

Frequenzen liegen in der Größenordnung von 10^{10} Hz statt 10^7 Hz), kann man nur sehr rasche Reaktionen untersuchen. Halbwertszeiten von 10^{-6} bis 10^{-9} Sekunden sind am günstigsten.

Komplexbildungen in der äußeren Sphäre zwischen paramagnetischen Kationen und einem paramagnetischen Anion, dem Nitrosyldisulfonat-Ion, sind gleichfalls untersucht worden. Solche Reaktionen verlaufen sehr schnell und sind diffusionskontrolliert [26]. Auch die

[26] M. Eigen u. K. Tamm, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 66, 93, 107 (1962).

Geschwindigkeiten von Komplexumwandlungen in der inneren Sphäre lassen sich studieren, wenn man ein Kation, zum Beispiel Mn(II), wählt, dessen Komplexe sehr labil sind, und bei hohen Temperaturen arbeitet, so daß die Geschwindigkeit sehr groß wird [27].

Wir danken Prof. A. L. Allred für vielfältige Hilfe in der Theorie und Praxis der kernmagnetischen Resonanz.

Eingegangen am 24. Juli 1964, ergänzt am 19. Oktober 1964 [A 440]

[27] R. G. Hayes u. R. J. Myers, J. chem. Physics 40, 877 (1964).

Zur Chemie des Diimins

VON PROF. DR. S. HÜNIG [1], DR. H. R. MÜLLER UND DR. W. THIER

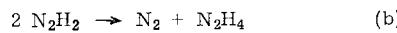
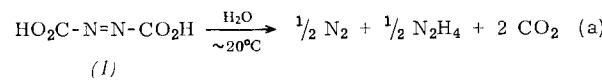
AUS DEM CHEMISCHEN INSTITUT DER UNIVERSITÄT MARBURG/LAHN, DEM INSTITUT FÜR ORGANISCHE CHEMIE DER UNIVERSITÄT MÜNCHEN UND DEM CHEMISCHEN INSTITUT DER UNIVERSITÄT WÜRZBURG

Diimin lässt sich in Lösung durch die stereospezifische cis-Hydrierung symmetrischer Mehrfachbindungen eindeutig nachweisen. Außer mit Reaktionen, die bisher dem Hydrazin zugeschrieben wurden, befaßt sich der Überblick vor allem mit den verschiedenen Quellen für Diimin und mit dessen Folgereaktionen.

I. Die Vorgeschichte des Diimins

Trotz der hochentwickelten Azo-Chemie ist die Frage nach der Existenz und dem chemischen Verhalten der Stammverbindung, des „Azowasserstoffs“, d. h. des Diimins [2], bis vor wenigen Jahren unbeantwortet geblieben, obwohl die ersten Nachweisversuche bis ins vorige Jahrhundert zurückreichen.

Die glatte Decarboxylierung des Kaliumsalzes der Azodicarbonsäure (1) nach Hydrolyse bei Raumtemperatur ließ Thiele 1892 [3] den Nachweis des Diimins erhoffen. Als Hydrolyseprodukte treten jedoch äquivalente Mengen Stickstoff und Hydrazin auf [Reaktion (a)], ein Ergebnis, das Thiele als Disproportionierung (b) des Diimins interpretiert. Die später studierte



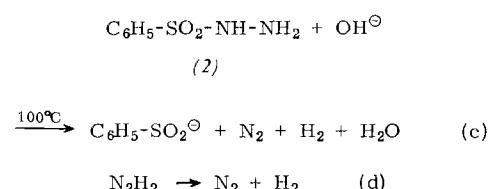
[1] Anschrift: Chemisches Institut der Universität Würzburg, Röntgenring 11.

[2] Die historisch bedingte Nomenklatur ist genauso wenig einheitlich wie für das Teilchen NH. Diimin scheint uns weniger mißverständlich als Diimid, wobei gleichzeitig die Verbindung zur älteren Literatur erhalten bleibt. Die von W. R. McBride und E. M. Bens [J. Amer. chem. Soc. 81, 5546 (1959); vgl. H. Bock und G. Rudolph, Chem. Ber. 94, 1457 (1961)] vorgeschlagene rationelle Nomenklatur „Diazen“ wäre zu begrüßen, wenn NH einheitlich als „Azen“ bezeichnet würde.

[3] J. Thiele, Liebigs Ann. Chem. 271, 127 (1892).

Kinetik der Decarboxylierung von (1) beweist zwar eine energische Protonenkatalyse, bringt aber für das Diimin selbst keine weitere Stütze [4].

Nach Raschigs [5a, 5b] 1910 veröffentlichten Versuchen tritt Diimin als Zwischenstoff der Spaltung (c) von Benzolsulfonsäure-hydrazid (2) mit heißer Alkalilauge auf. Raschig fand äquivalente Mengen Stickstoff und Wasserstoff, die durch Zerfall (d) intermediär gebildeten



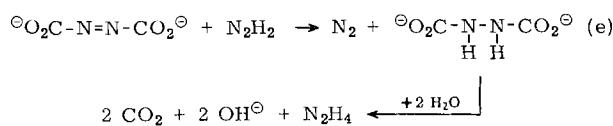
Diimins entstanden sein sollen. Thieles Ergebnisse sind nach Raschig [5a, 5b] durch Angriff zerfallenden Diimins auf Azodicarbonsäure zu deuten; die Disproportionierung des Diimins scheint ihm daher gemäß Reaktion (e) nur vorgetäuscht; H. Wieland [6] deutet den Befund entsprechend.

[4] C. V. King, J. Amer. chem. Soc. 62, 379 (1940).

[5a] F. Raschig, Angew. Chem. 23, 972 (1910).

[5b] F. Raschig: Schwefel- und Stickstoffstudien. Verlag Chemie, Leipzig-Berlin 1924.

[6] H. Wieland: Die Hydrazine. F. Enke-Verlag, Stuttgart 1913, S. 4.



Diese widerspruchsvollen Ergebnisse lassen zwar den Schluß auf intermediär auftretendes Diimin zu, die Existenz des Diimins ist damit aber nicht erwiesen. Außerdem bleiben die Folgereaktionen unklar: Disproportioniert Diimin, oder zerfällt es in die Elemente, oder werden in Abhängigkeit von Temperatur, Solvens und Basizität des Mediums beide Wege beschritten? Alle diese Fragen haben sich in den letzten Jahren beantworten lassen.

II. Eigenschaften des Diimins

A. Diimin in der Gasphase

Massenspektroskopisch gelang *Foner* und *Hudson* 1958 [7] erstmals der sichere Nachweis von Diimin bei der Zersetzung von Stickstoffwasserstoffsäure oder Hydrazin durch elektrische Entladung unter verminderter Druck. Die bei -180°C als gelber Belag faßbaren Zersetzungprodukte enthalten sogar Teilchen mit der geforderten Massenzahl 30. Das Anthracen-9,10-bisimin (5) spaltet im Massenspektrometer bei etwa 100°C Diimin ab, ein Beweis, daß dieses labile Molekül thermisch relativ beständig ist [8]. Bei der thermischen Zersetzung von Hydrazin in Argon bei 1470 bis 2770°C ist dagegen Diimin massenspektroskopisch nicht mehr nachzuweisen [9].

B. Diimin in Lösung

Die sich teilweise widersprechenden Resultate der Hydrazin-Oxydation [10a–10f] hat erst *Higginson* 1953 [10d] auf die Konkurrenz zweier Reaktionen zurückführen können. Nach ihm ist die Ammoniak-Bildung stets an eine Einelektronen-Oxydation [10d] gebunden, wie sie vor allem Ce(IV) und Fe(III) in saurer Lösung bewirken [Gl. (f)], während Zweielektronen-Acceptoren

[10c,10d], wie Tl(III), Cr(VI) und V(V) in saurer Lösung, sowie das Einelektronen-Oxydans $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3\ominus}$ in alkalischer Lösung ausschließlich Stickstoff erzeugen [Gl. (g)]. Dementsprechend stammt – laut Isotopenmarkierung [10e,10f] – nach Gleichung (f) entwickelter Stickstoff aus zwei Hydrazinmolekülen, nach Gleichung (g) entwickelter dagegen nur aus einem Hydrazinmolekül. Damit wird für Weg (g) Diimin, N_2H_2 , als Zwischenstoff sehr wahrscheinlich. Auch der Zweielektronen-Übergang bei der polarographischen Oxydation alkalischer Hydrazinlösungen fordert intermediär auftretendes Diimin [11]. Die Existenz des Diimins ist nunmehr auf chemischem Wege gesichert:

Bei der Wolff-Kishner-Reduktion langketiger Keto-carbonsäuren mit ω -ständiger Doppelbindung wird eine mehr oder minder starke Hydrierung der olefinischen Doppelbindung beobachtet, bereits auf der Stufe der Hydrazonbildung. Durch Ausschluß von Luftsauerstoff läßt sich diese Nebenreaktion völlig unterdrücken. Damit ist nachgewiesen, daß diese auffällige nichtkatalytische Hydrierung eines Olefins nicht durch Hydrazin selbst, sondern durch ein Dehydrierungsprodukt des Hydrazins bewirkt wird [12]. Die Stöchiometrie dieser Redoxreaktion, die Stereochemie der Hydrierung sowie der Befund, daß zerfallendes Benzolsulfonsäure-hydrazid und Azodicarbonat ebenfalls die olefinische Bindung hydrieren, zwingen zu dem Schluß, daß Diimin als hydrierendes Agens auftritt [13–15].

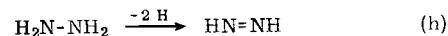
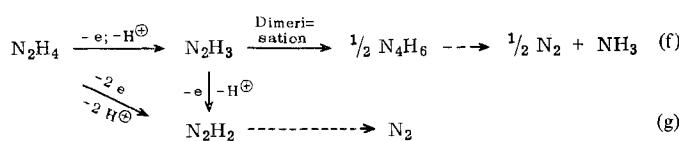
Offenbar von ganz ähnlichen Beobachtungen ausgehend, gelangten die Arbeitskreise von *Corey* [16], *E. E. van Tamelen* [17] und *F. Aylward* [18] fast gleichzeitig zu demselben Ergebnis. Inzwischen ist, wie der folgende Überblick lehrt, die Chemie des Diimins gut bekannt.

Es sei schon hier betont, daß als *Nachweis für Diimin in Lösung ausschließlich die Hydrierung von Mehrfachbindungen* dient. Versuche, Diimin in einer Diels-Alder-Reaktion abzufangen, schlugen bisher fehl [13, 14, 16].

III. Diimin-Quellen

Die zahlreichen im folgenden genannten Diimin-Quellen wurden durch die nichtkatalytische Olefin-Hydrierung gefunden:

1. Hydrazin liefert nach Gleichung (h) Diimin in Gegenwart von Oxydationsmitteln wie Luftsauerstoff [15, 16, 18], Peroxyden (besonders mit $\text{Cu}^{2\oplus}$ -Spuren) [16],

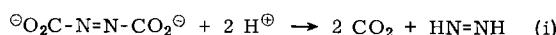


- [7] *S. Foner u. R. L. Hudson*, J. chem. Physics 28, 719 (1958).
- [8] *E. J. Corey u. W. L. Mock*, J. Amer. chem. Soc. 84, 685 (1962).
- [9] *R. W. Diesen*, J. chem. Physics 39, 2115 (1963).
- [10a] Zusammenfassung: *L. F. Audrieth u. B. A. Ogg*: The Chemistry of Hydrazine. Wiley, New York 1951; *W. Higginson*, J. chem. Soc. (London), Special Publ. 10, 95 (1957).
- [10b] *E. J. Cuy u. W. C. Bray*, J. Amer. chem. Soc. 46, 1786 (1924).
- [10c] *R. E. Kirk u. A. W. Browne*, J. Amer. chem. Soc. 50, 337 (1928).
- [10d] *W. Higginson, D. Sutton u. P. Wright*, J. chem. Soc. (London) 1953, 1380.
- [10e] *W. Higginson u. D. Sutton*, J. chem. Soc. (London) 1953, 1402.
- [10f] *J. Cahn u. R. Powell*, J. Amer. chem. Soc. 76, 2568 (1954).

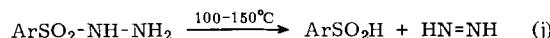
- [11] *S. Karp u. L. Meites*, J. Amer. chem. Soc. 84, 906 (1962).
- [12] *W. Eckardt*, Diplomarbeit, Universität Marburg, 1959; Dissertation, Universität Marburg, 1960; *S. Hünig u. W. Eckardt*, Chem. Ber. 95, 2498 (1962).
- [13] *H. R. Müller*, Diplomarbeit, Universität Marburg, 1961.
- [14] *H. R. Müller*, Dissertation, Universität Würzburg, 1962.
- [15] *S. Hünig, H. R. Müller u. W. Thier*, Tetrahedron Letters 1961, 353.
- [16] *E. J. Corey, W. L. Mock u. D. J. Pasto*, Tetrahedron Letters 1961, 347.
- [17] *E. E. van Tamelen, R. S. Dewey u. R. J. Timmons*, J. Amer. chem. Soc. 83, 3725 (1961).
- [18] *F. Aylward u. M. Sawistowska*, Chem. and Ind. 1962, 484.

Quecksilberoxyd [15], N,N-Dichlortoluolsulfonsäureamid [14], sowie besonders Chloramin T [14] und Hexacyanoferrat(III) [15].

2. Azodicarbonat [15–17] zerfällt entsprechend der Thieleschen Vermutung [3] gemäß Reaktion (i) zu Diimin und Kohlendioxyd, besonders leicht in Gegenwart von Säure [4, 17].

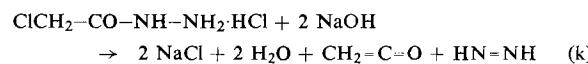


3. Arylsulfonsäurehydrazide [15, 19–21] spalten thermisch primär nach Gleichung (j) ähnlich dem Raschigischen Schema (c) [5a, 5b], wobei allerdings starkes Alkali die Ausbeute an hydrierten Olefinen herabsetzt



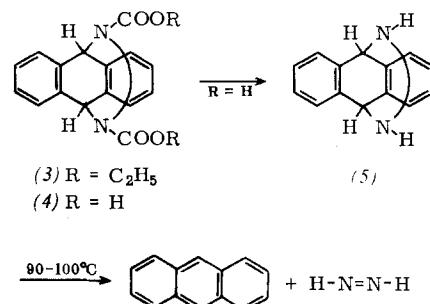
[20, 21]. Aus m-, p- und o-Nitrobenzolsulfonsäurehydrazid kann Diimin in präparativ günstiger Geschwindigkeit schon bei etwa 75, 50 bzw. 25 °C entwickelt werden [21].

4. Chloracetylhydrazid-hydrochlorid zerfällt in alkalischer Lösung selbst bei 0 °C nach dem Schema (k). Als



zweites energiereiches Teilchen entsteht Keten, das Wasser addiert oder durch Diproportionierung erzeugtes Hydrazin acyliert [21a].

5. Schonende Verseifung des Dienadduktes (3) [22] führt zur Dicarbonsäure (4), deren kontrollierte Decarboxylierung Anthracen-9,10-bisimin (5) liefert [8]. Dieses zerfällt thermisch in Anthracen und Diimin.



6. Bei der zu Punkt 5 analogen Reaktionsfolge des Dienadduktes (6) [23] ist die freie Carbonsäure (7) nicht zu fassen. Das zu erwartende Decarboxylierungsprodukt (8) liefert spontan eine Retrodien-Reaktion. Das dabei entstehende Diimin wird durch Hydrierungsreaktionen, etwa zur Bildung von (9), verbraucht [24].

[19] E. E. van Tamelen u. R. S. Dewey, J. Amer. chem. Soc. 83, 3729 (1961).

[20] S. Hüning, H. R. Müller u. W. Thier, Angew. Chem. 75, 298 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 2, 214 (1963).

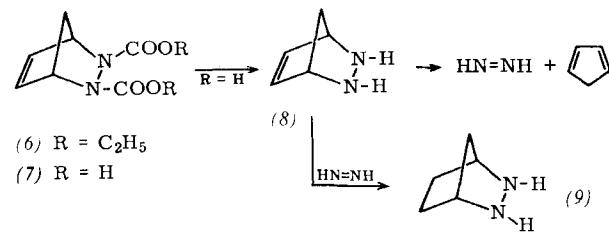
[21] W. Thier, Dissertation, Universität Würzburg, 1964.

[21a] R. Buyle, A. van Overstraeten u. F. Eloy, Chem. and Ind. 1964, 839.

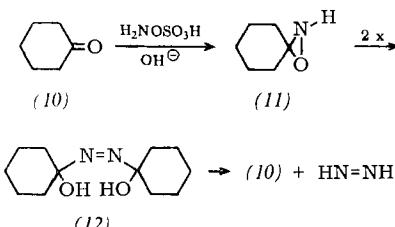
[22] O. Diels, S. Schmidt u. W. Witte, Ber. dtsch. chem. Ges. 71, 1186 (1938).

[23] J. C. Mackenzie, A. Rodgman u. G. F. Wright, J. org. Chemistry 17, 1666 (1952).

[24] S. G. Cohen, R. Zand u. C. Steel, J. Amer. chem. Soc. 83, 2895 (1961); vgl. auch J. K. Stille u. T. Anyos, J. org. Chemistry 27, 3352 (1962).



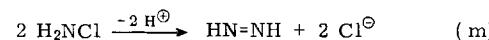
7. Aus Cyclohexanon (10) und Hydroxylamin-O-sulfonsäure entsteht bei +10 °C über (11) das kristalline 1,1'-Dihydroxy-azocyclohexan (12), das bereits bei Raumtemperatur Diimin freisetzt [25, 26].



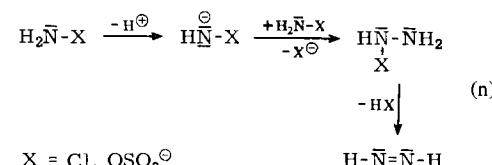
8. Die alkalische Zersetzung [siehe Gl. (l)] von Hydroxylamin-O-sulfonsäure führt ebenfalls zu Diimin [27, 28].



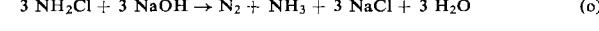
9. Ganz entsprechend zu Punkt 7 verläuft die alkalische Spaltung von Chloramin [28].



In den Fällen 8 und 9 ist vermutlich der Mechanismus (n) zu formulieren [26].



Daß die Bruttoreaktion (o) in mehreren Schritten verlaufen muß, hat schon Raschig [5b] gefordert. Doch erst



anwesendes Olefin macht die Zwischenstufe Diimin sichtbar.

IV. Nachweis des Diimins

A. Stöchiometrie der Olefin-Hydrierung durch Oxydation von Hydrazin

Wenn, ausgehend von Hydrazin, die Oxydationsstufe des Diimins für die Hydrierung eines Olefins verantwortlich ist, so muß das in der Stöchiometrie der Redoxreaktion zum Ausdruck kommen. Zur Prüfung eignet

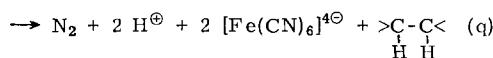
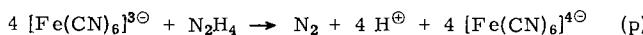
[25] E. Schmitz, R. Ohme u. S. Schramm, Angew. Chem. 75, 208 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 2, 157 (1963).

[26] E. Schmitz, Angew. Chem. 76, 197 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 333 (1964); zur Diskussion der Literatur vgl. auch [72], S. 714ff.; R. A. Abramovitch u. B. A. Davies, Chem. Reviews 64, 149 (1964).

[27] R. Appel u. W. Büchner, Angew. Chem. 73, 807 (1961); Liebigs Ann. Chem. 654, 1 (1962).

[28] E. Schmitz u. R. Ohme, Angew. Chem. 73, 807 (1961).

sich Hexacyanoferrat(III) als Oxydationsmittel für Hydrazin in Gegenwart eines Olefins, da die Hydrazin-Oxydation nach Weg (p) genau vier Oxydationsäquivalente erfordert [29,30], während nach Weg (q) nur zwei verbraucht werden sollten.



Die Stöchiometrie der Reaktion (q) lässt sich auch neben der nach Gl. (p) stets ablaufenden Oxydation ermitteln, wenn man verbrauchtes Oxydationsmittel und entstandenes Stickstoffvolumen gleichzeitig bestimmt. Bezeichnet man die Summe der nach den Wegen (p) und (q) verbrauchten Oxydationsäquivalente als $\text{Ox} = \text{Ox}_p + \text{Ox}_q$ und die freigesetzten Mole Stickstoff als $B = N_{2p} + N_{2q}$, so lassen sich zu jedem Zeitpunkt der Reaktion (langsame Zugabe der $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3\ominus}$ -Lösung zur alkalischen Lösung von Olefin + Hydrazin) die Mole hydrierten Olefins (C) nach

$$C = \text{Ox}_p/2 = 2B - \text{Ox}/2$$

leicht ermitteln [13–15]. Tatsächlich stimmen die so berechneten Werte mit den durch bromometrische Titration des unverbrauchten Olefins gefundenen innerhalb der Fehlergrenze von $\pm 4\%$ überein.

Trägt man die Ausbeute an hydriertem Olefin gegen das Verhältnis Oxydationsäquivalente/Mol eingesetztes Olefin auf, so resultieren die Kurven der Abbildung 1. Bei ausschließlicher Olefin-Hydrierung nach Gleichung (q) ist die ausgezogene Gerade zu erwarten. In Wirklichkeit konkurriert mit Reaktion (q) die Oxydation des Hydrazins zu Stickstoff gemäß Gleichung (p). Die Konkurrenzreaktion hängt von der Natur der Olefine ab, welche sich auf diese Weise leicht nach ihrer Hydrierbarkeit ordnen lassen (siehe Abschn. IV.C) [14,15].

Da für die Hydrierung stets die Stöchiometrie nach Gleichung (q) gefunden wird [31], ist für das hydrierende Agens die Oxydationsstufe des Diimins gesichert, ohne daß dessen Struktur damit festgelegt ist.

B. Stereochemie der Hydrierung

Wie Tabelle 1 zeigt, verläuft die Hydrierung der Kohlenstoff-Mehrfachbindung streng stereospezifisch unter *cis*-Addition der eintretenden H-Atome, nach IR-Analyse [13–15,32] und Gaschromatographie [13,14] zu mindestens 97 bis 98 %. N_2D_2 führt Deuterium ebenso eindeutig unter *cis*-Addition in das Olefin ein [32] – im Gegensatz zur katalytischen Deuterierung, bei der es nachträglich noch zu Austauschreaktionen am Katalysator kommt.

Tabelle 1. Stereochemie der Olefin-Hydrierung mit Diimin.

Diimin-Quelle	Substrat	Produkt	Lit.
$\text{N}_2\text{H}_4/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3\ominus}$ $\text{H}_2\text{N}-\text{OSO}_3^\ominus/\text{OH}^\ominus$	Phenylpropionsäure [*] Phenylpropionsäure [*]	cis-Zimtsäure cis-Zimtsäure	[13–15] [27]
$\text{N}_2\text{H}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ $\text{C}_6\text{H}_5-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{NH}_2$	Diphenylacetylen [*] Diphenylacetylen [*]	cis-Stilben cis-Stilben	[32] [21]
$\text{N}_2\text{H}_4/\text{H}_2\text{O}_2$	Dimethylmaleinsäure	meso-2,3-Dimethylbernsteinsäure	[32]
$\text{N}_2\text{D}_4/\text{Oxydans}$ oder $\text{KO}_2\text{C}-\text{N}=\text{N}-\text{CO}_2\text{K}/\text{D}_2\text{O}$	Maleinsäure Fumarsäure cis-2-Buten-1,4-diol trans-2-Buten-1,4-diol cis-Stilben trans-Stilben	meso-[2,3- D_2]-Bernsteinsäure (\pm) -[2,3- D_2]-Bernsteinsäure meso-[2,3- D_2]-Butan-1,4-diol (\pm) -[2,3- D_2]-Butan-1,4-diol meso-[1,2- D_2]-Diphenyläthan (\pm) -[1,2- D_2]-1,2-Diphenyläthan	[32] [32] [32] [32] [32] [32]

[*] Auch bei Diimin-Unterschluß werden Acetylenderivate nebenher perhydriert.

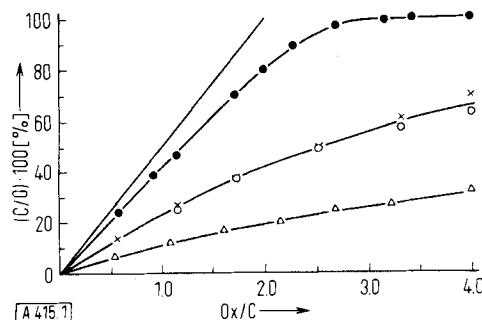


Abb. 1. Hydrierungskurven für Fumarsäure (●), trans-Zimtsäure (x und o) sowie cis-Zimtsäure (Δ). [Vorgelegt wurden: 6 mMol Säure, 36 mMol Hydrazinhydrat, 100 mMol Äthanolamin, mit Wasser auf 100 ml aufgefüllt. 40 ml 0,600 N $K_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ -Lösung wurden in etwa 60 min zugefügt. pH = 10–11; T = 25,0 °C].

Abszisse: Ox/O = verbrauchte Oxydationsäquivalente/Mol eingesetzten Olefins.

Ordinate: (C/O) · 100 = Prozentsatz hydrierten Olefins.

[29] P. R. Ray u. H. K. Sen, Z. anorg. allg. Chem. 76, 380 (1912).

[30] C. J. Dernbach u. J. P. Mehlig, Ind. Engng. Chem., analyt. Edit., 14, 58 (1942).

Da die Stereospezifität sowohl für verschiedene Olefine als auch für verschiedene „Wasserstoff-Quellen“ gilt, muß man fordern:

1. Die Hydrierung wird in allen Fällen vom gleichen Agens bewirkt.
2. Die beiden Wasserstoffatome werden gleichzeitig übertragen.

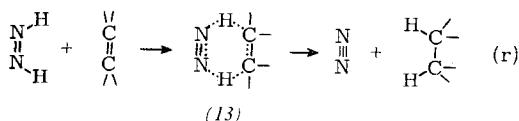
Damit darf – unter Berücksichtigung der Stöchiometrie – die Existenz des Diimins als erwiesen gelten. Die Hydrierung ist als Synchronprozeß (r) zu formulieren [13–15, 32].

Eine stufenweise Wasserstoff-Übertragung, z.B. über $\text{H}-\text{N}=\text{N}^\oplus$, scheidet aus. Dagegen ist das unsymmetrische

[31] Die Stöchiometrie nach F. AyIward und M. Sawistowska, Chem. and Ind. 1961, 433 und J. chem. Soc. (London) 1964, 1435,

2 $\text{N}_2\text{H}_4 + 3/2 \text{O}_2 + >\text{C}=\text{C}< \rightarrow >\text{CH}-\text{CH} + 2 \text{N}_2 + 3 \text{H}_2\text{O}$ trifft sicherlich nicht zu. Wahrscheinlich führt das gasförmige Oxydationsmittel zu Schwierigkeiten bei der Auswertung.

[32] E. J. Corey, W. L. Mock u. D. J. Pasto, J. Amer. chem. Soc. 83, 2957 (1961).

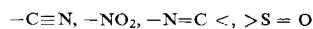


Isomere des Diimins, $\text{H}_2\overset{\oplus}{\text{N}}=\text{N}^{\ominus}$, als cis-Wasserstoffüberträger nicht auszuschließen [32]. Jedoch spricht die gleiche Wirkung unterschiedlicher Diimin-Quellen für das symmetrische, ungeladene Diimin. Allerdings setzt der cyclische Übergangszustand (13) die cis-Form des Diimins voraus. Tatsächlich scheint Diimin im festen Zustand nach dem IR-Spektrum ausschließlich in der cis-Form vorzuliegen, während für gasförmiges Diimin die Konfiguration bisher nicht eindeutig festgelegt werden konnte [32a].

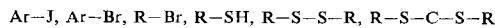
Falls – wie beim Disfluordiimin – die cis-Form um etwa 27 kcal/Mol energiereicher als die trans-Form ist [33], muß die kinetisch kontrollierte Bildung von cis-Diimin aus Vorstufen gefordert werden [14]. Bei geringerer Energiedifferenz ist eine rasche Gleichgewichtseinstellung zwischen den Stereoisomeren anzunehmen [32].

C. Substratspezifität der Hydrierung

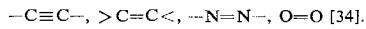
In Übereinstimmung mit dem symmetrischen Übergangszustand (13) zeigt die Hydrierung mit Diimin eine hohe Substratspezifität. Unsymmetrische Doppelbindungen wie



werden nicht angegriffen [13, 14, 34]. Auch keinerlei Hydrogenolyse der Bindungen



ist zu beobachten [13, 14, 34]; die Wasserstoff-Übertragung erfolgt vielmehr allgemein auf symmetrische Mehrfachbindungen von Typ



Diese ausgeprägten Unterschiede ermöglichen streng selektive Hydrierungen. Da selbst die labile Disulfid-Bindung intakt bleibt, läßt sich Diallyldisulfid in 93- bis 100-proz. Ausbeute glatt zu Dipropyldisulfid hydrieren, eine Reaktion, die auf keinem anderen Wege zu bewerkstelligen ist [34].

Die N=N-Doppelbindung des Azobenzols nimmt aus verschiedenen Diimin-Quellen glatt Wasserstoff auf [8, 14, 16, 17, 25, 26]. Ein sehr aktiver H-Acceptor ist Azo-dicarbonamid. Die in Wasser fast unlösliche Verbindung reagiert in Suspension nicht nur rasch mit Diimin, sondern wird sogar von Hydrazin selbst hydriert [14]. Daraus geht hervor, daß der Thielesche Versuch [Gl. (a) und (b)] [3] keine Aussage über die Disproportionierung des Diimins erlaubt und die Raschigsche Deutung [5a, 5b] wahrscheinlich zutrifft (siehe Abschn. I). Die Art des Olefins selbst übt einen starken Einfluß auf die relative Hydrierungsgeschwindigkeit aus, wie bereits Abbildung 1 erkennen läßt. Die Abweichungen der Hydrierungskurven von der Soll-Geraden resultieren aus der Konkurrenz: Hydrierung des Olefins und Folgereaktionen des Diimins.

[32a] E. J. Blau u. B. F. Hochheimer, J. chem. Physics 41, 1174 (1964).

[33] C. G. Hoffman u. R. G. Neville, Chem. Reviews 62, 1 (1962).

[34] E. E. van Tamelen, R. S. Dewey, M. F. Lease u. W. H. Pirkle, J. Amer. chem. Soc. 83, 4302 (1961).

Da unter den standardisierten Bedingungen nur das Olefin variiert wird, lassen sich relative Hydrierungsgeschwindigkeiten berechnen [14, 35]. Diese sind für mehrere olefinische Carbonsäuren in Tabelle 2 aufgeführt und auf Fumarsäure = 100 [14] bezogen. Außerdem ist der Hydrierungsgrad nach Entwickeln von einem Äquivalent Diimin mit aufgenommen [14].

Tabelle 2. Ausbeute (C/O) der Hydrierung olefinischer Carbonsäuren durch 1 Mol Diimin sowie relative Hydrierungsgeschwindigkeit v_r . (Vgl. Abb. 1).

Nr.	Olefinische Carbonsäure	(C/O) · 100 [%]	v_r
1	Fumarsäure	80	100
2	Acrylsäure [36]	~74	~52
3	Undecensäure	69	40
4	Maleinsäure	41	10
5	Maleinamidsäure [36]	38	8
6	Crotonsäure [36]	22	5
7	Methylfumarsäure	18	3
8	Methylmaleinsäure	4	0,7
9	Äthylentetracarbonsäure [36]	2,9	0,3
10	β,β -Dimethylacrylsäure [36]	2,6	0,3
11	Dimethylfumarsäure	≈ 0	0,0
12	Dimethylmaleinsäure	≈ 0	0,0
13	trans-Zimtsäure	41	10
14	p-Dimethylaminozimtsäure	32	8
15	p-Methoxyzimtsäure	37	8
16	p-Chlorzimtsäure	37–39	8–9
17	p-Nitrozimtsäure	35–44	7–11
18	o-Chlorzimtsäure	44	11
19	cis-Zimtsäure	20	3
20	α -Methylzimtsäure	5	1,4
21	β -Methylzimtsäure	5	1,4

Aus den enormen Unterschieden der relativen Hydrierungsgeschwindigkeiten (Tabelle 2) lassen sich folgende Gesetzmäßigkeiten erkennen, die ebenfalls den cyclischen Übergangszustand (13) stützen:

- trans-Olefine werden um den Faktor 3–10 rascher hydriert als cis-Olefine (vgl. Nr. 1 und 4; 7 und 8; 13 und 19 in Tabelle 2).
- Mit wachsender Substituentenzahl an der Doppelbindung sinkt die Hydrierungsgeschwindigkeit rapide (ein Substituent: Nr. 2, 3; zwei Substituenten: (1), Nr. 4, 5, 6, 13, 19; drei Substituenten: Nr. 7, 8, 10, 20, 21; vier Substituenten: Nr. 9, 11, 12 in Tabelle 2).

Die relative Hydrierbarkeit sämtlicher stellungs- und stereoisomerer n-Undecene durch Diimin bestätigt diese Ergebnisse [37].

Beide Befunde (Punkte 1 und 2) sind allgemein für cyclische Übergangszustände bei Additionen an Doppelbindungen zu erwarten [38], wie systematische Untersuchungen der 1,3-dipolaren- [38] und der Dien-Addition [39] zeigen. Da im Übergangszustand die Bindungswinkel des Olefins von 120° gegen 109° komprimiert werden, erhöhen Substituenten an der

[35] S. Hünig u. H. R. Müller, Angew. Chem. 74, 215 (1962); Angew. Chem. internat. Edit. 1, 213 (1962).

[36] Unveröffentlichte Versuche mit H. R. Müller.

[37] F. Asinger, B. Fell, G. Hadik u. G. Steffan, Chem. Ber. 97, 1568 (1964). Nach F. Aylward und M. Sawistowska [18] reagieren cis-Olefine etwas rascher als trans-Olefine. Dieser Befund sollte überprüft werden.

[38] R. Huisgen, H. J. Sturm u. H. Wagenhofer, Z. Naturforsch. 17b, 202 (1962); R. Huisgen, Angew. Chem. 75, 742 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 2, 633 (1963).

[39] J. Sauer, H. Wiest u. A. Mielert, Z. Naturforsch. 17b, 203 (1962); J. Sauer, D. Lang u. H. Wiest, ibid. 17b, 206 (1962); Chem. Ber. 97, 3208 (1964).

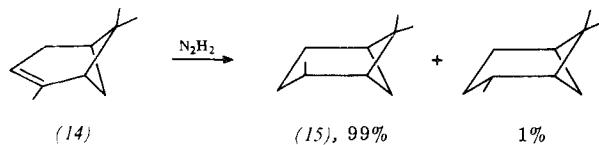
Doppelbindung grundsätzlich die Aktivierungsenergie. Cis-ständige Substituenten sind von dieser gegenseitigen Störung naturgemäß stärker betroffen als trans-ständige, so daß cis-Olefine langsamer reagieren als ihre trans-Isomeren. Darüber hinaus existieren spezifische Substituenteneffekte, da die Desaktivierung in der Reihe $\text{--CO}_2^{\ominus} < \text{--C}_6\text{H}_5 < \text{--CH}_3$ zunimmt, also nicht allein die bloße Raumerfüllung wirksam ist. Wie weit es sich dabei vorwiegend um eine Veränderung der Elektronendichte an der Doppelbindung oder um spezifische Solvation (wäbriges Medium) handelt, ist bisher nicht zu entscheiden [40]. Gegen einen starken Einfluß der π -Elektronendichte spricht Punkt 3, der sich ebenfalls mit einem cyclischen Mechanismus verträgt:

3. p-Substituenten im Phenylkern der Zimtsäure beeinflussen die Hydrierungsgeschwindigkeit praktisch nicht. Der Einfluß ist noch kleiner als bei der 1,3-dipolaren Addition [38]. Da die Hydrierungsreaktion etwa 70 kcal/Mol freisetzt [7, 16], ist nach dem Hammond-Prinzip [41] die Lage des Übergangszustandes weitgehend auf Seiten der Substrate anzunehmen. Der geringe elektronische Substituenteneinfluß paßt zu diesem Bild.

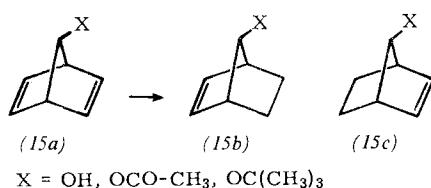
Auffällig ist, daß Dimethylmaleinsäure hydriert wird (mit Hydrazin/H₂O₂ in Methanol) [32], während unter unseren Bedingungen weder diese noch die zweifellos reaktivere Dimethylfumarsäure nennenswert zu hydrieren ist, selbst wenn 9 Äquivalente Diimin einwirken [14]. In Übereinstimmung damit wird auch Δ^9 -Octalin von zerfallendem Benzolsulfonsäure-hydrazid in siedendem Glykolmonomethyläther nicht angegriffen [21].

Als Folge der großen Stereoselektivität und der räumlichen Verhältnisse im Übergangszustand (13) greift Diimin das Olefin stets von der am wenigsten behinderten Seite an, selbst wenn dann das thermodynamisch labile Hydrierungsprodukt entsteht [42].

Besonders eindrucksvoll tritt diese stereokinetische Kontrolle der Hydrierung beim α -Pinen (14) auf, aus dem Diimin in 99-proz. Ausbeute cis-Pinan (15) (mit ungünstiger Stellung der Methylgruppe) erzeugt [42].



7-substituierte Norbornadiene (15a) werden entgegen aller Erwartung ausschließlich an der syn-Doppelbindung zu (15b) hydriert und nicht zu (15c). Mit N₂D₂ treten dabei exo-ständig D-Atome ein [42a].



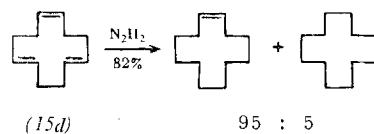
[40] Möglicherweise spielt die Polarisierbarkeit des Substituenten eine Rolle; vgl. [38].

[41] G. S. Hammond, J. Amer. chem. Soc. 77, 334 (1955).

[42] E. E. van Tamelen u. R. J. Timmons, J. Amer. chem. Soc. 84, 1067 (1962).

[42a] W. C. Baird jr., B. Franzus u. J. H. Surridge, Abstr. 148. Meeting Amer. chem. Soc., S. 915 (1964).

Der starre Ring des cis.trans.trans-1,5,9-Cyclododeca-triens (15d) schafft für den Übergangszustand der Diimin-Reaktion so große Konformationsunterschiede,



daß die trans-Doppelbindungen spezifisch hydriert werden können. Diese ausgeprägte Selektivität wird bei offenkettigen Olefinen nicht beobachtet.

V. Hydrierung mit „Hydrazin“

Der Nachweis, daß nicht Hydrazin selbst, sondern oxydativ gebildetes Diimin Doppelbindungen hydriert, liefert den Schlüssel für zahlreiche Hydrierungsreaktionen, die bisher dem Hydrazin zugeschrieben wurden [43].

Bereits 1914 isolierten Falciola und Mannino aus einem Gemisch von Ölsäureestern und Hydrazinhydrat nach Stehen bei Raumtemperatur Stearinsäure-hydrazid [44]. Diese erstaunlich milde und zugleich unerwartete Hydrierung einer isolierten olefinischen Doppelbindung ist später sowohl an den Estern [44–46] als auch an den ungesättigten Fettsäuren selbst [47, 48] immer wieder beobachtet worden. In einem Patent wird diese Reaktion sogar zum gleichzeitigen Härteten und Raffinieren von Ölen empfohlen [49].

Spaltet man beim letzten Schritt der Synthese von Dioleylcephalinen den Phthaloylrest wie üblich [50] mit Hydrazin ab, so tritt Hydrierung ein [51].

Die systematische Untersuchung der Hydrierung ungesättigter Fettsäuren durch „Hydrazin“ leidet unter der mangelnden Reproduzierbarkeit [52–57].

Immerhin gelang die Feststellung, daß während der Hydrierung die Doppelbindung weder wandert [53, 55,

[43] Die bekannten Reduktionen mit Hydrazin und einem Katalysator (Palladium, Raney-Nickel usw.) haben mit dem vorliegenden Problem nichts zu tun. (Vgl. A. Furst u. R. E. Moore, J. Amer. chem. Soc. 79, 5492 (1957); Houben-Weyl: Methoden der organischen Chemie. G. Thieme-Verlag, Stuttgart 1957, Bd. 11, S. 454.).

[44] P. Falciola u. A. Mannino, Ann. Chim. applicata 2, 351 (1914).

[45] P. Falciola, Gazz. chim. ital. 50, I, 162 (1920); Chem. Zbl. 1920 III, 276.

[46] J. van Alphen, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 44, 1064 (1925).

[47] J. Hanuš u. J. Voříšek, Collect. Trav. chim. Tchécoslov. I, 223 (1929); Chem. Zbl. 1929 II, 551.

[48] J. Voříšek, Chem. Listy 26, 285 (1932).

[49] Brit. Pat. 621037 (1945), Erf.: E. L. D'Astecky-Callery.

[50] H. R. Ing u. R. H. Manske, J. chem. Soc. (London) 1926, 2348.

[51] T. Malkin, Chem. and Ind. 1961, 605.

[52] M. K. Pajari, Fette u. Seifen 51, 347 (1944).

[53] F. Aylward u. C. V. Narayano Rao, J. appl. Chem. 6, 248, 559 (1956); 7, 134, 137 (1957).

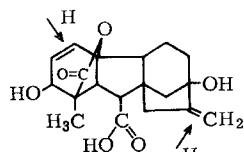
[54] C. V. Narayano Rao, J. sci. ind. Res. (New Delhi), Sect. B 17, 204 (1958); 18, 131 (1959); Chem. Abstr. 53, 1125 (1959); 53, 21631 (1959).

[55] K. Schilling, Fette u. Seifen 63, 421 (1961); 65, 395 (1963).

[56] C. R. Scholfield, E. P. Jones, J. Nowakowska, E. Selke u. H. J. Dutton, J. Amer. Oil Chemists' Soc. 38, 208 (1961).

[57] N. Dinh-Nguyen, R. Ryhage u. S. Ställberg-Stenhagen, Ark. Kemi 15, 433 (1960).

58] noch Isomerisierung zur trans-Form eintritt [58]. Daher kann mit N_2D_4 die Lage der Doppelbindung in der Kette eindeutig markiert werden, während die katalytische Deuterierung von einer Doppelbindungsverschiebung begleitet sein kann [57]. Konkurrenzversuche zeigen, daß endständige Doppelbindungen rascher hydriert werden als mittelständige, desgleichen konjugierte schneller als isolierte [55]. Für eine präparative Ausnutzung sind die Unterschiede jedoch zu klein (vgl. Tabelle 2) [13, 14]. Außerhalb der Fettsäure-Chemie ist die Hydrierung mit „Hydrazin“ kaum angewendet worden. Lediglich *Hans Fischer* hydrierte auf diese Weise Vinylgruppen in Porphyrinen [59]. Neuerdings hydrierte *Cross* [60] Gibberellinsäure (16), die inzwischen auch mit Diimin aus definierter Diimin-Quelle reduziert wurde [16].



(16)

Bei allen diesen Reaktionen blieb die Bedeutung des Luftsauerstoffs verborgen; erst von den Autoren [13–16] und 1961 von *Aylward* und *Sawistowska* [18, 61] wurde sie erkannt. Die Hydrierung aromatischer Azoverbindungen durch Hydrazin [62, 63] ist ebenfalls an die Anwesenheit von Luft gebunden [14, 36].

VI. Folgereaktionen des Diimins

Bisher ist die Frage offen geblieben, in welcher Weise Diimin reagiert, wenn kein fremder Acceptor den labilen Wasserstoff übernimmt, die Frage also, ob nach *Thiele* Disproportionierung zu Stickstoff und Hydrazin [3] oder nach *Raschig* [5a, 5b] Zerfall in die Elemente eintritt [vgl. Abschn. I].

A. Konkurrenz von Disproportionierung und Zerfall

Die Antwort wurde zuerst bei der Diimin-Quelle Benzolsulfonsäure-hydrazid gefunden, da sich hier die zu erwartenden Gase Stickstoff und Wasserstoff quantitativ bestimmen lassen, ohne daß Verfälschungen durch das Oxydationsmittel oder die Diimin-Quelle selbst zu befürchten sind [21, 64].

- [58] B. N. Tjutjuminkow u. I. J. Nowitzkaja, Öl- u. Fett-Ind. (russ.) 24, 12 (1958).
- [59] H. Fischer u. H. Gibian, Liebigs Ann. Chem. 548, 183 (1941).
- [60] E. Cross, J. chem. Soc. (London) 1960, 3028.
- [61] F. Aylward u. M. Sawistowska, Chem. and Ind. 1961, 404, 433.
- [62] W. C. J. Ross u. G. P. Warwick, Nature (London) 176, 298 (1955); J. chem. Soc. (London) 1956, 1724.
- [63] W. H. Stafford, M. Los u. N. Thomson, Chem. and Ind. 1956, 1277.
- [64] S. Hüning, H. R. Müller u. W. Thier, Angew. Chem. 75, 298 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 2, 214 (1963).

Wie Abbildung 2 zeigt, zerfällt Benzolsulfonsäure-hydrazid nur in stark alkalischer Lösung eindeutig, d. h. quantitativ, nach dem Raschig-Schema [5a, 5b] [Gl. (c); siehe Abschn. I]. Mit sinkender Alkalikonzentration nimmt jedoch das Gasvolumen ab, obwohl in allen

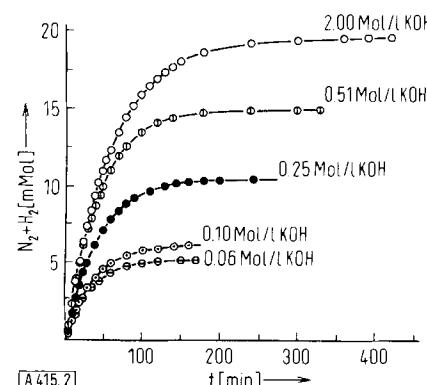


Abb. 2. Gasausbeute ($N_2 + H_2$) bei der Zersetzung von $10,0 \text{ mmol}$ Benzolsulfonsäurehydrazid in 165 ml Glykolmonomethyläther bei 99°C (in Abhängigkeit von der KOH-Konzentration und der Zeit). (Vgl. Tabelle 3).

Fällen das eingesetzte Sulfonsäure-hydrazid völlig verbraucht wird. Laut Gasanalyse fällt der Wasserstoff-Anteil doppelt so stark ab wie der Stickstoff-Anteil, bis schließlich im schwach alkalischen Medium das freigesetzte Gas nur noch aus Stickstoff besteht (Tabelle 3). Man erkennt aus Tabelle 3, daß die nach dem Raschig-Schema (c) fehlende Gasmenge ($N_2 + 2 H_2$) quantitativ als Hydrazin auftritt, denn innerhalb der Fehlergrenzen findet man $[N_2 + H_2] + 3 [N_2H_4] = 200\%$.

Tabelle 3. Gesamte Gasmenge sowie Hydrazin-, Wasserstoff- und Stickstoff-Menge bei der Spaltung von 10 mMol Benzolsulfonsäurehydrazid in 165 ml Glykolmonomethyläther bei 99°C .

KOH [Mol/l] [a]	$N_2 + H_2$ [%] [b]	N_2 [%] [c]	H_2 [%] [c]	N_2H_4 [%] [c]	Diimin Disproportionierung [%]	Zerfall [%]
2.00	196	99	97	1	3	97
0.51	150	83	67	17	33	67
0.25	104	67	37	32	63	37
0.10	62	54	8	46	92	8
0.06	52	51	1	49	99	1

[a] KOH-Anfangskonzentration.

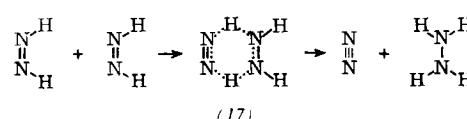
[b] 2 Mol pro Mol Benzolsulfonsäurehydrazid $\equiv 200\%$.

[c] 1 Mol pro Mol Benzolsulfonsäurehydrazid $\equiv 100\%$.

Beim Zerfall des Diimins entstehen Produkte der Zusammensetzung ($2 N_2 + 2 H_2$) und bei der Disproportionierung der Zusammensetzung ($N_2 + N_2H_4$). Bei der Disproportionierung fehlt also gegenüber dem Zerfall Gas der Zusammensetzung ($N_2 + 2 H_2$).

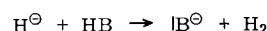
Disproportionierung und Zerfall des Diimins sind also Konkurrenzreaktionen.

Die Disproportionierung ist zweifellos als Hydrierung eines zweiten Diiminmoleküls aufzufassen, wobei – in Analogie zur Olefin-Hydrierung [vgl. (13)] – ein cyclischer Übergangszustand (17) wahrscheinlich ist. Die

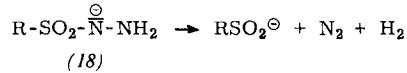


(17)

freigesetzte Energie von ca. 75 kcal/Mol [7,16] entspricht der Olefin-Hydrierung. Der Zerfall des Diimins ist eindeutig basenkatalysiert, verläuft also vermutlich nach Gleichung (s) über das Anion des Diimins, das



nach Gleichung (t) ein Hydrid-Ion und damit schließlich Wasserstoff freisetzt. Die Möglichkeit, daß der Zerfall nach *Raschig* nicht an der Diimin-Stufe angreift, son-



dern direkt vom Sulfonsäure-hydrazid-Anion (18) ausgeht, ist durch das gleichartige Verhalten anderer Diimin-Quellen auszuschließen.

Verseift man N,N'-Dimethoxycarbonyl-anthracen-9,10-bis-imin (3) in siedendem Glykolmonomethyläther etwa bei 125 °C, also unter Bedingungen, unter denen das zu erwartende Bisimin (5) sofort Diimin abspaltet, so nimmt auch hier die entwickelte Gasmenge mit wachsender KOH-Konzentration zu. Der Zerfall des auf diesem Weg entwickelten Diimins zeigt also die gleiche Basenabhängigkeit (siehe Abb. 3) [36].

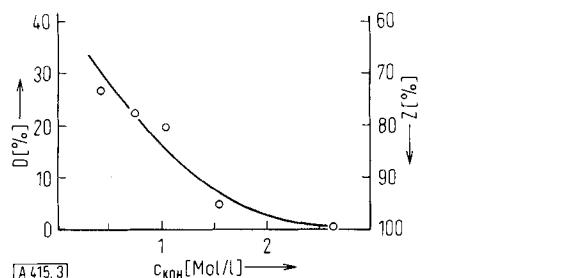


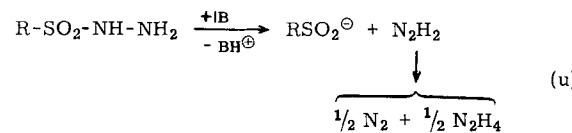
Abb. 3. Disproportionierung (D [%]) und Zerfall (Z [%]) des Diimins aus 1,4 mMol N,N'-Dimethoxycarbonyl-anthracenbisimin (3) in 25 ml siedendem Glykolmonomethyläther in Abhängigkeit von der KOH-Konzentration (c).

B. Konkurrenz von Zerfall und Olefin-Hydrierung

Da die Olefin-Hydrierung über neutrales Diimin läuft, senkt dessen Deprotonierung und anschließender Zerfall in stark alkalischer Lösung die Hydrierungsausbeute. So wird Tolan von zerfallendem Benzolsulfonsäure-hydrazid in 2,5 N KOH/Glykolmonomethyläther nicht mehr angegriffen; das reaktivere Styrol wird jedoch unter gleichen Bedingungen zu 77 % hydriert [21]. Daraus ist zu schließen, daß entweder die Deprotonierung des Diimins mit ähnlicher Geschwindigkeit verläuft wie die Olefin-Hydrierung oder – wie in Gleichung (s) formuliert – die Deprotonierung zu einem sich rasch einstellenden Gleichgewicht führt und die Zerfalls geschwindigkeit des Anions in die Größenordnung der Olefin-Hydrierung kommt. Die zweite Deutung würde eine rasche cis-trans-Isomerisierung des Diimins verständlich machen.

Auch die sinkende Hydrierungsausbeute im System Hydrazin/Hexacyanoferrat(III)/Undecensäure bei wachsender Alkalikonzentration ist auf konkurrierenden Raschig-Zerfall des Diimins zurückzuführen [13, 14].

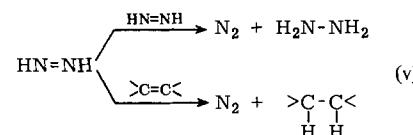
Bei Sulfonsäure-hydraziden als Diimin-Quelle ist diese störende Nebenreaktion in allen untersuchten Fällen durch Äthanolamin als Base völlig ausgeschaltet. (Das entstehende Diimin reagiert ausschließlich unter Disproportionierung [siehe Reaktion (u)]. Dies ist zugleich



die beste Bedingung für Olefin-Hydrierungen; schwefelhaltige Nebenprodukte treten nicht auf [21]. (Vgl. die thermische Spaltung der Sulfonsäure-hydrazide nach Abschn. VIII).

C. Konkurrenz von Disproportionierung und Olefin-Hydrierung

Da die Disproportionierung des Diimins als Selbsthydrierung anzusehen ist, konkurriert diese mit der Olefin-Hydrierung nach Schema (v).



Demgemäß drängt eine höhere Oleinkonzentration bei gleicher stationärer Diiminkonzentration die Disproportionierung zurück, wie aus Abbildung 4 hervorgeht [21]. Das Verhältnis beider Reaktionsgeschwindigkeiten hängt natürlich

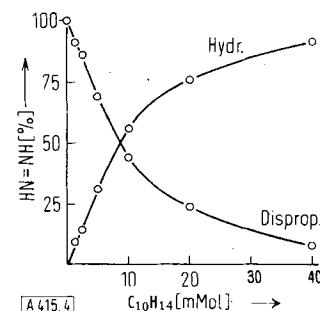


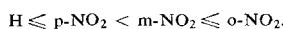
Abb. 4. Disproportionierung und Olefin-Hydrierung bei der Reaktion von 10 mMol Benzolsulfonsäurehydrazid mit Dihydro-dicyclopentadien (3a,4,5,6,7,7a-Hexahydro-4,7-methanoinden) (C₁₀H₁₄) in 150 ml Glykolmonomethyläther/Äthanolamin bei 78,8 °C.

auch von der Hydrierbarkeit des Olefins ab (siehe Abschn. IV.B und C). Außerdem zeigen die beiden Konkurrenzreaktionen einen sehr verschiedenen Temperaturkoeffizienten. Entwickelt man nämlich Diimin aus verschiedenen substituierten Benzolsulfonsäure-hydraziden bei den Temperaturen, bei denen sie mit gleicher Geschwindigkeit zerfallen, so führt dennoch die gleiche stationäre Diiminkonzentration zu sehr verschiedenen Hydrierungsausbeuten (Tab. 4) [21]. Wegen der wesentlich höheren Aktivierungsenergie der Olefin-Hydrierung im Vergleich zur Disproportionierung sind hohe Hydrierungsausbeuten bei hohen Temperaturen zu erwarten.

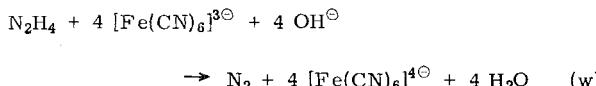
Tabelle 4. Reaktion von 5 mMol Sulfonsäurehydraziden mit 5 mMol Dihydro-dicyclopentadien in 60 ml Glykolmonomethyläther/Äthanolamin.

Hydrazid	Temp. [°C]	N ₂ H ₂ -Disproportion- port. [%]	hydrierend wir- kendes N ₂ H ₂ [%]
C ₆ H ₅ -SO ₂ N ₂ H ₃	104,9	55 ± 2	45 ± 2
m-NO ₂ -C ₆ H ₄ -SO ₂ N ₂ H ₃	78,8	69	31
o-NO ₂ -C ₆ H ₄ -SO ₂ N ₂ H ₃	39,1	97	3

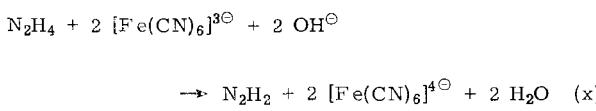
Tabelle 4 zeigt zugleich – unter Einbeziehung von p-Nitrobenzolsulfonsäure-hydrazid [21] – für die folgende Substituentenreihe steigende Spaltungsgeschwindigkeit (wobei früher der p-Nitrogruppe eine stärkere Wirkung zugeschrieben wurde als der m-Nitrogruppe [65]):



Tatsächlich ist die einzige Folgereaktion des Diimins im schwach basischen Medium die Wasserstoff-Übertragung auf eine symmetrische Doppelbindung – selbst in Gegenwart von Hexacyanoferrat(III). Läßt man nämlich eine Hydrazinlösung zur vorgelegten Undecensäure/Hexacyanoferrat(III)-Lösung laufen, so wird trotz dauernden Überschusses an Oxydationsmittel das Olefin weitgehend hydriert. Dieser völlig unerwartete Erfolg der inversen Reaktionsführung bezeugt eindrucksvoll, daß die weitere *Oxydation des Diimins für die Olefin-Hydrierung keine Rolle spielt*.



Dem stöchiometrischen Umsatz (w) [10, 29] entspricht also nur bis zur Diimin-Stufe eine direkte Oxydation (x).



Bei der anschließenden Disproportionierung (y) entsteht Hydrazin, das erneut zum Diimin oxydiert wird.



Im gleichen Sinne ist die anodische Oxydation des Hydrazins [11] zu interpretieren.

Von den Geschwindigkeiten der beiden konkurrierenden Reaktionen wächst nur die der Disproportionierung mit dem Quadrat der intermediären Diiminkonzentration. (Die Geschwindigkeit der Olefin-Hydrierung wächst mit der 1. Potenz der Diiminkonzentration). Daher senken z. B. im System [Fe(CN)₆]³⁻/Undecensäure alle Bedingungen, die zu einer Steigerung der Diiminkonzentration führen, die Hydrierungsausbeute [13, 14, 36]:

- erhöhte Zulaufgeschwindigkeit der [Fe(CN)₆]³⁻-Lösung zu N₂H₄/Undecensäure,
- erhöhte Zulaufgeschwindigkeit von N₂H₄ zu [Fe(CN)₆]³⁻/Undecensäure,

[65] A. Th. Dann u. W. Davies, J. chem. Soc. (London) 1929, 1050; W. Davies, F. R. Storrie u. St. H. Tucker, ibid. 1931, 624.

c) erhöhte N₂H₄-Konzentration im vorgelegten N₂H₄/Undecensäure-Gemisch und

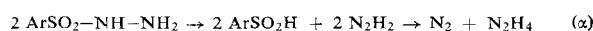
d) erhöhte [Fe(CN)₆]³⁻-Konzentration im vorgelegten [Fe(CN)₆]³⁻/Undecensäure-Gemisch.

VII. Reduktion von Nitrobenzolsulfonsäure-chloriden mit Hydrazin

Tropft man Nitrobenzolsulfonsäure-chloride in Benzol bei 30 bis 60 °C zu überschüssigem Hydrazin in Alkohol, so bildet sich nach Davies [65], entsprechend der stöchiometrischen Gleichung (z), Sulfinsäure in hoher Aus-



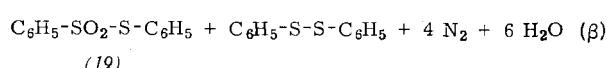
beute zusammen mit der berechneten Menge Stickstoff. Die Reaktion dient sowohl zur Darstellung von Sulfinsäuren als auch – durch Temperaturvariation – zur Trennung isomerer Nitrobenzolsulfonsäure-chloride



[65]. Nach den nunmehr vorliegendem Ergebnissen spaltet sich das primär gebildete Sulfonsäure-hydrazid (vgl. Tabelle 4) nach Gleichung (α). Das Sulfonsäure-chlorid wird also weder durch Hydrazin noch durch Diimin direkt reduziert [21].

VIII. Thermische Spaltung des Benzolsulfonsäure-hydrazids

Die in Abschnitt VII beschriebene Spaltung des Benzolsulfonsäure-hydrazids steht scheinbar im Widerspruch zu der technisch genutzten thermischen Zersetzung [66],



bei der summarisch nach Gleichung (β) neben S-Phenylthiobenzolsulfonsäureester (19) [67] Diphenyldisulfid

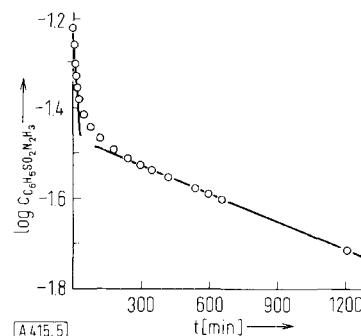


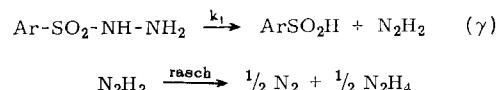
Abb. 5. Zeitlicher Verlauf der thermischen Spaltung von 10 mMol Benzolsulfonsäure-hydrazid in 165 ml Glykolmonomethyläther bei 119,2 °C.

[66] F. Lober, Angew. Chem. 64, 71 (1952); F. Muth in Houben-Weyl: Methoden der organischen Chemie. 2. Aufl., G. Thieme-Verlag, Stuttgart 1955, Bd. 9, S. 650.

[67] J. Cymerman u. J. B. Willis, J. chem. Soc. (London) 1951, 1332.

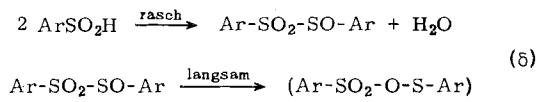
[68] entsteht und der gesamte Stickstoff gasförmig frei wird [68]. Die Reaktion (β) verläuft in Stufen, wie bereits die Geschwindigkeit der Stickstoffentbindung in Lösung erkennen läßt (Abb. 5) [21].

Nur die Primärreaktion entspricht der Spaltung des Sulfonsäure-hydrazids ($k_1 = 7,1 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$) nach Gleichung (γ). Dies zeigen die präparativen Olefin-Hydrie-

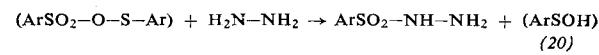


rungen [15, 19–21]. Unterbindet man durch überschüssiges Styrol die Disproportionierung, so steigt die Gasausbeute aufs Doppelte, während die Spaltung mit praktisch gleicher Geschwindigkeit ($k_1 = 8,2 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$) abläuft.

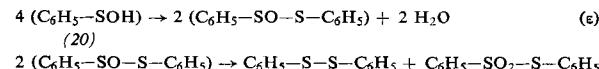
In der Reaktionslösung entstehen durch die Primärspaltung Sulfinsäure und Hydrazin im Verhältnis 2:1. Auf dieser Stufe bleibt die Reaktion stehen, wenn die Sulfinsäure durch eine Base neutralisiert wird (siehe Abschn. VI.B und Abb. 2). Zersetzt man die entsprechende Menge Hydrazinium-dibenzolsulfinit [68] [$(\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{H})_2\text{N}_2\text{H}_4$] unter den Bedingungen der Abb. 5, so wird Stickstoff mit der Geschwindigkeit ($k_2 = 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$) freigesetzt, die für die zweite Spaltungsstufe charakteristisch ist. Auch hierbei entsteht zunächst Diimin, das sich durch die Hydrierung von Allylbenzol



verrät. Auf der zweiten Stufe ist also erneute Bildung von Benzolsulfonsäure-hydrazid anzunehmen, wobei noch unbekannt ist, ob die Reaktionsfolge (δ) [69] vorgeschaltet ist, an die sich die Hydrazidbildung nach



anschließen könnte. Von der zu erwartenden Sulfensäure (20) ist bekannt, daß sie nach Schema (e) in die bei der Benzolsulfonsäure-hydrazid-Spaltung beobachteten Produkte disproportioniert [70].



[68] Th. Curtius u. F. Lorenzen, J. prakt. Chem. 58, 160 (1898).

[69] J. L. Kice u. N. E. Pawlowski, J. org. Chemistry 28, 1162 (1963).

[70] H. J. Backer u. H. Kloosterziel, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 73, 129 (1954).

Dieses in Einzelheiten noch zu beweisende Schema (e) erfüllt die Stöchiometrie der Bruttoreaktion. Voraussetzung für die quantitative Stickstoffentbindung bei der Thermolyse von Benzolsulfonsäure-hydrazid ist also die Bildung freier Sulfinsäure.

Es sei noch erwähnt, daß die thermische Primärspaltung des Benzolsulfonsäure-hydrazids eine wesentlich höhere Ordnung im Übergangszustand erfordert als die Spaltung in Gegenwart von Äthanolamin (Tabelle 5) [21].

Tabelle 5. Thermische Spaltung von 10 mMol Benzolsulfonsäure-hydrazid in 165 ml Glykolmonomethyläther.

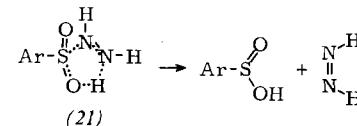
Base	Temp. [°K]	$k_1 \cdot 10^2$ [min ⁻¹] [a]	E_A	ΔH^\ddagger	ΔG^\ddagger	ΔS^\ddagger [cal/grad·Mol] [c]
0,91 M Äthanol- amin	352,0	0,71	23,5	22,8	27,0	-12,0
	372,3	4,4			27,3	-12,2
ohne	372,3	1,94	20,9	20,1	27,9	-21,0
	392,4	8,26			28,3	-20,9

[a] Mittlerer relativer Fehler: $\pm 2\%$.

[b] Mittlerer relativer Fehler: $\pm 3\%$.

[c] Fehlerbereich: $\pm 6\%$.

Da bei gleicher freier Aktivierungsenergie ΔG^\ddagger von 27 bis 28 kcal/Mol der Übergangszustand bei der thermischen Benzolsulfonsäure-hydrazid-Spaltung mit einem fast doppelt so großen Entropieverlust verbunden ist wie bei Anwesenheit eines zusätzlichen Protonenacceptors, wird ein Zwischenzustand (21) wahrscheinlich.



IX. Ausblick

Im letzten Jahrzehnt hat der Einsatz instabiler organischer Neutralmoleküle zu einer Fülle neuartiger Reaktionen geführt. Das Stichwort Carben-Chemie [71] möge genügen. Ganz entsprechend sollten neutrale labile anorganische Reagenzien die organische Synthese bereichern können [19]. Die Chemie der Imene [72] und des Diimins sind erste Früchte auf diesem Feld.

Unser aufrichtiger Dank für die Förderung dieses Arbeitsgebietes gilt dem Fonds der Chemischen Industrie sowie der Badischen Anilin- und Soda-fabrik AG., Ludwigshafen/Rhein.

Eingegangen am 11. August 1964 [A 415]

[71] Neuere Zusammenfassungen: Ph. Miginić, Bull. Soc. chim. France 1962, 2000; E. Chinoporos, Chem. Reviews 63, 235 (1963).

[72] Vgl. L. Horner u. A. Christmann, Angew. Chem. 75, 707 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 2, 599 (1963).