

Zur Reaktion von Chloraceton mit Phenylhydrazin*

Von

Joachim Schantl

Institut für Organische und Pharmazeutische Chemie, Universität Innsbruck,
Österreich

(Eingegangen am 30. Juli 1976)

The Reaction of Chloroacetone with Phenylhydrazine

The first product identified from the reaction of chloroacetone (**1**) with phenylhydrazine is 2-phenylazo-propene (**2**). Two further isolated products are methylglyoxal bisphenylhydrazone **4** and the addition product of **4** and **2**, its structure **6** has been derived from spectroscopic data (^1H -nmr and uv).

Die Reaktion von Chloraceton (**1**) mit Phenylhydrazin in äthanolischer Lösung bei -20° ist erstmals von *Bender*¹ beschrieben worden; dabei wird ein gelbliches, kristallines Produkt erhalten, dem später *Bodfors*² die Struktur des 1-Phenylhydrazino-2-propanon-phenylhydrazons (**3**) zugeordnet hat (vgl. Reaktionsschema). Im Zuge der Untersuchungen über Azo-olefine³ wurde diese Umsetzung erneut bearbeitet, wobei mehrere Reaktionsprodukte nachgewiesen bzw. isoliert werden konnten:

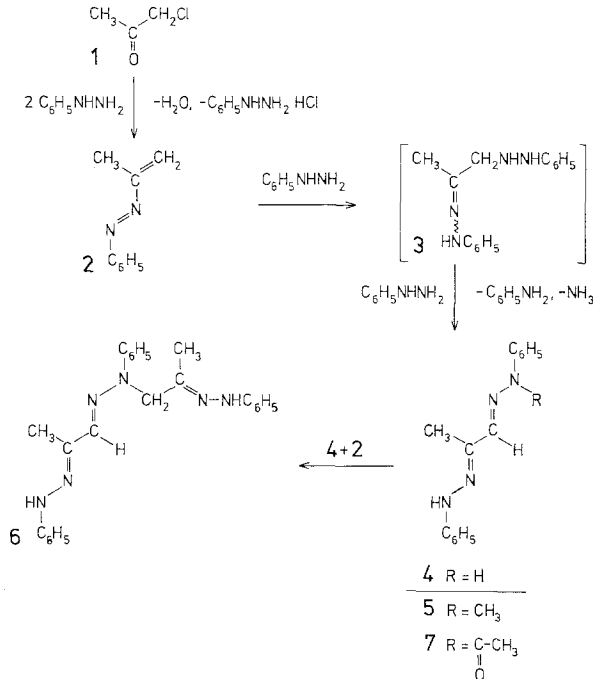
Als erstes nachweisbares Produkt entsteht 2-Phenylazo-propen (**2**). Dieses Azo-olefin **2** reagiert mit dem im Überschuß vorhandenen Phenylhydrazin weiter (vermutlich über das in diesem Reaktionsverlauf nicht gefaßte 1,4-Additionsprodukt 1-Phenylhydrazino-2-propanon-phenylhydrazon (**3**)** zu dem isolierbaren *E,s-trans*, *E*-3-Methyl-1,6-diphenyl-1,2,5,6-tetraaza-2,4-hexadien (Methylglyoxal-bisphenylhydrazon, **4*****); daneben entstehen Ammoniak und Anilin.

* 1. Mitt. über Additionsprodukte von Hydrazinderivaten an Azo-olefine.

** α -Phenylhydrazino-phenylhydrazone (analog **3**) sind bei der Umsetzung von α -Halogen- und α -Acetoxycarbonylverbindungen bzw. von Phenylazo-alkenen mit Phenylhydrazin als Zwischenprodukte bei der Bildung von 1,2-Dion-bisphenylhydrazonen nachgewiesen worden^{4, 5}.

*** **4** ist das Reaktionsprodukt der Umsetzung von Chloraceton (**1**) mit Phenylhydrazinium-acetat in H_2O ⁶.

Außerdem wird ein weiteres Reaktionsprodukt isoliert, welches in seinen physikalischen Eigenschaften der eingangs erwähnten, von *Bender* bzw. *Bodfors*s beschriebenen Verbindung gleicht, aber nicht die postulierte² Struktur **3** aufweist: Elementaranalyse und Massenspektrum dieses letztgenannten Produktes ergeben, daß es sich um ein Addukt



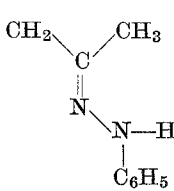

von Methylglyoxal-bisphenylhydrazon (**4**) an 2-Phenylazo-propen (**2**) handelt; dies kann auch durch die gezielte Umsetzung dieser beiden Komponenten (**2** + **4**) miteinander bestätigt werden. Die Struktur **6** dieses Additionsproduktes geht aus dessen ¹H-NMR- und UV-Spektren hervor:

Der Vergleich der ¹H-NMR-Spektren (Tab. 1) von Methylglyoxal-bisphenylhydrazon **4** und dessen N-Methylderivat **5**⁷ mit dem Additionsprodukt **6** zeigt, daß in diesen drei Verbindungen dieselbe Ketophenylhydrazonteilstruktur vorliegt: In **4** wird das Resonanzsignal bei 9,30 ppm (in *DMSO*) dem mit dem Lösungsmittel assoziierten Proton am Ketophenylhydrazon-N-Atom zugeordnet⁸, ebenso in **5**. Die beiden NH-Signale des Additionsproduktes **6** (in *DMSO*) entsprechen zufolge ihrer Lage je einer (mit dem Lösungsmittel assoziierten) Ketophenylhydrazon-gruppe; das Signal bei 9,30 ppm ist analog zu **4** und **5** dem Ketophenyl-

hydrazon im 1,2-Dion-bisphenylhydrazonteil von **6** zuzuordnen. Die Aldehydphenylhydrazonfunktion von **6** ist — wie in **5** — alkyliert.

Durch Anwendung der Methode der Lösungsmittelverschiebung läßt sich auch die Konfiguration des aus dem Azo-olefin **2** stammenden Ketophenylhydrazonteiles in **6** bestimmen: Die Hochfeldverschiebungen

Tabelle 1. $^1\text{H-NMR-Spektren}$ von **4**, **5**, **6** und **7**

R=	Lösungsm.	δ [ppm/TMS]			
		H—N	H—C	CH ₃	R:
4 H	CDCl ₃	^a	^a	2,11	H: ^a
	(CD ₃) ₂ SO	9,30	7,62	2,17	10,19
5 CH ₃	CCl ₄	^a	^a	2,12	CH ₃ : 3,28
	(CD ₃) ₂ SO	9,29	7,38	2,20	3,34
6 	CDCl ₃	^a	7,70	2,16	NH: ^a CH ₂ : 4,69 CH ₃ : 1,77
	(CD ₃) ₂ SO	9,30	7,76	2,19	8,94 4,75 1,85
	C ₆ H ₆	^a	7,95	1,80	^a 4,36 1,08
7 	(CD ₃) ₂ SO	9,68	6,93	2,22	CH ₃ : 2,51

^a Im Bereich der aromat. Protonen.

der aliphat. Protonensignale in Benzol gegenüber Chloroform sind bemerkenswert stark ausgeprägt: $\Delta \delta_{\text{CH}_2}$ 0,33 ppm, $\Delta \delta_{\text{CH}_3}$ 0,69 ppm. Bei Anwendung der Regel von Karabatsos⁹, wonach im Hydrazon die zu NH—C₆H₅ *cis*-ständige Gruppe im aromat. Solvens immer stärker zu höherem Feld verschoben wird, ergibt sich eine *E*-Konfiguration (entsprechend einer *cis*-Anordnung von CH₃ zu NH—C₆H₅) dieser Phenylhydrazonfunktion in **6**.

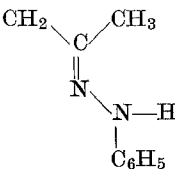
Auch der Vergleich der UV-Spektren (Tab. 2) der Verbindungen **4**, **5** und **6** zeigt eine gute Übereinstimmung hinsichtlich λ_{max} und $\log \epsilon$ der längstwelligsten Absorptionsbande, welche — auch in Hinblick auf vergleichbare Daten¹⁰ — der *s-trans*-konformierten 1,2-Dion-bisphenylhydrazongruppe zugeordnet wird.

Das Produkt **6** ist demnach aus einer nukleophilen 1,4-Addition des Aldehydphenylhydrazonteiles in **4** an das Azo-olefin **2** hervorgegangen, wobei die strukturelle Geometrie des 1,2-Dion-bisphenylhydrazons **4** erhalten geblieben ist. Das von *Bender* bzw. *Bodforss* beschriebene

Reaktionsprodukt aus Chloraceton und Phenylhydrazin ist daher als *E,s-trans,E,E*-3,8-Dimethyl-1,6,10-triphenyl-1,2,5,6,9,10-hexaaza-2,4,8-decatrien (**6**) zu bezeichnen.

Bender hat das bei der Reaktion von Chloraceton mit Phenylhydrazin erhaltene Produkt mit Essigsäureanhydrid zu einem Acetylderivat umgesetzt¹. Versuche, das reine Additionsprodukt **6** auf diese Weise zu

Tabelle 2. *UV-Spektren von 4, 5 und 6*

R=	Lösungsm.	λ_{\max} [nm] (log ϵ)	
4 H	Cyclohexan	299 (4,13)	355 (4,71)
	<i>THF</i>	305 (4,08)	364 (4,65)
	Äthanol	304 (4,08)	365 (4,67)
5 CH ₃	Äthanol	310 (4,00)	359 (4,67)
6 	Cyclohexan	277 (4,72)	355 (4,72)
	<i>THF</i>	281 (4,45)	298 (4,35)* 361 (4,67)
	Äthanol	281 (4,50)	300 (4,35)* 360 (4,65)

* Schulter.

acetylieren, schlugen fehl infolge Zersetzung unter Dunkelfärbung. Andererseits konnte das bei der Reaktion von Chloraceton mit Phenylhydrazin ebenfalls anfallende Methylglyoxal-bisphenylhydrazon (**4**) mit Essigsäureanhydrid zum Monoacetylderivat **7** umgesetzt werden, welches identisch ist mit einem auf anderem Weg⁷ erhältlichen Produkt **7**. Es liegt die Vermutung nahe, daß *Bender* beim Acetylierungsversuch nicht **6**, sondern **4** (möglicherweise im Gemisch mit **6**) eingesetzt hat, denn der von ihm für das Acetylderivat angegebene Schmelzpunkt (220°) sowie die Elementaranalyse sind mit den für **7** ermittelten Daten vereinbar.

Die spektroskopischen Daten wurden mit Geräten ermittelt, die vom Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung in dankenswerter Weise zur Verfügung gestellt worden sind.

Experimenteller Teil

Versuch 1: Umsetzung von Chloraceton (1) mit Phenylhydrazin zu 4 und 6

Eine Lösung von 4,63 g (50 mMol) Chloraceton (**1**) in 30 ml absol. Äthanol wird bei -20° innerhalb von 2–3 Min. zu einer gut gerührten Lösung von 16,23 g (150 mMol) Phenylhydrazin in 80 ml absol. Äthanol

zugegeben. Nach wenigen Minuten scheidet sich Phenylhydrazin · HCl kristallin ab, wovon nach weiteren 15 Min. abfiltriert wird. Das hellgelbe Filtrat enthält 2-Phenylazopropen (**2**), dessen Konzentration mit der Zeit abnimmt (*DC*-Nachweis). Nach 36 Stdn. wird die nach NH_3 riechende Lösung auf die Hälfte eingengt; von ausgeschiedenem Phenylhydrazin · HCl wird abfiltriert und das Filtrat vom Lösungsmittel befreit. Der ölige Rückstand wird zweimal mit je 20 ml H_2O digeriert und anschließend mit wenig Äthanol zur Kristallisation gebracht: 3 g (30%) Additionsprodukt **6**, Schmp. 162—164° (Methanol).

$\text{C}_{24}\text{H}_{26}\text{N}_6$. Ber. C 72,33, H 6,57, N 21,09.
Gef. C 72,18, H 6,67, N 21,16.

^1H -NMR und UV siehe Tab. 1 und 2.

MS: *m/e* (% Int.): 398 (11) M^+ ; 252 (57) $[4]^+$; 160 (56) $[4 - \text{C}_6\text{H}_6\text{N}]^+$; 147 (27) $[2 \cdot \text{H}]^+$.

Das Filtrat nach Abfiltrieren von **6** enthält Methylglyoxal-bisphenylhydrazon **4** und Anilin. Bei vertauschter Reihenfolge der Einwirkung der Reaktanden, d. h. bei Zugabe der Phenylhydrazinlösung zur äthanol. Lösung von Chloraceton werden 2,6 g Methylglyoxal-bisphenylhydrazon **4**, aber kein Additionsprodukt **6** isoliert.

Versuch 2: 6 aus 2-Phenylazo-propen (2) und Methylglyoxal-bisphenylhydrazon (4)

Eine Lösung von 0,73 g (5 mMol) 2-Phenylazo-propen **2**³ in 100 ml Äther wird mit einer Lösung von 1,26 g (5 mMol) Methylglyoxal-bisphenylhydrazon (**4**) in 50 ml absol. Äthanol versetzt. Nach 24 Stdn. wird auf etwa 50 ml eingengt und von den gebildeten Kristallen (**6**) abfiltriert; aus der Mutterlauge kristallisieren bei weiterem Stehen zusätzliche Kristallfraktionen **6**, insgesamt 0,78 g (40%) **6**; diese sind laut Mischschmp. und *DC* identisch mit dem aus Vers. 1 gewonnenen **6**.

Versuch 3: Methylglyoxal-1-(2-acetyl-2-phenylhydrazon)-2-phenylhydrazon 7

0,63 g (2,5 mMol) Methylglyoxal-bisphenylhydrazon (**4**) werden mit 3 ml Ac_2O 15 Min. zum Rückfluß erhitzt. Nach Abziehen des Lösungsmittels kristallisiert das Reaktionsprodukt aus und wird mit Äthanol aufgenommen: 0,39 (53%) Methylglyoxal-1-(2-acetyl-2-phenylhydrazon)-2-phenylhydrazon (**7**), Schmp. 229—230° (Äthanol); identisch mit einem Präparat **7** nach⁷.

^1H -NMR siehe Tab. 1.

Literatur

- ¹ G. Bender, Ber. dtsh. chem. Ges. **21**, 2492 (1888).
- ² S. Bodforss, Ber. dtsh. chem. Ges. **52**, 1762 (1919).
- ³ J. Schanl, Mh. Chem. **103**, 1705 (1972).
- ⁴ L. Caglioti, G. Rosini und F. Rossi, J. Amer. Chem. Soc. **88**, 3865 (1966).
- ⁵ H. Simon, G. Heubach und H. Wacker, Chem. Ber. **100**, 3101 (1967).
- ⁶ E. Votoček, Coll. Czech. Chem. Comm. **2**, 681 (1930); Chem. Abstr. **25**, 1488 (1931).
- ⁷ F. R. Japp und F. Klingemann, Ann. Chem. **247**, 190 (1888).

- ⁸ *O. L. Chapman, R. W. King, W. J. Welstead, Jr., und T. J. Murphy, J. Amer. Chem. Soc.* **86**, 4968 (1964).
- ⁹ *G. J. Karabatsos und R. A. Taller, J. Amer. Chem. Soc.* **85**, 3624 (1963).
- ¹⁰ *V. C. Barry, J. E. McCormick und P. W. D. Mitchell, J. Chem. Soc.* **1955**, 222.

Korrespondenz und Sonderdrucke:

*Doz. Dr. J. Schantl
Institut für Organische
und Pharmazeutische Chemie
Universität Innsbruck
Innrain 52 a
A-6020 Innsbruck
Österreich*