

Thomas Kauffmann und Johannes Sobel

mitbearbeitet von Hannelore Wehking

Metallhydrazide, XI<sup>1)</sup>

## Addition von Natriumhydrazid an Alkyl-phenyl-acetylene

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Münster und dem Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Darmstadt

(Eingegangen am 27. Dezember 1965)

Aus Alkyl-phenyl-acetylenen wurden durch Umsetzen mit Natriumhydrazid in guter Ausbeute Alkyl-benzyl-ketonhydrazone (1) gewonnen. Da sich diese Hydrazone, die wegen ihrer ungewöhnlichen Zersetzlichkeit in der Regel nicht gereinigt wurden, bequem in entsprechende Ketazine, Ketone und Amine überführen lassen, sind solche Verbindungen jetzt aus den Alkyl-phenyl-acetylenen gut zugänglich. Methyl-phenyl-acetylen gab kein Hydrazon; offenbar wird es wie Phenyl-acetylen durch Natriumhydrazid nur metalliert.

Während die isoliert stehende  $C\equiv C$ -Dreifachbindung von Natriumhydrazid in siedendem, freies Hydrazin enthaltendem Äther nicht angegriffen wird<sup>2)</sup>, lagert die aktivierte  $C\equiv C$ -Dreifachbindung des Diphenyl-acetylens (Tolan) unter diesen Bedingungen Natriumhydrazid glatt an; bei der Hydrolyse des Addukts entsteht in guter Ausbeute Benzoin-hydrazon<sup>3)</sup>. — In der vorliegenden Arbeit wird untersucht, wie sich die in Tab. 1 aufgeführten Alkyl-phenyl-acetylene gegen Natriumhydrazid verhalten.

### 1. Erfolgreiche Hydrazinierungsversuche

Bei den Umsetzungen ließ man jeweils die ätherische Lösung des Acetylens bei ca. 0° unter Rühren zu einer auch freies Hydrazin enthaltenden ätherischen Natriumhydrazid-Suspension tropfen und erhitze noch 2 Stdn. unter Rückfluß. In allen Fällen trat eine an der Verfärbung der Hydrazid-Suspension (vgl. 2.) erkennbare Reaktion ein.

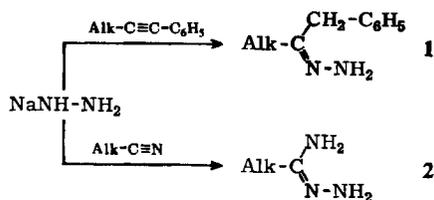
Aus den mit Wasser hydrolysierten Reaktionsgemischen der in Tab. 1 unter Nr. 2—8 aufgeführten Alkine wurde jeweils eine stickstoffhaltige Verbindung isoliert. Diese primären Reaktionsprodukte, die sich in der Regel als so instabil erwiesen, daß sie nicht in reiner Form isoliert werden konnten, gehen beim Erwärmen oder auf Zusatz von Essigsäure in Ketazine (5), auf Zusatz von Benzaldehyd in *N*-Benzyliden-[alkyl-benzyl-ketonhydrazone] (6) und beim Erhitzen mit 80-proz. Schwefelsäure — in allen in dieser Hinsicht geprüften Fällen — einheitlich in Alkyl-benzyl-ketone (8)

<sup>1)</sup> X. Mitteil.: Th. Kauffmann, H. Henkler, E. Rauch und K. Löttsch, Chem. Ber. **98**, 912 (1965).

<sup>2)</sup> Th. Kauffmann, Angew. Chem. **76**, 206 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. **3**, 342 (1964).

<sup>3)</sup> Th. Kauffmann, H. Henkler, Ch. Kosel, W. Schoeneck und D. Wolf, Angew. Chem. **72**, 752 (1960).

über. Es kann sich daher nur um *Alkyl-benzyl-ketonhydrazone* (1) handeln. Die Reaktionen der Alkyl-phenyl-acetylene verliefen somit analog den zu Amidrazonen<sup>4)</sup> (2) führenden Reaktionen der Nitrile mit Natriumhydrazid.



Tab. 1. Addition von Natriumhydrazid an Alkyl-phenyl-acetylene in siedendem, hydrazinhaltigem Äther (Molverhältnis Alkin : Natriumhydrazid : Hydrazin = 1 : 3 : 3; Reaktionszeit 2 Stdn.)

| Nr. | Alkyl-phenyl-acetylen | Durch Umsetzen des Rohproduktes mit Essigsäure bzw. Benzaldehyd erhalten |         |                 |         |
|-----|-----------------------|--|---------|-----------------|---------|
|     |                       | Alkyl-Sdp./Torr  | Ausb. % | Alkyl-Sdp./Torr | Ausb. % |
| 1   | Methyl-               |  | 0       |                 |         |
| 2   | Äthyl-                | 168–170°/0.15  | 72      | 138–140°/0.02   | 73      |
| 3   | n-Propyl-             | 150–152°/0.05  | 75      |                 |         |
| 4   | n-Butyl-              | 165–167°/0.05  | 81      |                 |         |
| 5   | n-Pentyl-             | 182–183°/0.1   | 85      | 182–184°/0.15   | 83      |
| 6   | n-Hexyl-              | 180–182°/0.08  | 92      |                 |         |
| 7   | Isopropyl-            | 144–146°/0.05  | 65      |                 |         |
| 8   | tert.-Butyl-*)        | (Schmp. 71–72°)  | 29      | 134–136°/0.02   | 27      |

\*) Das primär entstehende Hydrazon ist in diesem Fall so stabil, daß es destillativ gereinigt werden konnte (Ausb. 33%).

Das bei der Umsetzung des tert.-Butyl-phenyl-acetylen mit Natriumhydrazid gebildete tert.-Butyl-benzyl-ketonhydrazon – die Konstitution ist durch Abbau zum tert.-Butyl-benzyl-keton gesichert – konnte als einziges destillativ gereinigt werden, da es im Gegensatz zu den übrigen dargestellten Hydrazonen beim Erwärmen nicht oder nur langsam in das Ketazin übergeht. Die erhöhte Stabilität ist vermutlich eine Folge der räumlichen Abschirmung der Hydrazongruppe durch den sperrigen tert.-Butylrest.

Da nur Alkyl-benzyl-ketonhydrazone (1) und keine Alkyl-phenyl-ketonhydrazone erhalten wurden, trat der Hydrazid-Rest bei der Natriumhydrazid-Addition an die C≡C-Dreifachbindung offenbar ausschließlich an das zum Phenylrest β-ständige C-Atom. Dies entspricht den Verhältnissen bei der Hydrazid-Addition an Styrole<sup>5,6)</sup> sowie bei der Addition von Phenyl-isopropyl-kalium an Methyl-phenyl-acetylen<sup>7)</sup>

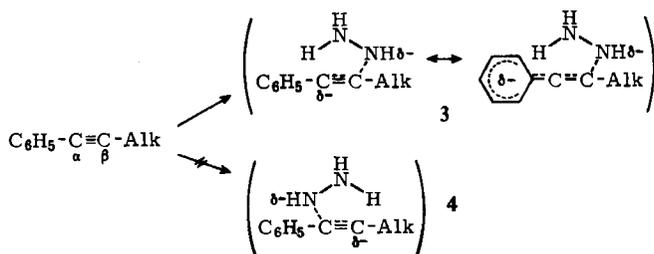
4) Th. Kauffmann, S. Spaude und D. Wolf, Chem. Ber. **97**, 3436 (1964).

5) Th. Kauffmann, Ch. Kosel und D. Wolf, Chem. Ber. **95**, 1540 (1962).

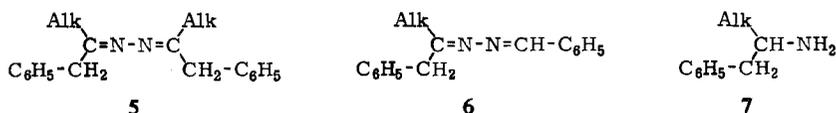
6) Th. Kauffmann, K. Löttsch, E. Rauch und W. Schoeneck, Chem. Ber. **98**, 904 (1965).

7) K. Ziegler und H. Dislich, Chem. Ber. **90**, 111 (1957).

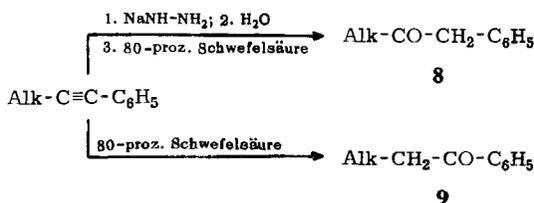
und dürfte darauf zurückzuführen sein, daß der Übergangszustand 3 der Hydrazid-Addition an das  $\beta$ -C-Atom des Alkyl-phenyl-acetylen energetisch günstiger ist als der Übergangszustand 4, da im ersten Fall die der Dreifachbindung aufgedrängte ( $\delta^-$ )-Ladung teilweise vom Phenylrest übernommen werden kann<sup>8)</sup>.



Hydrazone des Typs 1 können auch — wie im Versuchsteil an einem Beispiel gezeigt — über die Ketazine 5 auf bekannte Weise<sup>9)</sup> reaktiv zu  $\beta$ -Phenäthylaminen abgebaut werden. Insgesamt sind daher jetzt aus den Alkyl-phenyl-acetylenen außer 1 die Verbindungstypen 5–8 gut zugänglich geworden.



Die Wasseranlagerung an die Alkyl-phenyl-acetylene mittels 80-proz. Schwefelsäure<sup>10)</sup> führt ausschließlich zu Alkyl-phenyl-etonen (9). Die von uns gefundene indirekte Wasseranlagerung über die Hydrazone zu den entsprechenden Alkyl-benzyl-etonen (8) (vgl. Tab. 3 im Versuchsteil) bietet daher eine willkommene präparative Ergänzung.



## 2. Ausnahmestellung des Methyl-phenyl-acetylen

Anders als die übrigen Alkine der Tab. 1 wurde das eingesetzte Methyl-phenyl-acetylen nach 2stdg. Umsetzung mit Natriumhydrazid größtenteils unverändert zurückerhalten. Das erwartete Methyl-benzyl-ketonhydrazon entstand anscheinend

<sup>8)</sup> Die Ergebnisse unserer Untersuchungen über die Addition von Natriumhydrazid, Natrium-methylhydrazid, Natrium-*N,N'*-dimethyl-hydrazid und Natrium-*N,N*-dimethyl-hydrazid an Tolan<sup>3)</sup> zeigen, daß bei der Hydrazid-Addition an die  $C \equiv C$ -Dreifachbindung — wie bei der Hydrazid-Addition an die  $C = C$ -Doppelbindung<sup>5)</sup> — ein H-Atom am ungeladenen N-Atom des Hydrazid-Ions eine wesentliche Rolle spielt.

<sup>9)</sup> Katalytische Hydrierung an Raney-Nickel analog einer Vorschrift in Methoden der organ. Chemie (Houben-Weyl), 4. Aufl., Bd. 11/1, S. 536, G. Thieme Verlag, Stuttgart 1957.

<sup>10)</sup> B. S. Kupin und A. A. Petrov, J. Gen. Chem. [USSR] 31, 2758 (1961) (engl.).



## Beschreibung der Versuche

Die Umsetzungen mit Natriumhydrazid wurden unter Reinstickstoff (0.02% Sauerstoff) in der früher beschriebenen<sup>5)</sup>, wegen der Explosionsgefahr durch einen 1 cm dicken Plexiglas-schutzschild abgeschirmten Apparatur durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel und Alkine waren wasserfrei. Wasserfreies Hydrazin wurde nach der in l. c.<sup>1)</sup> gegebenen Vorschrift bereitet.

### 1. Umsetzung von Alkinen mit Natriumhydrazid

#### a) Äthyl-phenyl-acetylen

$\alpha$ ) Darstellung von rohem Äthyl-benzyl-ketonhydrazon (**1**,  $Alk = C_2H_5$ ): Wie beschrieben<sup>4)</sup>, wurde aus 0.16 Mol Natriumamid (6.8 g eines 92-proz. Präparates, davon 0.01 Mol zur Entwässerung des Hydrazins und 0.15 Mol zur Bildung von Natriumhydrazid), 0.30 Mol Hydrazin (9.9 g eines 97-proz. Präparates, Wassergehalt 0.01 Mol) und 80 ccm Äther eine 0.15 Mol freies Hydrazin enthaltende Natriumhydrazid-Suspension dargestellt. Man kühlte mit Eis auf ca. 0° und ließ unter Rühren im Laufe einiger Min. eine Lösung von 0.05 Mol (6.5 g) Äthyl-phenyl-acetylen<sup>12)</sup> in 20 ccm Äther zutropfen. Das Reaktionsgemisch färbte sich unter schwachem Temperaturanstieg dunkelrot und behielt diese Farbe bis zur Hydrolyse bei. Nach 2stdg. Rühren bei 35° wurde mit Eis auf ca. 0° gekühlt und dann unter Rühren durch tropfenweise Zugabe von 20 ccm wassergesätt. Äther und 20 ccm Wasser hydrolysiert. Bei der Aufarbeitung zum rohen Äthyl-benzyl-ketonhydrazon wurde darauf geachtet, daß sich die Lösung des Reaktionsproduktes nicht über 5° erwärmt. Die wäbr. Phase wurde mit Kaliumcarbonat gesättigt und ausgeäthert; die vereinigten, über Natriumsulfat getrockneten Ätherphasen wurden bei 0°/20 Torr und dann — zur Entfernung von Hydrazin-Resten — bei 0°/0.1 Torr eingeenget. Es blieben 6.1 g einer schwach braunen, langsam Stickstoff entwickelnden Flüssigkeit zurück. Die unter  $\beta$ ) und  $\gamma$ ) beschriebenen Umsetzungen beweisen, daß es sich um Äthyl-benzyl-ketonhydrazon handelt.

IR (KBr):  $NH_2$  bei 3210 und 3380/cm.

$\beta$ ) *N*-Benzyliden-[äthyl-benzyl-ketonhydrazon] (**6**,  $Alk = C_2H_5$ ): Eine Lösung von 810 mg (5.0 mMol) des rohen Äthyl-benzyl-ketonhydrazons, 740 mg (7.5 mMol) Benzaldehyd und ca. 50 mg Piperidin in 15 ccm Äthanol wurden 1 Stde. unter Rückfluß erhitzt. Nach Abdampfen des Lösungsmittels wurde der ölige Rückstand destilliert. Man erhielt 1.1 g hochviskose, gelbe Flüssigkeit vom Sdp.<sub>0.02</sub> 138–140°. Nach den Analysenwerten, dem IR-Spektrum und der Art der Darstellung liegt das noch nicht beschriebene *N*-Benzyliden-[äthyl-benzyl-ketonhydrazon] vor. Ausb. 73%. Analysenwerte: Tab. 2.

#### $\gamma$ ) Äthyl-benzyl-ketazin (**5**, $Alk = C_2H_5$ )

Mit Essigsäure: 3.0 g Äthyl-benzyl-ketonhydrazon wurden mit 15 ccm 2*n* Essigsäure versetzt. Die gebildete weiße Emulsion wurde nach einigen Stdn. 4mal mit je 10 ccm Äther ausgeschüttelt und der getrocknete Auszug i. Hochvak. destilliert. Nach dem Lösungsmittel und einem geringen Vorlauf (dem IR-Spektrum zufolge hauptsächlich Äthyl-benzyl-ketonhydrazon) gingen 2.5 g gelbes, hochviskoses Öl vom Sdp.<sub>0.15</sub> 168–170° über. Nach der Analyse liegt das noch nicht beschriebene Äthyl-benzyl-ketazin vor. Ausb. 72%<sup>13)</sup>. Analysenwerte: Tab. 2.

Durch Destillation: 2.0 g des rohen Hydrazons wurden i. Hochvak. destilliert. Nach einem aus Hydrazin und Äthyl-benzyl-ketonhydrazon (IR-Spektrum) bestehenden Vorlauf gingen 1.6 g Äthyl-benzyl-ketazin über. Ausb. 72%<sup>13)</sup>.

<sup>12)</sup> J. R. Johnson, A. M. Schwartz und T. L. Jacobs, J. Amer. chem. Soc. **60**, 1883 (1938).

<sup>13)</sup> Bezogen auf eingesetztes Alkin.

Tab. 2. Analysenwerte der dargestellten Ketazine 5 und *N*-Benzyliden-ketonhydrazone 6

| Azin  | Summenformel                                   | Mol.-Gew. | Analysenwerte |        |       |       |      |       |
|---|--|-----------|---------------|--------|-------|-------|------|-------|
|   |  |           | C             | Ber. H | N     | Gef.  |      |       |
|   |  |           |               |        |       | C     | H    | N     |
| Äthyl-benzyl-ketazin  | C <sub>20</sub> H <sub>24</sub> N <sub>2</sub> | 292.4     | 82.15         | 8.27   | 9.58  | 82.30 | 8.25 | 9.49  |
| <i>n</i> -Propyl-benzyl-ketazin                               | C <sub>22</sub> H <sub>28</sub> N <sub>2</sub> | 320.5     | 82.45         | 8.81   | 8.74  | 81.98 | 8.42 | 8.75  |
| <i>n</i> -Butyl-benzyl-ketazin                                | C <sub>24</sub> H <sub>32</sub> N <sub>2</sub> | 348.5     | 82.71         | 9.26   | 8.04  | 82.26 | 9.07 | 8.63  |
| <i>n</i> -Pentyl-benzyl-ketazin                               | C <sub>26</sub> H <sub>36</sub> N <sub>2</sub> | 376.6     | 82.93         | 9.64   | 7.44  | 82.29 | 9.71 | 7.32  |
| <i>n</i> -Hexyl-benzyl-ketazin                                | C <sub>28</sub> H <sub>40</sub> N <sub>2</sub> | 404.6     | 83.11         | 9.96   | 6.92  | 83.41 | 9.75 | 6.85  |
| Isopropyl-benzyl-ketazin                                      | C <sub>22</sub> H <sub>28</sub> N <sub>2</sub> | 320.5     | 82.45         | 8.81   | 8.74  | 82.00 | 8.87 | 8.38  |
| tert.-Butyl-benzyl-ketazin                                    | C <sub>24</sub> H <sub>32</sub> N <sub>2</sub> | 348.5     | 82.71         | 9.26   | 8.04  | 82.54 | 9.33 | 8.27  |
| <i>N</i> -Benzyliden-[äthyl-benzyl-ketonhydrazon]             | C <sub>17</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> | 250.3     | 81.57         | 7.25   | 11.19 | 81.54 | 7.02 | 10.97 |
| <i>N</i> -Benzyliden-[ <i>n</i> -pentyl-benzyl-ketonhydrazon] | C <sub>20</sub> H <sub>24</sub> N <sub>2</sub> | 292.4     | 82.15         | 8.27   | 9.58  | 82.05 | 8.15 | 9.57  |
| <i>N</i> -Benzyliden-[tert.-butyl-benzyl-ketonhydrazon]       | C <sub>19</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub> | 278.4     | 81.97         | 7.97   | 10.06 | 82.24 | 8.26 | 9.36  |

## b) Umsetzung der in Tabelle 1 unter 3–7 aufgeführten Alkine

Die Umsetzung dieser Alkine<sup>14)</sup> mit Natriumhydrazid erfolgte analog 1.a,α). Bei den Alkinen mit unverzweigtem Alkylrest war das Reaktionsgemisch vor der Hydrolyse dunkelrot, beim Isopropyl-phenyl-acetylen dagegen braun. Die zu 1.a,α) analoge Aufarbeitung führte jeweils zu einem Alkyl-benzyl-ketonhydrazon (1). Diese Hydrazone erwiesen sich als ungewöhnlich instabil und wurden daher analog 1.a,γ) mit Essigsäure oder durch Destillation in Ketazine 5 übergeführt. In zwei Fällen wurde außerdem mit Benzaldehyd analog 1.a,β) zum entsprechenden *N*-Benzyliden-ketonhydrazon 6 umgesetzt. Die Ausbeuten und Siedepunkte der erhaltenen, noch nicht beschriebenen Verbindungen — viskose gelbe Öle — sind in Tab. 1, die Analysenwerte in Tab. 2 aufgeführt. Daß es sich bei den dargestellten Hydrazonen um Alkyl-benzyl-ketonhydrazone 1 und demgemäß bei den Sekundärprodukten um Alkyl-benzyl-ketazine 5 bzw. *N*-Benzyliden-[alkyl-benzyl-ketonhydrazone] 6 handelt, geht aus dem unten beschriebenen Abbau zu Alkyl-benzyl-ketonen hervor.

c) Umsetzung von tert.-Butyl-phenyl-acetylen<sup>15)</sup>: Man erhielt bei der zu 1.a,α) analogen Umsetzung (Reaktionsgemisch vor der Hydrolyse zitronengelb<sup>16)</sup>) und Aufarbeitung aus 9.5 g tert.-Butyl-phenyl-acetylen ein gelbgrünes Öl. Dessen Destillation ergab 46% des eingesetzten Alkins sowie 3.7 g einer farblosen Flüssigkeit, bei der es sich nach IR-Spektrum (NH<sub>2</sub>-Banden bei 3210 und 3380/cm), Analysenwerten und Art der Darstellung um das noch nicht beschriebene tert.-Butyl-benzyl-ketonhydrazon (1, Alk = (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C) handelt. Ausb. 33%.

C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub> (190.3) Ber. C 75.25 H 9.53 N 14.72 Gef. C 75.72 H 9.47 N 14.12

<sup>14)</sup> Darstellung: *n*-Propyl- und *n*-Hexyl-phenyl-acetylen nach R. Truchet, Ann. Chimie [10] 16, 309 (1931), *n*-Butyl-phenyl-acetylen nach l. c.<sup>12)</sup> und Isopropyl-phenyl-acetylen nach H. H. Schlubach und K. Repenning, Liebigs Ann. Chem. 614, 44 (1958). *n*-Pentyl-phenyl-acetylen wurde von Fa. Fluka AG (Buchs, Schweiz) bezogen.

<sup>15)</sup> Von B. S. Kupin und A. A. Petrov, J. Gen. Chem. [USSR] 31, 2758 (1961) (engl.), ohne nähere Angabe der Darstellungsbedingungen erwähnt. Wir bereiteten die Verbindung analog einer Vorschrift von H. Wieland und H. Kloss, Liebigs Ann. Chem. 470, 211 (1929), durch 3stdg. Umsetzung von Phenylacetylenmagnesiumbromid mit tert.-Butylbromid in siedendem Äther. Ausb. 43%, Sdp.<sub>18</sub> 93–95° (Lit.: Sdp.<sub>10</sub> 84°).

<sup>16)</sup> Fügt man das tert.-Butyl-phenyl-acetylen bei 0° der Natriumhydrazid-Suspension zu, so behält diese ihre blaßgelbe Farbe bei. Erst beim Aufheizen auf 35° tritt eine deutliche Vertiefung der Gelbfärbung ein. Offenbar bildet sich das Hydrazid-Addukt erst in der Wärme.

Das *Hydrazon* wurde analog 1.a, $\beta$ ) in Äthanol mit *Benzaldehyd* umgesetzt. Nach Abdampfen des Lösungsmittels wurde der gelbbraune zähflüssige Rückstand i. Vak. destilliert. Bei 134–136°/0.02 Torr destillierte eine hochviskose, gelbe Flüssigkeit, bei der es sich nach Art der Darstellung und den Analysenwerten um das noch nicht beschriebene *N-Benzyliden-tert.-butyl-benzyl-ketonhydrazon* (6, Alk = (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C) handelt. Ausb. 81%, bez. auf eingesetztes Hydrazon. Analysenwerte: Tab. 2.

1.0 g des *Hydrazons* wurden mit 20 ccm 2n *Essigsäure* versetzt, wobei sich gelbbraune Kristalle abschieden. Man ätherte aus und dampfte den getrockneten Ätherauszug ein. Durch zweimaliges Umkristallisieren des festen Rückstandes aus absol. Äthanol (Aktivkohlezusatz) erhielt man 815 mg farblose Kristalle vom konst. Schmp. 71–72°, in denen das noch nicht beschriebene *tert.-Butyl-benzyl-ketazin* (5, Alk = (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C) vorliegen dürfte. Ausb. 89%, bez. auf Hydrazon. Analysenwerte: Tab. 2. — Eine Probe des *Ketazins* wurde analog 2.a) zum *Keton* (vgl. Tab. 3) hydrolysiert. Dessen IR-Spektrum (Carbonylbande bei 1722/cm) beweist die  $\beta$ -Stellung der Carbonylgruppe zum Phenylkern.

d) *Umsetzung von Methyl-phenyl-acetylen*: Man erhielt bei der zu 1.a, $\alpha$ ) analogen Umsetzung (Reaktionsgemisch vor der Hydrolyse tief dunkelrot) und Aufarbeitung aus 5.8 g *Methyl-phenyl-acetylen* 5.5 g grünelbes Öl. Bei dessen Vakuumdestillation wurden 76% des eingesetzten Alkins zurückerhalten. Als Destillationsrückstand verblieben 1.0 g braunes zähflüssiges N-freies Öl, das auch bei 0.01 Torr und 220° Badtemperatur nicht destillierte und bei Anreibeversuchen nicht kristallisierte.

## 2. Umwandlung der erhaltenen Ketazine nach bekannten Methoden

### a) *Hydrolytischer Abbau*

*Allgemeine Vorschrift*<sup>17)</sup>: 5 mMol *Ketazin* 5 wurden in 40 ccm konz. *Schwefelsäure* und 15 ccm Wasser unter Schütteln 15 Min. auf 100° erwärmt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde unter Kühlung in Wasser gegossen. Es schied sich an der Oberfläche ein braunes Öl ab, später kristallisierte Hydrazinsulfat aus. Die filtrierte Lösung wurde mit 3  $\times$  20 ccm Äther ausgeschüttelt, die vereinigten Ätherauszüge wurden mit Wasser gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Nach Abdestillieren des Äthers destillierte man das *Keton* 8 i. Vak. Die IR-Spektren (C=O-Bande bei ca. 1710/cm) zeigen, daß es sich durchweg um Alkyl-benzyl-ketone<sup>18)</sup> handelt (nähere Angaben s. Tab. 3). Die folgenden Verbindungen sind noch nicht oder mit unzutreffenden Angaben beschrieben (vgl. l. c.<sup>23)</sup>).

#### *tert.-Butyl-benzyl-keton*:

C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>O (176.3) Ber. C 81.77 H 9.15 Gef. C 81.39 H 9.12

#### *n-Pentyl-benzyl-keton*:

C<sub>13</sub>H<sub>18</sub>O (190.3) Ber. C 82.06 H 9.54 Gef. C 81.97 H 9.30

#### *Semicarbazon*:

C<sub>14</sub>H<sub>21</sub>N<sub>3</sub>O (247.3) Ber. C 67.99 H 8.56 N 16.99 Gef. C 67.65 H 8.49 N 17.32

#### *n-Hexyl-benzyl-keton*:

C<sub>14</sub>H<sub>20</sub>O (204.3) Ber. C 82.30 H 9.87 Gef. C 82.01 H 9.67

#### *Semicarbazon*:

C<sub>15</sub>H<sub>23</sub>N<sub>3</sub>O (261.4) Ber. C 68.93 H 8.87 N 16.08 Gef. C 69.00 H 8.48 N 16.14

<sup>17)</sup> Analog zur Hydrolyse des Anthrachinon-azins durch *M. Regitz*, Chem. Ber. **97**, 2742 (1964).

<sup>18)</sup> Die C=O-Bande im IR-Spektrum der Alkyl-phenyl-ketone liegt bei ca. 1690/cm.

b) *Abbau durch katalytische Hydrierung*<sup>9)</sup>: 2.2 g (5 mMol) *n*-Hexyl-benzyl-ketazin (**5**, Alk = *n*-C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>) wurden in 50 ccm wasserfreiem Methanol unter Zusatz von etwas festem Natriumhydroxid, Aktivkohle und ca. 1 g Raney-Nickel 4 Stdn. bei 100° und 100 atü *Wasserstoff* im Rührautoklaven hydriert. Es wurde vom Katalysator abfiltriert und das Lösungsmittel i. Vak. abdestilliert. Hochvakuumdestillation des sirupösen Rückstandes lieferte 1.7 g farblose Flüssigkeit vom Sdp.<sub>0.15</sub> 100–102°. Nach Art der Darstellung und den Analysenwerten liegt das anscheinend noch nicht beschriebene *2-Amino-1-phenyl-n-octan* vor. Ausb. 84%.

Das aus Wasser gefällte *Pikrat* fiel aus wasserhaltigem Äthanol mit dem konst. Schmp. 124–125°.

C<sub>14</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>N<sub>3</sub>O<sub>7</sub> (434.5) Ber. C 55.29 H 6.03 N 12.90 Gef. C 55.06 H 6.07 N 12.94

Tab. 3. Durch Hydrolyse der Ketazine **5** erhaltene Ketone **8** und deren Semicarbazone

| Ausgangsverbinding<br>des eingesetzten<br>Ketazins | erhaltenes Keton   | Sdp.<br>oder<br>Schmp.         | Lit.-<br>Schmp.                                     | Ausb.<br>% |
|--|--|--------------------------------|---|------------|
| <i>n</i> -Propyl-phenyl-<br>acetylen               | <i>n</i> -Propyl-benzyl-<br>keton                                      | Sdp. <sub>14</sub><br>117–118° |   | 86         |
|  | semicarbazon   | Schmp.<br>123–124°             | 120–121° <sup>19, 20)</sup> ;<br>82° <sup>21)</sup> |            |
| <i>n</i> -Pentyl-phenyl-<br>acetylen               | <i>n</i> -Pentyl-benzyl-<br>keton                                      | Sdp. <sub>14</sub><br>121–122° |   | 87         |
|  | Semicarbazon   | Schmp.<br>135–136°             |   |            |
| <i>n</i> -Hexyl-phenyl-<br>acetylen                | <i>n</i> -Hexyl-benzyl-<br>keton                                       | Sdp. <sub>1</sub><br>130–131°  |   | 89         |
|  | Semicarbazon <sup>22)</sup>  | Schmp.<br>139–140°             | 202° <sup>23)</sup>                                 |            |
| Isopropyl-<br>phenyl-acetylen                      | Isopropyl-benzyl-<br>keton   | Sdp. <sub>13</sub><br>108–109° |   | 85         |
|  | Semicarbazon   | Schmp.<br>139–140°             | 140.5–141.5° <sup>24)</sup>                         |            |
| tert.-Butyl-<br>phenyl-acetylen                    | tert.-Butyl-benzyl-keton<br>(ein Semicarbazon wurde<br>nicht erhalten) | Sdp. <sub>14</sub> 93°         |   | 79         |

<sup>19)</sup> J. Lévy und F. Dvořitzka-Gombinska, Bull. Soc. chim. France [4] **49**, 1770 (1931).

<sup>20)</sup> *n*-Butyl-phenyl-keton-semicarbazon schmilzt bei 166° (*M. Tiffeneau* und *J. Lévy*, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **183**, 969 (1926)).

<sup>21)</sup> *D. Ivanoff*, Bull. Soc. chim. France [5] **4**, 682 (1937).

<sup>22)</sup> Umkristallisiert aus Petroläther (40–60°)/Benzol (4:1).

<sup>23)</sup> *F. Eisenlohr* und *L. Schulz*, Ber. dtsch. chem. Ges. **57**, 1815 (1924), synthetisierten aus Benzylmagnesiumchlorid und Önanthaldehyd ein bei 164–166°/15 Torr siedendes Keton, das sie als *n*-Heptyl-phenyl-keton bezeichneten. Aufgrund der Darstellungsweise kann es sich nicht um dieses Keton handeln, vielmehr müßte das *n*-Hexyl-benzyl-keton vorgelegen haben. Dementsprechend wird das von *Eisenlohr* und *Schulz* erhaltene Keton und dessen Semicarbazon vom Schmp. 202° im Beilstein (7. Bd., II. Ergänzungswerk, S. 266) unter *n*-Hexyl-benzyl-keton bzw. *n*-Hexyl-benzyl-keton-semicarbazon geführt. Der somit für das *n*-Heptyl-benzyl-keton-semicarbazon bisher angenommene Schmp. 202° dürfte falsch sein.

<sup>24)</sup> *A. T. Nielsen*, *C. Gibbons* und *C. A. Zimmerman*, J. Amer. chem. Soc. **73**, 4696 (1951).