

N-HYDROXY-DIAMIN-DERIVATE AUS HYDRAZIN-N-OXIDEN

R. Askani* und I. Alfter

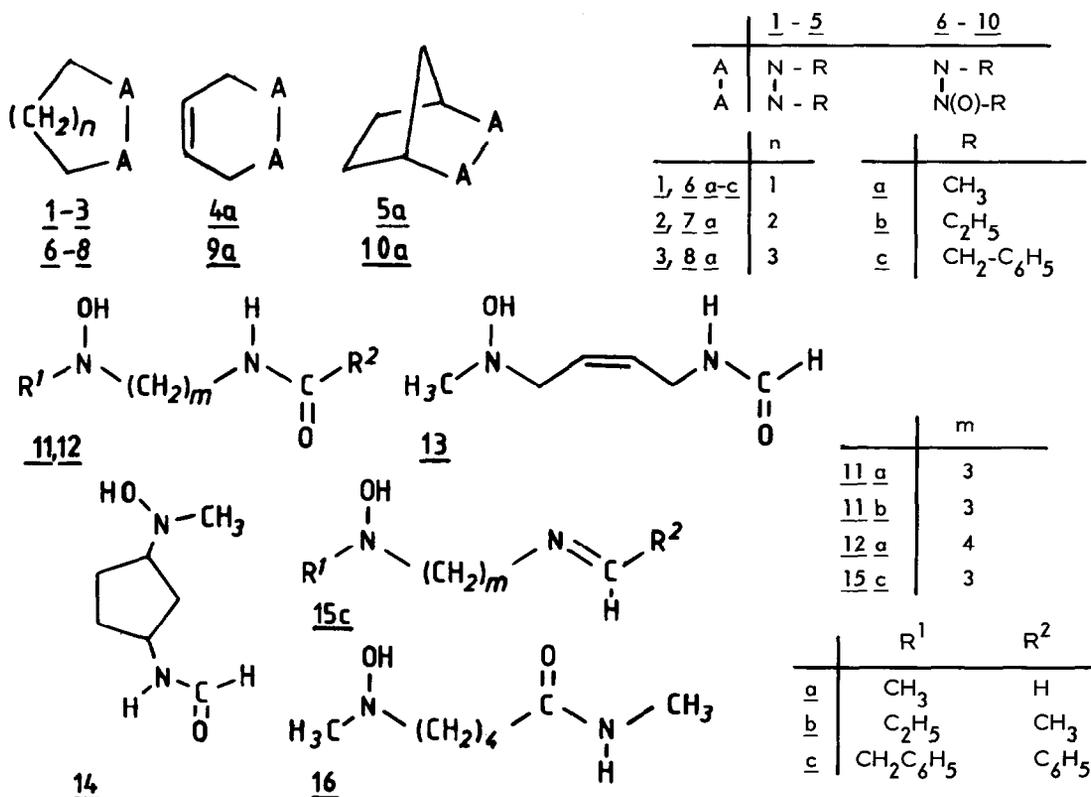
Institut für Organische Chemie der Justus-Liebig-Universität, Heinrich-Buff-Ring 58, D-6300 Giessen

Abstract: β -Elimination with N-N-cleavage on the hydrazine-N-oxides resulted in the formation of imines, which generally were oxidized under the conditions for the elimination to amides.

In Fortführung von Untersuchungen über die baseninduzierte β -Eliminierung von quartären Hydraziniumsalzen ¹ interessierte uns die Thermolyse von N-Oxiden cyclischer Hydrazine. N-Oxide von Hydrazinen sind unseres Wissens noch nicht beschrieben.

Zur Darstellung von N-Oxiden wurden die Hydrazine 1 - 5 gelöst in Methanol 36-48 h bei Raumtemp. mit 30%igem H_2O_2 (0.9 Moläquival.) behandelt ². Nach Entfernen der flüchtigen Bestandteile bei $T \leq 40^\circ C$ und 0.4 Torr verblieben ausgehend von 1 a, 2 a, 4 a und 5 a die N-Oxide 6 a, 7 a, 9 a bzw. 10 a. Diese N-Oxide konnten nicht gereinigt werden und enthielten stets noch Wasser. Die Strukturen der N-Oxide ergeben sich aus den spektroskopischen Daten ³.

Die N-Oxide 6 a, 7 a, 9 a und 10 a liefern beim Erhitzen auf 90 - 120°C die Hydroxylamine 11 a, 12 a, 13 bzw. 14 in 37 - 46% Ausb. bezogen auf die ursprünglich eingesetzten Hydrazine ⁴⁻⁶. Die Bildung



der Hydroxylamin-Derivate wird verständlich, wenn man in Analogie zur Cope-Eliminierung an Aminoxiden eine β -Eliminierung an den Hydrazin-N-oxiden unter Spaltung der N-N-Bindung annimmt. Primär fallen hierbei die Imine 15 a, deren Oxidation zu den Formamiden 11 a, 12 a, 13 bzw. 14 führt. Ungeklärt ist bisher noch, ob die Oxidation der Imine durch eventuell den N-Oxiden anhaftendes H_2O_2 oder durch die N-Oxide selbst erfolgt.

Nach Oxidation der Hydrazine 1 b und 1 c mit H_2O_2 und Aufarbeitung bei 40 - 60°C werden anstelle der N-Oxide 6 b und 6 c ausschließlich in 49% Ausb. das Acetamid 11 b als Oxidationsprodukt des Imins 15 b bzw. in 72% Ausb. das Imin 15 c isoliert^{4b-6}. Das Imin 15 c belegt den oben vorgeschlagenen Reaktionsweg. Da das N-Oxid 6 a bis 60°C stabil ist, ergibt sich aus dem obigen Befund, daß unter sonst gleichen Bedingungen die Abspaltung der sekundären Wasserstoffe bei der Eliminierung an den N-Oxiden 6 b und 6 c schneller erfolgt als die des primären bei 6 a.

Primär bestimmend für die Regiochemie der β -Eliminierung an den Hydrazin-N-oxiden ist wie bei der Cope-Eliminierung an den Aminoxiden eine planare Anordnung des Übergangszustandes. Modellbetrachtungen zeigen, daß bei den N-Oxiden 6 - 10 mit Ausnahme von 8 a diese Voraussetzung nur für die exocyclischen C-H-Bindungen zu erfüllen ist. Infolge der größeren konformativen Beweglichkeit steht bei dem 7-Ring 8 a auch eine endocyclische C-H-Bindung für die Eliminierung zur Verfügung. Entsprechend erhält man nach Oxidation von 3 a und Aufarbeiten bei 40°C in 44% Ausb. das Amid 16, dessen korrespondierendes Imin über die "endocyclische" Eliminierung unter Beteiligung einer sekundären C-H-Bindung gebildet wird^{4b, 6, 7}.

Unser Dank gilt der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die finanzielle Unterstützung.

¹ R. Askani, K. M. Müller, *Tetrahedron Lett.* **25**, 5641 (1984).

² m-Chlorperbenzoesäure lieferte keine Hydrazin-N-Oxide.

³ ¹³C-NMR ($CDCl_3$): 6 a: 25.46, 48.72 (q), 55.51 (q), 60.55, 64.92. - 7 a: 24.51, 25.00, 40.91 (q), 48.57 (q), 54.21, 61.63. - 9 a: 36.24 (q), 48.09 (q), 49.59, 58.38, 123.00, 128.25. - 10 a: 26.97, 33.55, 41.29 (q), 46.29 (q), 63.27, 68.12.

⁴ a: Kugelrohr, 0.4 Torr, 7 h. - b: Säulenchromatographie an Kieselgel, Dichlormethan/Methanol (9 : 1).

⁵ 11 - 16 gaben korrekte Elementaranalysen. Verbindungen ohne Schmp.-Angabe sind bei R.T. flüssig.

⁶ Schmp. und ¹³C-NMR ($CDCl_3$). - Aufgrund unterschiedlicher Amid-Konformationen zeigen die ¹³C-NMR-Spektren der Formamide für einige C-Atome jeweils 2 Signale (Intensität 5 - 7 : 1). Der Wert in Klammer gibt dann das intensitätsärmere Signal an. - Schmp. und ¹³C-NMR ($CDCl_3$): 11 a: 58°C. - 26.74 (28.40), 36.63 (40.33), 48.82 (q), 59.65 (59.06), 161.77 (165.27). - 11 b: 97°C. - 12.24 (q), 23.16 (q), 26.84, 38.45, 54.89, 58.04, 170.64. - 12 a: 81°C. - 24.47 (24.12), 27.09 (28.79), 37.87 (41.79), 48.64 (q), 61.59 (61.40), 161.94 (165.43). - 13: 56°C. - 35.18 (38.86), 48.13 (48.27) (q), 58.27 (57.99), 128.34 (128.53), 128.88 (129.41), 161.72 (163.50). - 14: 27.21, 32.06 (33.48), 35.75, 46.77 (q), 48.42 (52.58) (d), 68.50 (68.21) (d), 161.04 (164.25). - 15 c: 28.16, 57.26, 58.93, 64.91, 160.94 und 8 Signale für Aromat-C. - 16: 102°C. - 23.44, 26.24 (q), 26.79, 36.26, 48.59 (q), 61.71, 174.10.

⁷ Das ¹³C-NMR-Spektrum des Rohprodukts zeigt, daß in sehr geringem Umfang auch das 12 a entsprechende Produkt (m = 5) gebildet wird.