

THOMAS KAUFFMANN, HERBERT HENKLER, ERNST RAUCH
und KLAUS LÖTZSCH

Metallhydrazide, X¹⁾

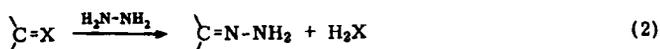
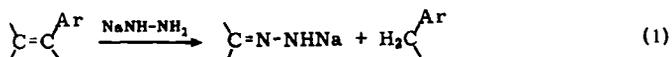
Spaltung phenylsubstituierter Äthylene mit Natriumhydrazid

Aus dem Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Darmstadt

(Eingegangen am 24. September 1964)

Styrol und mehrere Styrol-Derivate werden durch Natriumhydrazid in Äther bei 35° an der olefinischen Doppelbindung gespalten. Als Spaltstück wurde in allen Fällen ein aromatischer Kohlenwasserstoff isoliert. bei Verbindungen des Typs (C₆H₅)RC=CR'(Alk) außerdem ein Hydrazon. Am β-Methyl-styrol konnte gezeigt werden, daß der Spaltung (Hydrazidolyse) die Anlagerung des Hydrazids vorausgeht. Die olefinische Doppelbindung des α-Phenyl-β,β-dimethyl-styrols, 1,2-Dihydro-naphthalins, β-Benzyl-styrols und Indens ließ sich aus sterischen Gründen oder wegen der Bildung eines stark mesomeriestabilisierten Anions (β-Benzyl-styrol, Inden) nicht spalten.

Im Gegensatz zur CO-²⁾ und CN-Doppelbindung³⁾ reagiert die CC-Doppelbindung nicht mit Hydrazin⁴⁾. Ersetzt man das Hydrazin durch das stärker nucleophile Natriumhydrazid, so reagiert die isoliert stehende CC-Doppelbindung ebenfalls nicht⁵⁾. Befindet sie sich aber in Konjugation zu einem aromatischen Rest, wie Phenyl, Naphthyl oder Pyridyl, so lagert sie bereits bei 0° Natriumhydrazid^{1, 7, 8)} an und wird bei etwas höherer Temperatur mit mäßiger Geschwindigkeit gespalten^{6, 9, 10)}; die Spaltung erfolgt nach dem Schema (1), das die formale Analogie zur Hydrazinolyse einer CO- oder CN-Doppelbindung [Schema (2)] ohne weiteres erkennen läßt.



- 1) IX. Mitteil.: TH. KAUFFMANN, K. LÖTZSCH, E. RAUCH und W. SCHOENECK, Chem. Ber. **98**, 904 [1965], vorstehend.
- 2) TH. CURTIUS und L. PFLUG, J. prakt. Chem. [2] **44**, 535 [1891].
- 3) TH. CURTIUS und H. FRANZEN, Ber. dtsch. chem. Ges. **35**, 3234 [1902].
- 4) Verbindungen mit der Gruppe $-\text{CO}-\overset{\text{C}}{\text{C}}-$ reagieren mit Hydrazin häufig an beiden Doppelbindungen unter Ringschluß vgl. TH. CURTIUS und F. WIRSING, J. prakt. Chem. [2] **50**, 538 [1894].
- 5) Bicyclo[2.2.1]heptadien-(1.5) addiert bei 40° langsam Natriumhydrazid⁶⁾.
- 6) TH. KAUFFMANN, Angew. Chem. **76**, 206 [1964]; Angew. Chem. internat. Edit. **3**, 342 [1964].
- 7) TH. KAUFFMANN, CH. KOSEL und D. WOLF, Chem. Ber. **95**, 1540 [1962].
- 8) K. LÖTZSCH, Dissertat., Technische Hochschule Darmstadt, voraussichtlich 1965.
- 9) TH. KAUFFMANN, H. HENKLER, CH. KOSEL, E. RAUCH, J. SCHULZ und R. WEBER, Angew. Chem. **74**, 650 [1962]; Angew. Chem. internat. Edit. **1**, 456 [1962].
- 10) TH. KAUFFMANN, CH. KOSEL und W. SCHOENECK, Chem. Ber. **96**, 999 [1963].

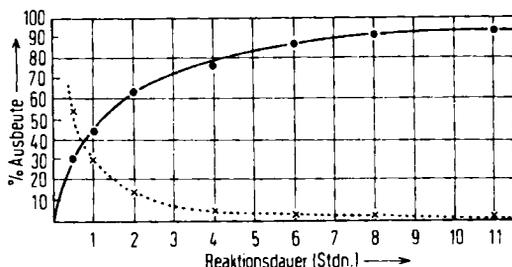
Erforderlich zur Spaltung (Hydrazidolyse¹¹⁾) einer CC-Doppelbindung mit Natriumhydrazid ist also einmal die Konjugation zu einem aromatischen Rest, außerdem etwas höhere Temperatur als bei entsprechenden Additionsreaktionen^{1,7)} und längere Einwirkungszeit.

Im folgenden beschreiben wir die Hydrazidolyse der in der Tabelle unter 1–8, 11 und 12 aufgeführten Alkene. Was Einzelheiten des Mechanismus¹²⁾ und die Anwendungsmöglichkeiten der neuen Spaltungsreaktion betrifft, verweisen wir auf l. c.⁶⁾. Auf eine Vorschrift für die gefahrlose Darstellung von wasserfreiem Hydrazin im Versuchsteil sei hingewiesen.

1. HYDRAZIDOLYSE DES β -METHYL-STYROLS

In der vorstehenden Arbeit¹⁾ wird eine 3stdg. Umsetzung von β -Methyl-styrol mit Natriumhydrazid bei 0° beschrieben, bei der außer dem Hydrazin-Anlagerungsprodukt 2-Hydrazino-1-phenyl-propan (II; 63%) zu 20% d. Th. Toluol entsteht.

Wie Abbild. 1 zeigt, führte eine nur halbstdg. Umsetzung bei 35° zu einem ganz ähnlichen Ergebnis. Als die Reaktionszeit auf 1, 2, 4, 6, 8 und 11 Stdn. gesteigert wurde, verminderte sich die Ausbeute an 2-Hydrazino-1-phenyl-propan (II) zusehends, während die Toluol-Ausbeute bis 93% anstieg.



Abbild. 1. Toluol- (—) und 2-Hydrazino-1-phenyl-propan-Ausbeute (.....) bei der Umsetzung von β -Methyl-styrol mit Natriumhydrazid und Hydrazin (Molverhältnis 1:4:4) in Äther von 35° in Abhängigkeit von der Reaktionsdauer

Das bei 6stdg. Umsetzung erhaltene Hydrolysat wurde näher untersucht. Es enthält außer Toluol und II auch Acetaldehyd-hydrazon, das in Form seines Dimeren¹³⁾ III isoliert und dessen Ausbeute nach Überführung in das *p*-Nitro-phenyl-hydrazon zu ca. 90% bestimmt wurde.

Diese Befunde sowie die Beobachtung, daß II durch Erwärmen mit Natriumamid in Äther auf 35° und Hydrolysieren des Reaktionsgemisches mit Wasser zu Toluol und Acetaldehyd-hydrazon abgebaut wird, lassen keinen Zweifel daran, daß das aus Natriumhydrazid und β -Methyl-styrol entstehende Addukt (Natrium-Verbindung von II) bei 35° langsam in Toluol und Natrium-acetaldehyd-hydrazonid (I) zerfällt.

¹¹⁾ Hydrazidolyse von Azomethinen, *N,N*-dialkylierten Säureamiden, Peptiden und Estern: vgl. l. c.⁶⁾.

¹²⁾ Unsere zur Klärung des Mechanismus durchgeführten Versuche⁶⁾ werden, soweit sie in der vorliegenden Arbeit nicht enthalten sind, in einer gesonderten Arbeit ausführlich veröffentlicht werden.

¹³⁾ TH. KAUFFMANN, G. RUCKELSHAUSS und J. SCHULZ, *Angew. Chem.* **75**, 1204 [1963]; *Angew. Chem. internat. Edit.* **3**, 63 [1964].

Umsetzung von Alkenen mit Natriumhydrazid + Hydrazin (Versuche 1–13 in Diäthyläther bei 35°; Versuche 14 und 15 in Diisopropyläther bei 55–60°).

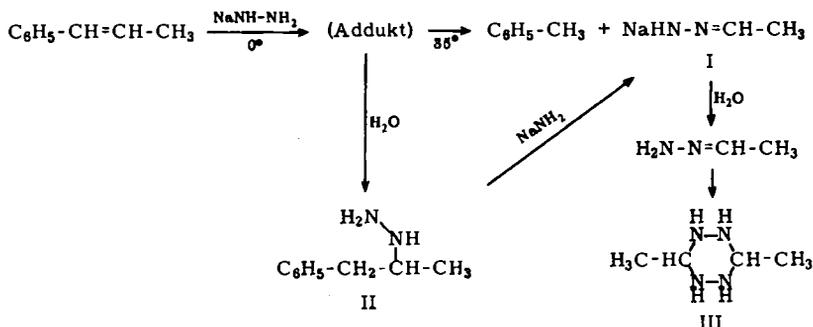
Nr.	Alken	Molverh. Alken:Hydrazid:Hydrazin	Reakt.-Zeit (Std.)	Nachgewiesene Reaktions- produkte	Ausb. % d. Th.
1	Styrol	1:2:23	2 $\frac{1}{2}$	Toluol	81
2	α -Methyl-styrol	1:3:8	6	Äthylbenzol	87
3	α -Phenyl-styrol	1:3:4	6	Diphenylmethan	97
4	β -Methyl-styrol	1:4:4	6	Toluol Acetaldehyd- hydrazon	87 90 ¹⁴⁾
5	Allylbenzol	1:3:3	4 $\frac{1}{2}$	Toluol Acetaldehyd- hydrazon	87 12 ¹⁵⁾
6	β -Äthyl-styrol	1:3:6	4 $\frac{1}{2}$	Toluol Propionaldehyd- hydrazon	83 92 ¹⁴⁾
7	β -Propyl-styrol	1:4:4	4 $\frac{1}{2}$	Toluol Butyraldehyd- hydrazon	87 52 ¹⁵⁾
8	β -Butyl-styrol	1:4:4	4 $\frac{1}{2}$	Toluol	87
9	β -Benzyl styrol	1:3:6	6	keine ¹⁶⁾	—
10	<i>trans</i> -Stilben ¹⁷⁾	1:3:0	1	Toluol Benzaldehyd- hydrazon	34 30 ¹⁵⁾
11	β,β -Dimethyl- styrol	1:3:3	8	Toluol Aceton-hydrazon	74 78 ¹⁴⁾
12	α -Phenyl- β - methyl-styrol	1:3:4	6	Diphenylmethan Acetaldehyd- hydrazon	90 15 ¹⁵⁾
13	α -Phenyl- β,β - dimethyl-styrol	1:3:4	6	Toluol ¹⁶⁾	0.7
14	1.2-Dihydro- naphthalin	1:1.5:1.5	1 $\frac{1}{2}$	2-Hydrazino- 1.2.3.4-tetra- hydro-naphthalin Tetralin	74 24
15	Inden	1:3:3	2	keine ¹⁶⁾	—

¹⁴⁾ Ausb. berechnet aus der Menge des erhaltenen *p*-Nitro-phenylhydrazons unter Berücksichtigung des im Blindversuch festgestellten Verlustes.

¹⁵⁾ Ausb. an isoliertem monomerem oder dimerem Hydrazon ohne Berücksichtigung des Verlustes bei der Aufarbeitung.

¹⁶⁾ Die Ausgangsverbindung wurde fast quantitativ zurückerhalten.

¹⁷⁾ Dieser Versuch, bei dem sich neben Toluol und Benzaldehyd-hydrazon zu 55% d. Th. Bibenzyl bildete, wurde früher beschrieben (l. c.¹⁰⁾, und zwar S. 1006).



Entsprechend dem β -Methyl-styrol reagiert Allylbenzol bei 0° mit Natriumhydrazid zur Natriumverbindung von II¹⁾. Es ist daher verständlich, daß auch Allylbenzol durch Umsetzen mit Natriumhydrazid in siedendem Äther zu Toluol und Acetaldehydhydrazon abgebaut wird.

2. HYDRAZIDOLYSE WEITERER ALKENE

Durch Erwärmen mit Natriumhydrazid in siedendem Äther konnten auch die in der Tabelle unter 1–3, 5–8 und 10⁽¹⁷⁾–12 aufgeführten phenylsubstituierten Äthylene analog dem β -Methyl-styrol gespalten werden. In allen Fällen wurde das N-freie Spaltstück isoliert, wobei die Ausbeute in der Regel 80% überstieg. Die ausnahmsweise geringe Toluol-Ausbeute von 34% bei der Umsetzung von Natriumhydrazid¹⁸⁾ mit *trans*-Stilben ist darauf zurückzuführen, daß mit der Spaltungsreaktion die Reduktion zu Bibenzyl konkurriert¹⁰⁾.

Von den Alkenen des Typs $(\text{C}_6\text{H}_5)\text{RC}=\text{CR}'(\text{Alk})$ wurde auch das N-haltige Spaltstück (Hydrazon) nachgewiesen und in einzelnen Fällen als *p*-Nitro-phenylhydrazon quantitativ bestimmt.

Bei der Hydrazidolyse der Alkene vom Typ $(\text{C}_6\text{H}_5)\text{RC}=\text{CH}_2$ (Styrol, α -Methyl- und α -Phenyl-styrol), die zum Formaldehyd-hydrazon führen sollte, gelang die Isolierung des N-haltigen Spaltstückes dagegen nicht. Auch gingen nur Spuren von Formaldehyd über, als das mit Wasser hydrolysierte Reaktionsgemisch nach Abdampfen des Äthers und Ansäuern mit Salzsäure destilliert wurde. Offenbar bildet das bislang nicht beschriebene Formaldehyd-hydrazon oder sein Anion Kondensationsprodukte, die bei der Hydrolyse mit Salzsäure Formaldehyd nur in sehr geringem Maße zurückbilden. In diesem Zusammenhang ist bemerkenswert, daß aus Formaldehyd/Hydrazin-Kondensationsprodukten wie 2.3.6.7.9.10-Hexaaza-decahydronaphthalin¹⁹⁾ (IV) und „polymerem Formaldehyd-hydrazon“ von R. STOLLÉ²⁰⁾ beim Erhitzen mit 2 *n* HCl nur ca. 5% des theoretisch zu erwartenden Formaldehyds in Freiheit gesetzt werden.

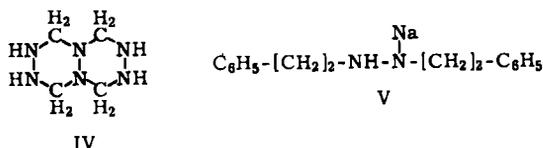
Besonderer Erwähnung bedarf die Spaltung des *Styrols*. Hier tritt nur dann in hohem Maße Spaltung ein, wenn das Styrol langsam unter Rühren in die reichlich

¹⁸⁾ In Abwesenheit von freiem Hydrazin. In Gegenwart von Hydrazin erfolgt fast ausschließlich Reduktion zu Bibenzyl¹⁰⁾.

¹⁹⁾ K. A. HOFMANN und D. STORM, Ber. dtsch. chem. Ges. **45**, 1725 [1912].

²⁰⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. **40**, 1505 [1907].

freies Hydrazin enthaltende Hydrazid-Suspension eintropft. Bei 6stdg. Umsetzung mit dem Molverhältnis Alken:Hydrazid:Hydrazin = 1:2:2 (wenig freies Hydrazin!), das für die Hydrazidolyse der in der Tabelle aufgeführten substituierten Styrole gut geeignet ist, betrug die Toluol-Ausbeute nur ca. 30%. Dies ist hauptsächlich darauf zurückzuführen, daß die Hydrazid-Addition beim Styrol – anders als bei den in der Tabelle aufgeführten substituierten Styrolen – nicht auf der Stufe des Monoadditionsproduktes stehen bleibt, sondern in beträchtlichem Maße zum Diadditionsprodukt V führt, wenn man nicht in Gegenwart von viel freiem Hydrazin umsetzt. Im Gegensatz zum Monoadditionsprodukt⁷⁾ spaltet nämlich das Diadditionsprodukt V in siedendem Äther nur äußerst langsam Toluol ab²¹⁾.



Während so freies Hydrazin im Reaktionsgemisch die Hydrazidolyse des Styrols stark begünstigt, unterdrückt es sie beim *trans*-Stilben völlig durch Förderung der konkurrierenden Reduktion zu Bibenzyl^{6,10)}.

3. ERFOLGLOSE HYDRAZIDOLYSE-VERSUCHE

Beim Versuch, α -Phenyl- β - β -dimethyl-styrol hydrazidolytisch zu spalten, wurde das Ausgangsmaterial praktisch vollständig zurückgewonnen. Da in diesem Fall 4 Substituenten die olefinische Doppelbindung abschirmen, wird man annehmen dürfen, daß die beengten räumlichen Verhältnisse den Angriff des Hydrazid-Ions verhindern.

Wie beschrieben¹⁾, erhält man durch Einwirkung von Natriumhydrazid auf 1,2-Dihydro-naphthalin in einem Äther/Benzol-Gemisch bei 0° neben 18% Tetralin zu ca. 80% d. Th. 2-Hydrazino-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin (VI). Eine entsprechende Umsetzung bei 55–60° ergab an Stelle des erwarteten Hydrazidolyseproduktes VII die gleichen Verbindungen in kaum veränderter Ausbeute. Da es unwahrscheinlich ist, daß die Natrium-Verbindung von VI im Gegensatz zur bereits bei 0° instabilen¹⁾ Natrium-Verbindung von II noch bei 55–60° stabil ist, kann man vermuten, daß das Hydrazon VII zwar primär entsteht, aber infolge der räumlichen Nachbarschaft der Methyl- und Azomethin-Gruppe das 2-Hydrazino-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin (VI) zurückbildet²²⁾. Wir werden das überprüfen.



Auf welchem Weg das Tetralin entsteht, dessen Ausbeute (ca. 20%) von der Reaktionstemperatur offenbar kaum beeinflusst wird, ist noch offen.

²¹⁾ D. WOLF, Dissertat., Technische Hochschule Darmstadt, voraussichtlich 1964.

²²⁾ Der dem hypothetischen Hydrazon VII zugrundeliegende Aldehyd ist ohne nähere Angaben der Eigenschaften beschrieben: L. BERT und CH. MOUREU, C. R. hebdomadaire Séances Acad. Sci. 186, 699 [1928].

Auch Versuche (Tabelle) die olefinische Doppelbindung des β -Benzyl-styrols und Indens bei 35° bzw. 55–60° mit Natriumhydrazid zu spalten, verliefen erfolglos. Daß die Ausgangsverbindungen fast quantitativ zurückerhalten wurden, ist wiederum¹⁾ mit der Bildung eines stabilen Anions erklärbar.

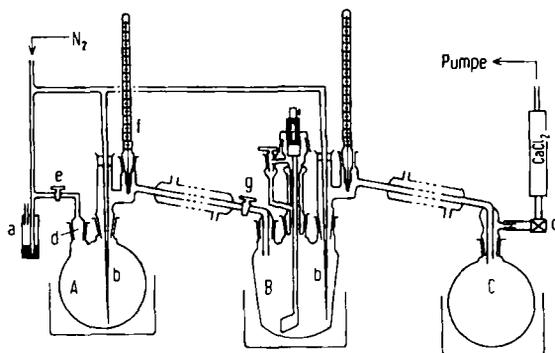
Wir danken den Chemotechnikerinnen JUTTA SCHULZ und REINGARD WEBER für ihre geschickte Mithilfe, der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT und dem FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE für wertvolle finanzielle Unterstützung.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

1. Darstellung von wasserfreiem Hydrazin

Wasserfreies Hydrazin haben wir bisher nach einem auf F. RASCHIG²³⁾ zurückgehenden Verfahren von G. BRAUNITZER²⁴⁾ hergestellt. Gefahrloser läßt es sich nach folgender Vorschrift gewinnen, bei der beide Destillationsprozesse unter Stickstoff und vermindertem Druck durchgeführt werden:

Die Apparatur (Abbild. 2) für die Entwässerung von Hydrazin besteht aus dem 1 l fassenden Zweihalskolben A, der über einen mit Siedekapillare und Thermometer versehenen Claisen-Aufsatz und einen Liebig-Kühler mit dem Dreihalskolben B (1 l) verbunden ist. Dieser Kolben ist auf entsprechende Weise an den Rundkolben C (1 l) angeschlossen. Der Kolben A wird mit 400 g Natriumhydroxyd-Plättchen und 400 g Hydrazinhydrat, der Kolben B — der mit einem Rührer mit Vakuum-Rührverschluß²⁵⁾ versehen ist — mit 100 g gepulvertem Bariumoxyd beschickt. — Nachdem die Apparatur durch den Ansatz d am Kolben A mit Reinstickstoff gespült und durch Plexiglasschutzschilde abgeschildert ist, wird mit einer regelbaren Heizplatte das Wasserbad des Kolbens A innerhalb einer Stde. auf ca. 80° aufgeheizt und dann mit Hilfe eines Kontaktthermometers 5 Stdn. bei dieser Temperatur gehalten; während dieser Heizperiode wird ein sehr schwacher Stickstoffstrom durch den Ansatz d in die Apparatur geleitet. Danach wird die Temperatur des Bades von Kolben A durch Zugabe von kaltem Wasser auf 50° gesenkt, das Kontaktthermometer auf 55° eingestellt, der Hahn e geschlossen, und die Apparatur mit der Wasserstrahlpumpe evakuiert; zwischen Pumpe und Apparatur befindet sich ein 50 cm langes Calciumchloridrohr von 4 cm Durchmesser. Mit



Abbild. 2. Apparatur zur Darstellung von wasserfreiem Hydrazin (a = Überdruckventil; b = Kapillare; c = Vakuumfeinregulierventil)

²³⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. 43, 1927 [1910].

²⁴⁾ Chem. Ber. 88, 2029 [1955].

²⁵⁾ Nach G. WILKE (Fa. Normag, Hofheim am Taunus).

Hilfe des Feinregulierventils c am Vakuumschlauch wird ein konst. Druck von ca. 30 Torr eingestellt. Durch die Kapillare im Kolben A tritt langsam Stickstoff in die Apparatur. Innerhalb von ca. 3 Stdn. gehen ca. 160 g 97–98 proz. Hydrazin bei 40–42°/30 Torr in den mit Eis gekühlten Kolben B über, dessen Rührer in Gang gesetzt wird, sobald sich genügend Hydrazin angesammelt hat.

Wenn am Thermometer f die Temperatur absinkt, wird durch Öffnen des Hahns e und Abstellen der Pumpe in der Apparatur Normaldruck hergestellt. Nachdem das Hydrazin und Bariumoxyd im Kolben B noch 8 Stdn. bei 30–40° gerührt wurde, wird der Hahn g geschlossen, und das Hydrazin unter den gleichen Bedingungen wie bei der ersten Destillation in den Kolben C destilliert. Ausb. ca. 130 g (ca. 50% d. Th.) 98.0–99.5-proz. Hydrazin. — Zur Gehaltsbestimmung ist die jodometrische Methode von R. STOLLÉ²⁶⁾ geeignet.

2. Hydrazidolyse des β -Methyl-styrols

a) *Umsetzung mit Natriumhydrazid bei 35° und Nachweis des gebildeten Toluols:* Wie beschrieben⁷⁾ wurde unter Reinstickstoff (0.02% O₂) aus 0.169 Mol Natriumanid (7.33 g eines 90-proz. Präparats), 0.338 Mol Hydrazin (10.8 g eines 99.5-proz. Präparats) und 140 ccm trockenem Äther eine 0.169 Mol freies Hydrazin enthaltende Natriumhydrazid-Suspension dargestellt. Man erwärmte auf 35° und ließ unter Rühren innerhalb von 10 Min. eine Lösung von 0.042 Mol (5.0 g) β -Methyl-styrol in 30 ccm Äther zutropfen. Das Reaktionsgemisch färbte sich dabei rasch rot. Nach 6stdg. Erhitzen unter Rückfluß wurde das jetzt rotbraune Gemisch auf ca. 0° gekühlt und durch langsames Zutropfen von 25 ccm wassergesättigtem Äther und anschließend von 40 ccm Wasser hydrolysiert. Die farblose Ätherphase wurde von der ebenfalls farblosen wäbr. Phase abgetrennt, 2mal mit je 20 ccm 2 n HCl ausgeschüttelt und mit Natriumsulfat getrocknet. Dann wurde die Hauptmenge des Äthers unter Verwendung einer Widmer-Spirale abgedampft. Fraktionierte Destillation des Rückstandes — ohne Spirale — ergab 2.6 g (67% d. Th.) Toluol vom Sdp. 108–112° (IR-Spektrum). Berücksichtigt man, daß beim nachstehenden Blindversuch nur 82% des eingesetzten Toluols erfaßt wurden, so beträgt die Toluol-Ausb. 82%. Gaschromatographisch [70°, 50 ccm Helium/Min., AM-Säule (Apiezon-Fett), Retentionszeit 8.1 Min.] wurde sie zu 87% ermittelt²⁷⁾.

Die gaschromatographisch bestimmten Toluol-Ausbb. bei entsprechenden Versuchen mit einer Reaktionszeit von 1/2, 1, 2, 4, 8 und 11 Stdn. sind der Abbild. 1 zu entnehmen. Zur Ermittlung der dort angegebenen Ausbb. an II wurde dieses ohne vorherige Destillation mit äther. Salzsäure in das Hydrochlorid überführt, das nicht umkristallisiert, praktisch rein war (IR-Spektrum, Schmp. 118–120° (Lit. ²⁸⁾: Schmp. 122–124°).

Blindversuch: Aus einer Mischung von 3.9 g Toluol und 160 ccm Äther erhielt man wie oben 3.2 g (82%) Toluol vom Sdp. 108–112° zurück.

b) *Nachweis des Acetaldehyd-hydrazons:* 5.0 g β -Methyl-styrol wurden wie oben mit Natriumhydrazid gespalten. Anders als dort wurde bei der Aufarbeitung der vereinigten Ätherphasen nicht mit Salzsäure ausgeschüttelt, sondern ohne weiteres mit Natriumsulfat getrocknet und bei Normaldruck eingedampft. — Nach tagelangem Stehenlassen bei Raumtemp. hatten sich sowohl aus dem hauptsächlich aus Toluol bestehenden Destillationsrückstand als auch aus dem abdestillierten Äther farblose, plättchenförmige Kristalle abgeschieden,

26) J. prakt. Chem. [2] 66, 332 [1902].

27) In einer Reihe von Versuchen [Nr. 3. a, f, j) und 4.], bei denen ein Gaschromatograph noch nicht zur Verfügung stand, wurde die Ausb. nur durch Isolierung des Toluols und Berücksichtigen des Verlustes ermittelt.

28) J. H. BIEL, A. E. DRUKKER, P. A. SHORE, S. SPECTOR und B. B. BRODIE, J. Amer. chem. Soc. 80, 1519 [1958].

die nach dem Trocknen (i. Vak. bei 35° über festem Natriumhydroxyd) bei 161–162° schmolzen und sich mit dem *Dimeren III* (Lit.¹³⁾: Schmp. 163–164° des *Acetaldehyd-hydrazons* identisch erwiesen (Misch-Schmp.; IR-Spektrum). Ausb. an III 26% d. Th.

Bei der Gaschromatographie [150°, Helium-Druck 2 at, Golay-Säule R (Polypropylen-glykol)] der getrockneten Ätherphase (s. oben) erschien nach einer Retentionszeit von 2.8 Min. ein starkes Maximum, das wohl dem Acetaldazin zuzuschreiben ist, da beim Einspritzen von Acetaldazin oder Acetaldehyd-hydrazon das gleiche Maximum auftrat und da Acetaldehyd-hydrazon, wie ein Kontrollversuch zeigte, oberhalb von 100° rasch in das Azin übergeht.

c) *Quantitative Bestimmung des Acetaldehyd-hydrazons durch Überführung in Acetaldehyd und dessen Isolierung als p-Nitro-phenylhydrazon*: 5.0 g β -Methyl-styrol wurden wie bei 2. a) gespalten. Nach der Hydrolyse wurde die äther. Phase abgetrennt und zur Entfernung des Äthers ohne vorheriges Trocknen über eine Widmer-Spirale destilliert. Der flüssige, noch etwas Äther enthaltende Destillationsrückstand wurde mit der wäßr. Phase des Hydrolysats vereinigt, die Mischung unter Eiskühlung mit 2 n HCl angesäuert und bei Normaldruck destilliert, bis aldehydfreie Salzsäure übergang (Probe mit „fuchsinschwefliger Säure“). Das Destillat (160 ccm) wurde unter Eiskühlung mit Natriumacetat auf pH 5–6 gebracht und mit einer gesättigten wäßr. Lösung von *p-Nitro-phenylhydrazin* versetzt, bis keine Fällung mehr eintrat. Durch Absaugen erhielt man 1.52 g (62% d. Th.) prakt. reines *Acetaldehyd-[p-nitro-phenylhydrazon]* vom Schmp. 127° (Misch-Schmp. mit einer authent. Probe vom Lit.²⁹⁾-Schmp. 128.5°). Berücksichtigt man, daß bei der angewandten Bestimmungsmethode nur 68% des Acetaldehyd-hydrazons erfaßt werden (nachstehender Blindversuch), dürften bei der Hydrazidolyse des β -Methyl-styrols ca. 90% *Acetaldehyd-hydrazon* entstanden sein.

Blindversuch: Aus einer Lösung von 1.51 g (0.013 Mol) des *dimeren Acetaldehyd-hydrazons*¹³⁾ in 150 ccm 2 n HCl wurden, wie oben, mit *p-Nitro-phenylhydrazin* 68% d. Th. *Acetaldehyd-[p-nitro-phenylhydrazon]* vom Schmp. 127° erhalten.

3. Hydrazidolyse weiterer Alkene und erfolglose Hydrazidolyse-Versuche

Die Umsetzungen wurden analog zu 2. a) unter Reinstickstoff in Äther bei 35° oder in Diisopropyläther bei 55–60° (Versuche 3. m und n) durchgeführt. Die gravimetrische [Versuche 3. a, f, j]) oder gaschromatographische [Versuche 3. b, e, g, h]) Toluol-Bestimmung erfolgte analog 2. a). Die eingesetzten Alkene waren über Bariumoxyd getrocknet.

a) *Styrol; Umsetzung in Gegenwart von viel freiem Hydrazin*: Reaktionsbedingungen und Toluol-Ausb. s. Tab. Bei der Zugabe des Styrols zur Hydrazid-Suspension färbte sich diese schwach ockergelb; bei längerem Erhitzen veränderte sich die Farbe nicht. Ein Teil des Reaktionsgemisches wurde analog 2. c) aufgearbeitet. Man erhielt gelbe Nadelchen vom Schmp. 179–180°, die durch Misch-Schmp. mit einer authent. Substanz vom Schmp. 180° (Lit.³⁰⁾: Schmp. 181°) und das IR-Spektrum als *Formaldehyd-[p-nitro-phenylhydrazon]* identifiziert wurden. Ausb. 1.8% d. Th.

b) *Styrol; Umsetzung in Gegenwart von wenig freiem Hydrazin*: Es wurde wie bei 3. a) gearbeitet, das Molverhältnis Styrol:Natriumhydrazid:Hydrazin betrug jedoch 1:2:2 statt 1:2:23. Aus dem Reaktionsgemisch wurden *Toluol* und *N.N'-Di- β -phenäthyl-hydrazin*⁷⁾ zu 26 bzw. 31% isoliert.

c) *α -Methyl-styrol*: Reaktionsbedingungen s. Tab.; Aufarbeitung analog 2. a). Bei der Zugabe des Alkens verfärbte sich die blaßgelbe Hydrazid-Suspension kaum merklich nach Gelb. Bei der Destillation des Ätherrückstandes ging bei 129–133°/750 Torr praktisch reines

²⁹⁾ E. HYDE, Ber. dtsh. chem. Ges. **32**, 1813 [1899].

³⁰⁾ E. ZERNER, Mh. Chem. **34**, 957 [1913].

(IR-Spektrum, Analyse) *Äthylbenzol* über (Ausb. 87%). Ein Teil des hydrolysierten Reaktionsgemisches wurde analog 2. c) aufgearbeitet. Es konnte kein Formaldehyd als *p*-Nitro-phenylhydrazon nachgewiesen werden.

d) *α -Phenyl-styrol*: Reaktionsbedingungen s. Tab.; Aufarbeitung analog 2. a). Bei der Zugabe des Alkens färbte sich die Hydrazid-Suspension sofort schwarz. Während des Erhitzens trat Farbaufhellung nach Hellbraun ein. Durch Destillation des Rückstandes der Ätherphase erhielt man 97% d. Th. prakt. reines (IR-Spektrum, Analyse) *Diphenylmethan* vom Schmp. 21–22° (Lit.³¹⁾: Schmp. 23°). Ein Teil des Reaktionsgemisches wurde analog 2. c) aufgearbeitet. Es konnte kein Formaldehyd als *p*-Nitro-phenylhydrazon oder Dimedon-Verbindung nachgewiesen werden.

e) *Allylbenzol*: Reaktionsbedingungen und Toluol-Ausb. s. Tab. Bei der Alkenzugabe färbte sich die Hydrazid-Suspension rot. Während des Erhitzens trat Farbumschlag nach Gelbbraun ein. Aus dem hydrolysierten Reaktionsgemisch konnte wie bei 2. b) zu 12% d. Th. *Acetaldehyd-hydrazon* in Form seines Dimeren isoliert werden.

f) *β -Äthyl-styrol*: Reaktionsbedingungen und Toluol-Ausb. s. Tab. Bei der Umsetzung mit Natriumhydrazid trat sofort eine rotbraune Färbung auf, die sich beim Erhitzen etwas aufhellte. Zum Nachweis des N-haltigen Spaltstücks wurde ein Teil des Reaktionsgemisches analog 2. b) aufgearbeitet. Der beim Abdampfen des Äthers erhaltene Destillationsrückstand schied im Laufe einiger Tage plättchenförmige Kristalle vom Schmp. 193–194° (nach Trocknen i. Vak. bei 35° über NaOH) aus, die sich mit dem Dimeren des *Propionaldehyd-hydrazons* (Lit.¹³⁾: Schmp. 193–194°) identisch erwiesen (Misch-Schmp.; IR-Spektrum). Zur quantitativen Bestimmung wurde ein Teil des Reaktionsgemisches analog 2. c) aufgearbeitet. Es wurden 64% d. Th. *Propionaldehyd-[p-nitro-phenylhydrazon]* vom Schmp. 123–124° (Lit.³²): Schmp. 124–124.5°) isoliert. Im Blindversuch [analog 2. c)] wurden nur 70% des eingesetzten dimeren Propionaldehyd-hydrazons erfaßt. Bei der Hydrazidolyse des β -Äthyl-styrols dürften daher ca. 92% Propionaldehyd-hydrazon entstanden sein.

g) *β -Propyl-styrol*: Reaktionsbedingungen und Toluol-Ausb. s. Tab. Bei der Zugabe des Alkens (6.55 g) färbte sich die Hydrazid-Suspension rotorange und dann im Laufe des Erhitzens gelbbraun. Zum Nachweis des N-haltigen Spaltstücks wurde analog 2. b) aufgearbeitet. Nach einem aus Äther, Toluol und Hydrazin bestehenden Vorlauf wurde eine Butyraldehyd-hydrazon-Fraktion (2.3 g) vom Sdp. 151–154° erhalten. Redestillation ergab 2.0 g (52% d. Th.) reines (IR-Spektrum) Butyraldehyd-hydrazon¹³⁾ vom Sdp. 149–151°. Nach mehrtägigem Stehenlassen bei Raumtemperatur war das Öl größtenteils in krist. dimeres *Butyraldehyd-hydrazon* übergegangen. Die abgesaugte, i. Vak. über NaOH getrocknete und aus absol. Äthanol umkristallisierte Substanz zeigte den Schmp. 152–154° und gab im Gemisch mit einer authent. Probe (Schmp. 153–154°¹³⁾) keine Depression.

h) *β -Butyl-styrol*: Reaktionsbedingungen und Toluol-Ausb. s. Tab. Bei der Umsetzung mit Natriumhydrazid trat eine gelbbraune Färbung auf, die sich beim längeren Erhitzen nicht änderte. Ein Versuch, das N-haltige Spaltstück nachzuweisen, wurde nicht durchgeführt.

i) *β -Benzyl-styrol*: Reaktionsbedingungen s. Tab. Bei der Zugabe des Alkens zur blaßgelben Hydrazid-Suspension trat sofort eine tief rotviolette Färbung auf, die sich während des Erhitzens nicht änderte. Aufarbeitung analog 2. a) ergab 97% unumgesetztes β -Benzyl-styrol.

j) *β - β -Dimethyl-styrol*: Reaktionsbedingungen und Toluol-Ausb. s. Tab. Das zunächst tiefbraune Reaktionsgemisch färbte sich während des Erhitzens hellbraun. Ein Teil des hydrolysierten Gemisches wurde analog 2. c) aufgearbeitet. Man erhielt 44% d. Th. *Aceton-*

³¹⁾ A. REISSERT, Ber. dtsh. chem. Ges. 23, 2242 [1890].

³²⁾ E. ERDMANN, F. BEDFORD und F. RASPE, Ber. dtsh. chem. Ges. 42, 1342 [1909].

[*p*-nitrophenyl-hydrazon] vom Schmp. 147—148° (Lit.³³): Schmp. 148—148.5°. Da im Blindversuch [analog 2. c)] nur 57% des eingesetzten Aceton-hydrazons erfaßt wurden, dürften ca. 78% d. Th. Aceton-hydrazon entstanden sein. — Zum direkten Nachweis des N-haltigen Spaltstücks wurde das durch Hydrazidolyse von 10.0 g β , β -Dimethyl-styrol erhaltene Reaktionsgemisch analog 2. b) aufgearbeitet. Durch frakt. Destillation des farblosen flüss. Eindampfrückstandes der Ätherphase erhielt man neben Toluol und Zwischenfraktionen 0.8 g farblose Flüssigkeit vom Sdp.₇₅₂ 113—119°, die das gleiche IR-Spektrum wie authent. *Aceton-hydrazon* (Lit.³⁴): Sdp. 115—120° zeigte.

k) *α -Phenyl- β -methyl-styrol*³⁵): Reaktionsbedingungen s. Tab. Bei der Zugabe des Alkens färbte sich die Hydrazid-Suspension rotorange. Bei längerem Erhitzen trat geringfügige Aufhellung ein. Aufarbeitung analog 2. a) bzw. 2. b) führte zu 90% d. Th. *Diphenylmethan* und 15% d. Th. *dimerem Acetaldehyd-hydrazon*.

l) *α -Phenyl- β , β -dimethyl-styrol*³⁶): Reaktionsbedingungen s. Tab. Das Ausgangsprodukt wurde zu 95% unverändert zurückerhalten. Als Hydrazidolyseprodukt konnte gaschromatographisch zu 0.7% *Toluol* nachgewiesen werden.

m) *1.2-Dihydro-naphthalin*: Ansatz und Reaktionszeit s. Tab., Lösungsmittel Diisopropyläther, Reaktionstemperatur 55—60°. Bei Zugabe des Alkens färbte sich die Hydrazid-Suspension sofort orangerot und im Laufe des Erhitzens gelbbraun. Bei der zu 2. a) analogen Aufarbeitung erhielt man 24% d. Th. *Tetralin* (identifiziert durch Sdp. und IR-Spektrum) und 74% *2-Hydrazino-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin*¹⁾ (VI) in Form des Monohydrochlorids¹⁾ vom Schmp. 160—161°.

n) *Inden*: Ansatz und Reaktionszeit s. Tab.; Lösungsmittel Diisopropyläther, Reaktionstemperatur 55—60°. Bei der Zugabe des Indens zur Hydrazid-Suspension trat keine Verfärbung ein. 98% des eingesetzten Indens wurden bei der zu 2. a) analogen Aufarbeitung zurück-erhalten.

4. Spaltung des 2-Hydrazino-1-phenyl-propans (II)

Einer unter Stickstoff gerührten Suspension von 2.2 g (0.05 Mol) *Natriumamid* in 70 ccm Diäthyläther, ließ man bei 20° 7.5 g (0.05 Mol) *2-Hydrazino-1-phenyl-propan* zutropfen, wobei sich die Suspension sofort leuchtend rot färbte. Anschließend wurde unter Rühren 3 Stdn. auf 35° erwärmt. Das jetzt orangefarbene Reaktionsgemisch wurde analog 2. a) hydrolysiert und aufgearbeitet. Beim Eindampfen (Widmer-Spirale) der mit Salzsäure extrahierten und getrockneten Ätherphase hinterblieben 3.6 g farblose Flüssigkeit. Durch Destillation konnten daraus 3.0 g *Toluol* und 0.35 g (5.2% d. Th.) *Methyl-benzyl-keton*³⁷⁾ (Analyse, IR-Spektrum) isoliert werden. Unter Berücksichtigung des im Blindversuch [analog 2. a)] festgestellten Verlustes beträgt die *Toluol*-Ausb. ca. 70%. — Der Salzsäure-Auszug der Ätherphase wurde unter Eiskühlung mit Kaliumcarbonat gesättigt und ausgeäthert. Beim Eindampfen des getrockneten Ätherauszugs hinterblieben 1.7 g (23%) des eingesetzten *2-Hydrazino-1-phenyl-propans*.

Zum Nachweis des N-haltigen Spaltstücks wurde nach einer gleichen Umsetzung analog 2. c) aufgearbeitet. Man erhielt zu 36% d. Th. *Acetaldehyd-[p-nitro-phenylhydrazon]* vom Schmp. 127°.

³³) E. BAMBERGER und H. STERNITZKI, Ber. dtsh. chem. Ges. 26, 1306 [1893].

³⁴) H. STAUDINGER, A. GAULE und R. ENDLE, Ber. dtsh. chem. Ges. 49, 1904 [1916].

³⁵) P. SCHORIGIN, Ber. dtsh. chem. Ges. 41, 2720 [1908].

³⁶) W. SCHLENK und E. BERGMANN, Liebigs Ann. Chem. 463, 47 [1928].

³⁷) A. KOLB, Liebigs Ann. Chem. 291, 285 [1896].

5. Saure Hydrolyse des 2.3.6.7.9.10-Hexaaza-decahydronaphthalins¹⁹⁾ (IV) und des „polymeren Formaldehyd-hydrasons“ von Stollé²⁰⁾

Eine Lösung von 300 mg des Hexaaza-decahydronaphthalins in 250 ccm 2 n HCl wurde bei Normaldruck destilliert, bis aldehydfreie Salzsäure übrigging (Probe mit „fuchsinschwefeliger Säure“). Im neutralisierten Destillat wurde durch Fällen mit *p*-Nitro-phenylhydrazin Formaldehyd nachgewiesen, und die Ausbeute mit der Wasserstoffperoxyd-Methode³⁸⁾ titrimetrisch zu 4.6% d. Th. bestimmt. Bei einem entsprechenden Versuch mit dem „polymeren Formaldehyd-hydrason“ von STOLLÉ betrug die Formaldehyd-Ausb. 5.3%.

³⁸⁾ H. BAUER und H. MOLL, „Die organische Analyse“, S. 238, Akademische Verlagsgesellschaft, Geest & Portig K.-G., Leipzig 1960.