

Reinhard W. Hoffmann und Karl R. Eicken

Fragmentierung von Azoverbindungen, IV¹⁾

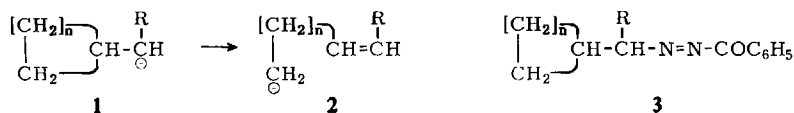
Cycloalkylcarbinyl-Anionen durch heterolytische Fragmentierung von Azoverbindungen

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Heidelberg

(Eingegangen am 9. November 1966)

Durch Fragmentierung von Cycloalkylcarbinyl-benzoyl-diimiden (**3**) in äthanolischer Natriumäthylat-Lösung konnte gezeigt werden, daß das Cyclopropylcarbinyl-Anion **1a** wesentlich rascher zum Allylcarbinyl-Anion **2a** umlagert als es protoniert wird. Im Falle des Cyclobutylcarbinyl-Anions **1c** ist dagegen die Protonierung zu **15c** sehr viel schneller als die Umlagerung. Daraus folgt, daß Cyclopropylcarbinyl-Anionen aufgrund der höheren Ringspannung mindestens 10^4 mal schneller umlagern als Cyclobutylcarbinyl-Anionen.

Durch Fragmentierung von Aryl-benzoyl-diimiden mit Natriumalkoholat in Alkohol lassen sich Aryl-Anionen freisetzen, die durch das Lösungsmittel sofort zu Kohlenwasserstoffen protoniert werden¹⁾. Mit dieser Protonierung kann bei geeigneten Substraten eine sehr schnelle monomolekulare Reaktion der Aryl-Anionen, z. B. die Eliminierung *ortho*-ständigen Broms, konkurrieren. Es war nun von Interesse festzustellen, ob auch Umlagerungen von Alkylcarbanionen so rasch verlaufen, daß sie mit der Protonierung dieser Anionen konkurrieren können. Ein Umlagerungstyp von Alkylcarbanionen wird durch folgende Gleichung wiedergegeben²⁾:



a: $n = 1$, $\text{R} = \text{H}$

b: $n = 1$, $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$

c: $n = 2$, $\text{R} = \text{H}$

Diese Umlagerung ist reversibel³⁻⁵⁾, doch liegt das Gleichgewicht im Falle von **1a**³⁻⁶⁾ und **1c**^{7,8)} völlig auf der Seite von **2**. Die Tatsache, daß die Umlagerung von

1) III. Mittel.: R. W. Hoffmann, Chem. Ber. 98, 222 (1965); I. und II. Mittel.: Chem. Ber. 97, 2763, 2772 (1964).

2) D. J. Cram, Fundamentals in Carbanion Chemistry, S. 212, Academic Press, New York 1965.

3) M. S. Silver, P. A. Shafer, J. E. Nordlander, C. Rüchardt und J. D. Roberts, J. Amer. chem. Soc. 82, 2646 (1960).

4) M. E. H. Howden, A. Maercker, J. Burdon und J. D. Roberts, J. Amer. chem. Soc. 88, 1732 (1966).

5) A. Maercker und J. D. Roberts, J. Amer. chem. Soc. 88, 1742 (1966).

6) P. T. Lansbury, V. A. Pattison, W. A. Clement und J. D. Sidler, J. Amer. chem. Soc. 86, 2247 (1964).

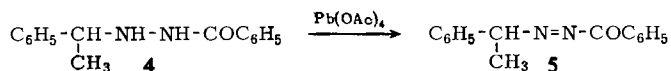
7) E. A. Hill, H. G. Richey jr. und T. C. Rees, J. org. Chemistry 28, 2161 (1963).

8) E. A. Hill und J. A. Davidson, J. Amer. chem. Soc. 86, 4663 (1964).

1a in 2a selbst bei -70° in Äther noch rasch verläuft⁶⁾, ließ vermuten, daß bei Raumtemperatur in Äthanol die Umlagerung von 1 mit der Protonierung von 1 konkurrieren kann. Um dies zu untersuchen, sollten geeignete Cycloalkylcarbinyl-Anionen durch basenkatalysierte Fragmentierung entsprechender Alkyl-benzoyl-diimide (3) in Äthanol freigesetzt werden.

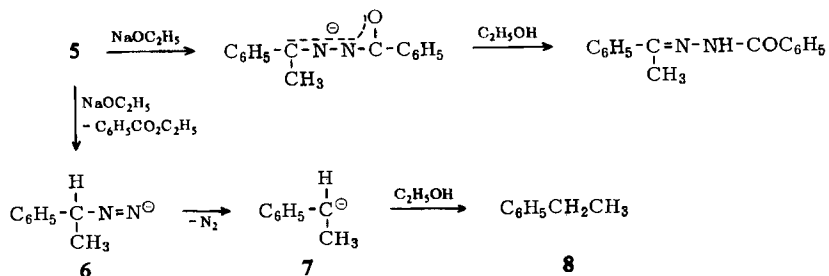
Fragmentierung von [1-Phenyl-äthyl]-benzoyl-diimid (5)

Zunächst galt es jedoch sicherzustellen, daß überhaupt Alkyl-Anionen durch eine Fragmentierung von Alkyl-benzoyl-diimiden zugänglich sind. Dies wurde an 5 als Modell untersucht.



Die katalytische Hydrierung von Acetophenon-benzhydrazon mit Platin in Eisessig lieferte 65% 4, das sich bei -15° glatt mit Bleitetraacetat oxydieren ließ. Dabei fiel 5 als sehr zersetzliches rotbraunes Öl an, das erwartungsgemäß⁹⁾ im UV bei 420 nm absorbierte. Bei der Zugabe eines halben Äquiv. Natriumäthylat zu einer äthanol. Lösung von 5 setzte stürmische Stickstoff-Entwicklung ein. An Produkten ließen sich 32–45% Acetophenon-benzhydrazon, 3–25% Äthylbenzol, 20–40% Benzoesäure-äthylester und 6% Benzoesäure nachweisen.

In 5 stehen zwei Stellen für einen Angriff der Base zur Verfügung; Entzug eines Protons von dem zur Azo-Gruppe α -ständigen Kohlenstoffatom bedingt die einsinnig verlaufende¹⁰⁾ Tautomerisierung zum Acetophenon-benzhydrazon. Ein Angriff von Äthylat an der Carbonylgruppe leitet die Fragmentierung ein und führt zu Äthylbenzol, Stickstoff und Benzoesäure-äthylester. Das Experiment zeigt, daß beide Reaktionswege etwa zu gleichen Teilen beschritten werden.



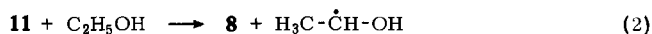
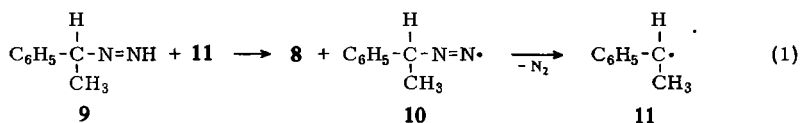
Die Bildung von Äthylbenzol (8) ist aber allein kein Beweis für das intermediäre Auftreten von 7; denn 6 kann entweder heterolytisch zu 7 spalten oder aber ein Proton zu 9 aufnehmen¹¹⁾. 9 könnte einmal synchron in Äthylbenzol und Stickstoff ge-

9) Vgl. M. C. Chaco und N. Rabjohn, J. org. Chemistry 27, 2765 (1962); H. Bock, Angew. Chem. 77, 469 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 457 (1965).

10) H. L. Lochte, W. A. Noyes und J. R. Bailey, J. Amer. chem. Soc. 44, 2556 (1922); A. J. Bellamy und R. D. Guthrie, J. chem. Soc. [London] 1965, 3528.

11) E. M. Kosower und P. C. Huang, J. Amer. chem. Soc. 87, 4645 (1965).

spalten werden, doch erscheint ein derartiger Reaktionsablauf nicht sehr wahrscheinlich, weil Alkyldiimide in schwach alkalischem Gebiet unter Racemisierung am α -Kohlenstoffatom zerfallen¹²⁾. Andererseits kann **9** in einer Radikalkette¹³⁾ über **10** und **11** ebenfalls Äthylbenzol liefern.

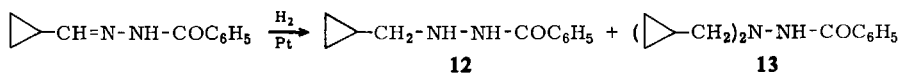


Dabei sollte **11** jedoch auch teilweise aus dem Lösungsmittel Wasserstoff abstrahieren, da α -Alkyl-benzyl-Radikale primäre Alkohole angreifen¹⁴⁾. Diese Reaktion bietet nun die Möglichkeit, um zwischen einem Zerfall von **6** über **7** und einem Zerfall von **6** über **10** und **11** zu unterscheiden: In Äthanol-OD würde **9** *N*-deutert anfallen und entsprechend Gleichung (1) monodeutertes Äthylbenzol liefern. Da Alkyl-Radikale aus Alkohol das α -Wasserstoffatom abstrahieren¹⁵⁾, sollte Gleichung (2) zu undeutertem Äthylbenzol führen. Ein Nebeneinander der Wege (1) und (2) bei einem Zerfall von **5** über **9** ließe somit teilweise oder ausschließlich undeutertes Äthylbenzol erwarten. Dagegen würde der anionische Zerfall von **5** über **7** in Äthanol-OD einheitlich monodeutertes Äthylbenzol ergeben.

Die äthylat-katalysierte Fragmentierung von **5** in Äthanol-OD ($93.5 \pm 2\%$ D) lieferte Äthylbenzol, das laut Massenspektrum zu $95 \pm 0.2\%$ monodeutert war. Das NMR-Spektrum zeigte darüber hinaus, daß Deuterium sich wie erwartet nur in der Benzylstellung befand. Da Äthylbenzol unter diesen Bedingungen keinem H/D-Austausch unterliegt, machen die Befunde wahrscheinlich, daß die Fragmentierung von **5** in 0.25 *m* äthanol. Natriumäthylat-Lösung vollständig über das 1-Phenyl-äthyl-Anion **7** abläuft. Infolgedessen sollte auch die analoge Fragmentierung von **3** zu Cycloalkylcarbinyl-Anionen führen.

Synthese der Cycloalkylcarbinyl-benzoyl-diimide (**3**)

Kondensation von Cyclopropan-aldehyd mit Benzhydrazid ergab 83% Benzhydrazon, das durch Hydrierung über Platin in Äthanol 50% *N*-Cyclopropylmethyl-*N'*-benzoyl-hydrazin (**12**) lieferte. Führt man die Hydrierung in Eisessig aus, so erhielt man nur 13% **12**, dafür aber 40% **13**¹⁶⁾. Oxydation von **12** mit Bleitetraacetat ergab **3a** als hellrotes Öl mit λ_{max} 405 nm (Cyclohexan).



12) D. J. Cram und J. S. Bradshaw, J. Amer. chem. Soc. **85**, 1108 (1963).

13) S. G. Cohen und J. Nicholson, J. org. Chemistry **30**, 1162 (1965).

14) G. V. Schulz, Angew. Chem. **71**, 590 (1959).

15) W. H. Urry, F. W. Stacey, E. S. Huyser und O. O. Juveland, J. Amer. chem. Soc. **76**, 450 (1954).

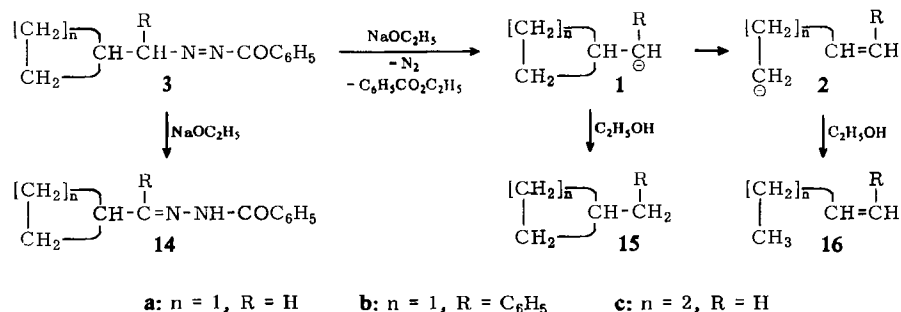
16) Vgl. M. C. Chaco, P. R. Stapp, J. A. Ross und N. Rabjohn, J. org. Chemistry **27**, 3371 (1962).

Cyclopropylphenylketon wurde durch Erhitzen mit Benzhydrazid zu 38% des Benzhydrazons kondensiert. Dessen Hydrierung zu *N*-[α -Cyclopropyl-benzyl]-*N'*-benzoyl-hydrazin gelang nur in Eisessig in 50-proz. Ausbeute. Nachfolgende Dehydrierung mit Bleitetraacetat ergab **3b** als hellrotes Öl mit λ_{\max} 400 nm (Cyclohexan).

Cyclobutancarbonsäurechlorid wurde nach *Brown*¹⁷⁾ über das Äthylenimid mit Lithiumalanat in 50-proz. Ausbeute zum Cyclobutan-aldehyd reduziert. Der rohe Aldehyd wurde sofort wie oben in das Benzhydrazon übergeführt (63%), das in 58-proz. Ausbeute in Äthanol über Platin zu *N*-Cyclobutylmethyl-*N'*-benzoyl-hydrazin hydriert wurde. Dessen Oxydation wie zuvor ergab **3c** als orangefarbenes Öl mit λ_{\max} 395 nm (Cyclohexan).

Fragmentierung der Cycloalkylcarbinyl-benzoyl-diimide

Jeweils frisch bereitete Lösungen von **3** wurden durch Zugabe eines halben Äquiv. äthanol. Natriumäthylat-Lösung zersetzt. Durch Tautomerisierung von **3** erhielt man dabei **14**. Parallel dazu entstanden **1**, Stickstoff und Benzoesäure-äthylester, aus dem während der Aufarbeitung teilweise Benzoesäure gebildet wurde. Das Lösungsmittel Äthanol protoniert **1** zu **15**; ist jedoch die Umlagerung von **1** in **2** rasch im Vergleich zur Protonierung von **1**, so resultiert **16** durch Protonierung von **2**.



Produkte der Fragmentierung von **3** (% Ausb.)

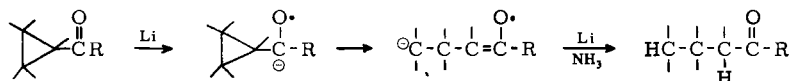
	n	R	14	N ₂	C ₆ H ₅ CO ₂ C ₂ H ₅	C ₆ H ₅ CO ₂ H	15	16
3a	1	H	30	24	11	9	0.0	4
3b	1	C ₆ H ₅	7	60	21	13	17	0.0
3c	2	H	26	26	12	10	4	0.0

Die Tautomerisierung der Azoverbindung **3** zum Hydrazon **14** hat auch bei **3a** und **3c** einen wesentlichen Anteil am Reaktionsgeschehen. Bei **3b** steht jedoch nur noch ein zur Azo-Gruppe α -ständiges Wasserstoffatom zur Verfügung. Zusammen mit der durch die Phenyl-Gruppe bedingten sterischen Hinderung ist so die Tautomerisierung zu **14b** merklich zurückgedrängt.

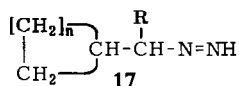
¹⁷⁾ H. C. Brown und A. Tsukamoto, J. Amer. chem. Soc. **83**, 4549 (1961).

Der bei der Fragmentierung von **3a** anfallende Kohlenwasserstoff ist reines Buten-(1) (**16a**); nicht einmal Spuren an Methylcyclopropan (**15a**) ließen sich nachweisen. Somit ist die Umlagerung von **1a** in **2a** mindestens zwei Zehnerpotenzen rascher als die Protonierung von **1a**. Dies steht im Einklang mit einer Reihe von Beobachtungen:

So läßt sich die **1a** entsprechende Lithium-Verbindung nur bei -70° abfangen⁶⁾. Analoge Natrium-Verbindungen sind andererseits so reaktiv, daß sie auch bei Raumtemperatur aus Äther ohne Umlagerung ein Proton abstrahieren¹⁸⁾. Die **1a** entsprechende Grignard-Verbindung bedarf schließlich der Anwesenheit von Benzoesäure, um sich in situ noch teilweise zu **15a** abfangen zu lassen¹⁹⁾. In flüssigem Ammoniak führen die durch Reduktion von Cyclopropylketonen mit Lithium erzeugten Cyclopropylcarbiny-Anionen nur zu ringgeöffneten Produkten²⁰⁾.



Bei Reaktionen, bei denen **1** über ein Cycloalkylcarbinyldiimid (**17**) erzeugt wird, erhält man in wäßr. alkohol. Medium nur umgelagerte Produkte; z. B. bei der *Nickon-Sinz*-Desaminierung²¹⁾ von Cyclopropylmethylamin²²⁾. Bei der *Wolff-Kishner*-Reduktion von Cyclopropylketonen (und -aldehyden), die wahrscheinlich ebenfalls über **17** läuft, resultieren jedoch



umgelagerte²³⁾, teilweise umgelagerte²⁴⁾ und nicht umgelagerte²⁵⁾ Kohlenwasserstoffe. Hier sind sich trotz der geringen Protonenkonzentration bei der erhöhten Temperatur aus ungeklärten Gründen die Umlagerungs- und die Protonierungsgeschwindigkeit von **1** so nahe gekommen, daß schon geringe Veränderungen die Natur der Produkte bestimmen.

Bei der Fragmentierung von **3b** erhielt man nur **15b**. Daß keine Umlagerung beobachtet wurde, kann zwei Gründe haben: Die α -ständige Phenyl-Gruppe kann einmal die negative Ladung in **1b** so weit stabilisieren, daß die Umlagerungsgeschwindigkeit von **1b** zu **2b** ausreichend verlangsamt ist, um der Protonierung von **1b** den Vorzug zu geben. Andererseits ist aber nicht gesichert, ob die stabilisierende Wirkung der Phenyl-Gruppe nicht so groß ist, daß das Gleichgewicht zwischen **1b** und **2b** völlig auf die Seite von **1b** hin verschoben ist⁵⁾, also überhaupt keine Tendenz zur Umlagerung mehr vorliegt.

Diese Zweideutigkeit besteht nicht bei der Fragmentierung von **3c**, wo ebenfalls unter Ausbleiben der Umlagerung Methylcyclobutan erhalten wurde. Denn für **1c** ist die Neigung zur Umlagerung in **2c** unter äquilibrierenden Bedingungen nachgewiesen worden^{7,8)}. Daß bei der Fragmentierung von **3c** die Umlagerung von **1c** ausbleibt,

18) S. J. Cristol und R. V. Barbour, J. Amer. chem. Soc. **88**, 4262 (1966).

19) D. J. Patel, C. L. Hamilton und J. D. Roberts, J. Amer. chem. Soc. **87**, 5144 (1965).

20) T. Norin, Acta chem. scand. **19**, 1289 (1965); N. A. LeBel und R. N. Liesemer, J. Amer. chem. Soc. **87**, 4301 (1965).

21) A. Nickon und A. S. Hill, J. Amer. chem. Soc. **86**, 1152 (1964).

22) C. L. Bumgardner, K. J. Martin und J. P. Freeman, J. Amer. chem. Soc. **85**, 97 (1963).

23) S. M. Kupchan und E. Abushanad, Tetrahedron Letters [London] **1965**, 3075.

24) C. L. Bumgardner und J. P. Freeman, Tetrahedron Letters [London] **1964**, 737.

25) E. Renk, P. R. Shafer, W. H. Graham, R. H. Mazur und J. D. Roberts, J. Amer. chem. Soc. **83**, 1987 (1961); O. Philipow, J. prakt. Chem. [2] **93**, 162 (1916).

kann dann nur darin seinen Grund haben, daß dank der geringeren Ringspannung in **1c** die Umlagerungsgeschwindigkeit verglichen mit **1a** um mehr als vier Zehnerpotenzen²⁶⁾ kleiner ist, so daß nun die Protonierung von **1c** der Umlagerung zu **2c** den Rang ablauft.

Herrn Dr. A. Maercker, Erlangen, danken wir für wertvolle Anregungen.

Beschreibung der Versuche²⁷⁾

1) [1-Phenyl-äthyl]-benzoyl-diimid (5)

N-[1-Phenyl-äthyl]-*N'*-benzoyl-hydrazin (**4**): 107 g (0.45 Mol) *Acetophenon-benzhydrazon*²⁸⁾ wurden in 750 ccm Eisessig mit 0.5 g Platinoxid in einem Autoklaven unter 50 at *Wasserstoff*-Druck 24 Std. bei Raumtemp. gerührt. Nach Filtrieren wurde das Lösungsmittel i. Vak. abgezogen, der Rückstand in 200 ccm Äther aufgenommen und die Lösung mit Natriumhydrogencarbonat-Lösung säurefrei gewaschen. Nach Trocknen über Natriumsulfat wurde der Äther abgedampft und der Rückstand aus Cyclohexan/Petroläther (60–80°) (1:1) umkristallisiert: 73 g (65%) **4** vom Schmp. 87–88.5°.

IR: 3200 und 1620/cm. NMR: s (breit) 1.5–2.1, m 2.25–2.95, s (breit) 3.2–4.2, q 4.8 und d 8.65 τ ($J = 6.5$ Hz) (0.7 : 10 : 1 : 1 : 3).

$C_{15}H_{16}N_2O$ (240.3) Ber. C 74.97 H 6.71 N 11.66 Gef. C 74.87 H 6.71 N 11.59

Diimid 5: Zu 6.0 g (25 mMol) **4** in 30 ccm absol. Methylenchlorid tropfte man unter Rühren und Feuchtigkeitsschluß bei -15° während einer Stde. eine Lösung von 11.5 g (26 mMol) *Bleitetraacetat* in 50 ccm absol. Methylenchlorid. Nach 15 Min. Nachrühren wurde die rot-orangefarbene Lösung auf 200 ccm Eiswasser gegossen. Die organ. Phase wurde viermal mit je 80 ccm Eiswasser, einmal mit 80 ccm Natriumhydrogencarbonat-Lösung und nochmals mit 80 ccm Eiswasser gewaschen. Man trocknete bei 0° mit Magnesiumsulfat unter Rühren und zog dann das Lösungsmittel aus einem Eisbad ab, wobei rohes **5** als rotbraunes Öl mit λ_{\max} 420 nm (Cyclohexan) zurückblieb.

Äthylat-katalysierte Fragmentierung von 5 in Äthanol: Das aus 13.2 g (55 mMol) **4** hergestellte **5** wurde in 80 ccm absol. Äthanol aufgenommen. Auf Zugabe von 23 ccm 0.88 *m* Natriumäthylat-Lösung wurden 42% *Stickstoff* freigesetzt, wobei unter Entfärbung der Lösung ein Niederschlag ausfiel. Nach einer Stde. wurde in 300 ccm Eiswasser eingerührt und sofort mit *n* HCl gegen Phenolphthalein titriert: 15.8 ccm = 7.5% *Benzoessäure*. Der Niederschlag wurde abgesaugt und aus Äthanol umkristallisiert: 4.0 g (32%) *Acetophenon-benzhydrazon* vom Schmp. und Misch-Schmp. 152–153°.

Die wäbr. Lösung wurde 5mal mit je 50 ccm Äther extrahiert (Extrakt A) und nach Ansäuern mit 3 ccm halbkonz. Schwefelsäure noch dreimal mit je 30 ccm Äther ausgezogen (Extrakt B). Extrakt A wurde zweimal mit 20 ccm *n* NaOH gewaschen, die alkalische Lösung dann mit halbkonz. Schwefelsäure angesäuert und dreimal mit je 30 ccm Äther extrahiert. Diese Extrakte, mit B vereinigt und über Calciumchlorid getrocknet, ergaben nach Entfernen des Äthers 407 mg eines farblosen Rückstands, der sich nach dem Umkristallisieren aus Wasser als *Benzoessäure* erwies (6.5%).

Extrakt A wurde über eine 40-cm-Vigreux-Kolonne eingengt. Die gaschromatographische Untersuchung (2-m-Säule mit 15% Carbowax 4000, 190°, 30 ccm N_2 /Min.) zeigte die Anwesenheit von 3% *Äthylbenzol* und von 19% *Benzoessäure-äthylester*.

²⁶⁾ Die Schätzung setzt voraus, daß **2a** und **1c** annähernd gleich schnell protoniert werden. Da beides primäre Carbanionen sind, ist dies sicher in erster Näherung erfüllt.

²⁷⁾ Alle Schmelzpunktangaben sind korrigiert. IR-Spektren wurden im KBr-Preßling aufgenommen, die NMR-Spektren, wenn nicht anders angegeben, in $CDCl_3$.

²⁸⁾ T. Curtius und G. Struve, J. prakt. Chem. **50**, 306 (1894).

Äthylat-katalysierte Fragmentierung von 5 in Äthanol-OD: Das aus 6.0 g (25 mMol) **4** bereitete **5** wurde in 40 ccm *Äthanol-OD* (Deuteriumgehalt IR-spektroskopisch zu $93.5 \pm 2\%$ bestimmt) gelöst. Nach Zugabe von 9.2 ccm 1.35 *m Natriumäthylat* in *Äthanol-OD* entwickelten sich in 45 Min. 23% *Stickstoff*. Die Reaktionslösung wurde mit wasserfreiem Lithiumchlorid gesättigt und fünfmal mit je 10 ccm Petroläther (40–60°) ausgeschüttelt. Nach Trocknen über Magnesiumsulfat wurden die Extrakte über eine 40-cm-Vigreux-Kolonnen auf 3 ccm eingengt. Nun wurde das *Äthylbenzol* gaschromatographisch (5-m-Säule mit Carbowax 20M, 180°, 180 ccm He/Min.) abgetrennt. Der Gehalt an α -Monodeuteroäthylbenzol wurde massenspektrometr. zu $95 \pm 0.2\%$ bestimmt.

NMR (CCl₄): s 1.9, q 7.4 und d 8.8 τ (5 : 1 : 3). Jeder Peak des Quadrupl. ist nochmals in ein Tripl. aufgespalten ($J_{H-D} = 2.0$ Hz); desgl. beim Dublett mit $J_{H-D} = 1.0$ Hz.

H/D-Austauschversuch am Äthylbenzol: 2.0 g (19 mMol) *Äthylbenzol* wurden in 13 ccm 1.2 *m Natriumäthylat* in *Äthanol-OD* 3 Stdn. bei Raumtemp. gerührt. Man sättigte mit wasserfreiem Lithiumchlorid und extrahierte dreimal mit je 20 ccm Petroläther (40–60°). Nach Trocknen über Magnesiumsulfat und Entfernen des Petroläthers erhielt man 1.2 g *Äthylbenzol*, das im NMR-Spektrum s 1.9, q 7.45 und t 8.84 τ (5 : 2 : 3) zeigte.

2) Cyclopropylmethyl-benzoyl-düimid (3a)

Cyclopropan-aldehyd-benzhydrazon: Eine Lösung von 31.1 g (0.23 Mol) *Benzhydrazid* in 160 ccm *Äthanol* wurde mit 6 Tropfen Eisessig und 6 Tropfen gesätt. Natriumacetat-Lösung versetzt. Nach Zugabe von 16 g (0.23 Mol) *Cyclopropan-aldehyd*¹⁷⁾ wurde 8 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen wurde das ausgefallene *Benzhydrazon* aus wenig *Äthanol* umkristallisiert: 36 g (83%) vom Schmp. 138–139°.

IR: 3220 und 1644/cm. NMR: s –1.4, m 2.0–2.9 und m 8.0–9.7 τ (1 : 6 : 5). Das Aldimin-Proton dürfte dabei mit den aromatischen Protonen zusammenfallen²⁹⁾.

C₁₁H₁₂N₂O (188.2) Ber. C 70.19 H 6.43 N 14.88 Gef. C 70.23 H 6.72 N 14.87

Hydrierung von Cyclopropan-aldehyd-benzhydrazon

a) *In Eisessig:* 0.2 g Platinoxid wurden in 5 ccm Eisessig mit *Wasserstoff* reduziert. Nach Zugabe von 12.4 g (66 mMol) *Cyclopropan-aldehyd-benzhydrazon* in 130 ccm Eisessig wurde unter Schütteln mit *Wasserstoff* von Normaldruck hydriert. Nach Beendigung der quantitativen *Wasserstoff*aufnahme (20 Stdn.) wurde filtriert, das Lösungsmittel i. Vak. abgezogen, der Rückstand in 50 ccm *Äther* aufgenommen und die Lösung mit gesätt. Natriumhydrogencarbonat-Lösung neutral gewaschen. Nach kurzem Stehenlassen fiel das *N,N-Bis-cyclopropylmethyl-N'-benzoyl-hydrazin* (**13**) aus: Aus Cyclohexan 2.2 g vom Schmp. 120–121°.

IR: 3260 und 1650/cm. NMR (CCl₄): m 2.08–2.85, d 7.08 und m 8.8–10 τ (5:4:10).

C₁₅H₂₀N₂O (244.3) Ber. C 73.73 H 8.26 N 11.67 Gef. C 73.71 H 8.22 N 11.57

Die äther. Mutterlauge wurde an 200 g Kieselgel chromatographiert (Lösungsmittelfolge: *Petroläther* (40–60°), *Tetrachlorkohlenstoff*, *Methylenchlorid*, *Äther*) und erbrachte weitere 1.04 g **13** (Gesamtausb. 40%). Danach eluierte man *N-Cyclopropylmethyl-N'-benzoyl-hydrazin* (**12**): Aus *Äther* 1.69 g (13%) vom Schmp. 84–85°.

IR: 3280 und 1628/cm. NMR (CCl₄): m 2.08–2.87, d 7.35 und m 8.85–10.1 τ (5 : 2 : 5).

C₁₁H₁₄N₂O (190.3) Ber. C 69.44 H 7.42 N 14.73 Gef. C 69.39 H 7.41 N 14.72

b) *In Äthanol:* 15.0 g (80 mMol) *Cyclopropan-aldehyd-benzhydrazon* wurden entsprechend in 1 l *Äthanol* hydriert. Der nach Abziehen des Lösungsmittels erhaltene Rückstand wurde wie

²⁹⁾ D. J. Curtin, J. A. Course, W. H. Richardson und K. L. Rinehardt, J. org. Chemistry 24, 93 (1959).

oben an 650 g Kieselgel chromatographiert. Dabei erhielt man neben 3.2 g eines Gemisches von **12** und **13** 9.6 g **12**. Aus Äther 7.3 g (50%) vom Schmp. 84–85°.

Fragmentierung von Cyclopropylmethyl-benzoyl-diimid (3a): 5.00 g (26.3 mMol) **12** wurden, wie bei der Darstellung von **5** beschrieben, zu **3a** dehydriert und in 40 ccm absol. Äthanol aufgenommen. Auf Zugabe von 8.7 ccm einer 1.5 *m* Natriumäthylat-Lösung trat sofort Entfärbung ein. Die entstehenden Gase wurden durch zwei Kühlfallen mit Di-*n*-butyläther (–74°) geleitet und anschließend in einer Gasbürette aufgefangen. Nach beendeter Reaktion wurden die Gase solange durch die Kühlfallen gedrückt, bis keine Volumenänderung mehr auftrat. Die Volumenzunahme entsprach 24% Stickstoff. Der Inhalt der Kühlfallen wurde gaschromatographisch (1-m-Säule mit Kieselgel und 1-m-Säule mit 3% Bis-[2-äthyl-hexyl]-sebazinat, 66°, 85 ccm He/Min.) untersucht. Es ließen sich 3–7% *Buten-(1)* (**16a**), aber kein Methylcyclopropan (**15a**) nachweisen.

Die Reaktionslösung wurde filtriert (9% Natriumbenzoat) und in 150 ccm Eiswasser eingerührt. Durch Titration mit *n* HCl gegen Phenolphthalein ermittelte man einen Verseifungsanteil von 16%. Nun wurde das Reaktionsgemisch je 5mal mit 10 ccm Äther und mit je 10 ccm Methylenchlorid ausgeschüttelt. Durch Chromatographie über 80 g Kieselgel (Lösungsmittelfolge wie unter **2a**) beschrieben isolierte man aus den Extrakten 0.42 g (11%) *Benzoessäure-äthylester* und 1.44 g (30%) *Cyclopropan-aldehyd-benzhydrazon* (**14a**); aus Äthanol Schmp. und Misch-Schmp. 137–139°.

3) [α -Cyclopropyl-benzyl]-benzoyl-diimid (**3b**)

Cyclopropylphenylketon-benzhydrazon: 80 g (0.55 Mol) *Cyclopropylphenylketon*³⁰⁾ wurden mit 76 g (0.55 Mol) *Benzhydrazid* 45 Stdn. auf 110–120° erhitzt. Beim Abkühlen kristallisierte das *Hydrazon* aus. Es wurde mit Methanol gewaschen und zweimal aus Methanol umkristallisiert: 50 g (38%) vom Zers.-P. 139–140°.

IR: 3350 und 1670/cm. NMR: 2 m 1.9–2.9 und 7.8–9.5 τ (10:5).

C₁₇H₁₆N₂O (264.3) Ber. C 77.25 H 6.10 N 10.60 Gef. C 77.20 H 6.24 N 10.36

N-[α -Cyclopropyl-benzyl]-N'-benzoyl-hydrazin: 20.0 g (76 mMol) *Cyclopropylphenylketon-benzhydrazon* wurden in 350 ccm Eisessig, wie im vorausgehenden Abschnitt beschrieben, hydriert. Das nach Abziehen des Äthers hinterbleibende Rohprodukt wurde aus Cyclohexan mit Aktivkohle umkristallisiert: 10.2 g (50%), Schmp. 122–123°.

IR: 3290 und 1625/cm. NMR: m 2.3–3.0, s (breit) 4.8–5.3, d 6.85 und m 8.5–10.1 τ (10:0.4:1:5).

C₁₇H₁₈N₂O (266.4) Ber. C 76.66 H 6.81 N 10.52 Gef. C 76.53 H 6.64 N 10.61

Fragmentierung von [α -Cyclopropyl-benzyl]-benzoyl-diimid (3b): 5.00 g (18.8 mMol) *N-[α -Cyclopropyl-benzyl]-N'-benzoyl-hydrazin* wurden, wie bei der Darstellung von **5** beschrieben, zu **3b** dehydriert, das in 40 ccm absol. Äthanol aufgenommen wurde. Auf Zugabe von 7.25 ccm 1.3 *m* Natriumäthylat-Lösung entwickelten sich unter Entfärbung 52% Stickstoff. Nach Filtration von 11.5% Natriumbenzoat wurde in 150 ccm Eiswasser eingerührt und der Verseifungsgrad mit *n* HCl zu 22% bestimmt. Nach Extraktion mit insgesamt 100 ccm Äther und 60 ccm Methylenchlorid wurde die organ. Phase über Magnesiumsulfat getrocknet und über eine 40-cm-Vigreux-Kolonnen eingeeengt. Das erhaltene Öl wurde an 100 g Kieselgel chromatographiert. In den mit Petroläther (40–60°) erhaltenen Eluaten wurde nach Einengen über die Kolonne 15% *Benzylcyclopropan* (**15b**) gaschromatographisch (2-m-Säule mit 15% Silikonfett, 130°, 30 ccm N₂/Min.) anhand eines Vergleichspräparats³⁰⁾ nachgewiesen.

Durch weitere Elution mit Petroläther/Äther-Gemischen und mit Äthanol erhielt man nacheinander 18% *Benzoessäure-äthylester*, 6% *Cyclopropylphenylketon-benzhydrazon* (**14b**)

³⁰⁾ W. J. Close, J. Amer. chem. Soc. **79**, 1455 (1957).

und 14% nicht oxydiertes *N*-[α -Cyclopropyl-benzyl]-*N'*-benzoyl-hydrazin. Die auf S. 1468 aufgeführten Ausbeuten sind entsprechend korrigiert.

4) *Cyclobutylmethyl-benzoyl-diimid* (3c)

Cyclobutan-aldehyd: Zu einer Lösung von 13.8 g (0.32 Mol) *Äthylenimin* und 32.0 g (0.32 Mol) *Triäthylamin* in 300 ccm absol. Äther tropfte man während 30 Min. unter Rühren bei -20° 38.1 g (0.32 Mol) *Cyclobutancarbonsäurechlorid*³¹⁾. Nach einstdg. Nachrühren bei Raumtemp. wurde der Niederschlag im geschlossenen System abgesaugt und zweimal mit je 100 ccm absol. Äther ausgewaschen. Zu den vereinigten äther. Lösungen tropfte man unter Rühren und Eiskühlung während 30 Min. eine Suspension von 3.05 g (0.08 Mol) *Lithiumalanat* in 100 ccm absol. Äther. Nach einstdg. Nachrühren wurde unter Kühlung mit 5 *n* H₂SO₄ bis pH 3 hydrolysiert und die wäbr. Phase noch dreimal mit je 50 ccm Äther extrahiert. Die vereinigten organ. Phasen wurden nacheinander mit 10 ccm Wasser, 10 ccm Natriumhydrogencarbonat-Lösung und 10 ccm Wasser gewaschen. Nach Trocknen über Calciumchlorid destillierte man den Äther über eine 20-cm-Füllkörperkolonne ab. Zweimalige Fraktionierung des Rückstandes ergab 14.7 g (55%) rohen *Cyclobutan-aldehyd* vom Sdp. 34–39°/40–45 Torr. Er enthielt laut Gaschromatogramm noch etwas Äther.

Cyclobutan-aldehyd-benzhydrazon: Aus 11.1 g rohem *Cyclobutan-aldehyd* erhielt man mit 15.0 g (0.11 Mol) *Benzhydrazid*, wie beim Cyclopropan-aldehyd-benzhydrazon beschrieben, 13.6 g (63%) des *Hydrazons* vom Schmp. 159–160°.

IR: 3220, 1645 und 1620/cm. NMR: m 2.65, s (breit) 6.5–7.0 und m 7.6–8.4 τ (6 : 1 : 7), wobei das Aldimin-Proton zusammen mit den aromatischen Protonen erscheint²⁹⁾.

C₁₂H₁₄N₂O (202.3) Ber. C 71.26 H 6.98 N 13.84 Gef. C 71.38 H 7.22 N 13.81

N-Cyclobutylmethyl-*N'*-benzoyl-hydrazin: 17.5 g (87 mMol) *Cyclobutan-aldehyd-benzhydrazon* wurden in 0.8 l Äthanol, wie für 12 beschrieben, hydriert. Nach Abziehen des Lösungsmittels kristallisierte das *Hydrazin*; aus 50 ccm Äther bei -20° 10.1 g (58%) vom Schmp. 68–70°.

IR: 3320 und 1640/cm. NMR: m 2.1–2.8, s (breit) 2.8–4.2 und m 7.1–8.5 τ (5 : 1 : 9).

C₁₂H₁₆N₂O (204.3) Ber. C 70.56 H 7.90 N 13.71 Gef. C 70.82 H 7.99 N 13.85

Fragmentierung von Cyclobutylmethyl-benzoyl-diimid (3c): 5.00 g (24.5 mMol) *N*-Cyclobutylmethyl-*N'*-benzoyl-hydrazin wurden, wie bei der Darstellung von 5 beschrieben, dehydriert und in 40 ccm absol. Äthanol aufgenommen. Auf Zugabe von 7.5 ccm 1.8 *m* Natriumäthylat-Lösung begann die Zersetzung unter Entfärbung. Wie bei der Fragmentierung von 3a wurden 26% Stickstoff, 3.9% Methylcyclobutan (15c), aber kein Penten-(1) (16c) nachgewiesen. Die weitere Aufarbeitung war analog zur Fragmentierung von 3a und ergab 10% Benzoesäure, 12% Benzoesäure-äthylester und 26% Cyclobutan-aldehyd-benzhydrazon (14c).

³¹⁾ D. A. Applequist und D. E. McGreer, J. Amer. chem. Soc. 82, 1969 (1960).