

ALLYLHYDRAZONE UND IHRE ISOMERISATION IN AZINE ^x

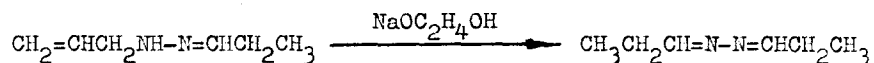
B. V. Ioffe, A. P. Kotschetov

Leningrader Staatliche Universität, UdSSR

(Received in Germany 21 November 1967)

Unlängst wurde die Möglichkeit der Synthese von Azoverbindungen durch Isomerisation der Monoalkylhydrazone aliphatischer Aldehyde und Ketone aufgezeigt^{1,2}. Es erschien äußerst wünschenswert, unbekannte Allylhydrazone zu synthetisieren, um die Möglichkeit ihrer Umwandlung in die ebenfalls bisher unbekanntenen Allylalkyldiimide $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2-\text{N}=\text{NR}$ mit isolierten Doppelbindungen zu untersuchen.

Durch Kondensation von Allylhydrazin mit Aceton, Acet- und Propionaldehyd wurden die entsprechenden Hydrazone - verhältnismäßig beständige, farblose Flüssigkeiten, deren Eigenschaften der Tabelle zu entnehmen sind - erhalten. Die Durchführung der Isomerisation von Allylhydrazonen unter den früher angewandten Bedingungen^{1,2} erwies sich auf Grund der Schaumbildung des Reaktionsgemisches in Anwesenheit von festem Ätzkali als schwierig. Aus diesem Grunde haben wir das Propionaldehydallylhydrazon mit einer Lösung von Natriumglykolat in Äthylenglykol gekocht. Das Resultat erschien vollkommen unerwartet: anstatt der Migration der Doppelbindung $\text{C}=\text{N}$, die im Falle der Alkylhydrazone² leicht vor sich ging, erfolgte eine Verschiebung der Doppelbindung $\text{C}=\text{C}$ mit nachfolgender Bildung eines konjugierten Systems zweier $\text{C}=\text{N}$ -Bindungen:



^x Übersetzt von Dipl.-Chem. R. Lehmann

Tabelle

Allylhydrazone und ihnen isomere Azine

Bezeichnung	Kp., °C/ Torr	d ₄ ²⁰	n _D ²⁰	n _C ²⁰	Δ _{FC}	ω _{FCD}	MR _D		Aus- beute %
							exper.	ber.*	
Äthanal- allyl- hydrazon	58,2- 58,5 (35)	0,8738	1,4688	1,4650	136,8	29,17	31,25	30,93	70
Gemischtes Äthanal- u. Propanalazin	51,5- 54,5 (75)	0,8360	1,4460	1,4425	124,5	27,91	31,29	31,37	33
Propanal- allylhy- drazon	62,0- 63,3 (20)	0,8612	1,4668	1,4632	130,6	27,97	36,12	35,57	62
Äthanal- azin	32,5- 35,0 (75)	0,8369	1,4432	1,4396	129,4	29,20	26,64	26,75	49
Propanal- azin (aus Aldehyd)	71,7- 72,4 (70)	0,8279	1,4485	1,4451	121,8	27,20	36,31	35,98	72
Propanalazin (aus Allylhy- drazon)	72,7- 73,1 (70)	0,8279	1,4488	1,4454	121,0	27,00	36,33	35,98	70
Aceton- allyl- hydrazon	56,3- 56,5 (20)	0,8599	1,4657	1,4622	128,3	27,55	36,11	35,57	62
Gemischtes Propanal- u. Acetonazin	66,9- 68,5 (69)	0,8335	1,4512	1,4477	125,1	27,72	36,26	35,98	65
Acetonazin	63,5- 63,7 (70)	0,8398	1,4540	1,4504	127,7	28,12	36,17	35,98	70

*Die Refraktion der (=N-N=)-Gruppe ist als 8,277⁹ angenommen.

Die Umwandlung des Propionaldehydallylhydrazons in das Azin ist durch die Identität der Konstanten mit dem authentischen Präparat Propanalazin (s. Tab.), der vollen Übereinstimmung der IR-Spektren beider Präparate, einschließlich des Langwellengebietes $1500-700\text{ cm}^{-1}$, mittels Dünnschicht-Chromatographie und Hydrolyse zu Hydrazin und Propanal bewiesen.

Im Falle der Aceton- und Acetaldehydallylhydrazone wäre die Bildung unsymmetrischer (gemischter) Azine $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{N}-\text{N}=\text{CHCH}_3$ und $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{N}-\text{N}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$ zu erwarten gewesen, die von besonderem Interesse sind, da es über die Bildung gemischter Azine verhältnismäßig wenig Angaben gibt. Die Autoren^{4,5,6} beschreiben Azine der aromatischen, fettaromatischen heterocyclischen oder alicyclischen Reihe, die zum größten Teil in kristalliner Form vorliegen. Bei der Reinigung durch Fraktionierung oder Lösung war eine Disproportionierung der gemischten Azine in Gemische symmetrischer Azine zu beobachten. Mitteilungen über die Synthese unsymmetrischer Azine durch Einwirkung von Hydrazinhydrat auf ein äquimolares Gemisch zweier Carbonylverbindungen^{5,6} wurden später widerlegt⁷, so daß unsymmetrische Azine der aliphatischen Reihe unbekannt geblieben sind. Unter diesem Gesichtspunkt haben wir die Isomerisierung des Äthanal- und Acetonallylhydrazons durchgeführt, wobei in beiden Fällen breite Fraktionen, die um $40-50^\circ$ niedriger als die Ausgangshydrazone sieden und leicht von letzteren abzutrennen sind, erhalten wurden. Eine wiederholte Destillation der genannten Fraktionen erlaubte, die gemischten Azine abzutrennen (mit einer Ausbeute von 33 % für die gemischten Äthanal- und Propanalazine und 65 % für die Propanal- und Acetonazine). Die Struktur der erhaltenen Azine wurde durch Dünnschicht-Chromatographie bestätigt. Die Chromatogramme enthielten mit deutlicher Trennung zwei schwache und einen dazwischen liegenden Fleck bedeutend größerer Intensität, wobei erstere als die entsprechenden symmetrischen Azine identifiziert wurden (speziell durch Gegensynthese erhalten).

Es gelang nicht, die Gas-Flüssigkeits-Chromatographie zur quantitativen Einschätzung der symmetrischen Azine anzuwenden, da bei 40° , unter milden Bedingungen, das Etalongemisch der symmetrischen Azine in der Säule reagierte und ein gemischtes Azin bildete.

Die erstmalig erhaltenen gemischten Azine nehmen den Eigenschaften nach eine Zwischenstellung zwischen den entsprechenden symmetrischen Azinen (s. Tab.) ein, unterscheiden sich jedoch von äquimolaren Gemischen der letzteren. So hat das gemischte Propanal- und Acetonazin im Vergleich zum Gemisch ihrer Azine geringere Werte für die Dichte (d_4^{20} 0,8335 und 0,8342 entsprechend) und eine etwas größere Dispersion (Δ_{FC} 125,1 und 124,6; ω_{FCD} 27,72 und 27,61). Wesentlich ist hierbei das Vorhandensein von nur 2 Flecken für das Azingemisch auf dem Dünnschicht-Chromatogramm, die mit Hilfe der symmetrischen authentischen Azine identifiziert wurden, ohne daß der dazwischen liegende Fleck des gemischten Azins erschien.

Die beschriebene Isomerisation der Allylhydrazone unter Einwirkung von starken Basen steht wahrscheinlich mit der Leichtigkeit der Bildung des Allylkarbanions $\text{CH}_2=\text{CH}-\overset{\ominus}{\text{C}}\text{HNHN}=\text{CR}^1\text{R}^2$ in Zusammenhang, dessen ungeteilte Elektronenpaare mit den π -Elektronen der Doppelbindung ein gemeinsames π -p-p- π konjugiertes System bilden, das sich durch Protonenfang aus dem Lösungsmittel in die stabilere π - π -Gruppierung der Azine umlagert. Eine analoge Migration der Doppelbindung C=C auf die Seite des Stickstoffs (jedoch ohne Umwandlung derselben in die C=N-Bindung) wurde für tertiäre Allylamine beobachtet, die unter Einwirkung von tert.-Kaliumbutylat in Propenylamin isomerisieren.⁸

Literatur

1. B. V. Ioffe, Z. I. Sergejewa, W. S. Stopskij, Pat. UdSSR Nr. 174188(1964)
2. B. V. Ioffe, Z. I. Sergejewa, W. S. Stopskij, Ber. der Akad. der Wiss. der UdSSR, 167, 831 (1966)
3. B. V. Ioffe, Z. I. Sergejewa, A. P. Kotschetov, J. Org. Chem. (UdSSR) 3, 983 (1967)
4. A. N. Kost, I. I. Grandberg, Fortschr. der Chem. (UdSSR), 28, 921 (1959)
5. S. A. Tebinov, J. Allg. Chem. (UdSSR), 6, 1902 (1936)
6. S. A. Tebinov, J. Allg. Chem. (UdSSR), 7, 656 (1937)
7. F. G. Ugrjunov, J. Allg. Chem. (UdSSR), 29, 4091 (1959)
8. C. C. Price, W. H. Snyder, Tetrahedron Letters, 2, 69 (1962)
9. A. N. Kost, I. I. Grandberg, J. Allg. Chem. (UdSSR), 26, 2319 (1956)