

Siegfried Hauptmann und Horst Wilde

## Über den Mechanismus der Hydrazonbildung aus $\alpha$ -Halogen-ketonen und Hydrazin

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Leipzig

(Eingegangen am 14. Oktober 1967)

Durch Verwendung von  $^{15}\text{N}$ -markiertem Hydrazin wird nachgewiesen, daß das bei der Reaktion von  $\alpha$ -Halogen-ketonen mit Hydrazin als Zwischenprodukt auftretende  $\alpha$ -Hydrazinoketon durch *intramolekulare* Oxydoreduktion in das Hydrazon übergeht.

In einer Vorveröffentlichung<sup>1)</sup> teilten wir mit, daß  $\alpha$ -Halogen-ketone, insbesondere Phenacyl- und Desylhalogenide, mit Hydrazin unter bestimmten Bedingungen zu Monohydrazonen von 1,2-Dicarbonyl-Verbindungen reagieren. So entsteht beispielsweise aus *p*-Brom-phenacylbromid (**1**) und Hydrazin in äthanolischer Lösung bei 70° in 60proz. Ausbeute 2-[*p*-Brom-phenyl]-glyoxalmonohydrazon (**3**). Führt man die Umsetzung bei 0° durch, so läßt sich das bereits von *Busch* und *Foerst*<sup>2)</sup> dargestellte *p*-Brom-phenacylhydrazin (**2**) als Hauptprodukt isolieren. Daneben bildet sich ebenfalls **3** (10–15%).

Offensichtlich wandelt sich das primäre Substitutionsprodukt **2** schon bei 0° weiter um. Zur Prüfung, ob **2** ein Zwischenprodukt der Hydrazonbildung ist, lösten wir frisch dargestelltes **2** in Äthanol und versetzten mit überschüssigem Hydrazin. Nach kurzem Erwärmen auf 70° beobachteten wir Gelbfärbung und Ammoniakentwicklung. Als Reaktionsprodukt wurde wieder **3** isoliert.

Die erste Stufe der Umsetzung ist eine normale  $\text{S}_{\text{N}}2$ -Reaktion; der Bromwasserstoff wird durch überschüss. Hydrazin gebunden. Es könnte sich jetzt eine direkte Dehydrierung von **2** — evtl. über die Enolform — durch Hydrazin zu **3** anschließen (Weg a).

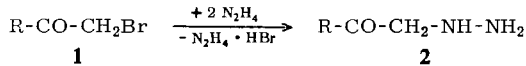
Eine andere Möglichkeit wäre eine intramolekulare Redox-Reaktion von **2** zum  $\alpha$ -Imino-keton **4** und Ammoniak. **4** reagiert schließlich mit Hydrazin zu **3**, wobei abermals Ammoniak abgespalten wird (Weg b). Für das Auftreten des Arylglyoxylmonimins **4** als Zwischenstufe sprechen die beim Erhitzen von Phenacylhydrazin in

<sup>1)</sup> *S. Hauptmann, M. Kluge, K.-D. Seidig und H. Wilde*, *Angew. Chem.* **77**, 678 (1965); *Angew. Chem. internat. Edit.* **4**, 688 (1965).

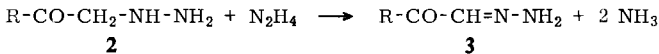
<sup>2)</sup> *M. Busch und W. Foerst*, *J. prakt. Chem.* **119**, 287–302 (1928).

alkoholischer Lösung entstehenden Reaktionsprodukte<sup>2)</sup>, die sich auch bei der Reaktion von Phenylglyoxal mit Ammoniak bilden<sup>3)</sup> und als 4(5)-Phenyl-2-benzoyl-imidazol und 3-Hydroxy-2.5-diphenyl-pyrazin identifiziert wurden.

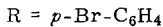
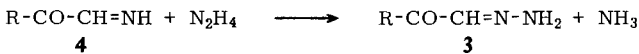
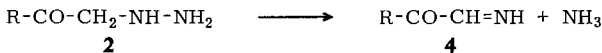
Schema 1



Weg a: *Intermolekulare* Oxydoreduktion



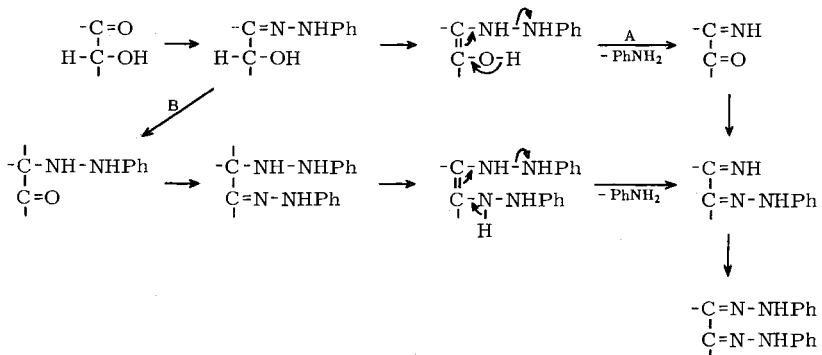
Weg b: *Intramolekulare* Oxydoreduktion



Hier zeigt sich ein enger Zusammenhang mit der Osazonbildung in der Zuckerreihe, über deren Mechanismus eine Vielzahl von Veröffentlichungen erschienen ist.

Weygand<sup>4)</sup>, der den zuerst von Fischer<sup>5)</sup> vorgeschlagenen direkten Oxydationsmechanismus widerlegte, formulierte zwei mögliche Wege der Osazonbildung, bei denen die Redox-Prozesse intramolekular erfolgen (Schema 2).

Schema 2



<sup>3)</sup> J. J. Gallagher, G. T. Newbold, F. S. Spring und J. C. Woods, J. chem. Soc. [London] **1949**, 911.

<sup>4)</sup> F. Weygand, Ber. dtsch. chem. Ges. **73**, 1284 (1940).

<sup>5)</sup> E. Fischer, Ber. dtsch. chem. Ges. **20**, 821 (1887).

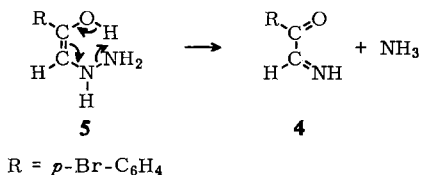


Umsetzung von *p*-Brom-phenacylhydrazin (2 bzw. [ $^{15}\text{N}_2$ ]-2) entsprechend Versuch I und II (s. Text); die natürliche Häufigkeit von  $^{15}\text{N}$ : 0.37 Atom-%

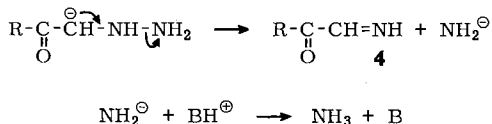
Versuchsreihe	Relative Häufigkeit des $^{15}\text{N}$ (in Atom-%)		
	Hydrazin	Hydrazon	Ammoniak
I	$2.10 \pm 0.04$	$2.03 \pm 0.04$	$0.367 \pm 0.004$
	$2.10 \pm 0.04$	$2.00 \pm 0.04$	$0.362 \pm 0.004$
	$2.10 \pm 0.04$	$2.00 \pm 0.04$	$0.388 \pm 0.004$
	$1.02 \pm 0.02$	$1.04 \pm 0.01$	—
II	$2.10 \pm 0.04$	0.39	$2.00 \pm 0.02$
	$2.10 \pm 0.04$	0.39	$2.05 \pm 0.02$
	$2.10 \pm 0.04$	0.38	$2.01 \pm 0.02$
	$1.02 \pm 0.02$	0.40	$1.04 \pm 0.01$

Für den Mechanismus der intramolekularen Oxydoreduktion können zwei Möglichkeiten diskutiert werden.

1. Durch eine basenkatalysierte Enolisierung entsteht **5**, das über einen möglicherweise cyclischen Übergangszustand in **4** und Ammoniak zerfällt. Einen Hinweis auf das Vorliegen des enolischen Aminoreduktons sehen wir in der Reduktion von Tillmans-Reagens (Hydrazin bewirkt unter gleichen Bedingungen keine Entfärbung).



2. Das beim Angriff einer Base entstehende Carbanion könnte (evtl. synchron mit dem Basenantritt) unter Abspaltung eines Amid-Anions **4** bilden.



Eine Unterscheidung zwischen beiden Mechanismen sollte durch die kinetische Untersuchung des Zerfalls von Phenacylhydrazinen in verschiedenen Lösungsmitteln möglich sein. Sicher ist der Mechanismus der intramolekularen Oxydoreduktion auch stark abhängig von der Natur des Substituenten am endständigen Hydrazinstickstoff.

Über die Einwirkung von Hydrazin auf eine größere Anzahl von  $\alpha$ -Halogen-ketonen, vor allem im Hinblick auf die Synthese von Diazoketonen, werden wir in Kürze berichten.

Wir danken Herrn Dr. *M. Wahren* und Herrn Dr. *H. Faust*, Institut für Stabile Isotope der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin, Außenstelle Leipzig, für die Bereitstellung von  $^{15}\text{N}$ -Hydrazinsulfat, Herrn Dipl.-Math. *G. Haase* für die Ausführung der massenspektrometrischen Isotopenanalysen.

## Beschreibung der Versuche

[ $^{15}\text{N}_2$ ]Hydrazinhydrat: Aus [ $^{15}\text{N}_2$ ]Hydrazinsulfat nach l. c.<sup>16)</sup>.

*p*-Brom-phenacylhydrazin (2): Darstellung nach l. c.<sup>2)</sup>.

*p*-Brom-phenylglyoxal-2-hydrazon (3): In einem 100-ccm-Dreihalskolben mit Gaseinleitungsrohr, Tropftrichter und Rückflußkühler versetzt man eine Suspension von 1.15 g (5 mMol) *p*-Brom-phenacylhydrazin (2) in 20 ccm absol. Äthanol mit 0.30 ccm (6 mMol) wasserfreiem Hydrazinhydrat. Unter Durchleiten von Stickstoff wird auf 70° erwärmt, wobei Gelbfärbung auftritt und Ammoniak entweicht. Der Gasstrom wird zuerst durch eine mit Eis gekühlte Falle (um evtl. mitgerissenes Hydrazin zurückzuhalten) und dann in 2*n* HCl geleitet. Nach 10 Min. wird die Reaktion abgebrochen, indem man rasch 75 ccm Eiswasser zufließen läßt und den Kolben anschließend 30 Min. in ein Eisbad stellt. Das in feinen gelben Nadeln ausgefallene 3 wird abgesaugt, gründlich mit Eiswasser gewaschen und getrocknet. Ausb. 60%, Schmp. 128 – 129° (aus Cyclohexan).

Die salzsaure Lösung des Gas auffanggefäßes wird bei 50° zur Trockne eingedampft und das verbleibende Ammoniumchlorid aus Wasser umgefällt.

Die Massenspektren wurden mit einem Atlas CH-3 Massenspektrometer aufgenommen (Elektronenenergie 70 eV). Die Bestimmung des  $^{15}\text{N}$ -Gehaltes im  $\text{NH}_4\text{Cl}$  und Hydrazon erfolgte nach Methoden von Rolle<sup>17, 18)</sup>.

<sup>16)</sup> G. Brauer, Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie, S. 359, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart 1951.

<sup>17)</sup> W. Rolle, Kernenergie 5, 403 (1962).

<sup>18)</sup> W. Rolle, Abh. dtsh. Akad. Wiss. Berlin, Kl. Chem., Geol. Biol. 7, 395 (1964).