

Metallhydrazide, XVIII¹⁾

Hydrazidolyse langkettiger 1-Phenyl-1-alkene mit Natriumhydrazid

Thomas Kauffmann*, Ernst Rauch und Jutta Schulz

Organisch-Chemisches Institut der Universität Münster*, D-4400 Münster, Orléans-Ring 23, und Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Darmstadt

Eingegangen am 15. Dezember 1972

Während Phenylalkene des Typs $C_6H_5-CH=CH-[CH_2]_n-H$ mit $n = 0-4$ durch 4.5stdg. Erwärmen mit Natriumhydrazid + Hydrazin [1 : 2] in Äther auf $35^\circ C$ zu mehr als 80% an der olefinischen Doppelbindung gespalten werden²⁾, erfolgt bei längerkettigen Vertretern die Hydrazidolyse unter den gleichen Bedingungen in weit geringerem Maße (bei $n = 5, 6, 7$ zu 41, 9 und 3.5%) oder gar nicht (bei $n = 11, 17$). Unter verschärften Bedingungen (4.5stdg. Erwärmen mit Natriumhydrazid + Hydrazin [1 : 6] in Diisopropyläther auf $55-60^\circ C$) werden auch die längerkettigen Vertreter in hohem Maße (bei $n = 5, 7, 11, 17$ zu 84, 82, 81 und 32%) gespalten.

Metal Hydrazides, XVIII¹⁾

Hydrazidolysis of Long Chain 1-Phenyl-1-alkenes with Sodium Hydrazide

Whereas phenyl alkenes of the type $C_6H_5-CH=CH-[CH_2]_n-H$ with $n = 0-4$ are split to an extent of more than 80% at the olefinic double bond upon warming for 4.5 hours with sodium hydrazide + hydrazine [1 : 2] in ether to $35^\circ C$ ²⁾, the hydrazidolytic cleavage of 1-phenyl-1-alkenes with a longer alkyl residue occurs to a considerably lesser extent (with $n = 5, 6, 7$ to 41, 9 and 3.5%) or not at all (with $n = 11, 17$) under the same conditions. Under more rigorous conditions (4.5 hours of warming with sodium hydrazide + hydrazine [1 : 6] in diisopropylether to $55-60^\circ C$) the 1-phenyl-1-alkenes with a longer alkyl residue could also be split to a large extent (with $n = 5, 7, 11, 17$ to 84, 82, 81 and 32%).

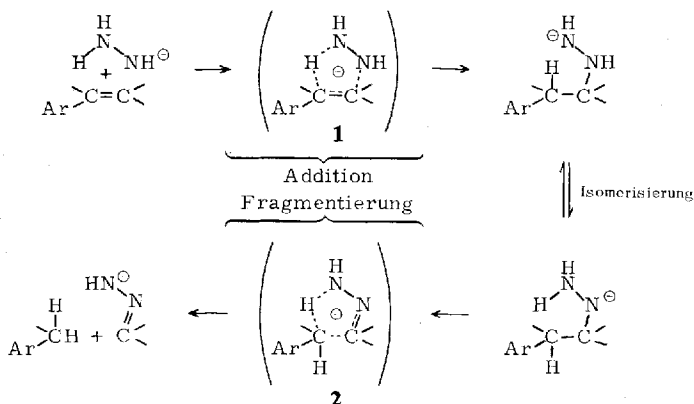
1-Aryl-1-alkene werden von Natriumhydrazid in trockenem Äther an der olefinischen Doppelbindung unter Bildung eines Hydrazons und eines Kohlenwasserstoffs gespalten. Für diese Spaltung, die im Ergebnis der Reaktion einer Carbonylverbindung mit Hydrazin zu einem Hydrazon und Wasser analog ist, konnte nachstehend formulierter Mechanismus sehr wahrscheinlich gemacht werden^{3,4)}, der eine Additions-, Isomerisierungs- und Fragmentierungsphase erkennen läßt.

¹⁾ XVII. Mittell.: Th. Kauffmann und W. Burkhardt, Chem. Ber. **102**, 3088 (1969).

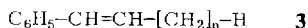
²⁾ H. Henkler, Dissertation Techn. Hochschule Darmstadt, 1962; Th. Kauffmann, H. Henkler, C. Kosel, E. Rauch, J. Schulz und R. Weber, Angew. Chem. **74**, 650 (1962).

³⁾ Th. Kauffmann, Angew. Chem. **76**, 206 (1964); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **3**, 342 (1964).

⁴⁾ Th. Kauffmann, H. Henkler, E. Rauch und K. Löttsch, Chem. Ber. **98**, 912 (1965).



Bei der Hydrazidolyse von 1-Phenyl-1-alkenen (3) mit $n = 1-4$ unter den Reaktionsbedingungen A der Tabelle betrug die Toluol-Ausbeute, die den Hydrazidolyse-Grad anzeigt, zwischen 81 und 87%⁵⁾. Inzwischen wurden sechs höhere 1-Phenyl-1-



alkene unter den gleichen Bedingungen umgesetzt. Dabei ging die Toluol-Ausbeute mit steigender Länge des Alkylrestes von 3 rasch zurück und erreichte bereits bei 3, $n = 7$, nahezu 0%. Eine Verschärfung der Reaktionsbedingungen (Bedingungen B der Tabelle) führte aber auch bei den länger-kettigen 1-Phenyl-1-alkenen zu weitgehender Spaltung der CC-Doppelbindung. Lediglich bei 3, $n = 17$, blieb die Toluol-Ausbeute mit 32% unbefriedigend. Die Verhältnisse sind in der Abbildung graphisch dargestellt.

Tab. Hydrazidolyse von Alkenen mit Natriumhydrazid/Hydrazin

Alken	Reaktionsbedingungen	Ausb. an Toluol (% d. Th.)
<i>cis</i> -1-Phenyl-1-hepten	A ^{a)}	41
	B ^{b)}	84
<i>trans</i> -1-Phenyl-1-hepten	A	41
<i>cis</i> -1-Phenyl-1-octen	A	9
1-Phenyl-1-nonen (<i>trans/cis</i> = 8 : 1)	A	3,5
	B	82
1-Phenyl-1-tridecen (<i>trans/cis</i> = 6 : 1)	B	81
1-Phenyl-1-nonadecen (<i>trans/cis</i> = 36 : 1)	B	32

^{a)} 4.5stdg. Umsetzung in Äther bei 35°C, Molverhältnis Alken : Hydrazid : Hydrazin = 1 : 4 : 8.

^{b)} 4.5stdg. Umsetzung in Diisopropyläther bei 55 - 60°C, Molverhältnis Alken : Hydrazid : Hydrazin = 1 : 4 : 24 (erhöhte Hydrazin-Menge, da freies Hydrazin die Reaktionen organischer Verbindungen mit Natriumhydrazid beschleunigt und da die von Natriumhydrazid katalysierte Zersetzung des Hydrazins zu Stickstoff und Ammoniak durch Temperatursteigerung beschleunigt wird⁶⁾).

⁵⁾ Bei Styrol betrug die Toluol-Ausbeute bereits nach 2.5 h 81%⁴⁾, bei Phenyl-2-propen nach 4.5 h wie nach 6 h⁴⁾ 87%.

⁶⁾ Vgl. Th. Kauffmann, J. Hansen, Ch. Kosel und W. Schoeneck, Liebigs Ann. Chem. **656**, 103 (1962), Anmerkung²⁶⁾.

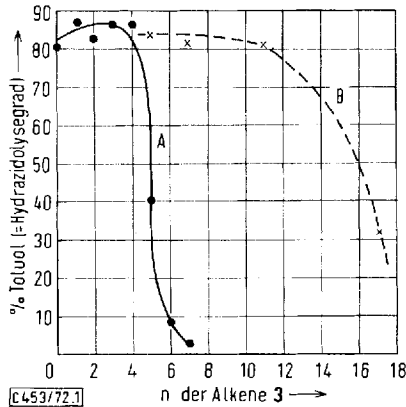
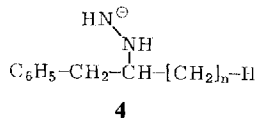


Abb. Toluol-Ausbeute (= Hydrazidolysen-Grad) bei der Hydrazidolysen von 1-Phenyl-1-alkenen unter Reaktionsbedingungen A und B der Tabelle

Bei den unvollständigen Hydrazidolysen von **3**, $n = 5, 6, 7$, bei 35°C sowie von **3**, $n = 17$, bei 60°C konnten im Reaktionsgemisch die eingesetzten Alkene nicht mehr nachgewiesen werden; nur bei **3**, $n = 7$, wo eine Hydrazidolysen praktisch überhaupt nicht eintrat (35°C), waren noch 7% unverändertes Alken vorhanden. Diese Befunde erlauben den Schluß, daß von den einleitend erwähnten 3 Phasen der Hydrazidolysen nicht die Hydrazid-Addition, sondern eine der beiden folgenden Phasen geschwindigkeitsbestimmend und gehemmt ist. Dies erklärt auch, weshalb **3**, $n = 5$, bei 35°C jeweils zu 41% gespalten wurde, gleichgültig, ob die *cis*-Form oder die *trans*-Form eingesetzt wurde⁷⁾. Die der Addition folgende Isomerisierung wäre als intramolekularer Protonenplatzwechsel symmetrie-verboden. Es dürfte sich daher um einen doppelten Protonenaustausch handeln, bei dem im Reaktionsgemisch vorhandenes Hydrazin als externer Protonen-Donator und -Akzeptor dient. Vermutlich wird diese *intermolekulare* Reaktion durch den Alkylrest von **4** gehemmt⁸⁾. Bei der *intramolekular* ablaufenden Fragmentierungsphase ist eine Hemmung durch einen längeren unverzweigten Alkylrest weniger wahrscheinlich.



Nach *Newmann*⁹⁾ sinkt die Geschwindigkeit bei der säurekatalysierten Veresterung aliphatischer Carbonsäuren bei einer bestimmten Kettenlänge der Carbonsäure („Rule of six“)

⁷⁾ Aufgrund der Erfahrungen bei der Cycloaddition von 1,3-dipolaren Verbindungen (*R. Huisgen*, *Angew. Chem.* **75**, 742 (1963)) sowie von 1,3-Diphenyl-2-azallyllithium (*Th. Kauffmann* und *E. Köppelmann*, *Angew. Chem.* **84**, 261 (1972); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **11**, 290 (1972)) an *cis/trans*-isomere Alkene ist zu vermuten, daß sich die Addition des Hydrazid-Ions, für die der cyclische Übergangszustand **1** angenommen wird, bei *trans*-Alkenen rascher vollzieht als bei den *cis*-Isomeren.

⁸⁾ Statt der Hydrazidolysen-Produkte entstehen daher andere Zersetzungsprodukte, die noch nicht näher untersucht sind: *E. Rauch*, Dissertation Techn. Hochschule Darmstadt 1968.

⁹⁾ Vgl. *M. S. Newmann*, *Steric Effects in Organic Chemistry*, S. 203–248, John Wiley and Sons Inc., New York, Chapman and Hall Ltd., London 1956.

sprunghaft ab, da der Alkylrest der Carbonsäure den Veresterungsvorgang sterisch hindert. Ob auch die Geschwindigkeit der Hydrazidolyse von CC-Doppelbindungen bei einer bestimmten Kettenlänge sprunghaft absinkt, ist aufgrund der bisher vorliegenden Untersuchungsergebnisse nicht zu entscheiden.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für wertvolle finanzielle Unterstützung.

Experimenteller Teil

1. Durchführung der Hydrazidolysen

Die Umsetzung der Alkene mit Natriumhydrazid und Hydrazin in Diäthyläther bei 35°C bzw. in Diisopropyläther bei 55–60°C und die quantitative Bestimmung des Toluols erfolgten, wie am Beispiel des β -Methylstyrols ausführlich beschrieben⁴⁾, oder analog. Einzelheiten sind aus der Tabelle ersichtlich.

2. Darstellung der 1-Phenyl-1-alkene 3

a) *cis*-1-Phenyl-1-hepten: 22.0 g (128 mmol) 1-Phenyl-1-heptin¹⁰⁾ in 44 ml Petroläther (50–70°C) wurden mit 2.2 g Lindlar-Katalysator und 0.88 g (6.85 mmol) Chinolin unter Wasserstoff geschüttelt, bis nach ca. 2 h 103% H₂ aufgenommen waren. Nach Filtrieren wurde das Chinolin mit 30 ml 2 N HCl ausgeschüttelt, die Lösung getrocknet und destilliert. Bei 115–118°C/13 Torr destillierten 15.9 g (70%) 1-Phenyl-1-hepten. Nach dem IR- und NMR-Spektrum lag praktisch reine *cis*-Form vor. Das gaschromatographisch bestimmte *cis/trans*-Verhältnis betrug 125:1.

IR (Film): 1640 cm⁻¹. — NMR: τ 3.63 (d, 1H) und 4.30 (m, 1H), $J_{\alpha\beta} = 12$ Hz; 7.75 (m, 2H); 8.40–9.15 (m, 9H).

C₁₃H₁₈ (174.3) Ber. C 89.59 H 10.41 Gef. C 88.98 H 10.31

b) *trans*-1-Phenyl-1-hepten: *cis*-1-Phenyl-1-hepten wurde analog Lit.¹¹⁾ in das *trans*-Isomere umgelagert: Sdp. 124–125°C/11 Torr. Ausb. 85%. Nach dem IR- und NMR-Spektrum lag reine *trans*-Form vor. Gaschromatographisch bestimmtes *cis/trans*-Verhältnis 1:100¹²⁾; IR-Daten wie bei 2d).

c) *cis*-1-Phenyl-1-octen: Darstellung analog 2a) aus 26.1 g (140 mmol) 1-Phenyl-1-octin¹⁰⁾; Ausb. 17.5 g (66%) wasserklare Flüssigkeit vom Sdp. 104–108°C/0.3 Torr. Nach dem IR- und NMR-Spektrum lag praktisch reine *cis*-Form vor. Das gaschromatographisch bestimmte *cis/trans*-Verhältnis betrug 81:1.

IR (Film): 1640 cm⁻¹. — NMR: τ -Werte wie bei 2a), nur 2 Protonen mehr zwischen τ 8.40 und 9.15. — UV (CH₃OH): λ_{\max} (ϵ) 243.5 nm (15200).

C₁₄H₂₀ (188.3) Ber. C 89.30 H 10.70 Gef. C 89.15 H 10.52

d) 1-Phenyl-1-nonen¹³⁾: Zur Suspension von 125.2 g (275 mmol) Octyltriphenylphosphoniumbromid in 600 ml absol. Äther ließ man bei Raumtemp. unter Stickstoff und unter

¹⁰⁾ Fluka AG, Buchs, Schweiz.

¹¹⁾ D. M. Golden, K. W. Egger und S. W. Benson, J. Am. Chem. Soc. **86**, 5416 (1964).

¹²⁾ Ein *cis/trans*-Gemisch [5:95] beschrieb A. Bruylants, Bull. Soc. Chim. Belges **59**, 421 (1951).

¹³⁾ C. M. Hill, D. E. Simmons und M. E. Hill, J. Am. Chem. Soc. **77**, 3889 (1955), gewannen diese Verbindung in 15proz. Ausb. aus β -Phenäthyl-3-phenylallyläther und n-Hexylmagnesiumbromid. Dem angegebenen Brechungsindex (n_D^{20} 1.4320) zufolge war die Verbindung sehr unrein.

Rühren in 1 h eine äther. Lösung von 303 mmol Phenyllithium tropfen. Nach 1,5 stdg. Rühren wurde noch 2,5 h zum Sieden erhitzt. Zu der roten Lösung ließ man bei Raumtemp. eine äther. Lösung von 29,2 g (275 mmol) Benzaldehyd tropfen und rührte dann unter Rückfluß. Nach Zusatz von 180 ml Wasser zur Zerstörung von nicht verbrauchtem Phenyllithium (kräftiges Durchschütteln) wurde die Ätherphase abgetrennt, zur Entfernung von Benzaldehyd mit 160 ml 40proz. Natriumsulfatlösung geschüttelt, mit 200 ml Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Dann wurde fraktioniert destilliert. Nach dem Äther destillierten bei 102–116°C/0,8 Torr 34,6 g unreines 1-Phenyl-1-nonen. Redestillation ergab 32,9 g (59%) Reinsubstanz vom Sdp. 122–126°C/1 Torr (n_D^{20} 1,5165). Nach dem IR- und UV-Spektrum lag hauptsächlich die *trans*-Form vor. Das *cis/trans*-Verhältnis wurde gaschromatographisch zu 1 : 8 bestimmt.

IR (Film): 1630 und 960 cm^{-1} . — UV (CH_3OH): λ_{max} (ϵ) 250,5 nm (18400).

$\text{C}_{15}\text{H}_{22}$ (202,3) Ber. C 89,03 H 10,97 Gef. C 88,91 H 10,83

Dibromid (1,2-Dibrom-1-phenylnonan): Schmp. 40–42°C (aus Äthanol).

$\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{Br}_2$ (362,2) Ber. C 49,74 H 6,13 Gef. C 49,76 H 6,35

e) *1-Phenyl-1-tridecen*: Darstellung analog 2d) aus 151,9 g (297 mmol) Dodecyltriphenylphosphoniumbromid. Man erhielt 34,57 g (45%) 1-Phenyl-1-tridecen vom Sdp. 172,5 bis 175°C/0,7 Torr. Nach dem IR- und UV-Spektrum lag bevorzugt die *trans*-Form vor. Gaschromatographisch wurde das *cis/trans*-Verhältnis zu 1 : 6 bestimmt.

IR (Film): 1630 und 960 cm^{-1} . — UV (CH_3OH): λ_{max} (ϵ) 251 nm (19000).

$\text{C}_{19}\text{H}_{30}$ (258,4) Ber. C 88,30 H 11,70 Gef. C 87,96 H 11,34

Dibromid (1,2-Dibrom-1-phenyltridecan): Schmp. 36–37°C (aus Äthanol).

$\text{C}_{19}\text{H}_{30}\text{Br}_2$ (418,3) Ber. C 54,56 H 7,23 Gef. C 54,65 H 7,15

f) *1-Phenyl-1-nonadecen*: Darstellung analog 2d) aus 113,8 g (191 mmol) Octadecyltriphenylphosphoniumbromid. Aus dem durch Abdestillieren des Äthers erhaltenen öligen Rückstand kristallisierte rohes 1-Phenyl-1-nonadecen, das nach einmaligem Umkristallisieren aus Äthanol konstant bei 35–36°C schmolz. n_D^{20} 1,4905; Ausb. 30,0 g (46%). Nach dem IR- und UV-Spektrum lag hauptsächlich die *trans*-Verbindung vor. Das *cis/trans*-Verhältnis wurde gaschromatographisch zu 1 : 36 ermittelt.

IR (Film): 960 cm^{-1} . — UV (CH_3OH): λ_{max} (ϵ) 251,5 nm (19600).

$\text{C}_{25}\text{H}_{42}$ (342,6) Ber. C 87,64 H 12,36 Gef. C 87,58 H 12,53

3. Darstellung von Phosphoniumsalzen

Sie erfolgte wie üblich durch Erhitzen der 1-Bromalkane mit Triphenylphosphin, wobei ein Steigrohr als Kühler diente. Bei 3a) und 3b) wurde das pulverisierte trockene Phosphoniumbromid zur Reinigung mit absol. Benzol extrahiert; bei 3c) wurde wegen Benzollöslichkeit des Salzes mit absol. Äther extrahiert.

a) *Pentyltriphenylphosphoniumbromid*¹⁴⁾: Schmp. 165–167°C (aus Wasser).

$[\text{C}_{23}\text{H}_{26}\text{P}]\text{Br}$ (413,3) Ber. C 66,83 H 6,34 Gef. C 66,55 H 6,00

b) *Octyltriphenylphosphoniumbromid*: Ansatz: 81,12 g (420 mmol) Octylbromid und 104,9 g (40 mmol) Triphenylphosphin. Ausb. 160,4 g (88%) amorphe Substanz vom Schmp. 91 bis

¹⁴⁾ Ohne Schmp.-Angabe erwähnt: M. Schlosser und K. Christmann, Angew. Chem. **76**, 683 (1964); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **3**, 686 (1964); R. Neeb, Z. Anal. Chem. **177**, 20 (1960).

98°C. Es gelang nicht, die Verbindung durch Umkristallisieren aus Wasser oder organischen Lösungsmitteln zu reinigen, da jeweils Schmierer entstanden.

$[\text{C}_{26}\text{H}_{32}\text{P}]\text{Br}$ (455.4) Ber. C 68.57 H 7.08 Gef. C 68.63 H 6.95

c) *Octadecyltriphenylphosphoniumbromid*: Ansatz: 76.5 g (0.23 mmol) Octadecylbromid; 60.3 g (23 mmol) Triphenylphosphin. Ausb. 114.1 g (83 %) Kristalle vom Schmp. 99–100°C (aus Essigester).

$[\text{C}_{36}\text{H}_{52}\text{P}]\text{Br}$ (565.8) Ber. C 72.57 H 8.81 Gef. C 72.51 H 8.28

4. Analytische Methoden

IR-Spektren: Infracord 137 (Perkin-Elmer). UV-Spektren: PMQ II (Zeiss). $^1\text{H-NMR}$ -Spektren: Varian A 56/60 (TMS-Signal τ 10).

[453/72]