

Umsetzung elektrisch neutraler organischer Lewissäuren mit Hydrazin

(Zur Kenntnis organischer Lewissäuren, 14. Mitt.¹)

Von

P. Margaretha und O. E. Polansky

Aus dem Institut für Theoretische Chemie der Universität Wien
und dem Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Abt. Strahlenchemie,
Mülheim a. d. Ruhr

(Eingegangen am 31. Dezember 1968)

Während verschiedene Basen mit organischen Lewissäuren stabile Anbadone liefern, führt die Umsetzung mit Hydrazin zu Aldazinen bzw. Hydrazonen.

Reaction of Electrically Neutral Organic Lewis Acids with Hydrazine (Organic Lewis Acids, XIV)

While several bases reacting with organic Lewis-acids form stable anbadons, the reaction with hydrazine leads to aldazines (azines) and hydrazones.

Während verschiedene Stickstoff- und Phosphorbasen mit Lewissäuren des Typs I stabile Anbadone ergeben¹, führt die Umsetzung derselben Lewissäuren mit wasserfreiem Hydrazin, unter C—C-Spaltung, je nach Versuchsbedingungen zu Aldazinen (II) bzw. Hydrazonen (III).

Läßt man zu einer in Acetonitril gelösten Lewissäure (I) wasserfreies Hydrazin zutropfen, so fällt das entsprechende Aldazin II sofort quantitativ aus. Die Identifizierung erfolgte an Hand der UV-Spektren² sowie durch Mischschmelzpunkte mit authentischen Proben³.

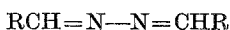
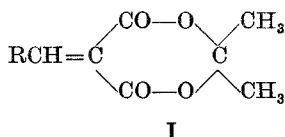
Läßt man hingegen die in Methylenchlorid gelöste Lewissäure in überschüssiges Hydrazin, welches ebenfalls in CH₂Cl₂ gelöst ist, eintropfen,

¹ 13. Mitt.: P. Margaretha und O. E. Polansky, Mh. Chem. **100**, 576 (1969).

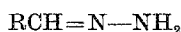
² H. Barany, E. Braude und M. Pranka, J. Chem. Soc. **1949**, 1898.

³ K. Knöpfer, Mh. Chem. **30**, 31 (1909).

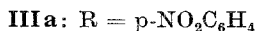
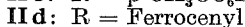
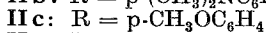
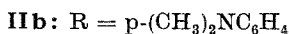
schüttelt das überschüssige Hydrazin mit Wasser aus und destilliert das Lösungsmittel ab, so wird offenbar die Bildung des entsprechenden Hydrazons **III** begünstigt. Aus Hydrazin und p-Nitrobenzylidenmeldrumsäure (**Ia**) erhielten wir so das Hydrazon **IIIa**, welches ebenfalls an Hand des UV-Spektrums⁴ und des Schmelzpunktes identifiziert wurde. Die gleiche Reaktion, mit p-Dimethylaminobenzylidenmeldrumsäure (**Ib**) bzw. p-Methoxybenzylidenmeldrumsäure (**Ic**) ausgeführt, liefert hingegen nur Öle, was mit der bekannten⁴ Instabilität der Hydrazone der entsprechenden Benzaldehyde begründet ist.



II



III



Es ist hier also nicht möglich, das sich primär bildende Anbadon zu isolieren. Ähnliche Beobachtungen einer Fragmentierung der C=C-Doppelbindung durch Hydrazin wurde auch schon von *Cusmano* et al.⁵ gemacht. Jedenfalls scheint es für die Isolierung stabiler N-Anbadone notwendig zu sein, daß die angreifende Stickstoffbase tertiär ist. Wir haben daher weitere Versuche mit Tetrabenzylhydrazin ausgeführt.

Setzt man Benzylidenmeldrumsäure (**Ie**) in absol. Benzol mit Tetrabenzylhydrazin um und läßt nach Zugabe von etwas Petroläther stehen, so bildet sich ein farbloser Niederschlag, der bei etwa 70° C unter Zersetzung schmilzt. Die NMR-Spektren in CDCl₃ und in Aceton entsprechen einer Überlagerung der Spektren der Ausgangsprodukte — ähnliche Effekte kann man auch an Hand des UV-Spektrums von **Ia** und Hydrochinondimethyläther in CH₂Cl₂ feststellen. Die bindenden Kräfte sind hier so schwach, daß sowohl in polaren als auch in unpolaren Lösungsmitteln vollständige Dissoziation stattfindet. Es kann also weder eine 1:1-Additionsverbindung noch ein π-Komplex nachgewiesen werden. Dies kann in Zusammenhang mit dem Umstand gebracht werden, daß Tetrabenzylhydrazin eine sehr schwache Base und außerdem sterisch gehindert ist.

⁴ R. Hinman, J. Org. Chem. **25**, 1775 (1960).

⁵ S. Cusmano und V. Sprio, Gazz. Chim. Ital. **82**, 191 (1952).

Experimenteller Teil

Umsetzung von I mit Hydrazin

a) 0,005 Mol **I** wurden in 30 ml wasserfr. Acetonitril gelöst; unter Rühren wurde 0,005 Mol absol. Hydrazin zugetropft. Der sich bildende Niederschlag wurde aus $\text{CHCl}_3 + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ umkristallisiert. Die zur Mischschmelzpunktskontrolle benötigten Aldazine **II** wurden nach den Angaben der Literatur hergestellt³.

b) 0,05 Mol wasserfr. Hydrazin wurde in 30 ml absol. CH_2Cl_2 suspendiert; unter starkem Rühren wurden 0,005 Mol **Ia**, in CH_2Cl_2 gelöst, innerhalb 15 Min. zugetropft; anschließend wurde 2mal mit Wasser ausgeschüttelt (rasches Arbeiten zweckmäßig). Die über Na_2SO_4 getrocknete Methylenechlorid-Lösung wurde im Vak. eingedampft. Der gelbe Rückstand schmilzt bei 133—135° C. Das UV-Spektrum in Äthanol zeigt 2 Banden bei 343 und 234 nm. Die Verbindung konnte damit als das Hydrazon **IIIa** identifiziert werden.

Die UV-Spektren wurden auf einem Gerät Spectronic 505 der Fa. Bausch & Lomb, die NMR-Spektren auf einem Varian A 60 A Spektrometer aufgenommen.