

HANS-HARTWIG STROH und LUDWIG EBERT

Zur Kondensation von Carbonylverbindungen mit Hydrazinen, X¹⁾**Über die Autoxydation kernsubstituierter Phenylhydrazine**

Aus dem Institut für Organische Chemie, Pädagogische Hochschule Potsdam-Sanssouci

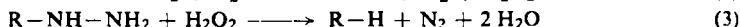
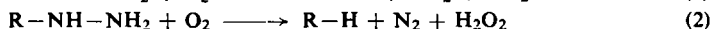
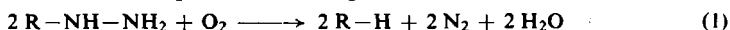
(Eingegangen am 21. März 1964)

Hauptprodukte der Reaktion von Phenylhydrazin und seinen Kernsubstitutionsprodukten mit molekularem Sauerstoff sind entsprechend substituierte Benzole, Stickstoff und Wasserstoffperoxid. Durch Ermittlung der Anfangsgeschwindigkeiten bei konstanter Sauerstoffkonzentration aus den jodometrisch bestimmten zeitlichen Konzentrationsabnahmen der Hydrazine während der Autoxydation gelingt es, die Hauptreaktion zu erfassen und nach einem Zeitgesetz 1. Ordnung zu behandeln. Der unterschiedliche Einfluß der Kernsubstituenten auf diese Reaktion folgt der HAMMETT-Beziehung.

Phenylhydrazin wird in Substanz bei Raumtemperatur an der Luft langsam²⁾, in reinem Sauerstoff schneller³⁾ zersetzt. In alkohol. Kalilauge reagiert es mit Sauerstoff unter Bildung von Benzol, Stickstoff, Wasser, Phenol und einem nicht näher definierten „Diazoharz“³⁾. Schließlich stellten E. C. R. ARDAGH und J. G. WILLIAMS⁴⁾ fest, daß auch Phenylhydrazoniumchlorid in wäbr. Lösung von Sauerstoff angegriffen wird. Über die Autoxydationsprodukte in saurem Milieu liegen jedoch keine Angaben vor.

Eigene Untersuchungen unter vergleichbaren Bedingungen (Belüftung mit 4 l O₂/Stde. über 100 Stdn.) ergaben, daß die Oxydation von Phenylhydrazin durch molekularen Sauerstoff in schwach saurer, neutraler und alkalischer Lösung unter Bildung der gleichen Produkte, nämlich Benzol (86–93%), Stickstoff (92–96%), Phenol (0.5–1.5%) und „Diazoharz“ (6–8%), erfolgt. Weiterhin wurde in allen Versuchsansätzen Wasserstoffperoxid dünn-schichtchromatographisch nachgewiesen. Die Farbintensität der entwickelten Flecke nahm bei Auftragung gleicher Probenmengen mit fortschreitender Autoxydationsdauer zu und erreichte nach etwa 30 Min. ein Maximum.

Eine Überprüfung der Änderung des Gasvolumens während der Autoxydation von Phenylhydrazin über kurze Reaktionszeit bei 20° und pH 5 ergab nicht die nach der von F. D. CHATTAWAY³⁾ formulierten Bruttogleichung (1) zu erwartende Volumenzunahme, sondern eine geringfügige Volumenabnahme (vgl. Tab. 1). Da demnach pro Mol Sauerstoff nur *ein* Mol Stickstoff entsteht, muß angenommen werden, daß sich Gl. (1) aus zwei Teilschritten (2 und 3) zusammensetzt und die Reaktion zwischen Phenylhydrazin und Wasserstoffperoxid sehr langsam abläuft:



¹⁾ IX. Mitteil.: H.-H. STROH und G. WESTPHAL, Chem. Ber. **97**, 83 [1964].

²⁾ E. FISCHER, Liebigs Ann. Chem. **190**, 67 [1878].

³⁾ F. D. CHATTAWAY, J. chem. Soc. [London] **91**, 1323 [1907].

⁴⁾ J. Amer. chem. Soc. **47**, 2977 [1923].

Phenol und „Diazoharz“, die während der Autoxydation in geringen Mengen anfallen, sind wahrscheinlich Produkte von Folgereaktionen.

Mit Ausnahme von *o*-Carboxy- und *o*-Äthoxycarbonyl-phenylhydrazin entstehen bei der Reaktion der untersuchten kernsubstituierten Phenylhydrazine mit molekularem Sauerstoff neben dem entsprechend substituierten Benzol Wasserstoffperoxid, „Diazoharz“ und Stickstoff. Diese Analogie zu Phenylhydrazin läßt den Schluß zu, daß die Autoxydation der substituierten Hydrazine gleichartig verläuft.

Tab. 1. Volumenänderung während der Autoxydation von 0.01 Mol Phenylhydrazoniumchlorid

Zeit Min.	Volumenabnahme ccm	Zeit Min.	Volumenabnahme ccm
5	0.08	40	1.2
10	0.20	50	1.4
15	0.33	60	1.6
20	0.48	70	1.8
25	0.63	80	2.0
30	0.78	100	2.1

Während die erstgenannten Reaktionsprodukte zum Teil nur halbquantitativ oder qualitativ ermittelt werden konnten, ließ sich der Stickstoff gasvolumetrisch bestimmen. Die in Tab. 2 angeführten N-Werte beziehen sich auf die jeweils autoxydierte Hydrazinmenge unter der Voraussetzung eines vollständigen Umsatzes nach Gl. (2). Man erkennt, daß mit Ausnahme von VIIc alle untersuchten Hydrazine einen Fehlbetrag an Stickstoff von 3–10% aufweisen, wahrscheinlich bedingt durch Folgereaktionen, die nicht unter Eliminierung von Stickstoff verlaufen. Da als einzige N-haltige Autoxydationsprodukte die wahrscheinlich polymer uneinheitlichen „Diazoharze“ nachweisbar waren, kann die Differenz zwischen den berechneten und gefundenen Stickstoffwerten als ein ungefähres Maß für die Harzbildung angesehen werden.

Tab. 2. Stickstoffbilanz der Autoxydation substituiertes Phenylhydrazine (20°)
X—C₆H₄—NH—NH₂

Substituent X	Umgesetztes Hydrazin mMol	Stickstoff (Normalbedingungen)		
		Ber. ccm	Gef. ccm	Fehlbetrag %
H	3.14	70.5	68	3.5
Ia <i>p</i> -OCH ₃	3.55	78.5	73	7.0
Ic <i>o</i> -OCH ₃	3.01	67	63	6.0
IIIa <i>p</i> -CH ₃	2.80	62.6	58	7.35
IVa <i>p</i> -Cl	2.35	52.7	51.5	4.2
Vc <i>o</i> -Br	2.26	50.5	49	3.0
VIa <i>p</i> -CO ₂ H	2.62	58.7	53	9.7
VIb <i>m</i> -CO ₂ H	2.43	54.5	52	4.6
VIIa <i>p</i> -CO ₂ C ₂ H ₅	1.70	38	36.5	3.95
VIIb <i>m</i> -CO ₂ C ₂ H ₅	1.53	30.6	29	5.2
VIIc <i>o</i> -CO ₂ C ₂ H ₅	2.30	51.5	20	61.0
VIIIb <i>m</i> -SO ₃ H	1.25	28	27	3.6

Zur Ausschließung von Folgereaktionen wurde die Autoxydation der Hydrazine durch Ermittlung der Anfangsgeschwindigkeiten (v_0) bei konstantem pH kinetisch

verfolgt. Um Fremdstoffeinflüsse durch Puffersubstanzen zu vermeiden, wurde die Pufferwirkung des Paares Hydrazoniumchlorid/Hydrazin genutzt und das Anfangs-pH der Versuchslösungen durch Zugabe einer entsprechenden Menge Natronlauge oder Salzsäure unter elektrometrischer Kontrolle eingestellt. Die zeitliche Abnahme der Hydrazinkonzentrationen konnte jodometrisch⁵⁾ mit einer Genauigkeit von $\pm 0.5\%$ bestimmt werden. Der Fehler wird im wesentlichen durch das bei der Autoxydation entstehende Wasserstoffperoxid und „Diazoharz“ hervorgerufen.

Bei 20° und ohne katalytische Wirkung von z. B. Metallionen läuft hauptsächlich die Reaktion (2) ab. Demnach ist

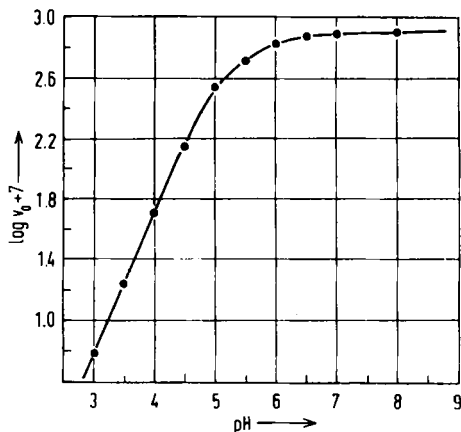
$$v_0 = - \frac{d c_{0\text{Ha}}}{d t} = k' \cdot c_{0\text{Ha}} \cdot c_{\text{O}_2} \quad (4)$$

wenn $c_{0\text{Ha}}$ die anfängliche Gesamtkonzentration des Hydrazins in wäbr. Lösung darstellt. Da die Konzentration an Sauerstoff konstant gehalten wurde, geht Gl. (4) über in

$$v_0 = k'' \cdot c_{0\text{Ha}} \quad (5)$$

Die pH-Abhängigkeit der v_0 -Werte (Abbild. 1) führt zu der Annahme, daß nur die freie Base dem Angriff des Sauerstoffs unterliegt.

Abbild. 1
Abhängigkeit der
Anfangsgeschwindigkeit
($\log v_0 + 7$) der Autoxydation
von Phenylhydrazin
vom pH-Wert bei 20°
($c_{0\text{Ha}} = 0.01\text{ m}$)



$c_{0\text{Ha}}$ kann durch $c_{0\text{Hy}}$, die Anfangskonzentration an freier Base in der Lösung, ersetzt werden:

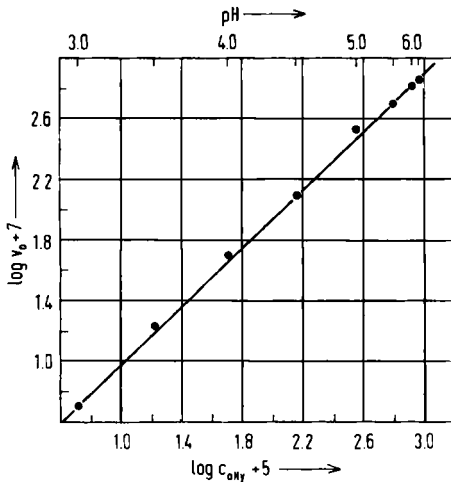
$$v_0 = k \cdot c_{0\text{Hy}} \quad (6)$$

Gl. (6) gibt ein Zeitgesetz 1. Ordnung wieder. Die Reaktionsordnung wird bestätigt, wenn die Anfangsgeschwindigkeiten der Autoxydation des Phenylhydrazins über die pH-abhängigen $c_{0\text{Hy}}$ -Werte aufgetragen werden (Abbild. 2).

Die Ergebnisse der Untersuchungen über den Einfluß von Kernsubstituenten in verschiedenen Stellungen auf die Anfangsgeschwindigkeit der Autoxydation von Phenylhydrazin bei pH 6 und 20° sind in den Tab. 3 und 4 zusammengestellt. Die Geschwindigkeitskonstanten k , die mit einer Genauigkeit von $\pm 5\%$ angegeben werden

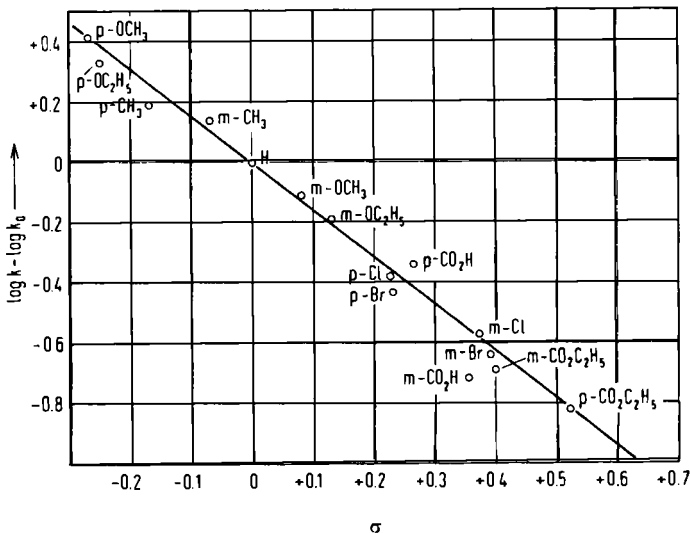
⁵⁾ E. v. MEYER, Ber. dtsh. chem. Ges. 36, 115 [1887].

können, ergeben sich aus Gl. (6). Die Konzentration an freier Base in der Lösung läßt sich aus den bekannten Basizitätskonstanten^{1,6)} der untersuchten Hydrazine berechnen. Die so ermittelten Quotienten c_{0Ha}/c_{0Hy} werden in den Tab. angeführt.



Abbild. 2
Anfangsgeschwindigkeiten
($\log v_0 + 7$) der Autoxydation
von Phenylhydrazin
in Abhängigkeit von der
pH-bedingten
Anfangskonzentration
an freier Base
($\log c_{0Hy} + 5$) bei 20°

Wie aus den ermittelten Geschwindigkeitskonstanten ersichtlich, erniedrigen in der Reihe der monosubstituierten Phenylhydrazine elektronenanziehende Substituenten die Anfangsgeschwindigkeit der Autoxydation von Phenylhydrazin. Eine Ausnahme bilden VIc und VIIc, die wahrscheinlich einem anderen Autoxydationsmechanismus folgen. Negativierende Substituenten, ausgenommen Ib, Iib und IIc, bewirken eine



Abbild. 3. HAMMETT-Beziehung für monosubstituierte Phenylhydrazine

6) VI. Mittel.: H.-H. STROH und G. WESTPHAL, Chem. Ber. 96, 184 [1963].

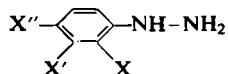
Erhöhung. Der unterschiedliche Einfluß der Substituenten läßt sich durch Anwendung der HAMMETT-Beziehung auf diese Reaktion belegen (Abbild. 3). Die Steigung der Geraden beträgt $\rho = -1.56$ und weist auf eine stark elektrophile Reaktion hin.

Tab. 3. Anfangsgeschwindigkeiten (v_0) der Autoxydation kernsubstituierter Phenylhydrazine $X-C_6H_4-NH-NH_2$

Substituent X	$v_0 \cdot 10^6$ *) (Mol·l ⁻¹ ·min ⁻¹)	$\frac{c_{0Ha}}{c_{0Hy}}$	$k \cdot 10^2$ (min ⁻¹)	pK_b	
Ia	<i>p</i> -OCH ₃	135	1.51	2.04	8.29
Ib	<i>m</i> -OCH ₃	50	1.22	0.61	8.70
Ic	<i>o</i> -OCH ₃	118	1.34	1.58	8.47
IIa	<i>p</i> -OC ₂ H ₅	120	1.39	1.67	8.41
IIb	<i>m</i> -OC ₂ H ₅	45	1.14	0.52	8.86
IIc	<i>o</i> -OC ₂ H ₅	59	1.23	0.74	8.64
IIIa	<i>p</i> -CH ₃	93	1.31	1.22	8.51
IIIb	<i>m</i> -CH ₃	85	1.27	1.08	8.57
IIIc	<i>o</i> -CH ₃	83	1.21	1.01	8.68
	H	66	1.19	0.79	8.73
IVa	<i>p</i> -Cl	29	1.13	0.33	8.90
IVb	<i>m</i> -Cl	19	1.09	0.21	9.08
IVc	<i>o</i> -Cl	31	1.05	0.33	9.35
Va	<i>p</i> -Br	26	1.11	0.29	8.95
Vb	<i>m</i> -Br	17	1.04	0.18	9.36
Vc	<i>o</i> -Br	25	1.04	0.26	9.46
VIa	<i>p</i> -CO ₂ H	36	1.01	0.36	9.87
VIb	<i>m</i> -CO ₂ H	15	1.00	0.15	10.46
VIc	<i>o</i> -CO ₂ H	~250	1.00	(250)	10.55
VIIa	<i>p</i> -CO ₂ C ₂ H ₅	11	1.05	0.12	9.35
VIIb	<i>m</i> -CO ₂ C ₂ H ₅	15	1.06	0.16	9.19
VIIc	<i>o</i> -CO ₂ C ₂ H ₅	~250	1.05	(250)	9.34
VIIIa	<i>p</i> -SO ₃ H	1	1.00	0.01	11.39
VIIIb	<i>m</i> -SO ₃ H	3.2	1.00	0.032	11.67

*) Mittelwerte aus 3–4 Meßreihen.

Tab. 4. Anfangsgeschwindigkeiten (v_0) der Autoxydation mehrfach substituierter Phenylhydrazine



X	Substituenten X'	X''	$v_0 \cdot 10^6$ *) (Mol·l ⁻¹ ·min ⁻¹)	$\frac{c_{0Ha}}{c_{0Hy}}$	$k \cdot 10^2$ (min ⁻¹)	pK_b	
IX	Cl	Cl	H	4.45	1.01	0.045	9.90
X	Cl	H	Cl	4.2	1.02	0.043	9.70
XI	Br	H	Br	1.4	1.02	0.014	9.73
XII	CH ₃	H	CH ₃	140	1.52	2.13	8.28
XIII	H	CH ₃	Br	55.5	1.16	0.644	8.80
XIV	CH ₃	H	Br	100	1.07	1.07	9.14
XV	Br	H	CH ₃	16	1.02	0.163	9.68

*) Mittelwerte aus 3–4 Meßreihen.

Die Geschwindigkeitskonstanten der untersuchten disubstituierten Phenylhydrazine (vgl. Tab. 4) lassen erkennen, daß die Einführung eines gleichen Substituenten in die

o-Stellung *p*-substituierter Phenylhydrazine den Einfluß des *p*-Substituenten auf die Autoxydationsgeschwindigkeit in gleicher Richtung verstärkt. So sind X bzw. XI gegenüber Sauerstoff bedeutend beständiger als IVa bzw. Va, während die Geschwindigkeitskonstante von XII fast doppelt so groß ist wie die von IIIa. Bei Vorliegen verschiedener Substituenten in 2.4-Position (XIV, XV) scheint der Einfluß des *p*-Substituenten auf die Autoxydationsgeschwindigkeit den des *o*-ständigen zu überwiegen.

Den Herren Prof. Dr. E. SCHMITZ, Dr. M. SCHULZ und Dr. R. OHME, Institut für Organische Chemie der Deutschen Akademie der Wissenschaften, Berlin, danken wir für anregende Diskussionen.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE⁷⁾

Versuchsordnung und quantitative Bestimmung der Hydrazinkonzentration: 2 mMol *Hydrazoniumchlorid* löste man in 190 ccm stickstoffgesättigtem, auf 20° temperiertem Wasser, stellte unter elektrometrischer Kontrolle den pH-Wert durch Zugabe von *n* NaOH ein und ergänzte mit Wasser auf 200 ccm. Die an Hydrazin 0.01 *m* Lösung wurde in ein zylindrisches 500-ccm-Gefäß eingefüllt, dessen Boden durch eine Glassinterplatte (Typ 11 G 3) abgeschlossen war. In die Reaktionslösung blies man durch den Frittenboden einen *Sauerstoffstrom* von 10 ± 0.2 l/ Stde., dessen Strömungsgeschwindigkeit mit einem Rotamesser kontrolliert wurde. Das Reaktionsgefäß und mehrere Windungen des Gaszuleitungsschlauches befanden sich in einem Thermostaten von $20.0 \pm 0.1^\circ$.

Für die jodometrische Bestimmung des Hydrazingehaltes entnahm man der Reaktionslösung sofort nach dem Einfüllen in das Reaktionsgefäß sowie nach bestimmten Belüftungszeiten (wobei der Sauerstoffstrom kurz unterbrochen wurde) Proben von jeweils 5 ccm. Nach 20 Sek. (zum Austritt aufgesogener Gasblasen aus der Pipette) ließ man die Probe unter kräftigem Schütteln des Titriergefäßes in ein Gemisch von 25 ccm 0.01 *n* Jodlösung und 25 ccm dest. Wasser einfließen. Nach weiteren 90 Sek. wurde der Überschuß an Jod mit 0.01 *n* Na₂S₂O₃ gegen Stärke zurücktitriert. Von den Reaktionslösungen der Hydrazine VIIa und IX—XV, die aus Löslichkeitsgründen in einer Konzentration von 0.005 *m* eingesetzt werden mußten, wurden Proben von 10 ccm entnommen und deren Hydrazingehalt unter Einhaltung gleicher Bedingungen jodometrisch ermittelt.

Nachweis und Bestimmung der Autoxydationsprodukte: Die allgemeine Arbeitsweise sei an 2 Beispielen aufgezeigt.

a) *Phenylhydrazin:* Eine Lösung von 10.8 g redest. *Phenylhydrazin* (0.1 Mol) in 1 l bidest. Wasser wurde mittels einer Filterkerze über 100 Stdn. bei 20° mit *Sauerstoff* (4 l/ Stde.) belüftet und das aus der Lösung austretende Gas durch ein mit 50 g A-Kohle beschicktes Absorptionsgefäß geleitet. Nach Beendigung der Belüftung ermittelte man wie zu Beginn der Autoxydation jodometrisch den *Hydrazin*-Gehalt und überführte danach durch Einleiten von Reinstickstoff bei 40—50° über 4 Stdn. das noch in der Autoxydationslösung vorhandene *Benzol* in das Absorptionsgefäß. Darauf wurde das *Benzol* aus der A-Kohle mit überhitztem Wasserdampf ausgetrieben und in eisgekühlter verd. Natronlauge abgeschieden (Schmp. 5°). Ausb. 5.1 g (90%, bez. auf die jodometrisch ermittelte Menge des oxydierten Hydrazins von 7.8 g).

Das aus der Autoxydationslösung abgeschiedene „*Diazoharz*“ wurde in Äthanol aufgenommen, durch Zusatz von Wasser gefällt, abgetrennt und getrocknet. Ausb. 480 mg (6% des oxydierten Hydrazins).

Die verbleibende, vom *Benzol* und „*Diazoharz*“ befreite Autoxydationslösung wurde mit verd. Salzsäure angesäuert, i. Vak. destilliert und das übergelassene *Phenol* in verd. Natronlauge

⁷⁾ Zur Darstellung der Hydrazine vgl. I. c. ¹⁾ und ⁶⁾.

aufgefangen. Nach Neutralisation mit Salzsäure schied sich auf Zugabe von *Bromwasser Tribromphenol* ab, das abgesaugt, mit Wasser gewaschen und aus Ligroin umkristallisiert wurde (Schmp. 95.5°). Ausb. 300 mg \cong 85 mg *Phenol* (1.1 %, bez. auf oxydiertes Phenylhydrazin).

Der chromatographische Nachweis des *Wasserstoffperoxids* erfolgte auf 0.5 mm dicken Kieselgel A-Schichten (VEB Farbenfabrik Wolfen), die als Bindemittel 20% Gips enthielten⁸⁾ (Platten 30 Min. bei 100° getrocknet). Auf diese Sorptionsschicht wurden mit dem gleichen Vol. Methanol verdünnte Proben der Autoxydationslösung und zum Vergleich Wasserstoffperoxid aufgetragen. Als Laufmittel diente Benzol/Aceton 1 : 1 (RF H₂O₂ im Mittel 0.40) und als Sprühreagens eine schwach saure 3-proz. Lösung von Kaliumjodid in 50-proz. Methanol⁹⁾.

b) *p-Tolyldiazin*: Die Lösung von 8 g *Tolyldiazoniumchlorid* (50 mMol) in 200 ccm 0.25 *n* NaOH (50 mMol) wurde bei Raumtemperatur innerhalb von 8 Stdn. mit 80 l *Sauerstoff* belüftet. Danach entnahm man eine Probe (5 ccm) zur jodometrischen Bestimmung des Hydrazingehaltes, die 0.5 g nicht umgesetztes Hydrazin ergab.

Die verbleibende Autoxydationslösung wurde mit verd. Salzsäure angesäuert und mit Äther extrahiert. Aus dem äther. Auszug ließen sich nach Verdampfen des Lösungsmittels 3.5⁷g *Toluol* (85 %, bez. auf 7.5 g umgesetztes Hydrazoniumchlorid) vom Sdp. 110–111° gewinnen.

Der Nachweis des *Wasserstoffperoxids*, ausgeführt wie zuvor beschrieben, fiel positiv aus.

Die *volumetrische Bestimmung des Stickstoffs* erfolgte in üblicher Weise durch Absorption des Sauerstoffs in alkalischer Pyrogallollösung und volumetrische Bestimmung des Restgases unter gleichzeitiger jodometrischer Kontrolle des Hydrazingehaltes in der Reaktionslösung zu Beginn und nach Beendigung des Versuches. Ergebnisse s. Tab. 2.

Volumenänderung während der Autoxydation: Die Lösung von 0.072 g *Phenylhydrazoniumchlorid* (0.01 Mol) in 50 ccm 0.005 *n* NaOH wurde in *Sauerstoffatmosphäre* kräftig geschüttelt und die zeitliche Volumenabnahme unter manometrischer Kontrolle an einer Gasbürette abgelesen. Während des Versuches waren 45% der vorgelegten Hydrazinmenge oxydiert worden. Meßwerte s. Tab. 1.

⁸⁾ M. SCHULZ, H. SEEBOTH und W. WIEKER, Z. Chem. 2, 279 [1962].

⁹⁾ A. RIECHE und M. SCHULZ, Chem. Ber. 97, 192 [1964]; Angew. Chem. 70, 694 [1958].