



bei der Einwirkung von Natriumhydrazid oder Natriumamid relativ rasch Toluol abspalten, konnte bei dem eingesetzten Hydrazin des Typs **5** (Versuche Nr. 2 und 9) keine entsprechende Reaktion beobachtet werden.

Tab. 1. Umsetzung von Hydrazinen des Typs  $C_6H_5-CH_2-CHR'''-NR-N(R')R''$  sowie von  $\beta$ -Phenyl-äthylamin in einem Äther/Hydrazin-Gemisch bei  $35^\circ$  mit Natriumhydrazid

Nr. des Versuchs	organische Base	R	R'	R''	R'''	Molverh. org. Base: $NaNH-NH_2$ : $H_2N-NH_2$	erhalten Ausgangs-verb. %	Toluol % <sup>a)</sup>
1	$\beta$ -Phenyl-äthylhydrazin	H	H	H	H	1 : 3 : 7	7	89
2	<i>N</i> -Methyl- <i>N</i> -[ $\beta$ -phenyl-äthyl]-hydrazin	CH <sub>3</sub>	H	H	H	1 : 3 : 4	98	0.0
3	<i>N</i> -Methyl- <i>N'</i> -[ $\beta$ -phenyl-isopropyl]-hydrazin	H	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	1 : 3 : 7	53	27
4 a	<i>N,N'</i> -Bis-[ $\beta$ -phenyl-äthyl]-hydrazin	H	-[CH <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	H	1 : 3 : 7	79	22 <sup>c)</sup>
4 b						1 : 3 : 7 <sup>b)</sup>	61	44 <sup>c)</sup>
5	<i>N,N</i> -Dimethyl- <i>N'</i> -[ $\beta$ -phenyl-isopropyl]-hydrazin	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	1 : 3 : 7	90	1.6
6	$\beta$ -Phenyl-äthylamin	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -[CH <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> -NH <sub>2</sub>				1 : 3 : 7	91	1.7

a) Toluol-Bestimmung in allen Fällen gaschromatographisch; Ausb. auf *eingesetzte* organische Base bezogen.

b) Reaktionszeit 6 Stdn., sonst 3 Stdn.

c) Bei der Ausb.-Berechnung ist angenommen, daß pro Mol. Ausgangsbase nur 1 Mol. Toluol gebildet wird.

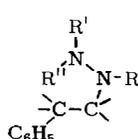
Tab. 2. Umsetzung von Hydrazinen des Typs  $C_6H_5-CH_2-CHR'''-NR-N(R')R''$  mit Natriumamid in Äther bei  $35^\circ$

Nr. des Versuchs	organische Base	R	R'	R''	R'''	Molverh. org. Base: $NaNH_2$	erhalten Ausgangs-verb. %	Toluol % <sup>a)</sup>
7 a	$\beta$ -Phenyl-äthylhydrazin	H	H	H	H	1 : 1	41	34
7 b						1 : 3	21	44
8	$\beta$ -Phenyl-isopropylhydrazin	H	H	H	CH <sub>3</sub>	1 : 1	22	65
9	<i>N</i> -Methyl- <i>N</i> -[ $\beta$ -phenyl-äthyl]-hydrazin	CH <sub>3</sub>	H	H	H	1 : 1 <sup>b)</sup>	87	—
10	<i>N</i> -Methyl- <i>N'</i> -[ $\beta$ -phenyl-isopropyl]-hydrazin	H	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	1 : 2	85	3 <sup>c)</sup>
11	<i>N,N'</i> -Bis-[ $\beta$ -phenyl-äthyl]-hydrazin	H	-[CH <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	H	1 : 2 <sup>a)</sup>	97	—
12	<i>N,N</i> -Dimethyl- <i>N'</i> -[ $\beta$ -phenyl-isopropyl]-hydrazin	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	1 : 3	96	0.0 <sup>c)</sup>
13	Tris-[ $\beta$ -phenyläthyl]-hydrazin	H	-[CH <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	-[CH <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	1 : 2	97	—

a) Ausb. bezogen auf *eingesetztes* substituiertes Hydrazin.

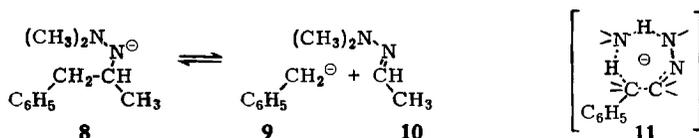
b) Reaktionszeit 6 Stdn., sonst 3 Stdn.

c) Gaschromatographische Toluol-Bestimmung. Bei den übrigen Versuchen, bei denen ein Gaschromatograph noch nicht zur Verfügung stand, wurde die Toluol-Ausb. destillativ ermittelt, wobei die untere Nachweisgrenze bei ca. 5% Toluol liegt.

	R	R'	R''
	4	H	H
	5	Alkyl	H
	6	H	Alkyl
	7	H	Alkyl

Bei der Addition von Hydrazid-Ionen an CC-Mehrfachbindungen unter Lösung einer  $\pi$ -Bindung spielt ein zum negativ geladenen N-Atom  $\beta$ -ständiges H-Atom des Hydrazid-Ions zweifellos eine wesentliche, den Additionsprozeß erleichternde Rolle<sup>6-9</sup>). Wir vermuteten daher, daß bei der eingangs formulierten Fragmentierung von **2** — die Sprengung einer  $\sigma$ -Bindung — ein zum negativ geladenen N-Atom  $\beta$ -ständiges H-Atom der Hydrazinogruppe eine analoge Rolle spielt.

Auch dies bestätigte sich: Während die Fragmentierungsgeschwindigkeit bei Verwendung von Natriumhydrazid als Base beim Übergang von  $\beta$ -Phenyl-äthylhydrazin (Typ **4**) zu *N*-Methyl-*N'*-[ $\beta$ -phenyl-isopropyl]-hydrazin (Typ **6**) nur um den Faktor 3.3 abnimmt, verringert sie sich, wie aus den in Tab. I angegebenen Ausbeuten hervorgeht, beim Übergang vom *N*-Methyl-*N'*-[ $\beta$ -phenyl-isopropyl]-hydrazin zu *N,N*-Dimethyl-*N'*-[ $\beta$ -phenyl-isopropyl]-hydrazin (Typ **7**; Protonierungsprodukt von **8**) um den Faktor 17. Daß die letztere Base beim Fragmentierungsversuch nahezu quantitativ zurückgewonnen wurde, könnte man, wenn das Reaktionsgemisch kein freies Hydrazin enthalten hätte, mit einem Gleichgewicht zwischen **8** und den Fragmentierungsprodukten **9** und **10** erklären, das weit auf der Seite von **8** liegt. Da aber freies Hydrazin reichlich im Reaktionsgemisch vorlag, müßte das Benzylanion **9** der Rückreaktion durch Protonierung zu Toluol gänzlich entzogen worden sein<sup>10</sup>). Somit ist klar, daß die Fragmentierung **8**  $\rightarrow$  **9** + **10** so gut wie nicht stattfindet.



Es ist daher auch kaum zweifelhaft, daß bei der Fragmentierung des  $\beta$ -Phenyl-äthylhydrazins und *N*-Methyl-*N'*-[ $\beta$ -phenyl-isopropyl]-hydrazins, die, wie gesagt, rasch erfolgt, ein zum  $\beta$ -Phenyl-alkyl-Rest  $\beta$ -ständiges H-Atom der Hydrazinogruppe den Fragmentierungsprozeß wesentlich erleichtert, was am einfachsten mit dem Ablaufen der Reaktion über den cyclischen Übergangszustand **14** erklärt werden kann. **14** sollte wegen der besseren Delokalisierung der negativen Ladung energetisch günstiger sein als der entsprechende nicht-cyclische Übergangszustand **13**. Auch ein cyclischer Übergangszustand des Typs **11** mit Beteiligung eines Moleküls Hydrazin, substitu-

<sup>6</sup>) Th. Kauffmann, Ch. Kosel und D. Wolf, Chem. Ber. **95**, 1540 (1962).

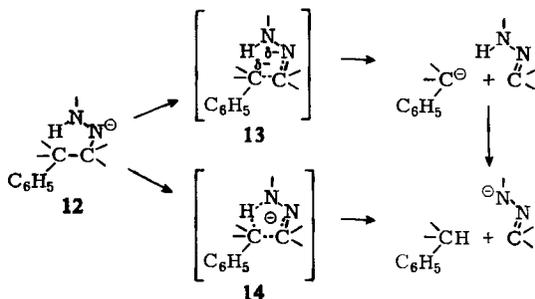
<sup>7</sup>) Th. Kauffmann, H. Henkler, Ch. Kosel, W. Schoeneck und D. Wolf, Angew. Chem. **72**, 752 (1960).

<sup>8</sup>) Th. Kauffmann, H. Henkler und J. Schulz, Angew. Chem. **74**, 502 (1962); Angew. Chem. internat. Edit. **1**, 514 (1962).

<sup>9</sup>) Th. Kauffmann und H. Henkler, Chem. Ber. **96**, 3159 (1963).

<sup>10</sup>) Benzyl-natrium reagiert mit Hydrazin exotherm zu Toluol und Natriumhydrazid.

iertes Hydrazin oder Ammoniak — letzteres bei den Fragmentierungen mit Natriumamid<sup>11)</sup> (Tab. 2) — muß als weniger wahrscheinliche Möglichkeit in Betracht gezogen werden.



Bei Verwendung von Natriumamid als Base ist die Fragmentierungsgeschwindigkeit bereits beim *N*-Methyl-*N'*-[ $\beta$ -phenyl-isopropyl]-hydrazin (Typ 6) sehr gering; das beobachtete Ausbleiben der Fragmentierung beim *N,N*-Dimethyl-*N'*-[ $\beta$ -phenyl-isopropyl]-hydrazin (Typ 7) kann daher nicht als stichhaltiges Argument für den postulierten Fragmentierungsmechanismus angesehen werden<sup>12)</sup>.

Im Zusammenhang mit unserer Annahme, daß die Toluol-Eliminierung aus geeignet substituierten Hydrazinen mit Beteiligung eines H-Atoms über einen cyclischen Übergangszustand erfolgt, sei darauf hingewiesen, daß cyclische Übergangszustände mit Wasserstoff als Ringglied für eine Reihe von Eliminierungsreaktionen<sup>13)</sup> sehr wahrscheinlich gemacht wurden.

Abschließend seien noch drei Beobachtungen behandelt, die untergeordnete Bedeutung besitzen:

1. Der erwähnte Befund, wonach *N*-Methyl-*N'*-[ $\beta$ -phenyl-isopropyl]-hydrazin in Gegenwart von Natriumhydrazid/Hydrazin um den Faktor 3.3 langsamer fragmentiert wird als  $\beta$ -Phenyl-äthylhydrazin, dürfte z. T. darauf zurückgehen, daß die zum Fragmentierungsprozess erforderliche Anordnung **12** seltener auftritt, da am  $\beta$ -N-Atom statt zwei H-Atomen nur eines zur Verfügung steht.

2. Beim Versuch 4b der Tab. 1 beträgt die auf *umgesetztes N,N'*-Bis-[ $\beta$ -phenyl-äthyl]-hydrazin (**15**) berechnete Toluol-Ausbeute 113%, wenn man annimmt, daß aus **15** nur ein Molekül Toluol abgespalten wird; offenbar werden also aus einem Teil von **15** zwei Moleküle Toluol abgespalten. Die Erklärung ist naheliegend: Der Fragmentierung von **15** wird sich manchmal eine Protonierung und Hydrazidolyse<sup>14)</sup> des hypothetischen Fragmentierungs-

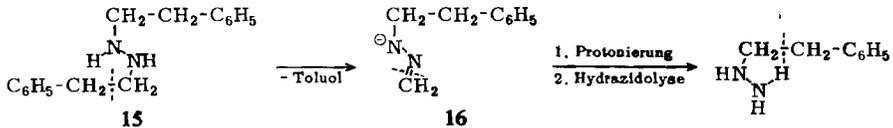
<sup>11)</sup> Bei der Reaktion der substituierten Hydrazine mit Natriumamid wird Ammoniak in Freiheit gesetzt, das allerdings unter den Reaktionsbedingungen rasch aus dem Reaktionsgemisch entweicht.

<sup>12)</sup> Bei Verwendung von Natriumamid als Base (Tab. 2) sind die Verhältnisse unübersichtlicher als bei den Versuchen mit Natriumhydrazid + Hydrazin. Da das Amid in Äther praktisch unlöslich ist, fällt hier eine Erhöhung der Löslichkeit des Amids durch das zugesetzte substituierte Hydrazin weit stärker ins Gewicht als bei den Versuchen mit Natriumhydrazid/Hydrazin, bei denen sich die Reaktionen im wesentlichen in der Hydrazinphase abspielen dürften.

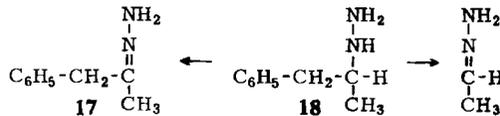
<sup>13)</sup> U. a. pyrolytische Zersetzung von Carbonsäureestern, von Xanthogenaten (Tschugaeff-Reaktion) und von Trialkylaminoxiden (Cope-Reaktion). Vgl. z. B. E. S. Gould, Mechanismus und Struktur in der organischen Chemie, S. 596–600, Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstraße 1962.

<sup>14)</sup> Hydrazidolyse von C=N-Doppelbindungen: vgl. l. c.<sup>5)</sup>.

produktes **16** anschließen, wobei  $\beta$ -Phenyl-äthylhydrazin entsteht, dessen — unter den Versuchsbedingungen rasche — Fragmentierung dann ein zweites Molekül Toluol liefert.



3. Bei der Umsetzung von  $\beta$ -Phenyl-isopropylhydrazin (**18**) mit Natriumamid (Versuch 8) konnten aus dem salzsauer gemachten Reaktionsgemisch 5% *Methyl-benzyl-keton* isoliert werden. Wir schließen daraus, daß **18** in einer Nebenreaktion und in formaler Analogie zur Fragmentierungsreaktion zum Methyl-benzyl-keton-hydrazon (**17**) dehydriert wird.



Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Verband der Chemischen Industrie und der Vereinigung von Freunden der Technischen Hochschule Darmstadt sei für die Förderung dieser Arbeit gedankt.

## Beschreibung der Versuche

### 1. Darstellung der substituierten Hydrazine

$\beta$ -Phenyl-äthylhydrazin, *N,N'*-Bis-[ $\beta$ -phenyl-äthyl]-hydrazin, Tris-[ $\beta$ -phenyl-äthyl]-hydrazin sowie  $\beta$ -Phenyl-isopropylhydrazin wurden durch Umsetzen von Natriumhydrazid mit Styrol bzw. mit  $\beta$ -Methyl-styrol bereitet<sup>6,15</sup>.

*N*-Methyl-*N'*-[ $\beta$ -phenyl-isopropyl]-hydrazin (frei von  $\beta$ -Phenyl-isopropylhydrazin und  $\beta$ -Phenyl-isopropylamin) und *N,N*-Dimethyl-*N'*-[ $\beta$ -phenyl-isopropyl]-hydrazin wurden durch katalytische Hydrierung von Methylbenzylketon-methylhydrazon bzw. Methylbenzylketon-dimethylhydrazon dargestellt<sup>16</sup>.

Zur *Darstellung des N-Methyl-N'-[ $\beta$ -phenyl-äthyl]-hydrazins* wurden in 50 ccm trockenem Äther 4,6 g (0,10 Mol) *Methylhydrazin* und 4,34 g (0,10 Mol) *Natriumamid* auf 35° erwärmt, bis nach ca. 30 Min. die Ammoniakentwicklung beendet war. Die entstandene *Natrium-methylhydrazid*-Suspension wurde auf 0° gekühlt und unter Rühren mit 5,2 g (0,05 Mol) *Styrol* versetzt. Man rührte noch 2 Stdn. bei 0°, hydrolysierte durch Zutropfenlassen von 30 ccm Wasser, trennte die Phasen, sättigte die wäßrige mit Kaliumcarbonat und dampfte die vereinigten getrockneten Ätherauszüge bei 50° Badtemp. und Normaldruck ein. Der ölige Rückstand wurde zur Entfernung des Methylhydrazins bei 17 Torr auf 50° erhitzt. Bei der anschließenden Destillation gingen 6,2 g farbloses Öl vom Sdp.<sub>17</sub> 125° (Sdp.<sub>0,002</sub> 59—60°) über. Den Analysenwerten und dem nachstehend beschriebenen Abbau zufolge handelt es sich um *N-Methyl-N'-[ $\beta$ -phenyl-äthyl]-hydrazin*<sup>17</sup>). Ausb. 91%.

$\text{C}_9\text{H}_{14}\text{N}_2$  (150,2) Ber. C 71,96 H 9,32 N 18,65 Gef. C 71,05 H 9,34 N 18,02

*Pikrat*: Schmp. 123° (aus absol. Äthanol).

$\text{C}_9\text{H}_{15}\text{N}_2\text{C}_6\text{H}_2\text{N}_3\text{O}_7$  (379,3) Ber. C 47,49 H 4,52 N 18,46 Gef. C 47,77 H 4,55 N 18,32

<sup>15</sup>) Th. Kauffmann, K. Löttsch, E. Rauch und W. Schoeneck, Chem. Ber. **98**, 908 (1965).

<sup>16</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>17</sup>) Vgl. l. c.<sup>5</sup>), Anmerk. 55.

Zur *Hydrierung* wurden 3.0 g der Base in 60 ccm Methanol mit 5.0 g Raney-Nickel unter Wasserstoff bei 19° geschüttelt, bis nach 2 Stdn. die Wasserstoffaufnahme (äquimolare Menge) zum Stillstand kam. Nach Abfiltrieren des Katalysators und Waschen mit Methanol wurde das Filtrat destilliert. Nach dem Methanol gingen 2.4 g (89%) *Methyl-[\beta-phenyl-äthyl]-amin* (Analyse, Misch-Schmp. des Pikrates mit authent. Vergleichssubstanz<sup>18)</sup>) vom Sdp.<sub>12</sub> 83–84° über. Das Amin erwies sich papierchromatographisch (n-Butanol/Isoamylalkohol/Eisessig/Wasser-Gemisch [16:10:1:4]) als einheitlich ( $R_F = 0.64$ ). Es war mit Sicherheit frei von  $\beta$ -Phenyl-äthylamin ( $R_F = 0.57$ ), woraus hervorgeht, daß bei der oben beschriebenen Reaktion von Natrium-methylhydrazid mit Styrol neben *N-Methyl-N-[\beta-phenyl-äthyl]-hydrazin* kein *N-Methyl-N'-[\beta-phenyl-äthyl]-hydrazin* entsteht.

## 2. Fragmentierung von $\beta$ -Phenyl-alkylhydrazinen mit Natriumhydrazid sowie mit Natriumamid

Zur *Umsetzung* der in Tab. 1 und 2 aufgeführten organischen Basen mit Natriumhydrazid oder -amid wurden die in Tab. 3 angegebenen Mengen dieser Reagenzien in 60–100 ccm absol. Äther unter Reinstickstoff vorgelegt, und zwar in der früher beschriebenen<sup>6)</sup> Apparatur, die bei Verwendung von Natriumhydrazid durch einen 1 cm dicken Plexiglasschutzschild splittersicher abgeschirmt war. Das Natriumhydrazid wurde wie beschrieben<sup>6)</sup> im Reaktionsgefäß aus Natriumamid und nahezu wasserfreiem Hydrazin<sup>3)</sup> bereitet; ein Überschuß an freiem Hydrazin diente zur Erhöhung der Löslichkeit des Hydrazids. Um das mit dem Hydrazin eingeschleppte Wasser zu binden, wurde entsprechend mehr Natriumamid eingesetzt. Zu der unter Rückfluß siedenden Natriumhydrazid- bzw. Natriumamid-Suspension ließ man unter Rühren eine Lösung der organischen Base (Molverhältnisse der Ansätze: Tab. 1 und 2) in 20–40 ccm Äther rasch zutropfen, erhitze dann noch 3 Stdn. — in einigen Fällen länger (vgl. Tab. 1 und 2, Anmerkung b) — unter Rückfluß, kühlte mit Eis auf ca. 0° und hydrolysierte durch langsames Zutropfenlassen von ca. 30 ccm Wasser. Bei den Umsetzungen mit Natriumhydrazid wurde die Hydrolyse durch Zugabe von 40 ccm wassergesättigtem Äther eingeleitet.

Zur *Aufarbeitung* wurden die beim Hydrolysieren entstandenen Phasen getrennt, die wäßrige mit Kaliumcarbonat gesättigt und zweimal ausgeäthert. Die vereinigten Ätherphasen wurden zur Abtrennung der organischen Basen von den Neutralstoffen dreimal mit ca. 20 ccm 2*n* HCl ausgeschüttelt<sup>19)</sup>. Der saure Auszug wurde unter Kühlung mit Kaliumcarbonat gesättigt und dreimal ausgeäthert.

*Basenfraktion:* Die vereinigten Ätherauszüge wurden nach Trocknen über Kaliumcarbonat zur Entfernung des Äthers bei Normaldruck und dann i. Vak. destilliert. In den Fällen, in denen dabei organische Basen übergingen, handelte es sich um praktisch reines Ausgangsprodukt (IR-Spektrum; Misch-Schmp. des Hydrochlorids mit authent. Vergleichssubstanz; Ausb. vgl. Tab. 1 und 2).

### Neutralfraktion

$\alpha$ ) *Gaschromatograph. Bestimmung des Toluols:* Die mit Salzsäure extrahierten, über Natriumsulfat oder Kaliumcarbonat getrockneten Ätherauszüge wurden durch Abdestillieren des Äthers über eine Kolonne auf ca. 10 ccm eingengt. Dann wurde ohne Kolonne destilliert, wobei stets nur ein geringer, zäher, brauner Rückstand hinterblieb; in dem erhaltenen Destillat wurde das Toluol gaschromatographisch [90°, 50 ccm Helium/Min., AM-Säule (Apiezon-Fett; 1 m), Retentionszeit 1.5 Min.] quantitativ bestimmt.

<sup>18)</sup> H. Decker und P. Becker, Liebigs Ann. Chem. **395**, 368 (1913).

<sup>19)</sup> Bei den Umsetzungen mit *N,N'*-Bis-[\beta-phenyl-äthyl]-hydrazin schieden sich hierbei ca. 70% der nicht umgesetzten Base als krist. Hydrochlorid ab. Der Niederschlag wurde vor der Trennung der Phasen abfiltriert.

Tab. 3. Spezielle Angaben über die in Tab. 1 und 2 aufgeführten Umsetzungen

Nr. des Versuchs (vgl. Tab. 1 und 2)	eingesetzte Menge Natriumhydrazid bzw. Natriumamid (mMol)	Farbe des nicht- hydrolysierten Reaktionsgemisches
1	180	ockergelb
2	45	ockergelb
3	45	intensiv gelb, dann gelbbraun
4a	90	rotbraun
4b	45	rotbraun
5	66	gelb
6	90	blaßgelb
7a	37	orange
7b	37	orange
8	50	ziegelrot, dann orange
9	20	gelb
10	60	gelb, dann gelbbraun
11	60	dunkelbraun
12	45	gelb
13	18	dunkelbraun

β) *Gravimetrische Bestimmung des Toluols*: Bei einer Reihe von Versuchen (vgl. Tab. 2, Anmerk. c)), bei denen ein Gaschromatograph noch nicht zur Verfügung stand, wurde das Toluol durch fraktionierte Destillation der Ätherlösung isoliert. Die Ausb. wurde aus der erhaltenen Menge und dem im Blindversuch festgestellten Toluol-Verlust (10–15%) berechnet. Die untere Nachweisgrenze für Toluol beträgt bei dieser Methode ca. 5%.

### 3. Isolierung von Carbonylverbindungen aus den mit Salzsäure hydrolysierten Reaktionsgemischen

a) *Isolierung von Acetaldehyd nach Umsetzen von N-Methyl-N'-[β-phenyl-isopropyl]-hydrazin mit Natriumhydrazid*: Die Komponenten (45 mMol der organischen Base) wurden unter den in Tab. 1 bei Versuch 3 angegebenen Bedingungen umgesetzt. In der beim Hydrolysieren erhaltenen wäßr. Phase wurde, wie früher beschrieben<sup>3)</sup>, *Acetaldehyd* als *p*-Nitro-phenylhydrazon nachgewiesen. Ausb., unter Berücksichtigung des im Blindversuch festgestellten Verlustes, ca. 25%.

b) *Isolierung von Methylbenzylketon nach Umsetzen von β-Phenyl-isopropylhydrazin mit Natriumamid*: Versuch 8 der Tab. 2: Beim Destillieren der Neutralfraktion gingen nach der Toluolfraktion bei 88–90°/13 Torr 0.35 g (5.2%) *Methylbenzylketon* (Analyse, IR-Spektrum) über. [156/66]