

# THOMAS KAUFFMANN, KLAUS LÖTZSCH, ERNST RAUCH und WILFRIED SCHOENECK

## Metallhydrazide, IX<sup>1)</sup>

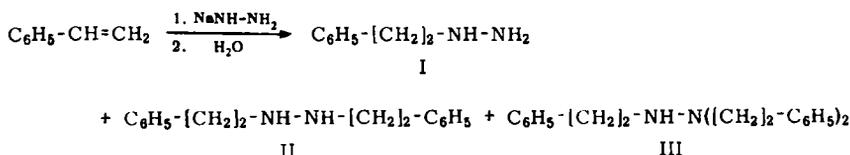
### Addition von Natriumhydrazid an Alkene

Aus dem Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Darmstadt

(Eingegangen am 24. September 1964)

Mehrere an der aliphatischen Doppelbindung und z. T. auch am Phenylkern substituierte Styrole sowie Allylbenzol und 1.4-Dihydro-naphthalin wurden durch Umsetzen mit Natriumhydrazid bei 0° in Hydrazin-Anlagerungsprodukte übergeführt, deren Hydrazino-Gruppe die  $\beta$ -Stellung zum aromatischen Rest einnimmt. Anders als beim Styrol<sup>2)</sup> wurden keine di- und trisubstituierten Hydrazine erhalten. Beim  $\beta$ -Benzyl-styrol und Inden blieb die Hydrazid-Addition infolge Bildung eines stark mesomeriestabilisierten Anions aus.

Natriumhydrazid reagiert in Äther bereits bei 0° mit *Styrol*. In aufeinanderfolgenden Additionsschritten entstehen bei der Umsetzung äquimolarer Mengen die Natrium-Verbindungen der Basen I–III, von denen I bzw. II weit überwiegt, wenn man in Gegenwart von viel freiem Hydrazin umsetzt oder Styrol im Überschuß anwendet<sup>2)</sup>.



In der vorliegenden Arbeit haben wir untersucht, ob die in der Tabelle aufgeführten Styrol-Derivate sowie Allylbenzol und 1.4-Dihydro-naphthalin, die in stark alkalischem Milieu durch Verschiebung der olefinischen Doppelbindung in Styrol-Derivate übergehen<sup>3,4)</sup>, analog reagieren.

#### 1. ERFOLGREICHE HYDRAZINIERUNGSVERSUCHE

Bei den Umsetzungen ließ man jeweils die ätherische oder benzolische Lösung des Alkens bei ca. 0° einer Natriumhydrazid-Suspension in Äther oder Benzol/Äther-Gemisch zutropfen und rührte dann noch einige Stunden. Wie die Tab. zeigt, lagen in allen Fällen überschüssiges Natriumhydrazid und freies Hydrazin im Reaktionsgemisch vor. Mit Ausnahme des  $\beta$ . $\beta$ -Dimethyl-styrols reagierten alle Alkene deutlich exotherm; meistens zeigte auch eine Verfärbung der Hydrazid-Suspension die einsetzende Reaktion an.

1) VIII. Mitteil.: TH. KAUFFMANN, S. SPAUDE und D. WOLF, Chem. Ber. 97, 3436 [1964].

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

3) A. KLAGES, Ber. dtsh. chem. Ges. 39, 2591 [1906].

4) F. STRAUS und L. LEMMEL, Ber. dtsh. chem. Ges. 46, 236 [1913].

Bei den Umsetzungen der in der Tab. unter 1–7 aufgeführten *Styrol-Derivate* wurde als basisches Reaktionsprodukt jeweils ein monosubstituiertes Hydrazin erhalten. Da die Anlagerung von Natriumhydrazid an Styrol zu  $\beta$ -Phenäthyl-hydrazin (I) führt, war anzunehmen, daß es sich dabei um Hydrazin-Anlagerungsprodukte mit der Hydrazino-Gruppe in  $\beta$ -Stellung zum aromatischen Rest handelt. Dementsprechend stimmen die aus  $\alpha$ -Methyl-styrol,  $\beta$ -Methyl-styrol und Anethol gewonnenen Basen im Schmelzpunkt des Monohydrochlorids mit den Basen der erwarteten Konstitution IV<sup>5)</sup>, V<sup>6)</sup> und VIII<sup>5)</sup> überein. Beweisend für die  $\beta$ -Stellung der Hydrazino-Gruppe

Addition von Natriumhydrazid an Alkene bei ca. 0° in Benzol/Äther-Gemisch [4:1] (Versuch 8 und 9) oder in Äther

Nr.	Alken	Molverh. Alken:Hydrazid:Hydrazin	Reakt.- Zeit (Stdn.)	Nachgewiesene Reaktionsprodukte	Ausb. % d. Th.
1	$\alpha$ -Methyl-styrol	1:2:2	3	1-Hydrazino-2-phenylpropan (IV); Äthylbenzol	52 17
2	$\beta$ -Methyl-styrol	1:2:2	3	2-Hydrazino-1-phenylpropan (V); Toluol	63 20
3	Allylbenzol	1:3:3	3	2-Hydrazino-1-phenylpropan (V); Toluol	56 22
4	$\beta$ -Butyl-styrol	1:3:3	4 $\frac{1}{2}$	2-Hydrazino-1-phenylhexan (VII); Toluol	31 0.8
5	$\beta,\beta$ -Dimethyl-styrol	1:2:2	3	2-Hydrazino-2-methyl-1-phenylpropan (VI)	2
6	Anethol	1:3:4	5	2-Hydrazino-1-[ <i>p</i> -methoxy-phenyl]propan (VIII); <i>p</i> -Methoxy-toluol	71 2
7	Isoeugenol	1:4:3	5	2-Hydrazino-1-[ <i>p</i> -hydroxy- <i>m</i> -methoxy-phenyl]propan (IX)	59 <sup>7)</sup>
8	1.2-Dihydro-naphthalin	1:1.5:1.5	1 $\frac{1}{2}$	2-Hydrazino-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin (X); Tetralin	82 18
9	1.4-Dihydro-naphthalin	1:1.5:1.5	2	2-Hydrazino-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin (X); Tetralin	80 18
10	$\beta$ -Benzyl-styrol <sup>8)</sup>	1:2:2	3	Keine Hydrazid-Addition	
11	Inden <sup>8)</sup>	1:2:2	4	Keine Hydrazid-Addition	

im Hydrazin-Anlagerungsprodukt des  $\beta$ -Methyl-styrols ist der Befund, daß diese Base beim Erwärmen mit Natriumamid in Äther von 35° zur Natrium-Verbindung des Acetaldehyd-hydrazons<sup>9)</sup> und Toluol abgebaut wird. Beim Hydrazin-Anlagerungsprodukt des 1.2-Dihydro-naphthalins wurde die  $\beta$ -Stellung der Hydrazino-Gruppe durch katalytische Hydrierung zu 2-Amino-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin<sup>10)</sup> bewiesen.

<sup>5)</sup> J. H. BIEL, A. E. DRUKKER, T. F. MITCHELL, E. P. SPRENGELER, P. A. NUHFER, A. C. CONWAY und A. HORITA, *J. Amer. chem. Soc.* **81**, 2805 [1959].

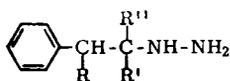
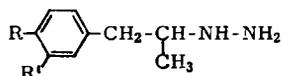
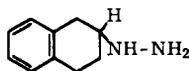
<sup>6)</sup> J. H. BIEL, A. E. DRUKKER, P. A. SHORE, S. SPECTOR und B. B. BRODIE, *J. Amer. chem. Soc.* **80**, 1519 [1958].

<sup>7)</sup> Rohausb. 92%.

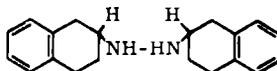
<sup>8)</sup> Diese im Versuchsteil nicht beschriebenen Umsetzungen verliefen wie die entsprechenden Umsetzungen bei 55–60°<sup>9)</sup>.

<sup>9)</sup> TH. KAUFFMANN, H. HENKLER, E. RAUCH und K. LÖTZSCH, *Chem. Ber.* **98**, 912 [1965], nachstehend.

<sup>10)</sup> E. BAMBERGER und R. MÜLLER, *Ber. dtsch. chem. Ges.* **21**, 847 [1888].

IV: R = CH<sub>3</sub>; R' = R'' = HV: R = R' = H; R'' = CH<sub>3</sub>VI: R = H; R' = R'' = CH<sub>3</sub>VII: R = R' = H; R'' = [CH<sub>2</sub>]<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>VIII: R = OCH<sub>3</sub>; R' = HIX: R = OH; R' = OCH<sub>3</sub>

X



XI

Allylbenzol bzw. 1.4-Dihydro-naphthalin verhielten sich bei der Umsetzung mit Natriumhydrazid wie  $\beta$ -Methyl-styrol bzw. 1.2-Dihydro-naphthalin und gingen in die Basen V bzw. X über. Da isolierte CC-Doppelbindungen nach unseren Erfahrungen Natriumhydrazid nicht addieren, dürfte vor der Hydrazid-Addition die oben erwähnte Verschiebung der zum Phenylrest  $\beta$ , $\gamma$ -ständigen Doppelbindung in die  $\alpha$ , $\beta$ -Stellung stattgefunden haben. Derartige, über ein mesomeres Deprotonierungsprodukt verlaufende Verschiebungen, die im Falle des Allylbenzols und 1.4-Dihydro-naphthalins durch Erhitzen mit äthanolischer Kaliumhydroxydlösung auf 130°<sup>3)</sup> bzw. mit äthanolischer Natriumäthylatlösung auf 140–150°<sup>4)</sup> erreicht wurden, vollziehen sich also unter der Einwirkung von Natriumhydrazid bereits bei 0° ziemlich rasch.

Bei den einleitend erwähnten Umsetzungen von Natriumhydrazid mit Styrol<sup>2)</sup> bildete sich unter Bedingungen (Äther von 0°; Molverhältnis Styrol:Natriumhydrazid:Hydrazin = 1:2:2), die den in der Tab. angegebenen Versuchsbedingungen sehr ähnlich sind, außer  $\beta$ -Phenäthyl-hydrazin (I) in überwiegender Menge das disubstituierte Hydrazin II. Es war daher überraschend, daß in der vorliegenden Arbeit außer den monosubstituierten keine di- oder höhersubstituierte Hydrazine erhalten wurden. Im Gegensatz zum Styrol bleibt offenbar bei den Alkenen der Tab. — sofern sie überhaupt Natriumhydrazid addieren — die Reaktion nach dem ersten Additionsschritt stehen. Dieser Befund läßt sich bis jetzt noch nicht befriedigend erklären.

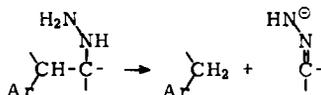
Im Falle des 1.2-Dihydro-naphthalins wurde untersucht, ob man unter Bedingungen (Molverhältnis Alken:Natriumhydrazid:Hydrazin = 1:0.5:0), die beim Styrol in 81-proz. Ausbeute zum disubstituierten Hydrazin II führen, das analoge disubstituierte Hydrazin XI erhält. Auch bei diesem Versuch wurde als Base ausschließlich das monosubstituierte Hydrazin X (40%) gewonnen; die Hälfte des eingesetzten 1.2-Dihydro-naphthalins blieb unangegriffen.

Im Gegensatz zu der in der Tab. aufgeführten Umsetzung von 1.2-Dihydro-naphthalin mit überschüssigem Natriumhydrazid in Gegenwart von freiem Hydrazin entstand bei diesem Versuch Tetralin höchstens in ganz geringer Menge.

## 2. BILDUNG VON NEBENPRODUKTEN DURCH ZERSETZUNG DER HYDRAZID-ADDUKTE

Bei den Umsetzungen von  $\alpha$ -Methyl-styrol bzw.  $\beta$ -Methyl-styrol und Allylbenzol bzw. Anethol wurden im Reaktionsgemisch außer den Hydrazin-Anlagerungsprodukten 17% Äthylbenzol bzw. ca. 20% Toluol bzw. ca. 2% 4-Methoxy-toluol nachgewie-

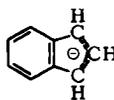
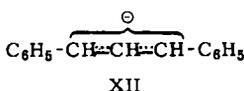
sen. Da das Hydrazin-Anlagerungsprodukt V des  $\beta$ -Methyl-styrols bei der Umsetzung mit Natriumamid in siedendem Äther gemäß nachstehendem Schema zu Toluol und dem Anion des Acetaldehyd-hydrazons abgebaut wird<sup>9)</sup>, ist anzunehmen, daß die drei Nebenprodukte durch entsprechende Zerfallsreaktionen gebildet werden, die langsam offenbar schon bei 0° ablaufen.



### 3. ERFOLGLOSE HYDRAZINIERUNGSVERSUCHE

Bei einem Versuch mit  $\beta,\beta$ -Dimethyl-styrol wurde neben 95% unverändertem Ausgangsprodukt eine Base, deren Analyse annähernd auf das erwartete Hydrazin-Anlagerungsprodukt stimmt, in so geringer Ausbeute (2%) erhalten, daß auf eine Reindarstellung verzichtet wurde. Offenbar addiert  $\beta,\beta$ -Dimethyl-styrol Natriumhydrazid in Äther bei 0° praktisch nicht. Da es aber, wie in der nachstehenden Arbeit<sup>9)</sup> gezeigt wird, in Äther von 35° hydrazidolytisch abgebaut wird, was nach unseren Erfahrungen über ein Hydrazid-Addukt erfolgt, dürfte die Geschwindigkeit der Natriumhydrazid-Anlagerung bereits bei 35° ziemlich groß sein. Unter diesen Bedingungen zerfällt aber das Natriumhydrazid-Addukt rasch in Toluol und die Natriumverbindung des Acetonhydrazons.

Umsetzungen von  $\beta$ -Benzyl-styrol und Inden mit Natriumhydrazid erschienen interessant, da hier die Strukturverhältnisse eine Deprotonierung der Alkene zu den stark mesomeriestabilisierten Anionen XII und XIII und infolgedessen eine Unterdrückung der Hydrazid-Addition erwarten ließen.



XIII

In beiden Fällen deutete bei der Zugabe des Alkens zur Hydrazid-Suspension eine starke Wärmetönung und beim  $\beta$ -Benzyl-styrol zusätzlich eine tiefviolette Färbung auf eine rasche Reaktion hin. Daß dennoch bei der Hydrolyse die beiden Alkene praktisch quantitativ zurückerhalten wurden, spricht für die erwartete Deprotonierung.

Wir danken der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT und dem FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE für die Unterstützung dieser Arbeit.

### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die Umsetzungen mit Natriumhydrazid wurden unter Reinstickstoff (0.02% Sauerstoff) in der früher beschriebenen<sup>2)</sup>, durch einen 1 cm dicken Plexiglasschutzschild abgeschirmten Apparatur durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel und Alkene waren wasserfrei. Wasserfreies Hydrazin wurde wie bei der nachstehenden Arbeit<sup>9)</sup> bereitet.

1.  $\alpha$ -Methyl-styrol: Wie beschrieben, wurde aus 0.2 Mol Natriumamid (8.7 g eines 90-proz. Präparates), 0.4 Mol Hydrazin (12.9 g eines 99.5-proz. Präparates) und 120 ccm trockenem Äther eine 0.2 Mol freies Hydrazin enthaltende Natriumhydrazid-Suspension dargestellt.

Man kühlte mit Eis auf ca. 0° und ließ unter Rühren im Laufe von 5 Min. 0.1 Mol (11.8 g) *α*-Methyl-styrol in ca. 20 ccm Äther zutropfen, wobei sich die blaßgelbe Hydrazid-Suspension nicht merklich verfärbte. Nach 3stdg. Rühren bei 0° wurde das jetzt schwach gelbbraune Reaktionsgemisch durch tropfenweise Zugabe von 30 ccm wassergesättigtem Äther und dann von 40 ccm Wasser unter Eiskühlung hydrolysiert. Nach Trennung der beiden farblosen Phasen wurde die wäßrige mit Kaliumcarbonat gesättigt und 2 mal ausgeäthert. Die vereinigten Ätherphasen wurden 2 mal mit je 50 ccm 2*n* HCl ausgeschüttelt und mit Natriumsulfat getrocknet. In der Ätherlösung wurden gaschromatographisch [70°, 50 ccm Helium/Min., AM-Säule (Apiezon-Fett)] 17% Äthylbenzol (Retentionszeit 3.1 Min.) und 14% unumgesetztes *α*-Methyl-styrol (Retentionszeit 7.0 Min.) nachgewiesen. Der Salzsäure-Extrakt der vereinigten Ätherphasen (s. oben) wurde mit Kaliumcarbonat gesättigt und 3 mal ausgeäthert. Beim Eindampfen des mit Natriumsulfat getrockneten Ätherauszugs blieben 10.2 g blaßgelbes, basisches Öl zurück. Bei der Destillation gingen 7.9 g einer öligen Base vom Sdp.<sub>0.1</sub> 69–72° über, die sich bereits bei 20° unter Gasentwicklung langsam zersetzte; als Rückstand verblieben 0.3 g zähes, basisches Öl. Bei der destill. Base handelt es sich nach dem Sdp., den Analysenwerten und dem Schmp. 173–175° des Monohydrochlorids um 1-Hydrazino-2-phenyl-propan (IV; Lit.<sup>5</sup>): Sdp.<sub>0.1</sub> 70°; Monohydrochlorid Schmp. 174–175°). Ausb. 52%. Das aus äther. Lösung mit überschüssiger äther. Pikrinsäure gefällte Monopikrat schmolz nach Umkristallisieren aus Wasser konst. bei 110°

$C_9H_{15}N_2C_6H_2N_3O_7$  (379.3) Ber. C 47.49 H 4.52 N 18.46 Gef. C 47.41 H 4.41 N 18.35

Das aus der äther. Lösung der Base mit überschüssiger äther. Oxalsäure gefällte Oxalat schmolz nach zweimaligem Umkristallisieren aus Äthanol konst. bei 171° (Zers.).

$C_9H_{16}N_2C_2O_4$  (240.3) Ber. C 54.99 H 6.71 N 11.66 Gef. C 54.70 H 6.44 N 11.31

2. *β*-Methyl-styrol: Ansatz und Reaktionszeit s. Tab.; Lösungsmittel Äther. Die Hydrazid-Suspension färbte sich bei der Zugabe des Alkens (11.8 g) sofort rot und behielt diese Farbe bis zur Hydrolyse bei. Bei der zu 1. analogen Aufarbeitung erhielt man eine äther. Lösung der Neutralstoffe, in der gaschromatographisch [120°, 50 ccm Helium/Min.; Säule AM (Apiezon-Fett)] 20% d. Th. Toluol (Retentionszeit 2.1 Min.) und 5% des eingesetzten *β*-Methyl-styrols (Retentionszeit 9.0 Min.) nachgewiesen wurden. Beim Eindampfen der äther. Lösung der basischen Reaktionsprodukte blieben 9.5 g eines blaßgelben Öls zurück, das bis auf wenige mg eines braunen, öligen Rückstandes bei 80–82°/0.1 Torr destillierte. Die Base zersetzt sich bereits bei 20° langsam unter Gasentwicklung. Nach den Analysenwerten, dem Befund, daß die Verbindung bei der aufeinanderfolgenden Einwirkung von Natriumamid und Wasser zu Toluol und Acetaldehyd-hydrazon abgebaut wird<sup>9</sup>), sowie dem Schmp. 122–124° des Monohydrochlorids (Lit.<sup>6</sup>): Schmp. 122–124°) liegt das 2-Hydrazino-1-phenyl-propan<sup>6</sup>) (V) vor. Ausb. 63%.

Das aus äther. Lösung mit äther. Oxalsäure gefällte Oxalat schmolz nach Umkristallisieren aus Äthanol konst. bei 172°.

$C_9H_{16}N_2C_2O_4$  (240.3) Ber. C 54.99 H 6.71 N 11.66 Gef. C 54.58 H 6.77 N 10.78

3. Allylbenzol: Ansatz und Reaktionszeit s. Tab.; Lösungsmittel Äther. Bei der Zugabe des Alkens zur Hydrazid-Suspension trat eine dunkelrote Färbung auf. Die zu 1. analoge Aufarbeitung führte in 56-proz. Ausb. zu 2-Hydrazino-1-phenyl-propan (V). Gaschromatographisch (wie bei 2.) wurde nachgewiesen, daß das Reaktionsgemisch außer V 22% d. Th. Toluol und 4% Allylbenzol (Retentionszeit 6.5 Min.), aber kein *β*-Methyl-styrol (Retentionszeit 9.0 Min.) enthielt.

4. *β*-Butyl-styrol: Ansatz und Reaktionszeit s. Tab.; Lösungsmittel Äther. Bei der Zugabe des Alkens (8.0 g) färbte sich die Hydrazid-Suspension gelbbraun und veränderte sich dann

nicht weiter. Bei der zu 1. analogen Aufarbeitung wurden neben 0.8% d. Th. *Toluol* und 22% unumgesetztem  $\beta$ -Butyl-styrol 2.7 g einer farblosen Base erhalten, die praktisch quantitativ bei 139–142°/0.1 Torr übergang und im Gegensatz zu den Basen IV, V, VIII und IX bei Raumtemperatur kein Gas entwickelte. Nach der Art der Darstellung und den Analysenwerten des Oxalats liegt das noch nicht beschriebene 2-Hydrazino-1-phenyl-hexan (VII) vor. Ausb. 31%.

Das aus der äther. Lösung mit überschüssiger äther. Oxalsäure gefällte *Oxalat* schmolz nach Umkristallisieren aus Äthanol konst. bei 151–152°.

$C_{12}H_{22}N_2[C_2O_4]$  (282.3) Ber. C 59.56 H 7.85 N 9.92 Gef. C 59.45 H 7.70 N 9.90

5.  $\beta,\beta$ -Dimethyl-styrol: Ansatz und Reaktionszeit s. Tab.; Lösungsmittel Äther. Bei der Zugabe des Alkens (3.8 g) färbte sich die Hydrazid-Suspension spinatgrün und veränderte sich dann nicht weiter. Bei der zu 1. analogen Aufarbeitung wurden außer 95% des eingesetzten  $\beta,\beta$ -Dimethyl-styrols 0.1 g (2% d. Th., ber. für VI) ölige Base erhalten, die sich bereits bei Raumtemperatur langsam unter Gasentwicklung zersetzte. Die Analysenwerte stimmen annähernd auf das erwartete, noch nicht beschriebene 2-Hydrazino-2-methyl-1-phenyl-propan (VI). Die Darstellung eines kristallinen, konst. schmelzenden Hydrochlorids oder Pikrats gelang nicht.

$C_{10}H_{16}N_2$  (164.2) Ber. C 73.12 H 9.82 Gef. C 72.46 H 9.21

6. *Anethol*: Ansatz und Reaktionszeit s. Tab.; Lösungsmittel Äther. Bei der Zugabe des *Anethols* (6.68 g; 0.045 Mol) bei 0° zur Hydrazid-Suspension färbte sich diese orangerot und veränderte sich dann nicht weiter. Es wurde wie bei 1. hydrolysiert. Nach der Trennung der beiden Phasen wurde die wäßrige mit Kaliumcarbonat gesättigt und 2mal ausgeäthert. Den vereinigten Ätherphasen wurden die basischen Anteile durch zweimaliges Ausschütteln mit je 30 ccm 2*n* HCl entzogen. Der unter Eiskühlung mit Kaliumcarbonat gesättigte salzsaure Extrakt wurde dreimal mit je 50 ccm Chloroform ausgeschüttelt. Nach Trocknen des Auszuges wurde das Chloroform i. Vak. abdestilliert, wobei die Badtemperatur 60° nicht überstieg. Es hinterblieben 6.9 g eines gelben Öls, dessen Vak.-Distillation außer einem geringen harzigen Rückstand 6.3 g (71% d. Th.) eines gelben Öls vom Sdp.<sub>0.05</sub> 109–112° ergab. Nach Art der Darstellung, den Analysenwerten und dem Schmp. 125° des aus der Base gewonnenen Monohydrochlorids handelt es sich um 2-Hydrazino-1-[*p*-methoxy-phenyl]-propan (VIII; Lit.<sup>5</sup>): Sdp.<sub>0.6</sub> 107°; Monohydrochlorid Schmp. 126°. Das orangerote *Monopikrat* schmolz nach Umkristallisieren aus Äthanol konst. bei 114–116° (Zers.).

$C_{10}H_{17}N_2O[C_6H_4H_2N_3O_7]$  (409.4) Ber. C 46.95 H 4.68 N 17.11 Gef. C 46.88 H 4.48 N 16.85

Aus dem mit 2*n* HCl extrahierten Ätherauszug (s. oben) wurde nach dem Trocknen das Lösungsmittel abdestilliert. Man erhielt 0.3 g einer braunen, öligen Neutralfraktion, die dem IR-Spektrum zufolge etwa zu gleichen Teilen aus *p*-Methoxy-toluol (Ausb. ca. 2% d. Th.) und unumgesetztem *Anethol* bestand.

7. *Isoeugenol*: Ansatz und Reaktionszeit s. Tab.; Lösungsmittel Äther. Bei der Zugabe des *Isoeugenols* (5.7 g; 0.035 Mol) bei 0° zur Hydrazid-Suspension färbte sich diese sofort schwach gelb und veränderte sich bei 5stdg. Rühren nicht merklich. Nach Trennung der bei der Hydrolyse erhaltenen Phasen wurde die organische Phase mit wenig Wasser ausgeschüttelt, mit Natriumsulfat getrocknet und bei Normaldruck eingedampft; es hinterblieb kein Rückstand.

Die vereinigten wäßr. Phasen wurden mit konz. Salzsäure angesäuert und zur Erfassung phenolischer Komponenten (Ausgangsprodukt oder durch Hydrazidolyse entstandenes *p*-Hydroxy-*m*-methoxy-toluol) ausgeäthert. Dann wurde mit Kaliumcarbonat neutralisiert und erneut mehrfach ausgeäthert. In beiden Fällen hinterließen die Ätherauszüge beim Ein-

dampfen praktisch keinen Rückstand. Schließlich wurde die wäbr. Phase mit Kaliumcarbonat gesättigt und dann 3mal mit Chloroform extrahiert. Beim Eindampfen des getrockneten Chloroform-Extrakts hinterblieben 6.4 g (92% d. Th.) einer gelben, öligen Base, die bereits bei Raumtemperatur langsam Stickstoff entwickelte und bei der es sich nach der Art der Darstellung und den Analysenwerten des Oxalats und Pikrats um das *2-Hydrazino-1-[p-hydroxy-m-methoxy-phenyl]-propan* (IX) handelt.

Das aus der äther. Lösung der Base mit überschüssiger äther. Oxalsäure gefällte *Oxalat* schmolz nach Umkristallisieren aus Äthanol konst. bei 159°. Aus der Menge an reinem Oxalat errechnet sich die Ausb. an Base IX zu 59%.

$C_{10}H_{18}N_2O_2 \cdot C_2O_4$  (286.3) Ber. C 50.34 H 6.34 N 9.79 Gef. C 50.45 H 6.52 N 10.13

Das aus äther. Lösung der Base mit überschüssiger äther. Pikrinsäure gefällte *Monopikrat* schmolz nach Umkristallisieren aus Äthanol konst. bei 163°.

$C_{10}H_{17}N_2O_2 \cdot C_6H_2N_3O_7$  (425.4) Ber. C 45.18 H 4.50 N 16.46  
Gef. C 44.74 H 4.27 N 16.43

### 8. 1.2-Dihydro-naphthalin

a) *Umsetzung mit 1.5 Moläquiv. Natriumhydrazid*: Ansatz und Reaktionszeit s. Tab.; Lösungsmittel 80 ccm Benzol/Äther-Gemisch (4:1). Bei der Zugabe des Alkens (0.13 Mol) zur Hydrazid-Suspension färbte sich diese sofort orangerot und dann nach und nach olivgrün. Bei der zu I. analogen Aufarbeitung erhielt man 2.9 g (18%) *Tetralin* (IR-Spektrum und Sdp.) und 16.5 g eines blaßgelben, basischen Öls, das bereits bei Raumtemperatur langsam Ammoniak entwickelte und daher nicht destilliert, sondern mit äther. Salzsäure sofort in das *Monohydrochlorid* übergeführt wurde, das nach einmaligem Umkristallisieren aus Äthanol konstant bei 160–161° schmolz. Die Ausb. betrug 20.1 g (82% d. Th., bez. auf 1.2-Dihydro-naphthalin). Aus den Analysenwerten und der unten beschriebenen katalyt. Hydrierung zu 2-Amino-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin<sup>10)</sup> geht hervor, daß es sich um das Hydrochlorid des noch nicht beschriebenen *2-Hydrazino-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalins* (X) handelt.

$C_{10}H_{15}N_2Cl$  (198.7) Ber. C 60.44 H 7.61 Cl 17.84 N 14.10  
Gef. C 60.50 H 7.48 Cl 18.13 N 14.11

Aus dem Hydrochlorid wurde unter Eiskühlung mit gesätt. Kaliumcarbonatlösung die *Base* in Freiheit gesetzt und in Äther aufgenommen. Beim Eindampfen der getrockneten äther. Lösung hinterblieb ein basisches Öl, das sich bereits bei 20° unter Gasentwicklung langsam zersetzte.

Das aus der äther. Lösung mit überschüss. äther. Pikrinsäure gefällte *Monopikrat* schmolz nach Umkristallisieren aus Äthanol konstant bei 149–150° (gelbe Nadeln).

$C_{10}H_{15}N_2 \cdot C_6H_2N_3O_7$  (391.3) Ber. C 49.11 H 4.38 N 17.89 Gef. C 48.56 H 4.35 N 17.34

*Hydrierung des basischen Reaktionsproduktes*: Eine Lösung von 2.0 g (10 mMol) des *Hydrochlorids* vom Schmp. 160–161° in 50 ccm Methanol wurde mit 10.0 g Raney-Nickel unter Wasserstoff geschüttelt. Als nach 6 Std. 10 mMol *Wasserstoff* aufgenommen waren, wurde der Katalysator abfiltriert, mit Methanol gewaschen und das Filtrat eingedampft. Durch Umkristallisieren des Rückstandes aus 2*n* HCl erhielt man 1.4 g (76%) eines Hydrochlorids vom Schmp. 241°, das durch Vergleich mit einer authent. Substanz (Misch-Schmp., IR-Spektrum) als *2-Amino-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin-monohydrochlorid* (Lit.<sup>10)</sup>: Schmp. 242 bis 243° identifiziert wurde.

b) *Umsetzung mit 0.5 Moläquiv. Natriumhydrazid*: Mit dem Ziel, das *N.N'*-disubstituierte Hydrazin XI zu erhalten, wurde analog zur Darstellung von *N.N'*-Di-β-phenäthyl-hydrazin aus Styrol<sup>2)</sup> in der Hydrazinierungsapparatur<sup>2)</sup> eine Lösung von 0.2 Mol (24.1 g) 1.2-Di-

*hydro-naphthalin* in 100 ccm Äther mit 0.1 Mol *Natriumamid* versetzt. Unter Eiskühlung und gutem Rühren ließ man innerhalb von 10 Min. 0.1 Mol wasserfreies *Hydrazin* zutropfen. Dann wurde noch 2 1/2 Stdn. bei 0° gerührt. Bei der zu 1. analogen Aufarbeitung des gelbbraunen Reaktionsgemisches erhielt man 56% des eingesetzten Kohlenwasserstoffs zurück, außerdem 40% d. Th. X. Nichts deutet auf die Bildung von XI oder von Tetralin hin.

9. *1.4-Dihydro-naphthalin*: Ansatz und Reaktionszeit s. Tab.; Lösungsmittel Benzol/Äther (4:1). Bei der Alken-Zugabe färbte sich die Hydrazid-Suspension sofort rotbraun, um dann langsam eine olivgrüne Färbung anzunehmen. Bei der zu 1. analogen Aufarbeitung wurden 80% d. Th. *2-Hydrazino-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin-hydrochlorid* und 18% d. Th. *Tetralin* erhalten.