

# Der Mechanismus der Wolff-Kishner-Reaktionen: Reduktion, Eliminierung und Isomerisierung

VON H. H. SZMANT<sup>[\*]</sup>

*Kinetik, Thermodynamik und Lösungsmittelleffekte werden zur Diskussion des Mechanismus der Wolff-Kishner-Reaktion herangezogen. Man nimmt an, daß unter normalen Bedingungen zuerst das trans-Hydrazonanion gebildet wird, welches im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt an seinem Kohlenstoffende ein Proton einfängt. Mehr oder weniger gleichzeitig verliert das trans-Hydrazonanion am Stickstoffende, induziert durch das Lösungsmittel, ein Proton. Die Stereochemie der Wolff-Kishner-Reduktion wird wahrscheinlich von „ortho“-Substituenten beeinflusst und ändert sich auch beim Übergang zu einem protonenfreien, nichtpolaren Reaktionsmedium. Der für die Wolff-Kishner-Reduktion abgeleitete Mechanismus wird auch auf die Wolff-Kishner-Eliminierung und -Isomerisierung übertragen. Die Konformationsanalyse der Zwischenstufen erlaubt es, das Ausmaß der konkurrierenden Reduktionen und Eliminierungen aus den Strukturen acyclischer Systeme zu erklären.*

## 1. Einleitung

Aus den experimentellen Daten der Wolff-Kishner-Reaktionen in protonischen Lösungsmitteln<sup>[1]</sup>, in aprotischen, polaren Lösungsmitteln wie Dimethylsulfoxid<sup>[2]</sup> und in unpolaren Lösungsmitteln wie Toluol<sup>[2d]</sup> kann ein widerspruchsfreier Mechanismus für die drei Wolff-Kishner-Prozesse (Reduktion, Eliminierung und Isomerisierung) abgeleitet werden. Wie in früheren Veröffentlichungen<sup>[1,2b]</sup> sollen hier nur die basenkatalysierten, homogenen Wolff-Kishner-Reaktionen, jedoch nicht die pyrolytischen, durch Platin katalysierten Reaktionen<sup>[3]</sup> besprochen werden. Es wird zunächst der Mechanismus der Wolff-Kishner-Reduktion in protonischen und danach in anderen Lösungsmitteln diskutiert; anschließend wird gezeigt, daß dieser Mechanismus auch auf konkurrierende Nebenreaktionen wie die Wolff-Kishner-Eliminierung und -Isomerisierung angewendet werden kann.

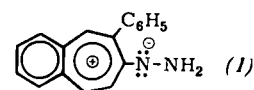
## 2. Der Mechanismus der Wolff-Kishner-Reduktion

Bei der Wolff-Kishner-Reduktion wird ein Keton (oder ein Aldehyd) mit Hydrazinhydrat in das Hydrazon umgewandelt, das bei  $\approx 200^\circ\text{C}$  mit Natrium-

alkoxid in wasserfreiem Alkohol in einen Kohlenwasserstoff und Stickstoff zerfällt. Seibert<sup>[4]</sup> postulierte als erster die Bildung eines Hydrazonanions (2) als Anfangsschritt der Wolff-Kishner-Reaktion. Die Untersuchung der Kinetik ergab, daß die Reaktionsgeschwindigkeit nach der ersten Ordnung von der Konzentration des basischen Katalysators abhängt<sup>[1a]</sup>. Diese Kinetik wird nicht vom Lösungsmittel beeinflusst, obgleich der Erfolg mancher Wolff-Kishner-Reduktionen in überschüssigem Hydrazin darauf hindeutet, daß Hydrazin genügend basisch ist, um selbst als Katalysator zu wirken<sup>[3c]</sup>.

Die Bildung des Hydrazonanions ist zweifellos der erste Schritt der Wolff-Kishner-Reaktion, sie kann aber nicht geschwindigkeitsbestimmend sein, weil sich beispielsweise Benzophenonhydrazon in wasserfreiem Dimethylsulfoxid mit Hilfe des vom Dimethylsulfoxid abgeleiteten Anions ohne wesentliche Stickstoffentwicklung in das Anion überführen läßt<sup>[2c]</sup>. Eigene Untersuchungen<sup>[2b]</sup> ergaben, daß die Reaktionsgeschwindigkeit in OH-haltigen Solventien von der Konzentration des Lösungsmittels abhängt, und daß die Zusammenlagerung des Lösungsmittels mit dem Hydrazonanion temperaturabhängig ist. Daraus kann geschlossen werden, daß die Bildung einer neuen C-H-Bindung am Kohlenstoffende des delokalisierten Hydrazonanions ein wesentlicher Teil des geschwindigkeitsbestimmenden Schrittes der Wolff-Kishner-Reaktion ist.

Wenn dieser Schluß richtig ist, dann sollte eine Wolff-Kishner-Reaktion unmöglich sein, wenn das Kohlenstoffende des Hydrazonanions keine negative Ladung aufnehmen kann. Aus diesem Grunde geht wahrscheinlich das Hydrazon von 2-Phenylbenzo-3-tropon (1) trotz längeren Erwärms auf  $200^\circ\text{C}$  in Gegenwart von basischen Katalysatoren keine Wolff-Kishner-Reaktion ein. Die Elektronenverteilung in



[\*] Prof. Dr. H. H. Szmant  
Puerto Rico Nuclear Center  
San Juan, Puerto Rico (USA)

Das Puerto Rico Nuclear Center wird von der Universität Puerto Rico für die US Atomic Energy Commission betrieben. Diese Arbeit wurde teilweise von der National Science Foundation, Grant GP-5739, unterstützt.

[1] a) H. H. Szmant, H. F. Harnsberger, T. J. Butler u. W. P. Barie, J. Amer. chem. Soc. 74, 2724 (1952); b) H. H. Szmant u. C. H. Harmuth, ibid. 86, 2909 (1964).

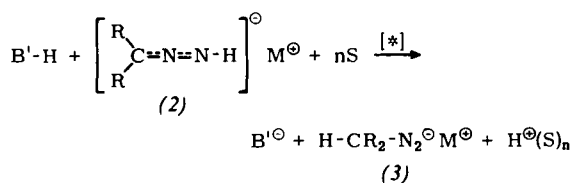
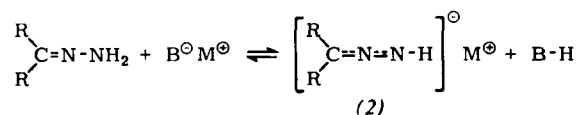
[2] a) D. J. Cram, M. R. V. Sahyun u. G. R. Knox, J. Amer. chem. Soc. 84, 1734 (1962); b) H. H. Szmant u. M. Roman, ibid. 88, 4034 (1966); c) H. H. Szmant u. A. Birke, unveröffentlicht; d) M. F. Grundon, H. B. Henbest u. M. D. Scott, J. chem. Soc. (London) 1963, 1855.

[3] a) A. A. Balandin u. D. N. Vaskevich, Ž. obšč. Chim. 6, 1878 (1936); b) D. Todd, J. Amer. chem. Soc. 71, 1356 (1949); c) Org. Reactions 4, 378 (1948).

[4] W. Seibert, Chem. Ber. 80, 494 (1947); 81, 266 (1948).

solch einem System ist sicher für die beträchtliche Aciditäts-erniedrigung der N-H-Bindungen und für die folglich schwierigere Bildung des Hydrazonanions verantwortlich<sup>[5]</sup>. (Weitere substituierte Ketone, die keine Wolff-Kishner-Reaktion geben, siehe<sup>[5a]</sup>.)

Die Protonenaufnahme durch das Carbanionende im Hydrazonanion ist offenbar nur ein Teil des geschwindigkeitsbestimmenden Schrittes. Dies gibt sich durch folgendes zu erkennen: Für die Wolff-Kishner-Reduktion vieler Hydrazone wurde eine nichtlineare Hammett-Beziehung nachgewiesen<sup>[1b]</sup>; die Aktivierungsenthalpie<sup>[2b]</sup> wird durch Dimethylsulfoxid in einem Konzentrationsbereich (6,75 bis 9 M) allmählich herabgesetzt, in welchem dieser Einfluß nicht nur der Änderung der Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels zugeschrieben werden kann; „ortho“-Substituenten beeinflussen die Geschwindigkeit der Wolff-Kishner-Reaktion deutlich<sup>[1,4]</sup>. Aufgrund dieser Tatsachen kann geschlossen werden, daß im Normalfall beim geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Wolff-Kishner-Reduktion normaler Hydrazone der Protoneneinfall am Kohlenstoffende des Hydrazonanions mehr oder weniger gleichzeitig mit einem durch das Lösungsmittel induzierten Protonenentzug am Stickstoffende zu (3) erfolgt. Neuere Ergebnisse von Kosower und Huang<sup>[6]</sup> liefern nicht nur den Beweis für die Existenz der nichtfaßbaren Diimidstruktur (3), sondern weisen auch auf die Leichtigkeit ihrer Ionisierung hin. Daher kann man annehmen, daß ein nucleophiles Lösungsmittel im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Wolff-Kishner-Reduktion die Ionisierung



$\text{B}^\ominus = \text{R}'\text{O}^\ominus, \text{HO}^\ominus, \text{CH}_3\text{SOCH}_2^\ominus$ , auch  $\text{H}_2\text{N}-\text{NH}_2$   
 $\text{B}'-\text{H} = \text{R}'\text{OH} > \text{H}_2\text{N}-\text{NH}_2 \gg \text{CH}_3\text{SOCH}_3$   
 $\text{S} = \text{CH}_3\text{SOCH}_3 \gg \text{R}'\text{OH}$   
 $\text{M}^\oplus = \text{Na}^\oplus, \text{K}^\oplus \dots$

Schema 1. Mechanismus der Wolff-Kishner-Reduktion. [\*] = geschwindigkeitsbestimmender Schritt.

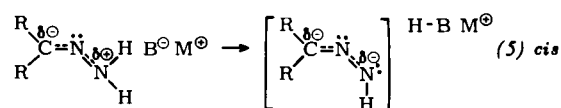
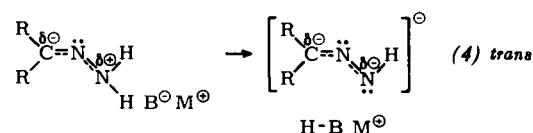
[5] W. Davey u. H. Gottfried, J. org. Chemistry 26, 3699 (1961).  
 [5a] T. Mukai, H. Tsuruta u. T. Nozoe, Tetrahedron Letters 1966, 1063.

[6] E. M. Kosower u. Pih-kuei C. Huang, J. Amer. chem. Soc. 87, 4645 (1965); 89, 3910, 3911 (1967).

der N-H-Bindung fördert und dadurch zur Bildung des Diimidions beiträgt.

Schema 1 zeigt den Mechanismus der Wolff-Kishner-Reduktion. Es ist hervorzuheben, daß die angegebene Formulierung des geschwindigkeitsbestimmenden Schrittes die beobachtete<sup>[2b]</sup> Zunahme der Geschwindigkeit nach Erhöhung der Dielektrizitätskonstanten des Reaktionsmediums erklärt, weil die Ladung des Hydrazonanions bei der Bildung des Diimidions (3) lokalisiert wird, und weil zusätzliche ionische Strukturen entstehen.

Die Stereochemie bei der Bildung des Hydrazonanions ist selbst dann interessant, wenn es sich um ein symmetrisches Hydrazon  $\text{R}_2\text{C}=\text{N}-\text{NH}_2$  handelt, denn die beiden N-H-Bindungen sind nicht gleich. A priori kann angenommen werden, daß die Base vorzugsweise an demjenigen Wasserstoffatom angreift, das am weitesten vom einsamen Elektronenpaar des innenständigen Stickstoffatoms entfernt ist. Es entsteht also das *trans*-Anion (4) und nicht das *cis*-Anion (5).



Die Bildung des *trans*-Anions (4) sollte in solchen protonischen Lösungsmitteln am meisten begünstigt sein, die eine Wasserstoffbrücke leichter zum Kohlenstoffende des Hydrazonanions als zu einem einfachen Carbanion<sup>[7]</sup> bilden können. Dies wird auf den kooperativen Effekt des freien Elektronenpaares am benachbarten Stickstoffatom zurückgeführt. Die geometrischen Isomeren des Hydrazonanions unterscheiden sich sicher ebenso wie die isomeren Allylcarbanionen<sup>[8]</sup>. Die Geometrie der Allylcarbanionen wird von der Struktur des Ausgangsmaterials bestimmt; ihre Stabilität hängt vom Ausmaß der Delokalisierung (Koplanarität) ab. Jedes dieser geometrischen Isomeren führt schließlich zu einem anderen Olefin. Beim Hydrazonanion ist die Verteilung der geometrischen Isomeren kinetisch kontrolliert: nicht nur die Delokalisierung, sondern auch die Abstoßung der freien Elektronenpaare an den benachbarten Stickstoffatomen bestimmt die Stabilität der Ionen, und obgleich beide Isomeren zum gleichen Produkt führen, kann ihre Geometrie den Mechanismus der Reaktion beeinflussen.

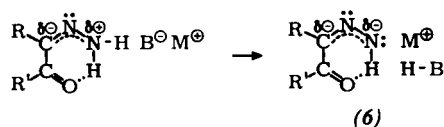
Ein Substituent, der eine starke intramolekulare Wasserstoffbrücke zum Stickstoffende des Hydrazone bilden kann, wird auch die Entstehung des *cis*-Anions auslösen. Dafür eignen sich eine  $\alpha$ -Carbonylgruppe<sup>[9]</sup>

[7] D. J. Cram, Pure appl. Chem. 7, 155 (1963).

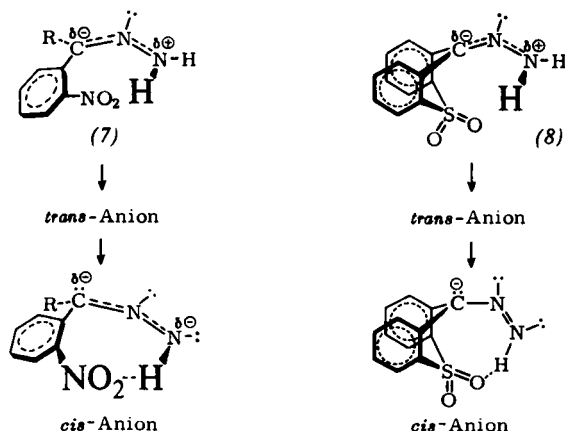
[8] D. H. Hunter u. D. J. Cram, J. Amer. chem. Soc. 86, 5478 (1964).

[9] Vgl. die Situation bei den Äthoxycarbonylhydrazonen (M. Rosenblum, V. Nayak, S. K. Das Gupta u. A. Longroy, J. Amer. chem. Soc. 85, 3874 (1963)).

und die später zu besprechende  $\alpha$ -Hydroxyimino-  
gruppe. Bei  $\alpha$ -Carbonylhydrazonen schaffen die Ko-  
planarität und die günstige Ringgröße des Systems die  
idealen Bedingungen für die Bildung eines *cis*-Anions  
(6). Eine ähnliche Situation könnte auch bei den  
Hydrazonen von 2-Pyridylcarbonylverbindungen vor-  
liegen [11b].



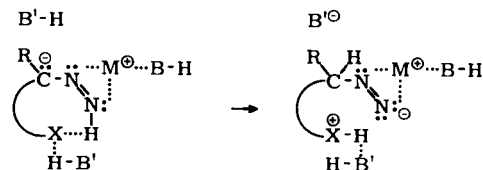
Da das Hydrazonanion im allgemeinen relativ lang-  
lebig ist [12c], könnte eine *trans-cis*-Isomerisierung ein-  
treten, nach der sich dann das *cis*-Isomere am ge-  
schwindigkeitsbestimmenden Schritt beteiligt. Solch  
eine Isomerisierung sollte stattfinden, wenn das Mole-  
kül einen Substituenten enthält, der eine intramole-  
kulare Wasserstoffbrücke wohl mit dem *cis*-Anion,  
jedoch nicht mit dem eigentlichen Hydrazon bilden  
kann. Diese Bedingungen liegen zum Beispiel in  
Hydrazonen aromatischer Carbonylverbindungen mit  
einer *o*-Nitro- oder einer *o*-Carbonylgruppe vor, oder  
in Strukturen, in welchen eine transanulare Wasser-  
stoffbrücke gebildet wird. Das Hydrazon ist ebener  
gebaut als sein Anion, da das Kohlenstoffende der  
Hydrazongruppe im Anion einen beträchtlichen Carban-  
ioncharakter erreicht und sich so einer  $sp^3$ -Hybridi-  
sierung nähert. Die Lokalisierung der negativen La-  
dung am Kohlenstoffende wird durch den starken  
Elektronensog der meisten Substituenten begünstigt,  
welche intramolekulare Wasserstoffbrücken bilden.  
Die postulierte Isomerisierung soll am Beispiel des  
Hydrazons einer *o*-Nitroarylcarbonylverbindung (7)  
und am Hydrazon von Thioxanthondioxid (8) illu-  
striert werden.



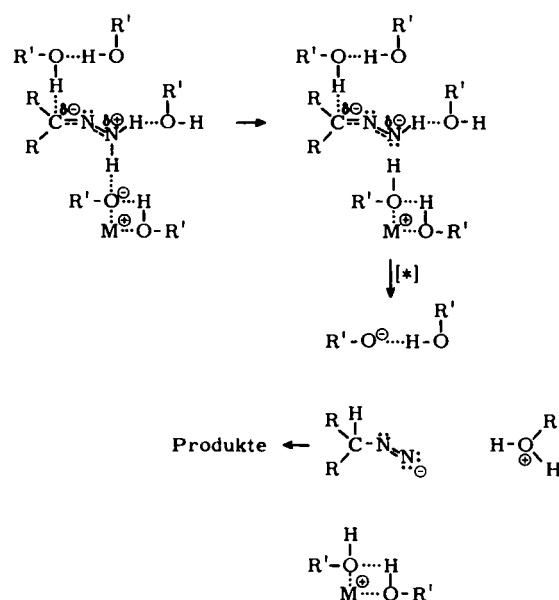
Diese beiden Systeme [11b, 4, 10] werden ebenso wie die Mono-  
hydrazone von  $\alpha$ -Dicarbonylverbindungen [4] bei ungewöh-  
nlich niedriger Temperatur nach *Wolff-Kishner* in protoni-  
schen Lösungsmitteln reduziert. Der relativ starke Carban-  
ioncharakter des Kohlenstoffendes im Hydrazonanion und  
die gleichzeitige „innere“ Solvation des N-H-Endes durch  
die funktionellen Gruppen bedingen diese Eigenschaft.

[10] H. Kloosterziel u. H. J. Backer, Recueil Trav. chim. Pays-  
Bas 71, 361 (1952).

Unabhängig von den Einzelheiten der Isomerisierung  
des Hydrazonanions ist die signifikante Erniedrigung  
der Aktivierungsenthalpie der *Wolff-Kishner*-Reduk-  
tion durch „*ortho*“-Substituenten, die eine Wasserstoff-  
brücke zum NH-Ende bilden können, ein Hinweis auf  
den Bruch der N-H-Bindung als Teil des geschwindig-  
keitsbestimmenden Schrittes. Dieser Schritt unter Be-  
teiligung eines „*ortho*“-Substituenten (X) ist in  
Schema 2 dargestellt.



Schema 2. Geschwindigkeitsbestimmender Schritt der *Wolff-Kishner*-  
Reduktion am Hydrazon einer „*ortho*“-substituierten Verbindung.  
X =  $\alpha$ -Carbonyl,  $\alpha$ -Hydroxy, *o*-Carbonylaryl, *o*-Nitroaryl, 2-Pyridyl,  
eine transanulare  $SO_2$ -Brücke, usw. Abkürzungen s. Schema 1.



Schema 3. *Wolff-Kishner*-Reduktion in hydroxygruppenhaltigen Lö-  
sungsmitteln [12]. [\*] = geschwindigkeitsbestimmender Schritt.

Die Diskussion der Lösungsmittel soll mit den am  
häufigsten verwendeten hydroxygruppenhaltigen Lö-  
sungsmitteln [11] begonnen werden.

In einem ausschließlich hydroxygruppenhaltigen Lö-  
sungsmittel kann die *Wolff-Kishner*-Reduktion ein-  
schließlich des geschwindigkeitsbestimmenden Schrit-  
tes gemäß Schema 3 formuliert werden.

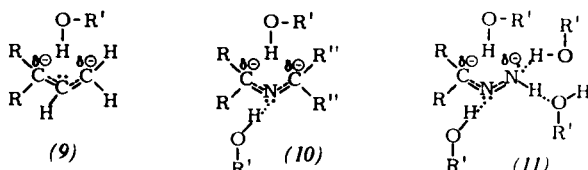
Wenn ein hydroxygruppenhaltiges Lösungsmittel und  
Dimethylsulfoxid in solchen Konzentrationen vorhan-  
den sind, daß beide Lösungsmittelarten am geschwin-  
digkeitsbestimmenden Schritt teilnehmen, dann er-  
füllt jedes Lösungsmittel die Funktion, für die es sich

[11] Nach Huang-Minlon, J. Amer. chem. Soc. 68, 2487 (1946),  
wird das Keton unter Rückfluß in einem hochsiedenden, mit  
Wasser mischbaren Lösungsmittel zusammen mit Natronlauge  
und Hydrazinhydrat gekocht. Dabei entsteht das Hydrazon.  
Man läßt das Wasser aus dem Gemisch abdestillieren und zer-  
setzt das Hydrazon bei etwa 200 °C durch 3- bis 4-stündiges  
Kochen unter Rückfluß. Diese Bedingungen wurden hier einge-  
halten.

[12] Es wurden nur wenige Lösungsmittelmoleküle eingezeich-  
net. Die R'OH-Moleküle liegen über und unter der Papierebene.

am besten eignet. Der wichtigste Unterschied zwischen den geschwindigkeitsbestimmenden Schritten bei Verwendung von ROH oder R'OH + Dimethylsulfoxid ist die Teilnahme von Dimethylsulfoxid beim Bruch der N–H-Bindung und bei der Solvatation des Metallkations. Der Bruch der N–H-Bindung überwiegt im Konzentrationsbereich von 6,75 bis 9,00 M und ist für die allmähliche Erniedrigung<sup>[2b]</sup> der Aktivierungsenthalpie verantwortlich. Die gleichzeitige Erhöhung<sup>[2b]</sup> der negativen Aktivierungsentropie muß eine Folge der Erhöhung der Ordnung der Dimethylsulfoxidmoleküle sein. Dieser Effekt wird von den ionischen Produkten des geschwindigkeitsbestimmenden Schrittes verursacht.

Es ist bemerkenswert, daß der intermolekulare Protonenübergang, wie er in Schema 3 zum Ausdruck kommt, ebenfalls bei der basenkatalysierten Isomerisierung von Iminen<sup>[13]</sup> auftritt und sich vom intramolekularen Protonenübergang, wie er von *Cram* und *Uyeda*<sup>[14]</sup> für die basenkatalysierte Isomerisierung von Allylkohlenwasserstoffen nachgewiesen wurde, unterscheidet. Ein Vergleich der Anionen (9)–(11) in Schema 4 zeigt jedoch, daß schon die größere Zahl von nichtbindenden Elektronen, die für die Solvatation in protonischen Lösungsmitteln zur Verfügung steht, den intermolekularen Protonenübergang begünstigt.



Schema 4. Solvatation bei Allyl-, Imin- und Hydrazonanionen.

Wenn das Hydrazonanion in einem aprotischen polaren Lösungsmittel wie Dimethylsulfoxid mit Hilfe eines Alkohols (Alkoxids) gebildet wird, muß der neu gebildete Alkohol als Protonenquelle am Carbanionende dienen. Das Fehlen eines kinetischen Isotopeneffektes in alkoxidkatalysierten Austauschreaktionen von Kohlenwasserstoffen in Dimethylsulfoxid als Lösungsmittel<sup>[15]</sup> zeigt, daß die Diffusion der Alkoholmoleküle ein langsamer Prozeß sein muß und daß die Wolff-Kishner-Reaktion von einem Protonenübergang durch den neu gebildeten Alkohol abhängt.

Der intramolekulare Protonenübergang ähnelt unter diesen Umständen dem Protonenübergang in Allylkohlenwasserstoffen<sup>[14]</sup> und erklärt die Beobachtung<sup>[2c]</sup>, daß die Bildung eines Alkoholmoleküls innerhalb des Lösungsmittelkäfigs, welcher das Hydrazonanion umgibt, wirkungsvoller ist als die Addition rela-

tiv großer Mengen Alkohol zur Lösung des Hydrazonanions in Dimethylsulfoxid. Die langsame Wanderung des Alkohols zum Carbanionende und auch die Bindung von Alkohol durch Dimethylsulfoxid über Wasserstoffbrücken erklärt, daß bei Wolff-Kishner-Reduktionen in Dimethylsulfoxid relativ viel Azin gebildet wird<sup>[2a, 2d]</sup>.

Wird die Wolff-Kishner-Reaktion in wasserfreiem Dimethylsulfoxid ausgeführt, dann entsteht das Hydrazonanion mit Hilfe des vom Dimethylsulfoxid abgeleiteten Anions. Benzophenonhydrazon geht in einer solchen Lösung<sup>[2c]</sup> schnell in das Anion über ( $k_2 \approx 10^{-3} \text{ l mol}^{-1} \text{ sec}^{-1}$  bei 25 °C), das eine charakteristische Absorption bei 3930 Å zeigt ( $\epsilon = 2 \cdot 10^4$ ). In Abwesenheit von Sauerstoff ist das Benzophenonhydrazonanion in Lösung mehrere Tage beständig. In Dimethylsulfoxid, das frei von hydroxygruppenhaltigen Verbindungen ist, wird keine Wolff-Kishner-Reaktion beobachtet; dies Verhalten darf der Acidität des Dimethylsulfoxids ( $pK_a = 31,3$ )<sup>[16]</sup> zugeschrieben werden, die viel niedriger ist als die Acidität der C- oder N-Säuren, die sich vom Benzophenonhydrazonanion ableiten. Die schwächere dieser beiden Säuren, die C-Säure von Benzhydriidiimid, sollte wegen des elektronenabziehenden Effekts der Diimidgruppe einen niedrigeren  $pK_a$ -Wert als Diphenylmethan (28,6) in Dimethylsulfoxid<sup>[16]</sup> haben; Dimethylsulfoxid ist also ein so schwacher Protonendonator, daß es nicht die Bildung der neuen C–H-Bindung im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Wolff-Kishner-Reaktion bewirken kann. Da das Hydrazonanion in einem wirklich aprotischen Medium nicht nach Wolff-Kishner reagiert, findet auch kein intramolekularer Protonenübergang vom Stickstoff- zum Kohlenstoffende statt.

Schließlich werden die Ionen in einem vorwiegend aprotischen, unpolaren Lösungsmittel wie Toluol<sup>[2d]</sup> wegen der begrenzten Solvatationskraft als Kontaktionenpaare existieren. Es kann erwartet werden, daß nach der Bildung äquimolarer Mengen Hydrazonanion und Alkohol das Metallkation beide Spezies koordinativ zusammenhält. Diese Situation sollte einen schnellen Protoneneinfang durch das Carbanionende begünstigen; wie erwartet verläuft die Wolff-Kishner-Reaktion in Toluol schneller<sup>[2d]</sup> als in Dimethylsulfoxid. Man muß jedoch immer noch erklären, wie die N–H-Bindung im Hydrazonanion geöffnet wird, wenn das Lösungsmittel nicht am geschwindigkeitsbestimmenden Schritt teilnehmen kann. Entweder es wandert ein Alkoxidion nach dem Protoneneinfang zur N–H-Bindung zurück, oder, was wahrscheinlicher ist, es tritt eine *trans-cis*-Isomerisierung des Hydrazonanions mit Hilfe der Chelatbildungsfähigkeit des Metallkations und dem in Schema 5 dargestellten intramolekularen Protonenübergang auf.

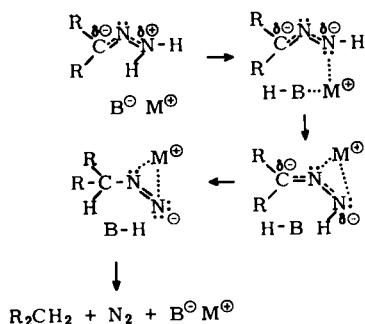
In jedem Lösungsmittel ist der abschließende Schritt der Wolff-Kishner-Reduktion der Zerfall des Diimidanions in Gegenwart einer Protonenquelle in einen Kohlenwasserstoff und ein Stickstoffmolekül. Dieser

[13] Arbeiten von *Wilson*, *Ossorio* u. *Ingold*, zusammengefaßt von *C. K. Ingold*: Structure and Mechanism in Organic Chemistry. Cornell University Press, Ithaca, New York 1953, S. 574. Siehe auch *D. J. Cram* u. *R. D. Guthrie*, J. Amer. chem. Soc. 87, 397 (1965).

[14] *D. J. Cram* u. *R. T. Uyeda*, J. Amer. chem. Soc. 86, 5466 (1964).

[15] *J. E. Hofmann*, *A. Schriesheim* u. *R. E. Nickols*, Tetrahedron Letters 1965, 1745.

[16] *E. C. Steiner* u. *J. M. Gilbert*, J. Amer. chem. Soc. 87, 382 (1965).

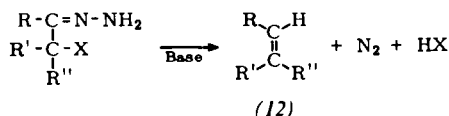


Schema 5. Wolff-Kishner-Reduktion in aprotischen, unpolaren Lösungsmitteln.

Schritt entspricht einem von *Cram* und Mitarbeitern<sup>[17]</sup> im Zusammenhang mit der Stereochemie der Carbanionen untersuchten Schritt. Die Autoren fanden, daß die Retention der Konfiguration im Übergangsanion größer wird, wenn die austretende Gruppe ein Stickstoffmolekül ist (verglichen mit kohlenstoff-, sauerstoff- oder wasserstoffhaltigen Austrittsgruppen), und daß auch das Ausmaß der Retention von der Protonendonatorfähigkeit des Mediums und seiner Dielektrizitätskonstante abhängt. – Wenn diese Ergebnisse auf den Zerfall des Diimidanions bei der Wolff-Kishner-Reduktion angewendet werden, kann geschlossen werden, daß dieser Schritt schnell ist, entweder wegen eines seitlichen Angriffs durch das protonische Lösungsmittel, oder weil die Bildung des Stickstoffmoleküls eine „Region niedrigen Druckes“ in der Flüssigkeitsstruktur schafft, welche mithilft, das Carbanion und den Protonendonator von entgegengesetzten Seiten aneinanderzuziehen. Diese Vorstellung über den schnellen, basenkatalysierten Zerfall des Diimids wurde aus Arbeiten von *Kosower*<sup>[6]</sup> über Phenyl- und tert.-Butyldiimid abgeleitet.

### 3. Der Mechanismus der Wolff-Kishner-Eliminierung

Die Eliminierung während einer Wolff-Kishner-Reduktion hat schon *Kishner* beschrieben<sup>[18]</sup>, der die Bildung von 2,6-Dimethyl-2-octen bei der angestrebten Reduktion von 2,6-Dimethyl-2-hydroxy-3-octanon beobachtete. Die Bedingungen für diese Wolff-Kishner-Eliminierung zu (12) sind jedoch niemals genau definiert worden, weshalb sie nicht immer reproduziert werden konnte.



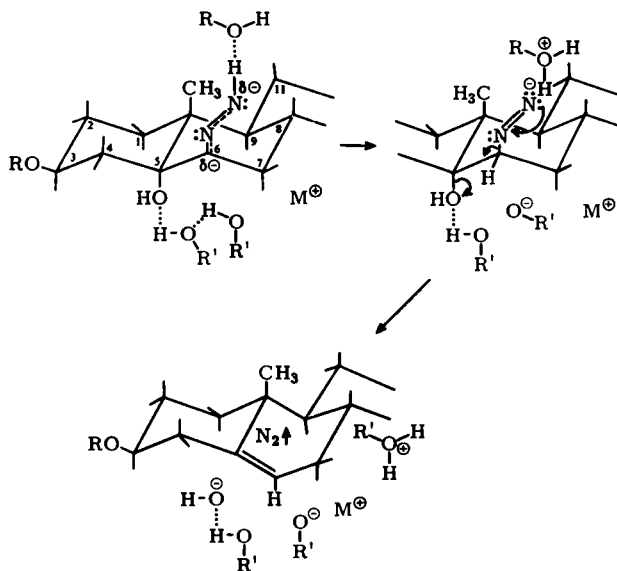
Trotz des Vorhandenseins ausgezeichneter Austrittsgruppen<sup>[11]</sup> läßt sich die Wolff-Kishner-Eliminierung bei allen Ketonen nur schwierig realisieren<sup>[20]</sup>. Sie hängt bei cycli-

[17] a) *D. J. Cram, J. S. Bradshaw, W. Lwowski u. G. R. Knox*, J. Amer. chem. Soc. 84, 2832 (1962); b) *D. J. Cram u. J. S. Bradshaw*, ibid. 85, 1108 (1963).

[18] *N. Kishner*, J. Russ. Phys. Chem. Soc. 45, 973 (1913).

schen Ketonen<sup>[19]</sup> (Arbeitsweise nach *Huang-Minlon*<sup>[11]</sup>) von der Ringgröße und bei acyclischen Ketonen vom Konformationsgleichgewicht ab. Mehrere Arbeitskreise<sup>[21]</sup> fanden derartige Eliminierungen bei der Wolff-Kishner-Reduktion von Steroidketonen; *Turner* und Mitarbeiter<sup>[22]</sup> postulierten einige der stereochemischen Bedingungen für die Eliminierung, ohne auf Einzelheiten der Konkurrenz zwischen Eliminierung und Reduktion einzugehen.

Die strengen stereochemischen Voraussetzungen für die Wolff-Kishner-Eliminierung lassen vermuten, daß der kritische Schritt dieser Reaktion erst stattfindet, nachdem das ursprüngliche trigonale Kohlenstoffatom des Ketons oder Hydrazons die Tetraederkonfiguration angenommen hat. Dies bedeutet, daß die Reaktion dem allgemeinen Schema einer *trans*-Eliminierung folgt, und daß der Protoneneinfang am Carbanionende des Hydrazonanions die räumliche Ausrichtung des Stickstoffanteils bestimmt. Die Ergebnisse der Wolff-Kishner-Eliminierung in Steroiden untermauern diese Annahme. Bei den meisten Beispielen, bei denen die Carbonylgruppe benachbarte Hydroxygruppe axial orientiert. Deshalb kann erwartet werden, daß die Solvatisierung dieser Hydroxygruppe durch protonenhaltige Lösungsmittel einen äquatorialen Protoneneinfang am Carbanionende des Hydrazonanions begünstigt, so daß schließlich die Hydroxygruppe und der Stickstoffteil *a,a-trans* zueinander in einer idealen Anordnung für eine *trans*-Eliminierung stehen<sup>[23]</sup>. Dieser Prozeß ist in Schema 6 anhand des bei vielen Unter-



Schema 6. Wolff-Kishner-Eliminierung bei 5-Hydroxy-6-oxo-steroiden.

[19] a) *N. J. Leonard u. R. C. Sentz*, J. Amer. chem. Soc. 74, 1704 (1952); b) *N. J. Leonard u. J. Gelfand*, ibid. 77, 3269, 3272 (1952).

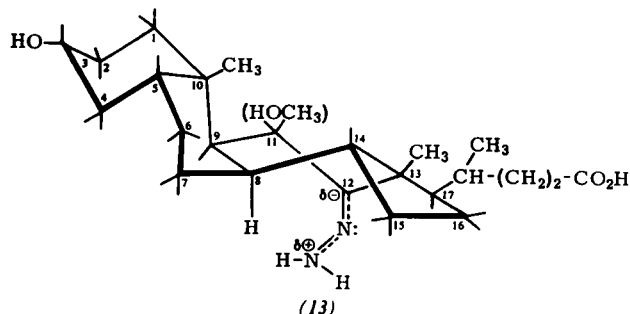
[20] *P. S. Wharton, S. Dunny u. L. Soto Krebs*, J. org. Chemistry 29, 958 (1964).

[21] a) *L. Ruzicka u. H. F. Meldahl*, Helv. chim. Acta 23, 513 (1940); b) *C. W. Shoppe u. D. A. Prins*, ibid. 26, 185 (1943); 27, 8 (1944); c) *T. F. Gallagher et al.*, J. biol. Chemistry 162, 521, 523 (1946); d) *D. H. Barton et al.*, J. chem. Soc. (London) 1949, 2456; 1951, 2752; 1954, 3045; e) *L. F. Fieser u. H. Heymann*, J. Amer. chem. Soc. 73, 5252 (1951).

[22] *R. B. Turner, R. Anliker, R. Helbling, J. Meier u. H. Heusser*, Helv. chim. Acta 38, 411 (1958).

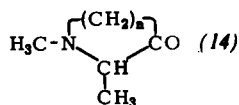
[23] *E. L. Eliel, N. L. Allinger, S. J. Angyal u. G. A. Morrison*: Conformational Analysis. Interscience, New York 1965, S. 293.

suchungen verwendeten 5-Hydroxy-6-oxo-Steroid-Systeme dargestellt [21a, 21e]. Eine ähnliche Situation liegt bei den 9-Hydroxy- (oder Epoxy-) 11-oxo-Steroid-Systemen vor [21e]. In beiden Systemen folgt die Wolff-Kishner-Reaktion dem Eliminierungsmechanismus. Bei den Hydrazonen der 11-Hydroxy-12-oxosteroiden wie (13) [21e] jedoch treten Eliminierung und Reduktion in ungefähr gleichem Ausmaß unabhängig von

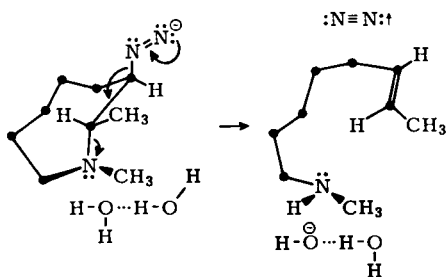


der  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Stellung der Hydroxygruppe auf, weil wegen der *cis*-Verknüpfung des Ringes C mit dem fünfgliedrigen Ring D und wegen der abstoßenden Kräfte zwischen den axialen Substituenten an C-13 und C-17 der Ring C eine Twist-Konformation einnimmt. Folglich ist die Hydroxygruppe an C-11 entweder semi-axial oder semi-äquatorial angeordnet, wodurch die Stereospezifität des Protoneneinfangs wenigstens teilweise verloren geht.

Aufgrund dieser Ergebnisse kann die relative Abneigung 2-halogensubstituierter Cholestanone [20], eine Wolff-Kishner-Eliminierung einzugehen, der äquatorialen Ausrichtung der potentiellen Austrittsgruppen zugeschrieben werden. Ebenso wird das Verhalten von cyclischen Oxoaminen [19] davon abhängen, ob bei ihnen eine *trans*-Orientierung der kritischen Gruppen möglich ist oder nicht. So tritt im System (14) keine



Eliminierung auf, wenn  $n = 3$  ist, während beim Übergang von  $n = 4$  auf  $n = 5$  die Ausbeute an Eliminierungsprodukt von 44 auf 99 % steigt. Diese Ergebnisse lassen sich mit der Herabsetzung der Konformationsspannung bei Ringvergrößerung erklären (siehe Schema 7).

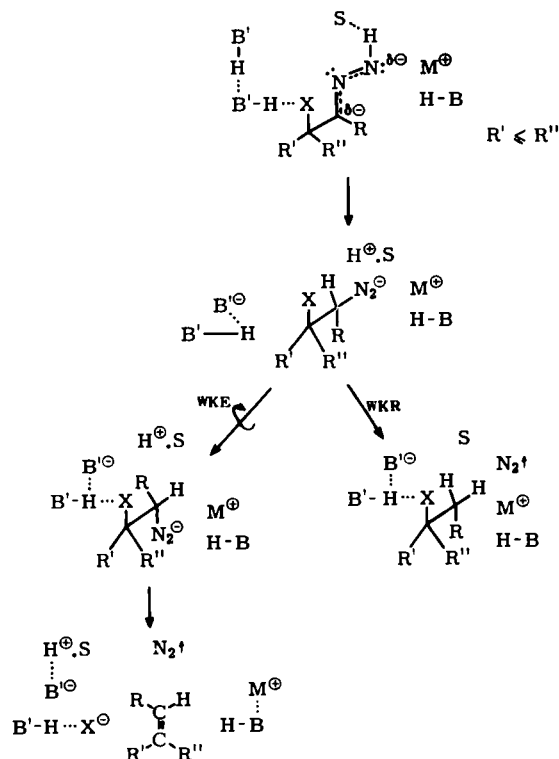


Schema 7. Wolff-Kishner-Eliminierung bei Ringsystemen

[24] Siehe [23], S. 19.

Die Ergebnisse bei acyclischen  $\alpha$ -substituierten Ketonen sind schwieriger zu erklären, weil diese Systeme mehr Rotationsfreiheit haben. Will man aber die Gesetzmäßigkeiten anwenden, die bei den relativ steifen cyclischen Systemen gelten, muß man zunächst untersuchen, wie die Diimidstruktur und die potentielle Austrittsgruppe in der bevorzugten Konformation des offenkettigen Moleküls angeordnet sind.

Es soll zuerst die Konformation des Hydrazons diskutiert werden, in welcher die potentielle Austrittsgruppe X und der Hydrazonteil zueinander in *cis*-Stellung stehen. Diese Konformation entspricht den sterischen Verhältnissen in ungesättigten Molekülen [24] und erlaubt eine gute Solvation beider polarer Gruppen. Die Solvation durch protonische Lösungsmittel bestimmt die Stereochemie des Protoneneinfangs am Carbanionende des Hydrazonanions gemäß der relativen Größe der Substituenten  $R'$  und  $R''$  am Kohlenstoffatom, das die potentielle Austrittsgruppe trägt (siehe Schema 8). Das Diimidion, welches



Schema 8. Wolff-Kishner-Reduktion (WKR) und Wolff-Kishner-Eliminierung (WKE) bei acyclischen Systemen (S = Lösungsmittelmolekül).

aus diesem Prozeß hervorgeht, hat eine ungünstige verdeckte Konformation, und sein Schicksal wird von der relativen Stabilität der beiden Konformationen abhängen, in welcher entweder die Gruppe R oder die beiden Stickstoffatome zur potentiellen Austrittsgruppe X in *trans*-Stellung stehen. Die Untersuchung einiger Beispiele (siehe Tabelle 1) zeigt, daß (abgesehen von der Wirkung einiger unten angeführter Faktoren) die Wolff-Kishner-Reduktion in dem Ausmaß unterdrückt ist, in dem die Abstoßung zwischen den *gauche*-orientierten Gruppen R,  $R'$  und  $R', R''$  wächst. Dies wird an den ersten sechs Beispielen von

Tabelle 1. Ausbeuten an Wolff-Kishner-Eliminierungs-(E)- und Reduktions-(R)-Produkten bei acyclischen Systemen (siehe Schema 8) [a].

X	R'	R''	R	% E	% R
Piperidino	H	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub>	14	75
Piperidino	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	19	74
Piperidino	H	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	37	40
Piperidino	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	40	5
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -NH	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	6	70
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH(CH <sub>3</sub> )NH	H	<i>p</i> -CH <sub>3</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	<i>p</i> -CH <sub>3</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	34	0
HO [b]	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>		
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	44	0
C <sub>3</sub> H <sub>11</sub> O	H	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub>	70	18
RNH [c]	H	H	<i>t</i> -Bu	41	37
R <sub>2</sub> N [c]	H	H	<i>t</i> -Bu	36–54	21–48
Piperidino	H	H	<i>t</i> -Bu	29	64
cyclisches N [c]	H	H	<i>t</i> -Bu	15–41	42–65
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O	H	H	<i>t</i> -Bu	80	0
RCO-O [c]	H	H	<i>t</i> -Bu	52–58	0
RS [c]	H	H	<i>t</i> -Bu	76–95	0

[a] Alle Angaben aus [19] mit Ausnahme der mit [b] bezeichneten.

[b] Zitat [18].

[c] Erklärung bei [19].

Tabelle 1 deutlich, bei denen die Austrittsgruppen X ähnlich sind, und ebenfalls durch den Einfluß der Gruppen R' und R auf die Ausbeute des Reduktionsproduktes.

Es ist verständlich, daß die Reduktion schwieriger wird, wenn sowohl R' als auch R'' Arylgruppen sind. Bei der Kombination einer Alkyl- und einer Arylgruppe scheint die Abstoßung größer zu sein, wenn die Arylgruppe in die Nachbarschaft des Diimidanions kommt. Die letzten sieben Verbindungen der Tabelle 1 unterscheiden sich nur durch die Gruppe X, wobei die ersten vier eine Abhängigkeit der Ausbeute des Eliminierungsproduktes von der Spannung am Stickstoffatom der Austrittsgruppe zeigen [18], während die letzten drei Beispiele zusammen mit den anderen Fällen, bei denen X = OH oder OR ist, die Unterdrückung der Reduktion illustrieren, wenn X eine hervorragende Austrittsgruppe ist. Grondon und Mitarbeiter [2d] konnten kürzlich die Wolff-Kishner-Eliminierung fast vollkommen unterdrücken, als sie eine Toluollösung des Hydrazons von 3,3-Dimethyl-1-(2-methylpiperidino)-2-butanon mit Kalium-tert.-butoxid behandelten. Das Hydrazon gab jedoch in einem protonischen Lösungsmittel 29 % an Eliminierungsprodukt [19a].

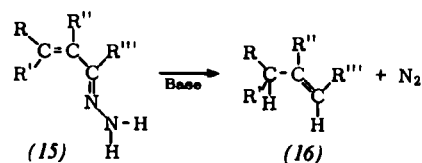
Die Beobachtung von Grondon und Mitarbeitern läßt sich durch den hier entwickelten Mechanismus für die Wolff-Kishner-Reaktionen in aprotischen, unpolaren Lösungsmitteln erklären. Es ist verständlich, daß der 1:1-Komplex aus dem sehr polaren Hydrazonanion und dem Alkohol dazu neigt, durch das Metallkation fest koordiniert zu werden, wenn die Partner von weniger polaren Lösungsmittelmolekülen (z.B. Toluol) umgeben sind. Unter diesen Bedingungen wandert der Alkohol nicht zur potentiellen Austrittsgruppe, mit der er eine Wasserstoffbrücke bilden könnte, sondern es wird der Stickstoff aus dem Diimidion ausgestoßen, und das gebildete Carbanion reagiert mit dem benachbarten Alkoholmolekül zum Kohlenwasserstoff, bevor eine Eliminierung eintreten kann.

Außer den oben erwähnten Konformationsfaktoren kann die Abneigung der von Wharton und Mitarbeitern [20] untersuchten Wolff-Kishner-Reaktion, Eliminierungsprodukte zu liefern, auch dem verwendeten relativ aprotischen Reaktionsmedium zugeschrieben werden (1,2-Dimethoxyäthan und 2 bis 3 Äquivalente

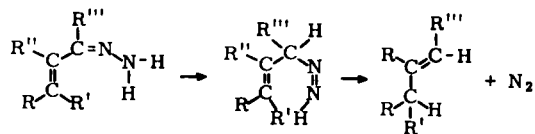
95-proz. Hydrazin' ohne Basenkatalysatoren), denn wenn sich das Hydrazonanion unter diesen Bedingungen bildet, wird die sehr begrenzte Menge protonischer Komponenten in der Reaktionsmischung eher dazu neigen, Wasserstoffbrücken mit den Ätherbindungen des Lösungsmittels zu bilden als bei der Eliminierung mitzuwirken.

#### 4. Der Mechanismus der Wolff-Kishner-Isomerisierung

Unter Wolff-Kishner-Isomerisierung versteht man die Wanderung einer Doppelbindung während der Wolff-Kishner-Reduktion [z.B. (15) → (16)].



Diese Doppelbindungsverschiebung wurde zuerst von Lardelli und Jeger [25] beobachtet, welche einen cyclischen Mechanismus vorschlugen (siehe Schema 9).



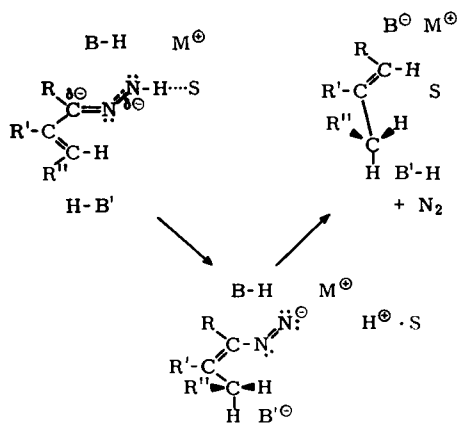
Schema 9. Wolff-Kishner-Isomerisierung nach Lardelli und Jeger [25].

Dieser Mechanismus ist anzufechten, weil er nicht die Umwandlung des Hydrazons zum Diimid erklärt, und weil er der Doppelbindung die Fähigkeit zuspricht, die *cis*-Struktur im Diimid zu induzieren. Obgleich Wasserstoffbrücken zu olefinischen  $\pi$ -Elektronen bekannt sind [26], ist es zweifelhaft, ob ein solches Phänomen für die erwähnte Stereospezifität verantwortlich sein kann, und deshalb soll diese Isomerisierung wie die anderen Wolff-Kishner-Reaktionen gedeutet werden. Der Ablauf nach Schema 9 ist auch unwahrscheinlich, weil bei einer Wolff-Kishner-Reaktion in Toluol die Isomerisierung vollständig unterdrückt wird [2d]. Ohne konkurrierende Wasserstoffbrücken zwischen dem Hydrazon oder seinem Anion und den Lösungsmittelmolekülen sollte die im „cyclischen Mechanismus“ angenommene intramolekulare Assoziation begünstigt sein und damit auch die Isomerisierung. Die gegenteiligen Ergebnisse weisen auf eine aktive Beteiligung des protonischen Lösungsmittels bei der Isomerisierung hin, für die in Schema 10 ein Mechanismus vorgeschlagen wird.

Es wird eine *anti*-Struktur des Hydrazonanions angenommen. Bei einer *syn*-Anordnung wäre es wegen der

[25] a) G. Lardelli u. O. Jeger, *Helv. chim. Acta* 32, 1817 (1949); b) R. Fischer, G. Lardelli u. O. Jeger, *ibid.* 33, 1335 (1950); 34, 1577 (1951).

[26] a) A. W. Baker u. A. J. Shulgin, *J. Amer. chem. Soc.* 80, 5358 (1958); b) R. West, *ibid.* 81, 1614 (1959); c) Übersicht: Eiji Osawa, Dissertation, Universität Kyoto, 1965.

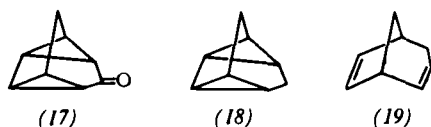


Schema 10. Neuere Vorstellungen über die Wolff-Kishner-Eliminierung.

sterischen Beeinflussung der Substituenten an der olefinischen Bindung und dem solvatisierten N-H-Ende unwahrscheinlich, daß die Delokalisierung des Hydrazonanteils auf das olefinische System übergreift.

Eine neuartige Isomerisierung wird bei der Wolff-Kishner-Reaktion des tetracyclischen Ketons (17) beobachtet [34].

Außer dem erwarteten Produkt (18) wurden 15 % des Isomeren (19) isoliert. (19) könnte durch eine kompetitive Protonierung des intermediär auftretenden Carbanions (während des Zerfalls des Hydrazonanions in der Schlußphase der Wolff-Kishner-Reaktion) an einem der C-Atome entstehen, die sich neben der ursprünglichen Carbonylgruppe befinden. Diese C-Atome haben wegen ihrer Zugehörigkeit zum Cyclopropan-System eine Art Olefincharakter. Man ist versucht vorauszusagen, daß die Bildung von (19) unterdrückt wird, wenn die Wolff-Kishner-Reaktion in einem im wesentlichen aprotonischen Medium durchgeführt wird.



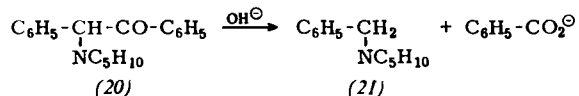
Eine recht ähnliche Ringöffnung [35] wird während der Wolff-Kishner-Reduktion von  $\alpha,\beta$ -Epoxyketonen beobachtet. Wie erwartet wird der Epoxidring im intermediär auftretenden Carbanion stereospezifisch geöffnet; es entsteht ein Allylalkohol.

## 5. Nebenreaktionen während der Wolff-Kishner-Reaktion

Bei erfolglosen oder nur teilweise erfolgreichen Versuchen zur Wolff-Kishner-Reaktion treten Nebenreaktionen auf, die vom Mechanismus der Wolff-Kishner-Reaktion unabhängig sind. (Cyclisierungen von Hydrazonen nach klassischen Methoden [27] werden hier nicht besprochen.) Eine

[27] R. A. Braun u. W. A. Mosher, J. Amer. chem. Soc. 80, 4919 (1958); E. D. Bergmann u. R. Ikhan, ibid. 78, 2831 (1956); C. Fisher, H. Beyer u. K. Zaiker, Liebigs Ann. Chem. 486, 55 (1931).

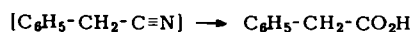
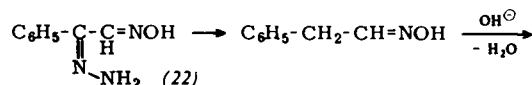
dieser Reaktionen ist die basenkatalysierte Spaltung mancher  $\alpha$ -substituierter Ketone, zum Beispiel von  $\alpha$ -Phenyl- $\alpha$ -piperidinoacetophenon (20) zu *N*-Benzylpiperidin (21) in 25-proz. Ausbeute [19].



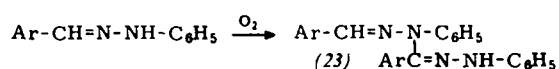
Die gleiche Reaktionsart ist auch für die Entstehung von Benzoaten beim Versuch der Wolff-Kishner-Reduktion von  $\alpha$ -Hydroxyiminopropiophenonhydrazon [28] und die Bildung von 8-Benzhydryl-1-naphthoesäure bei der versuchten Reduktion von 2,2-Diphenyl-1-acenaphthenon [29] verantwortlich.

Eine andere Nebenreaktion in Zusammenhang mit der Wolff-Kishner-Eliminierung ist die Reduktion des erwarteten Olefins zum gesättigten Kohlenwasserstoff. Die Arbeitsweise nach Huang-Minlon [11] begünstigt diese Nebenreaktion, weil ein Überschuß an Hydrazin verwendet wird; wahrscheinlich führt die Oxidation von Hydrazin zu Diimid an der Luft [30] zur Hydrierung des Olefins. Weitere Beispiele sind die Entstehung von *p,p'*-Dimethoxybibenzyl anstelle des entsprechenden Stilbens [19] bei der Wolff-Kishner-Eliminierung von 4-Methoxy- $\alpha$ -(4-methoxyphenyl)- $\alpha$ -( $\alpha$ -phenäthylamino)acetophenonhydrazon statt 2-Cholesten während der Wolff-Kishner-Eliminierung von 2-Acetoxy-3-cholestanon [31].

Schließlich ist die Zersetzung eines Aldehydderivates möglich, wobei der Angriff der Basen auf den Aldehydwasserstoff gleichzeitig mit der Ablösung einer passenden Austrittsgruppe erfolgt. Zum Beispiel kann Phenyllessigsäure nach der Wolff-Kishner-Reduktion von  $\alpha$ -Hydroxyiminoacetophenonhydrazon (22) in 78-proz. Ausbeute isoliert werden [28].



Eine ähnliche Reaktion ist die basenkatalysierte Zersetzung von Phenylhydrazonen aromatischer Aldehyde [32]. Dieser Zersetzung geht eine oxidative Kupplung des Phenylhydrazons zu einem Hydrazidin (23) voran, die endgültige Elimi-



nierung findet am Hydrazidin statt, in dem jetzt eine ausgezeichnete Austrittsgruppe zur Verfügung steht.

Eine Nebenreaktion, welche direkt mit der Wolff-Kishner-Reaktion zusammenhängt, ist die Bildung von *vic*-Triazolen [28] aus einigen  $\alpha$ -Hydroxyiminoketonen. Die acyclischen Vertreter erlauben eine normale Wolff-Kishner-Reduktion zu den Oximen, wenn nicht eine der oben beschriebenen Nebenreaktionen auftritt, doch  $\alpha$ -Hydroxyiminoketonhydrazone wie (24), in denen beide funktionelle Gruppen zur Koplana-

[28] H. Rapoport u. W. Nilsson, J. Amer. chem. Soc. 83, 4262 (1961).

[29] R. L. Letsinger u. P. T. Lansbury, J. Amer. chem. Soc. 81, 935 (1959).

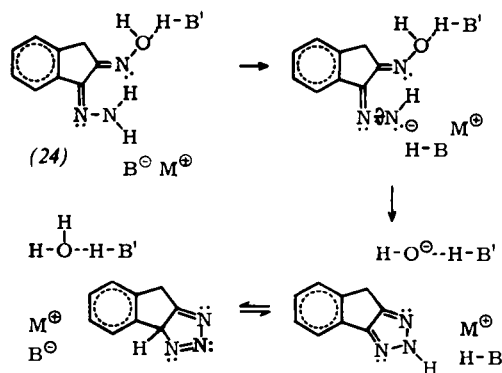
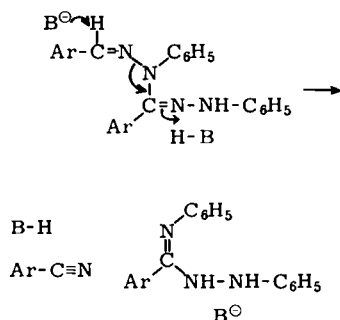
[30] a) S. Hünig, H. R. Müller u. W. Thier, Angew. Chem. 77, 368 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 271 (1965); b) A. Furst, R. C. Berlo u. S. Hooton, Chem. Reviews 65, 64 (1965); c) E. E. van Tamelen, R. S. Dewey u. R. J. Timmons, J. Amer. chem. Soc. 83, 3725 (1961).

[31] L. Ruzicka, P. A. Plattner u. M. Furrer, Helv. chim. Acta 27, 727 (1944).

[32] M. F. Grundon u. M. D. Scott, J. chem. Soc. (London) 1964, 5674.



rität gezwungen sind, bilden ein *vic.*-Triazol. Dieses Ergebnis scheint die Hypothese zu bestätigen, wonach das Hydrazonanion selbst in Gegenwart von protonenhaltigen Molekülen relativ langlebig ist, da eine intramolekulare Verdrängungsreaktion (siehe Schema 11) mit einem für die



Schema 11. Triazolbildung bei der Wolff-Kishner-Reduktion von  $\alpha$ -Hydroxyimino-hydrazonen.

Wolff-Kishner-Reduktion typischen Protoneneinfang konkurrieren kann. Da (24) einen Substituenten in  $\beta$ -Stellung enthält, der starke intramolekulare Wasserstoffbrücken bilden kann, wird angenommen, daß eher das *cis*-Hydrazonanion als das *trans*-Isomere gebildet wird. Und weil auch die Ausbeute an *vic.*-Triazolen auf 1 bzw. 0 % zurückgeht<sup>[28]</sup>, wenn ein Methyl- bzw. Phenylsubstituent am endständigen Stickstoffatom eingeführt wird, kann geschlossen werden, daß die Bildung des *cis*-Hydrazonanions tatsächlich der erste Schritt der Reaktion ist<sup>[32]</sup>. Sobald das *cis*-Anion einmal gebildet ist, trägt die Abstoßung der nichtbindenden Elektronenpaare an den benachbarten Stickstoffatomen zur *cis-trans*-Isomerisierung bei. Durch einen nucleophilen Angriff des Hydrazonanionendes auf den Stickstoff des Oxims schließt sich der Ring. Der nucleophile Charakter des Hydrazon-

anions ist nicht unerwartet, wenn man bedenkt, daß das eigentliche Hydrazon in manchen *o*-Nitroarylketonhydrazonen die Nitrogruppe nucleophil verdrängen kann<sup>[33]</sup>. Außerdem wird der Stickstoff vieler Oximderivate während der säurekatalysierten Cyclisierung von  $\alpha$ -Hydroxyimino-ketonhydrazonen zu *vic.*-Triazolen nucleophil angegriffen.

Eingegangen am 2. Mai 1966, ergänzt am 17. November 1967 [A 615]  
Übersetzt von Dr. G. Scheuerbrandt, Darmstadt

[33] H. H. Szmant u. C. M. Harmuth, J. Amer. chem. Soc. 81, 962 (1959).

[34] N. A. LeBel u. R. N. Liesemer, J. Amer. chem. Soc. 87, 4301 (1965).

[35] Huang-Minlon u. Chung Tungehun, Scientia sinica 15, 487 (1966).

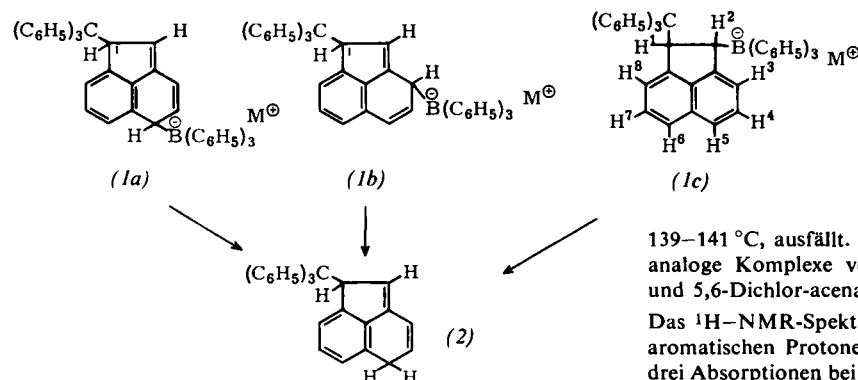
## ZUSCHRIFTEN

### Struktur und Hydrolyse des at-Komplexes aus Tritylnatrium, Acenaphthylen und Triphenylboran

Von G. Wittig, W. Tochtermann und B. Knickel<sup>[\*]</sup>

Bei der durch Tritylnatrium initiierten und durch Triphenylboran abgestoppten Polymerisation des Acenaphthylens entsteht nach der sauren Hydrolyse das 1,5-Dihydroacenaphthylen (2)<sup>[1]</sup>. Ungeklärt war bisher, ob (2) durch 1,6-Addition des Lewis-Base/Lewis-Säure-Paares Tritylnatrium/Triphenylboran an Acenaphthylen und anschließende Hydrolyse des

Zur Entscheidung dieser Frage<sup>[2]</sup> isolierten wir den at-Komplex (1) und klärten seine Struktur mit Hilfe der NMR-Spektroskopie auf, die zum Zeitpunkt der früheren Publikation<sup>[1]</sup> noch nicht zur Verfügung stand. Die Isolierung von (1) gelingt auf zwei Wegen: Tetramethylammonium-bromid fällt aus der wäßrigen Lösung des Natrium-Salzes (1),  $M = Na$ <sup>[1]</sup>, das schwer lösliche Tetramethylammonium-Derivat (1),  $M = N(CH_3)_4$ , Zers.-P. 154–155 °C, wird aus Aceton/Äthanol umkristallisiert. Günstiger ist es, den Komplex mit Tritylkalium in Glykoldimethyläther<sup>[3]</sup> herzustellen, wobei direkt das Kalium-Salz (1),  $M = K$ , Zers.-P.



Komplexes (1a) entsteht ( $S_E2$ -Reaktion), oder ob eine 1,4- oder 1,2-Addition an Acenaphthylen zu (1b) bzw. (1c) mit anschließender saurer Spaltung unter ein- bzw. zweifacher „Allylverschiebung“ ( $S_E2'$ -Reaktion) vorliegt.

139–141 °C, ausfällt. Nach der zweiten Methode haben wir analoge Komplexe von 1,2-Dideuterio-, 4,7-Di-tert.-butyl- und 5,6-Dichlor-acenaphthylen dargestellt<sup>[1,4]</sup>.

Das  $^1H$ -NMR-Spektrum<sup>[5]</sup> von (1),  $M = K$ , zeigt für die aromatischen Protonen ein Multiplett bei  $\tau = 2,6$ –3,4 und drei Absorptionen bei  $\tau = 3,55$  ( $J = 7$  Hz), 3,70 ( $J = 8$  Hz) und 4,13 ( $J = 7$  Hz) (je 1 H, wahrscheinlich  $H^4$ ,  $H^8$  und  $H^3$ )<sup>[6]</sup>. Außerdem erscheinen ein verbreitertes Singulett bei  $\tau = 4,29$  (1 H, Halbwertsbreite ca. 5 Hz) sowie ein strukturloses breites Signal bei  $\tau = 6,2$  (1 H)<sup>[7]</sup>. Aufgrund des Vergleiches mit 1-Trityl-acenaphthen (1c), H statt  $^-(C_6H_5)_3$ <sup>[1]</sup>, [ $\tau(H^1) = 4,55$ ; X-Teil eines ABX-Systems, *cis*-Kopplung  $J_{AX} = 7,8$