus Eisessig (1×) und Acetonitril (2×) orangefarbene Nadeln, Schmp. 165° (Lit.³⁶): für *2-Phenyl-Δ²-cyclohexenon-[2.4-dinitro-phenylhydrazon]*: 165–166°. Absorptionsspektrum (Äthanol): λ_{max} 380 m μ ($\epsilon = 25600$) (Lit.³⁶): 380 m μ , $\epsilon = 25800$.



Erhitzt man das Reaktionsprodukt in schwefelsaurer Acetonitril-Lösung 15 Min. mit überschüss. *Zimtaldehyd* auf den Siedepunkt des Lösungsmittels, so scheidet sich *Zimtaldehyd-[2.4-dinitro-phenylhydrazon]* aus.

³⁶) D. GINSBURG und R. PAPPO, J. chem. Soc. [London] 1951, 516.