

ROLF HUISGEN und HANNS POHL<sup>1)</sup>Additionsreaktionen der NN-Doppelbindung, III<sup>2)</sup>

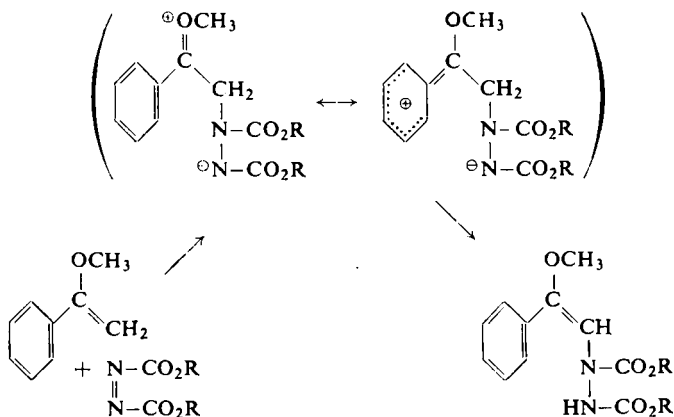
## Die Reaktion des Azodicarbonsäureesters mit Olefinen

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität München

(Eingegangen am 28. Oktober 1959)

Olefine vermögen sich mit der Allylstellung an die NN-Doppelbindung des Azodicarbonsäureesters auf zwei verschiedenen Reaktionswegen zu addieren. Neben die beim Cyclohexen und Cyclopenten anregbare Radikalkette tritt ein Chemismus mit obligatorischer Verschiebung der Doppelbindung. Dieser an 1.3-Diaryl-propenen sowie 1.2- und 1.4-Dihydro-naphthalin studierte Mechanismus spricht weder auf Initiatoren oder Inhibitoren von Radikalreaktionen noch auf saure oder basische Katalysatoren an; seine Geschwindigkeit hängt nur wenig von der Polarität des Lösungsmittels ab. Bei D-Markierung tritt ein intramolekularer kinetischer Isotopieeffekt von 2.8–4.1 auf. Ein Mehrzentrenprozess mit cyclischer Elektronenverschiebung wird vorgeschlagen.

Die Wechselwirkung des Azodicarbonsäureesters mit ungesättigten Verbindungen ist vielfältig. 1.3-Diene sowie Olefine vom Styroltyp gehen Diensynthesen ein<sup>3,4)</sup>; Azodicarbonsäureester zählt zu den aktivsten Philodienen. Vinyläther tauschen ein Wasserstoffatom am  $\beta$ -Kohlenstoff gegen den Rest des Hydrazodicarbonesters aus<sup>4,5)</sup>. Da Azodicarbonsäureester ein wirksames *elektrophiles* Agens ist<sup>6)</sup>, sogar zur Substitution des aromatischen Kerns befähigt, kann der am  $\alpha$ -Methoxy-styrol formulierte Ablauf als wahrscheinlich gelten.



1) Dissertat. H. POHL, Univ. München 1959.

2) II. Mitteil.: R. HUISGEN und F. JAKOB, Liebigs Ann. Chem. **590**, 37 [1954].

3) O. DIELS, J. H. BLOM und W. KOLL, Liebigs Ann. Chem. **443**, 242 [1925]; O. DIELS und K. ALDER, ebenda **450**, 237 [1926].

4) K. ALDER und H. NIKLAS, Liebigs Ann. Chem. **585**, 81, 97 [1954].

5) K. ALDER und B. OLSEN, Dissertat. B. OLSEN, Univ. Köln 1950.

6) Übersicht: R. HUISGEN, Österr. Chemiker-Ztg. **55**, 237 [1954].

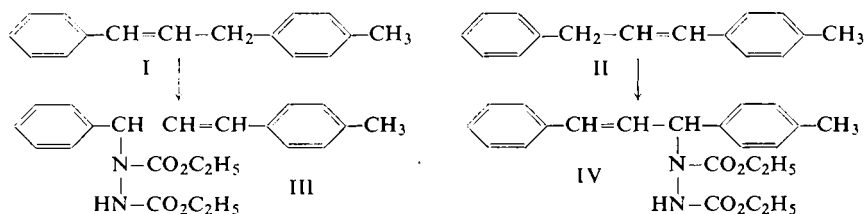
Die Fähigkeit des Azodicarbonsäureesters zur *substituierenden Addition* der Olefine in der Allylstellung wurde von K. ALDER, F. PASCHER und A. SCHMITZ beschrieben und mit analogen Reaktionen des Maleinsäureanhydrids in Parallele gesetzt<sup>7)</sup>. Ohne experimentelle Angaben finden sich Additionen an Isobuten, Diisobuten, Cyclopenten, Cyclohexen, Vinylcyclohexen und Dipenten erwähnt.

Nachdem die Anlagerung der aromatischen Seitenkette an Azodicarbonester als Radikalkette erkannt war<sup>8)</sup>, lag es nahe, für die Addition der Olefine einen ähnlichen Chemismus zu vermuten. Bei der Vereinigung mit Cyclohexen zu Cyclohexenyl-(3)-hydrazin-dicarbonsäureester beobachteten R. HUISGEN und F. JAKOB<sup>2)</sup> kräftige Reaktionsbeschleunigungen mit Dibenzoylperoxyd oder Azo-diisobutyronitril, während saure Katalysatoren wirkungslos waren. War damit die Möglichkeit einer Radikalketten-Addition des allylständigen CH an die NN-Doppelbindung bewiesen, so blieben einige Zweifel am Chemismus der *thermischen* Reaktion. Mit guten Inhibitoren konnte die *RG* nur etwa auf die Hälfte vermindert werden.

Wenn sich die substituierende Addition der Olefine in einer Kette über das mesomere Allylradikal vollzieht, sind je nach Konstitution und Symmetrie des Olefins bis zu vier isomere Produkte zu erwarten. Um die analytischen Schwierigkeiten zu vermindern, setzten wir doppelbindungsisomere Olefine mit Azodicarbonsäureester um; die Radikalkette ließ identische Produkte bzw. Produktgemische erwarten.

#### A. 1-PHENYL-3-*p*-TOLYL-PROPEN-(1) UND -PROPEN-(2)

Die Aussicht auf nur zwei konstitutionell verschiedene Allylstellungen sowie die geringe Polymerisationsneigung der 1.3-Diaryl-propene war für die Wahl von I und II als Modell maßgebend. Die über die kristallinen Dibromide gereinigten Olefine vereinigten sich glatt mit Azodicarbonsäure-diäthylester — in siedendem Cyclohexan war die Umsetzung nach mehreren Stdn., bei Raumtemp. nach einer Woche abgeschlossen — zu einheitlichen 1:1-Addukten. Die Verbindungen aus I und II erwiesen sich als strukturverschieden; die Suche nach den korrespondierenden Addukten in den Mutterlaugen war vergebens.

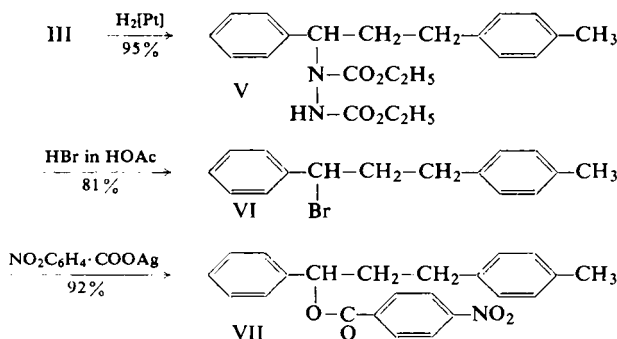


Die Addition hatte sich unter *obligatorischer Verschiebung* der Doppelbindung vollzogen. Der Konstitutionsbeweis gründet sich auf die Überführung von III und IV in die *p*-Nitrobenzoesäureester der zugehörigen 1-Phenyl-3-*p*-tolyl-propanole und deren Vergleich mit authent. Präparaten. Der Weg sei an III als Beispiel skizziert. Mit III und IV befindet sich auch die Isolierung von *p*-Toluylaldehyd bzw. Benzaldehyd nach der Ozonisation in Einklang.

<sup>7)</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. **76**, 27 [1943].

<sup>8)</sup> R. HUISGEN, F. JAKOB, W. SIEGEL und A. CADUS, Liebigs Ann. Chem. **590**, 1 [1954].

Ließ sich der eindeutige Ablauf zu III bzw. IV schon nicht mit dem Schema der Radikalkette vereinbaren, so verraten die Ergebnisse der Tab. 1, daß sich die Kette nicht mit Zündradikalen initiieren läßt. Die Ausbeute an IV aus II bei Unterbrechung nach

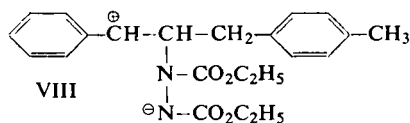


2 Stdn. betrug 37–41 % d. Th. und erfuhr weder durch Initiatoren und Inhibitoren — Acrylnitril vermochte die Seitenkettenaddition des Fluorens an Azodicarbonester zu unterdrücken<sup>8)</sup> — noch durch polare Katalysatoren eine bedeutende Änderung.

Tab. 1. Bildung des 1-Phenyl-3-*p*-tolyl-3-[*N,N'*-dicarbäthoxy-hydrazino]-propens-(1) aus 7.2 mMol II und 4.8 mMol Azodicarbonsäure-diäthylester in 5.0 ccm Cyclohexan bei 50°; Ausbeute nach 2stdg. Reaktion in Abhängigkeit von Zusätzen

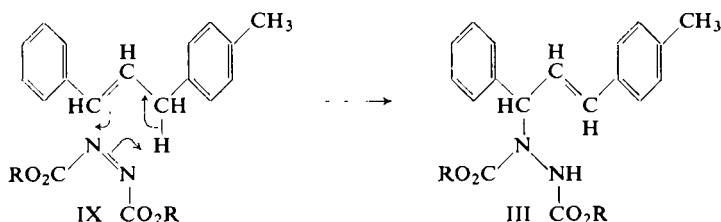
Zusatz	% d. Th. IV	Bemerkungen
ohne	37, 41	
120 mg Phenyl-azo-triphenylmethan	30	Mehr Polymerisation
200 mg Dibenzoylperoxyd	25	Mehr Polymerisation
100 mg <i>p</i> -Benzochinon	36	
30 mg Jod	33	Teilw. J <sub>2</sub> -Addition
Acrylnitril	32	5 ccm als Lösungsmittel
1.2 g Polyphosphorsäure	42	2 flüss. Phasen
200 mg Kaliumcarbonat	38	heterogen

Auch ein normaler *elektrophiler* Angriff des Azodicarbonsäureesters auf das olefinische Kohlenstoffatom, dem eine Doppelbindungsverschiebung folgen könnte, läßt sich ausschließen. Die zu erwartende Säurekatalyse blieb aus (Tab. 1); die elektrophile Aktivität des Azodicarbonsäureesters erfährt durch Protonaddition eine erhebliche Steigerung<sup>8,9)</sup>. Auch sollte sich die polare Addition gar nicht am *endständigen* C-Atom des 1.3-Diaryl-propens vollziehen, sondern analog der des  $\alpha$ -Methoxy-styrols (vgl. S. 527), am *mittleren* Kohlenstoff. Nur die Zwischenstufe VIII könnte von der Benzyl-Mesomerie profitieren.



<sup>9)</sup> HCl oder H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> katalysieren die Kernsubstitution: R. STOLLÉ und K. LEFFLER, Ber. dtsh. chem. Ges. 57, 1061 [1924]; R. STOLLÉ und G. ADAM, J. prakt. Chem. [2] 111, 167 [1925].

Entsprechende obligatorische Doppelbindungsverschiebungen beobachtete K. ALDER<sup>10)</sup> auch bei der substituierenden Addition der Olefine an Maleinsäureanhydrid. Mit einem Abrollen über einen cyclischen Übergangszustand interpretierten R. T. ARNOLD und J. F. DOWDALL<sup>11)</sup> als erste diesen Reaktionstyp. Formel IX zeigt die analoge *cyclische Elektronenverschiebung* für die Bildung von III aus I und Azodicarbonsäureester. Die 6 an der Bindungsänderung beteiligten Atome müssen und können nicht in einer Ebene liegen; das System gleicht vielmehr einer Spiralwindung, die über die entstehende CN-Bindung „kurzgeschlossen“ wird. Die Arylreste werden, soweit möglich, eine Koplanarität mit dem Dreikohlenstoffsystem, das am Doppelbindungswechsel beteiligt ist, anstreben.



Dieser einstufige, cyclische Prozeß läuft „neutral“ ab. Die gleichzeitige Bindungslösung und -schließung hat eine nur geringe Polaritätssteigerung im Übergangszustand zur Folge. Dagegen ist für die klassische elektrophile Addition eine VIII analoge Zwischenstufe mit Formalladungen vorauszusehen. Da die Ladungen durch ein gesättigtes Zentrum getrennt werden, läßt der starke Polaritätsanstieg im *RG*-bestimmenden Akt eine dramatische Lösungsmittelabhängigkeit erwarten. Die jodometrische Titration des Azodicarbonsäureesters ermöglichte bei II eine kinetische Verfolgung. Die Umsetzung ist zweiter Ordnung und zeigt zwischen Cyclohexan und Nitrobenzol, den Extremen der Lösungsmittelskala der Tab. 2, nur einen Anstieg der *RG*-Konstanten um den Faktor 4. Dieser geringe Lösungsmiteleinfluß ist mit der Bildung einer VIII analogen, dipolaren Zwischenstufe unvereinbar.

Tab. 2. *RG*-Konstanten der Umsetzung von 5.0 mMol II mit 5.0 mMol Azodicarbonsäurediäthylester in 5 cm Lösungsmittel bei 50°

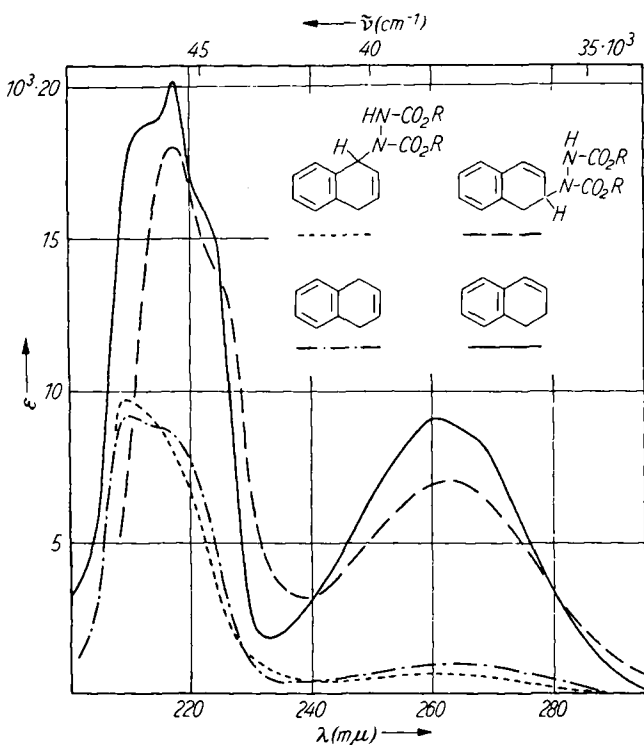
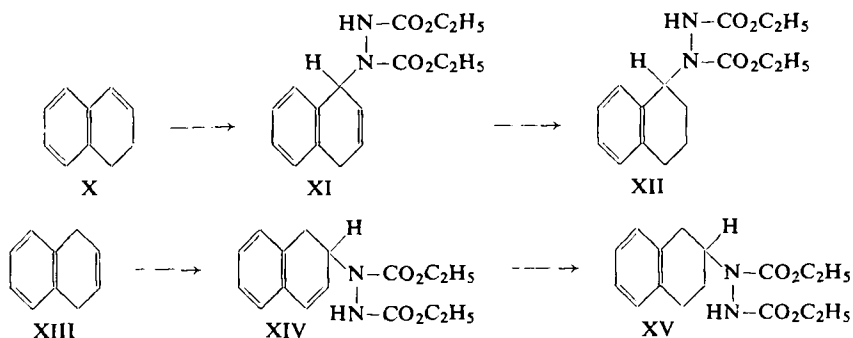
Lösungsmittel	$10^4 k_2$ (l/Mol · Sek.)	Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels
Cyclohexan	1.02	2.023
Dioxan	1.12	2.209
<i>N,N</i> -Dimethylformamid	2.0	36.71
Acetonitril	2.2	37.5
1,2-Dichlor-äthan	3.2	10.36
Nitrobenzol	4.0	34.82

<sup>10)</sup> mit H. SÖLL, Liebigs Ann. Chem. **565**, 57 [1949]; mit H. SÖLL und H. SÖLL, ebenda **565**, 73 [1949]; mit A. SCHMITZ, ebenda **565**, 99, 118 [1949]; mit H. A. DORTMANN, Ber. dtsh. chem. Ges. **85**, 556 [1952]; mit O. WOLFF, Liebigs Ann. Chem. **576**, 182 [1952]; mit H. WOLLWEBER und W. SPANKE, ebenda **595**, 38 [1955]. Vgl. J. ROSS, A. I. GEBHART und J. F. GERECHT, J. Amer. chem. Soc. **68**, 1373 [1946].

<sup>11)</sup> J. Amer. chem. Soc. **70**, 2590 [1948]; vgl. K. ALDER, H. SÖLL und H. SÖLL<sup>10)</sup>.

## B. 1.2- UND 1.4-DIHYDRO-NAPHTHALIN

Aus 1.2-Dihydro-naphthalin erhielten bereits ALDER und NIKLAS<sup>4)</sup> ein Mono- und zwei Diaddukte des Azodicarbonsäureesters; allerdings fehlt die Versuchsbeschreibung.



UV-Absorption des 1.2- und 1.4-Dihydro-naphthalins (X, XIII) und ihrer Azodicarbonsäure-ester-Addukte XI und XIV in Dioxan

Die Anlagerung an X und XIII erfolgte in sied. Cyclohexan. Die öligen 1:1-Addukte wurden katalytisch hydriert zu den kristallinen Derivaten XII und XV. Die

Identität von XII mit dem Radikalketten-Addukt des Tetralins an Azodicarbonsäure-ester<sup>7,8)</sup> beweist die Doppelbindungsverschiebung bei der Umsetzung des 1.2-Dihydro-naphthalins (X). Beim Addukt XIV ist die Konstitutionszuweisung nicht nur indirekt; die UV-Absorption ist die eines 1.2-Dihydro-naphthalin-Abkömmlings (Abb.).

Die IR-Analyse der Hydrierungsprodukte lehrte, daß sich die Additionen nicht ganz eindeutig vollziehen. Im Produkt aus spektralreinem X fanden sich neben XII 2% des isomeren XV. Desgl. ließ sich <3% XII im Addukt von XIII nach der Hydrierung erkennen. Daß diese geringe „Fehlsteuerung“ auf eine begleitende Radikalkette zurückgeht, fand in der Produktanalyse von Initiatorversuchen eine Stütze (Tab. 3). In Gegenwart von zerfallendem Dibenzoylperoxyd oder Azo-diisobutyronitril enthielt das Addukt aus X nämlich 5% XIV.

Tab. 3. Umsetzungen von 15.4 mMol 1.2-Dihydro-naphthalin (X) mit 10.3 mMol Azodicarbonsäure-diäthylester in 7 ccm Cyclohexan 90 Min. bei 70°:  
Einfluß von Initiatoren und Inhibitoren auf Ausbeute und Produktzusammensetzung

Zusatz	Addukt- Ausb. in % d. Th.	Proz. Zusammensetzung nach Hydrierung		
		XII	XV	Hydrazoester u. a. Neben- produkte
ohne	20	97	1	2
250 mg Dibenzoylperoxyd	16	87	5	8
200 mg Azo-diisobutyronitril	19	84	5	11
1 ccm Acrylnitril	22	95	2	3

In den nach 90 Min. unterbrochenen Additionen an 1.2-Dihydro-naphthalin der Tab. 3 lösten die Initiatoren keine Umsatzsteigerung aus. Die radikalische Addition bleibt, offensichtlich wegen kurzer Kettenlänge, im Rahmen einer Nebenreaktion. Die geringe Ausbeuteverminderung geht auf die begleitende Olefinpolymerisation zurück.

Tab. 4. Reaktionen von 11.5 mMol 1.4-Dihydro-naphthalin (XIII) mit 7.7 mMol Azodicarbonsäure-diäthylester in 5 ccm Cyclohexan mit und ohne Zusätze; Unterbrechung nach 30 Min. bei 70°. Die Reinausbeute bezieht sich auf die IR-Analyse des Dihydroderivates XV

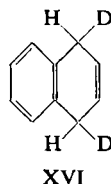
Zusatz	Ausbeuten in % d. Th.	
	Rohaddukt	Reines XIV
ohne	35	34
250 mg Dibenzoylperoxyd	38	32
200 mg Azo-diisobutyronitril	41	33
1 ccm Acrylnitril	38	36

1.4-Dihydro-naphthalin verhielt sich ähnlich (Tab. 4), vor allem beim Vergleich der Reinausbeuten an XIV; die IR-Analyse des Nebenprodukts war hier zu wenig genau. Wie der Vergleich der Tab. 3 und 4 lehrt, ist die Umsetzung von XIII merklich rascher als die von X. Die Doppelbindung in X muß bei der Anlagerung des Azo-

dicarbonsäureesters ihre Konjugation mit dem aromatischen Kern aufgeben, während die von XIII die Konjugation erlangt.

Im einstufigen Additionsschema mit cyclischer Elektronenverschiebung gemäß IX tritt der Azodicarbonsäureester als elektrophil-nucleophiles Agens auf. Bei diesem Reaktionsweg müßte sich die Lösung einer CH-Bindung im *RG*-bestimmenden Akt mittels *kinetischen Isotopieeffekts* nachweisen lassen. Als Modell erwies sich 1,4-Dihydro-naphthalin geeignet, da die Solvolyse des Naphthalin-dilithiumaddukts<sup>12)</sup> mit  $\text{CH}_3\text{-COOD}$  XVI ergab. Die mögliche *cis-trans*-Isomerie der Deuteriumatome in XVI berührt die Schlußfolgerungen nicht.

Da XVI — der D-Gehalt entsprach 68.0% dieser Formel — H und D an jedem allylständigen Kohlenstoff trägt, bot es die Möglichkeit zur Messung eines *intramolekularen* Isotopieeffekts. Das in die Reaktion mit Azodicarbonsäureester einbezogene Wasserstoffatom fand sich anschließend am Stickstoff des Addukts XIV gebunden. Schon bei der Aufarbeitung mit wäßriger Sulfidlösung wurde das N-D ausgetauscht, wie das IR-Spektrum lehrte. Dagegen kam es unter den Reaktions- und Aufarbeitungsbedingungen nicht zum Austausch von C-gebundenem D. Im Verbrennungswasser der Adduktproben wurde der Deuteriumgehalt aus der Tropfenfallgeschwindigkeit<sup>13)</sup> ermittelt. Bei der Auswertung war zu berücksichtigen, daß nur *eine* Allylstellung in XVI in die Reaktion eingeht.



Der intramolekulare kinetische Isotopieeffekt, definiert für die reaktive Allylstellung,

$$\frac{k_H}{k_D} = \frac{(D_0)(H_0 - H_f)}{(H_0)(D_0 - D_f)}$$

wurde bei 60° zu 3.3 und 4.1 sowie bei 80° zu 2.8 gefunden. Der theoretische Höchstwert für die Trennung einer CH- bzw. CD-Bindung beträgt 8.3 bei 0° und 4.7 bei 100°<sup>14)</sup>. In der Praxis können Werte zwischen 4 und 6, gleichgültig ob es sich um Homolyse oder Heterolyse des C—H handelt, bereits als hoch gelten<sup>15)</sup>. Da der Wasserstoff, wie Formel IX andeutet, seinen Platz in einem quasi-6-gliedrigen Ring wechselt, ist ein maximaler Isotopieeffekt gar nicht zu erwarten. Der Bindungswechsel des Wasserstoffs erfolgt geometrisch auf einem Weg, an dem Valenz- und Deformations-schwingungen anteilig sind. Im Übergangszustand der H-Wanderung ist daher dessen Schwingungs-Nullpunktsenergie keineswegs erloschen.

Wenngleich die Beweiskraft eines *intramolekularen* kinetischen Isotopieeffekts hier nicht die des *intermolekularen* erreicht, steht der Befund bestens mit dem cyclischen Synchronmechanismus im Einklang. Wenn das Energieprofil der Reaktion mehrere Aktivierungsberge enthält, gestattet der intramolekulare Effekt in Fällen wie dem vorliegenden nicht die Entscheidung, ob die Lösung der Wasserstoffbindung im *RG*-bestimmenden *größten* Aktivierungsschritt erfolgt.

<sup>12)</sup> W. SCHLENK und E. BERGMANN, Liebigs Ann. Chem. **463**, 1, 90 [1928].

<sup>13)</sup> A. S. KESTON, D. RITTENBERG und R. SCHOENHEIMER, J. biol. Chemistry **122**, 227 [1937].

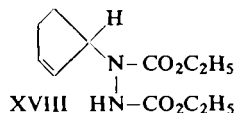
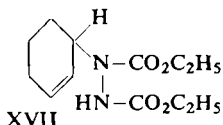
<sup>14)</sup> Theorie nach J. BIGEISEN, J. chem. Physics **17**, 675 [1949].

<sup>15)</sup> Vgl. die Übersicht bei K. B. WIBERG, Chem. Reviews **55**, 713 [1955].

## C. CYCLOHEXEN UND CYCLOPENTEN

Offensichtlich führen zwei ganz verschiedene Reaktionswege zur substituierenden Addition der Olefine an Azodicarbonsäureester. Wir haben die früheren Versuche mit Cyclohexen<sup>2)</sup> wiederholt und vermochten die Zündung der Radikalkette zu bestätigen.

Darüber hinaus enthält die Tab. 5 die entsprechenden Daten für die Bildung des Cyclopentenyl-(3)-hydrazin-*N,N'*-dicarbonsäure-diäthylesters (XVIII). Die quantitative IR-Analyse der Rohdestillate gab die Ausbeuten an den Reinaddukten XVII und XVIII.



Tab. 5. Umsetzungen von 5.75 mMol Azodicarbonsäure-diäthylester mit 24.4 mMol Cyclohexen bzw. 29.4 mMol Cyclopenten bei 84°: Einfluß von Initiatoren und Inhibitoren auf die Adduktausbeute bei Unterbrechung der Reaktion

Zusatz	Cyclohexen		Cyclopenten	
	Rk.-Zeit (Min.)	% d. Th. XVII	Rk.-Zeit (Min.)	% d. Th. XVIII
ohne	120	13	40	8.4
150 mg Azo-diisobutyronitril	120	75	40	44
100 mg Dibenzoylperoxyd	120	61	40	80
ohne	360	29	150	42
150 mg <i>p</i> -Benzochinon	360	16	150	35
0.6 ccm Acrylnitril	360	15	150	37

Cyclopenten reagiert merklich schneller als Cyclohexen: Bei Unterbrechung nach 2 Stdn. bei 84° wurden 37% bzw. 13% Addukt isoliert. Der Initiation der Radikalkette sind beide Cycloolefine gleich gut zugänglich. Dagegen wurde die *thermische* Reaktion des Cyclopentens mit Azodicarbonsäureester von Inhibitoren fast nicht beeinflusst, während beim Cyclohexen der Umsatz auf die Hälfte zurückging. Bei der thermischen Reaktion des Cyclopentens scheint der Chemismus mit cyclischer Elektronenverschiebung zu dominieren. Der zahlenmäßige Anteil der beiden Mechanismen im Fall des Cyclohexens ist wohl mittels <sup>14</sup>C-Markierung feststellbar; die Doppelbindung sollte beim cyclischen Prozeß *ganz* und bei der Umsetzung über das Cyclohexenylradikal *häufig* verschoben werden.

Warum läßt sich bei aromatischen Olefinen, die phenylkonjugierte Allylradikale liefern sollten, die Radikalkette nicht verwirklichen? Die Kette wird nur dann gut ablaufen, wenn ihre beiden Teilschritte energetisch wohlausgeglichene sind. Möglicherweise ist das Aryl-allylradikal so stabil, daß der Anlagerung an die NN-Doppelbindung keine ausreichende Triebkraft mehr zukommt.

Auch der Undecylensäureester tritt mit Azodicarbonsäureester, zumindest vorwiegend, unter Verschiebung der Doppelbindung in Reaktion.

Der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT und dem FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE sei für die Förderung der Untersuchung gedankt. Herrn Dr. H. STANGL schulden wir für Ratschläge und Hilfe bei den Deuteriumanalysen großen Dank. Die quantitativen IR-Analysen wurden von Frau N. OTT, Frl. E. ANNESER und I. ZIEGLER sowie Herrn H. HUBER durchgeführt.



## BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

(Alle Schmelzpunkte sind korrigiert)

*1-Phenyl-3-p-tolyl-1-[N.N'-dicarbäthoxy-hydrazino]-propen-(2) (III)*

*1-Phenyl-3-p-tolyl-propen-(1)* (I) wurde über das *1-Phenyl-3-p-tolyl-propanol-(1)* (Sdp.<sub>0.8</sub> 139.5–141°; Schmp. 53–55°) dargestellt<sup>16)</sup>. Das in alkoholfreiem Chloroform bereitete Dibromid kristallisierte aus Ligroin in farbl. Nadeln mit Schmp. 101.5–102°. Nach der Entbromung mit Zinkstaub in absol. Äthanol ging das Olefin I bei 170–172°/11 Torr über und zeigte  $n_D^{20}$  1.5912.

1.00 g I (4.8 mMol) und 0.84 g Azodicarbonsäure-diäthylester (4.8 mMol) wurden in 5 ccm Cyclohexan 24 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Die blaßgelbe Lösung wurde mit wäßrigem Natriumsulfit durchgeschüttelt, gewaschen, getrocknet und vom Lösungsmittel befreit. Nach einem kleinen Olefinvorlauf trieben wir aus dem Mikrokölbchen bei 160–200° (Badtemp.)/0.001 Torr 1.04 g Addukt als hellgelbes, sehr zähes Öl über; als Rückstand verblieben 0.58 g braunes Harz. Das Addukt III kristallisierte beim Anreiben mit Benzol durch und ergab nach Umlösen aus Äthanol 0.84 g farbl. Nadelchen mit Schmp. 102–103° (46% d. Th. Reinprodukt).

$C_{22}H_{26}N_2O_4$  (382.4) Ber. C 69.05 H 6.86 N 7.33 Gef. C 69.70 H 6.81 N 7.34

Bei der Umsetzung im Verhältnis 1:1 läßt sich die Bildung von 1:2-Addukt nicht unterdrücken. Außerdem fand sich, wie bei fast allen Reaktionen des Azodicarbonsäureesters, etwas Hydrazin-*N.N'*-dicarbonsäure-diäthylester im Vorlauf.

III ist gut löslich in Aceton und den Alkoholen, schwerer in Benzol oder Petroläther. Brom in Chloroform wird entfärbt, Kaliumpermanganat in Eisessig reduziert.

*Konstitutionsbeweis:* 5.0 g III wurden in 50 ccm 96-proz. Äthanol mit 50 mg Platinosyd hydriert; nach 4 Stdn. war die Wasserstoffaufnahme mit 345 ccm (22°/724 Torr) abgeschlossen (1.03 Moläquivv.). Das *1-Phenyl-3-p-tolyl-1-[N.N'-dicarbäthoxy-hydrazino]-propan* (V) destillierte bei 175–195°/0.001 Torr als farbl., viskoses Öl (4.76 g = 95% d. Th.) und kristallisierte aus Alkohol in bei 72.5–73.5° schmelzenden Nadeln.

$C_{22}H_{28}N_2O_4$  (384.5) Ber. C 68.72 H 7.34 N 7.29 Gef. C 68.31 H 7.23 N 7.18

1.00 g V wurde in je 3 ccm Eisessig und Bromwasserstoffsäure ( $d$  1.7) mit etwas rotem Phosphor 2½ Stdn. auf 100° erhitzt. Nach dem Erkalten trennten wir das oben abgeschiedene Öl ab; aus der sauren Lösung ließen sich neben dem Phosphor 0.23 g Hydrazin-dihydrobromid absaugen. Nach Versetzen mit Wasser wurde mit Methylenchlorid ausgezogen. Der mit dem Öl vereinigte Extrakt gab 0.61 g des farbl., bei 125–140°/0.001 Torr übergelenden *1-Brom-1-phenyl-3-p-tolyl-propans* (VI) (81% d. Th.). Dieses wurde in 25 ccm absol. Äther mit 0.58 g Silber-*p*-nitrobenzoat 5 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Die von AgBr abfiltrierte Ätherlösung hinterließ 0.73 g gelber Kristalle. Aus Methanol kristallisierte das *1-Phenyl-3-p-tolyl-propyl-(1)-p-nitrobenzoat* (VII) in blaßgelben Nadeln vom Schmp. 66.5–68°; das aus dem Carbinol (s. oben) mit *p*-Nitrobenzoylchlorid in Pyridin hergestellte Präparat gab im Misch-Schmp. keine Depression.

$C_{23}H_{21}NO_4$  (375.4) Ber. C 73.58 H 5.64 N 3.74 Gef. C 73.17 H 5.53 N 4.05

Die Ozonisation des Addukts III (1.0 g) wurde in 20 ccm reinem Essigester bei –45° ausgeführt. Nach Aufarbeitung mit katalyt. Hydrierung (PtO<sub>2</sub>) gingen 0.26 g *p*-Methyl-benzaldehyd i. Vak. über. Das 2.4-Dinitrophenylhydrazon schmolz bei 232–235° und gab mit einem authent. Präparat keine Depression.

<sup>16)</sup> C. S. RONDESTVEDT, J. Amer. chem. Soc. 73, 4509 [1951].

*1-Phenyl-3-p-tolyl-3-[N.N'-dicarbäthoxy-hydrazino]-propen-(1) (IV)*

*1-Phenyl-3-p-tolyl-propen-(2)* <sup>16)</sup> (II) wurde über das bei 90.5–91.5° schmelzende Dibromid gereinigt und zeigte Sdp.<sub>11</sub> 170–172° sowie  $n_D^{25}$  1.5929. Je 4.8 mMol II und Azodicarbonsäure-diäthylester setzten wir durch 9 stdg. Rückflußkochen in 5 ccm Cyclohexan um und arbeiteten wie bei III auf. Nach einem Vorlauf von 0.23 g II gingen 0.97 g Addukt IV bei 160–200° (Badtemp.)/0.003 Torr als glasig erstarrendes Öl über (52% d. Th.). Aus Methanol farbl. Nadeln, die bei 89.5–90.5° schmelzen. Der Misch-Schmp. mit III lag bei 78–88°.

$C_{22}H_{26}N_2O_4$  (382.4) Ber. C 69.05 H 6.86 N 7.33 Gef. C 69.38 H 6.80 N 7.40

Mit Olefin im Überschuß stieg die Ausbeute an 1:1-Addukt; 7.2 mMol II und 4.8 mMol Azodicarbonsäureester (24 Std. Kochen in 5 ccm Cyclohexan) ergaben 75% d. Th. an IV.

Der Konstitutionsbeweis entsprach dem für III (S. 535). Die katalytische Hydrierung lieferte 88% d. Th. des *1-Phenyl-3-p-tolyl-3-[N.N'-dicarbäthoxy-hydrazino]-propans*: Farbl. Nadeln mit Schmp. 83.5–84.5°.

$C_{22}H_{28}N_2O_4$  (384.5) Ber. C 68.72 H 7.34 N 7.29 Gef. C 68.69 H 7.37 N 7.49

Die Spaltung mit HBr führte zum *1-Phenyl-3-p-tolyl-3-brom-propan* (farbl. Öl), das wie oben zum *1-Phenyl-3-p-tolyl-propyl-(3)-p-nitrobenzoat* umgesetzt wurde: Schmp. 92–93.5° (Methanol); keine Schmp.-Depression mit authent. Präparat.

*Ozonisation von IV*: 1.0 g wurde in Essigester ozonisiert und mit Natriumjodid in Eisessig aufgearbeitet. Nach Entfärbung mit Thiosulfat ließen sich 67% d. Th. Benzaldehyd als 2,4-Dinitrophenylhydrazon festlegen; Schmp. 231–233.5°. Die Mischprobe zeigte die Identität. Die Fahndung nach dem zweiten Spaltstück war nicht erfolgreich.

*Adduktbildung in Gegenwart von Zusätzen* (Tab. 1): Nach jeweils 2 Std. wurden die Umsetzungen durch Abkühlen und Entfernen des Azodicarbonsäureesters mit wäbr. Natriumsulfatlösung unterbrochen. Da eine vollständige Kristallisation des Addukts IV infolge seiner guten Löslichkeit schwer zu erzielen ist, verglichen wir die Ausbeute an den bei 160–210°/0.001 Torr übergetriebenen Rohdestillaten. Die Proz.-Angaben der Tab. 1 beziehen sich auf den Einsatz an Azodicarbonsäureester. Beim Versuch in Acrylnitril wurde neben IV eine kleine Menge Polyacrylnitril isoliert. Die Versuche mit Phenyl-azo-triphenylmethan und Dibenzoylperoxyd ergaben einen vermehrten Anteil an *Hydrazin-N.N'-dicarbonsäureester*.

*Kinetische Messungen* (Tab. 2): 5.0 mMol II wurden in 5.0 ccm reinstem Lösungsmittel im Schliffkolben mit Rückflußkühler im Thermostaten auf  $50 \pm 0.05^\circ$  erwärmt. Mit dem Einbringen von 0.80 ccm Azodicarbonsäure-diäthylester (5.0 mMol) durch einen zweiten Tubus, der auch der Probenahme diente, wurde die Reaktion gestartet. In einer nach Mischen entnommenen 1-ccm-Probe ermittelten wir die Anfangskonzentration an Azodicarbonsäureester jodometrisch nach HUISGEN und JAKOB<sup>2)</sup>. Wenn man nach Freisetzung des Jods aus Natriumjodid in 10 ccm Eisessig noch 10 ccm Wasser zusetzte, erfolgte die Entfärbung der Jodstärke besser; Reproduzierbarkeit  $\pm 2\%$ . Die Gegenwart des Diaryl-propens störte die Bestimmung nicht. Zu definierten Zeiten wurden weitere 1-ccm-Proben im Umsatzbereich bis 70% entnommen und analysiert. Die Meßpunkte bildeten im Diagramm  $1/c$  gegen  $t$  Geraden; gerichtete Abweichungen wurden nicht beobachtet. Die RG-Konstanten wurden graphisch ermittelt. Als numerisch ausgewertetes Beispiel sei der Versuch in Dioxan angeführt, dessen Daten die Tabelle auf der folgenden Seite wiedergibt.

Da bei Umsetzung im 1:1-Verhältnis auch schon die Zweitaddition zum Zug kommt, erheben die  $k_2$ -Werte keinen Anspruch auf Präzision. Wir haben daher auch auf Messungen bei verschiedenen Temperaturen und Bestimmung der Aktivierungsgrößen verzichtet.

Zeit (Min.)	$n_{10} \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ccm	Konz. Azoester Mol/l	$1/c - 1/c_0$	$10^4 k_2$ (l/Mol · Sek.)
0	14.03	0.702		
60	10.82	0.541	0.42	1.17
135	8.41	0.422	0.94	1.16
180	7.55	0.378	1.22	1.13
240	6.44	0.322	1.68	1.17
300	5.88	0.294	1.97	1.09

### 1.2-Dihydro-naphthalin und Azodicarbonsäureester

1-[*N,N'*-Dicarbäthoxy-hydrazino]-1.4-dihydro-naphthalin (XI): 1.50 g 1.2-Dihydro-naphthalin<sup>17)</sup> (Sdp.<sub>10</sub> 79–80°;  $n_D^{25}$  1.5788) und 1.34 g Azodicarbonsäure-diäthylester (Mol.-Verh. 1.5:1) wurden in 5 ccm Cyclohexan 4 Stdn. rückfließend gekocht. Die Aufarbeitung wie S. 535 ergab bis 160° (Badtemp.)/0.005 Torr 0.87 g Vorlauf, aus X und etwas Hydrazindicarbonsäureester bestehend. Bei 160–180° (Badtemp.)/0.005 Torr wurden 1.26 g Rohaddukt XI als blaßgelbes, sehr zähes Öl übergetrieben (54% d. Th.). Der Rückstand betrug 0.34 g. Das nicht kristallisierende Addukt wurde ohne weitere Reinigung analysiert.

$\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_4$  (304.3) Ber. C 63.14 H 6.63 N 9.21 Gef. C 62.81 H 6.80 N 9.60

1.20 g Rohaddukt in 30 ccm Äthanol nahmen in Gegenwart von 50 mg 5-proz. Palladiumkohle 94 ccm Wasserstoff auf. Das hochvak.-destillierte farbl. Öl kristallisierte aus Äthanol; unter Aufarbeitung der Mutterlauge wurden 0.94 g mit Schmp. 102–103° (78% d. Th.) erhalten. Wie der Misch-Schmp. mit einem nach R. STOLLÉ und W. REICHERT<sup>18)</sup> hergestellten Präparat lehrte, handelt es sich um 1-[*N,N'*-Dicarbäthoxy-hydrazino]-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin (XII).

Aus der Mutterlauge von XII wurden nach erneuter Destillation neben 20 mg Hydrazindicarbonsäureester 160 mg hellgelben Öls gewonnen, das in 5-proz. Cyclohexanlösung in der Fixküvette IR-analysiert wurde (Perkin-Elmer, Mod. 21; Lösungsmittelkompensation im zweiten Strahlengang). Die Bande bei 937/cm tritt bei XII und XV mit praktisch gleicher Extinktion auf und ist zur Summenbestimmung geeignet. Eine Bande bei 1157/cm ist für XII spezifisch. Die Extinktionen wurden jeweils mit künstl. Mischungen eingegrenzt. Hier enthielt der Mutterlaugenanteil 69% XII, 19% XV und 12% unbekannte Verunreinigungen. Für das Hydrierungsprodukt des Rohaddukts ergab sich daraus 93% XII, 3% XV, 2% Hydrazindicarbonsäureester und 2% unbekannt.

*Initiator- und Inhibitorversuche.* Die Ansätze der Tab. 3 wurden nach jeweils 90 Min. bei  $70 \pm 0.1^\circ$  unterbrochen, wie eben beschrieben aufgearbeitet und über die Dihydroderivate analysiert.

### 1.4-Dihydro-naphthalin und Azodicarbonsäureester

1.4-Dihydro-naphthalin<sup>19)</sup> — die Aufarbeitung mit Wasser/Äther erwies sich für größere Ansätze der Wasserdampfdestillation überlegen — wurde über das Quecksilberacetat-Addukt<sup>20)</sup> gereinigt, das nach Hülsenextraktion mit Benzol bei 122–123.5° schmolz. Der durch Schütteln mit *n* HCl/Äther freigesetzte Kohlenwasserstoff zeigte Sdp.<sub>9</sub> 82–82.5°.

<sup>17)</sup> J. v. BRAUN und G. KIRSCHBAUM, Ber. dtsh. chem. Ges. **54**, 597 [1921].

<sup>18)</sup> J. prakt. Chem. [2] **123**, 74 [1929].

<sup>19)</sup> E. BAMBERGER und W. LODTER, Liebigs Ann. Chem. **288**, 74 [1895].

<sup>20)</sup> J. SAND und O. GENSSLER, Ber. dtsh. chem. Ges. **36**, 3699 [1903]; F. STRAUS und L. LEMMEL, ebenda **46**, 232 [1913].

2-, *N,N'*-Dicarbäthoxy-hydrazino]-1,2-dihydro-naphthalin (XIV): Aus 1.50 g XIII (11.5 mMol) und 1.34 g Azodicarbonsäure-diäthylester (7.7 mMol) wurden nach 4stdg. Rückflußkochen in 5 ccm Cyclohexan 1.72 g Rohaddukt (74% d. Th.) mit Sdp.<sub>0.001</sub> 150–180° (Badtemp.) isoliert. Der Vorlauf (0.25 g) enthielt XIII, etwas Naphthalin und 0.10 g Hydrazindicarbonsäureester; Rückstand 0.07 g. Das viskose, blaßgelbe 1:1-Addukt addierte Brom und reduzierte Permanganat; die Kristallisation gelang nicht.

$C_{16}H_{20}N_2O_4$  (304.3) Ber. C 63.14 H 6.63 N 9.21 Gef. C 62.72 H 6.73 N 9.45

Bei der *katalyt. Hydrierung* (PtO<sub>2</sub> in Äthanol) von 0.50 g rohem XIV wurden 1.27 Mol-äquivv. Wasserstoff aufgenommen; ein Vorlauf von Hydrazin-dicarbonsäureester zeigte teilweise Hydrogenolyse an. Das bei 160–170° (Badtemp.)/0.001 Torr übergetriebene Öl kristallisierte beim Anreiben mit Benzol. Aus Äthanol kam XV in farbl. Nadeln vom Schmp. 92–93°.

$C_{16}H_{22}N_2O_4$  (306.4) Ber. C 62.72 H 7.24 N 9.15 Gef. C 62.59 H 7.57 N 9.67

Der Misch-Schmp. mit XII lag bei 78–94°. Auch hier wurde die Mutterlauge von XV erneut i. Hochvak. destilliert und das IR-Spektrum aufgenommen. Die IR-Spektren von XV und XII sind zwar deutlich verschieden; mangels spezif. Banden für XII konnte dessen Anwesenheit nur qualitativ (< 3%) festgestellt werden.

Wurde die Hydrierung des rohen XIV mit Palladium/Bariumsulfat katalysiert, so unterblieb die Hydrogenolyse; das zu 96% d. Th. anfallende, hochvak.-destillierte Produkt enthielt 96% XV laut quantitat. IR-Analyse der Bande bei 1068/cm. Ebenso wurden die Versuche der Tab. 4 ausgewertet.

1,4-Dihydro-naphthalin-1,4-d<sub>2</sub> (XVI): Die Lithiumaddition an Naphthalin<sup>12)</sup> wurde in einigen Punkten abgeändert. 10.5 g Lithium (1.5 g-Atom) wurden in Paraffinöl gepulvert<sup>21)</sup> und mit der Lösung von 38.4 g Naphthalin (0.30 Mol; frei von Schwefelverbindungen) in 750 ccm absol. Äther unter Reinststickstoff und Feuchtigkeitsausschluß 90 Stdn. bei Raumtemperatur gerührt. Aus der tiefvioletten Lösung schied sich das Dilithiumaddukt in braunen Flocken aus. Sodann ließen wir unter Eiskühlung 74 g Deuteroessigsäure (1.2 Mol), durch Hydrolyse von Acetanhydrid mit etwa 92-proz. schwerem Wasser gewonnen, in 70 ccm absol. Äther zutropfen. Die nunmehr graugrüne Suspension von Lithiumacetat und etwas Lithium wurde mit 100 ccm Wasser + 18 g Eisessig (leicht) versetzt. Aus 17.6 g destilliertem Rohprodukt wurden nach Reinigung über das Quecksilberacetat-Addukt 7.8 g des reinen deuterierten Kohlenwasserstoffs mit Sdp.<sub>10</sub> 83–84° erhalten (20% d. Th. des eingesetzten Naphthalins). Der Deuteriumgehalt<sup>22)</sup> wurde bei 2 Verbrennungsanalysen zu 1.364 und 1.358 Atomen D pro Molekül XVI gefunden. Der Wasserstoff jeder der 4 Allylstellungen enthielt somit 0.340 D und 0.660 H.

### Messung des kinetischen Isotopieeffekts

*Vorversuche:* a) 250 mg XV zeigten nach 10stdg. Erwärmen mit 1.7 ccm Dioxan und 0.8 ccm 94-proz. D<sub>2</sub>O auf 65–70° die ND-Valenzschwingung bei 2410/cm, während die Extinktion der NH bei 3230/cm nur noch gering war. Die Lösung in Cyclohexan/Benzol wurde je 3 mal mit Natriumsulfatlösung und Wasser gewaschen; das Fehlen der ND-Bande im zurückgewonnenen XV zeigte vollständigen Austausch an.

b) Ein Präparat des Addukts XIV mit 0.373 D pro Allylstellung, aber frei von N-gebundenem D, wurde in Dioxan/Wasser 10 Stdn. auf 70° erhitzt; der D-Gehalt betrug anschließend

<sup>21)</sup> P. D. BARTLETT und E. B. LEFFERTS, J. Amer. chem. Soc. 77, 2804 [1955]; R. HUISGEN und L. ZIRNGIBL, Chem. Ber. 91, 1438, 1451 [1958].

<sup>22)</sup> Die Arbeitsmethodik findet sich in der Dissertat. H. STANGL, Univ. München 1959, beschrieben.

0.375 (0.376). Als dann wurde die Substanz den oben beschriebenen Schütteloperationen mit gesätt. Natriumsulfatlösung unterworfen; 0.372 (0.377) D zeigten das Fehlen eines Austauschs.

An einem 60°-Versuch sei die *Ausführung und Berechnung* skizziert: 1.00 g XVI (0.340 D pro Allylwasserstoff; 7.6 mMol) wurde mit 5.1 mMol Azodicarbonsäureester 9 Stdn. im 60°-Thermostaten erwärmt. Die übliche Aufarbeitung gab 1.11 g hochvak.-destilliertes Addukt (72% d. Th.). Zur Verbrennung wurde mit dem 4fachen an leichtem XV gemischt. Zwei Parallelbestimmungen ergaben 6.193 bzw. 6.291 Atomprozent D im Wasserstoffgehalt des deuterierten Addukts; das entspricht 1.239 und 1.258 Atomen D pro Molekül, die sich auf die 3 ehemaligen Allylstellungen in den Positionen 1 und 4 verteilen. Da 2 von diesen an der Umsetzung nicht teilnahmen, ergeben sich für die dritte, die im Addukt XIV den Wasserstoff an der Doppelbindung trägt, 0.559 bzw. 0.578 D und 0.441 bzw. 0.422 H. Von den 0.680 D und 1.320 H des Paares von Allylwasserstoffen in XVI wurden somit in der Reaktion mit Azodicarbonsäureester 0.121 (0.102) D und 0.879 (0.898) H vom Kohlenstoff abgelöst. Für den intramolekularen Isotopieeffekt gilt

$$\frac{k_H}{k_D} = \frac{0.888 \cdot 0.680}{0.112 \cdot 1.320} = 4.1$$

Beim Addukt des 80°-Versuchs führten die Parallelbestimmungen zu 1.207 und 1.206 Atomen D pro Molekül, was Ablösung von 0.153 (0.154) D und 0.847 (0.846) H bedeutet. Ein weiterer 60°-Versuch — das Präparat von XVI enthielt 1.331 D pro Molekül — wies auf die Einbeziehung von 0.132 D in die Umsetzung.

#### *Cyclopentenyl-(3)-hydrazin-N,N'-dicarbonsäure-diäthylester (XVIII)*

2.00 g Cyclopenten (29.4 mMol) wurden mit 1.00 g Azodicarbonsäure-diäthylester (5.75 mMol) unter Stickstoff 5 Stdn. im Einschmelzrohr auf 100° erhitzt. Die übliche Aufarbeitung gab 1.16 g des 1:1-Addukts als farbl. Öl (83% d. Th.), das bei 110–130° (Badtemp.)/0.001 Torr überging.

$C_{11}H_{18}N_2O_4$  (242.3) Ber. C 54.53 H 7.49 N 11.56 Gef. C 53.92 H 7.86 N 11.69

Da eine Kristallisation nicht zu erzielen war, bedienten wir uns des IR-Spektrums einer mehrfach destillierten Probe als Standard für die Analyse der Rohprodukte bei den Initiator- und Inhibitorversuchen der Tab. 5. Die Extinktionen der beiden Carbonylbanden bei 1718 und 1758/cm waren für die quantitat. Bestimmung geeignet. Während die Reinheit des thermisch erhaltenen Addukts 97–98% betrug, ging sie beim Ansatz mit Dibenzoylperoxyd auf 90% zurück. Die Versuche der Tab. 5 wurden im Einschmelzrohr bei 84° ausgeführt, um die Vergleichbarkeit mit den Versuchen in sied. Cyclohexen zu sichern.

Der Cyclohexenyl-(3)-hydrazin-dicarbonsäure-diäthylester (XVII) wurde früher beschrieben. Da die Isolierung des kristallinen Addukts verlustreich ist, wurden auch hier die Rohdestillate (Tab. 5) mittels der IR-Banden bei 1718 und 1761/cm quantitativ analysiert.

#### *Undecylensäure-äthylester und Azodicarbonsäure-diäthylester*

30 g des Carbonesters mit der endständigen Doppelbindung wurden mit 8.2 g Azodicarbonsäureester in 100 ccm Cyclohexan 50 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Die Aufarbeitung führte zu 12.2 g öligem Addukt vom Sdp.<sub>0.001</sub> 194–196° (67% d. Th.).

$C_{19}H_{34}N_2O_6$  (386.5) Ber. C 59.04 H 8.87 N 7.25 Gef. C 58.70 H 8.53 N 7.54

Bei der katalyt. Hydrierung mit PtO<sub>2</sub> in Äthanol nahm das Addukt etwas mehr als 1 Mol-äquiv. H<sub>2</sub> auf. Der bei 180–190°/0.001 Torr übergehende farbl. Dihydroester kristallisierte nicht. Die Verseifung mit NaOH in Alkohol ergab eine bei 50–55° schmelzende Carbonsäure mit Sdp.<sub>0.001</sub> 200–220° (Badtemp.).

2.00 g Addukt wurden in 70 ccm stabilem Aceton bei Raumtemp. mit 2.46 g gepulv. Kaliumpermanganat (in Anteilen zugesetzt) oxydiert. Nach Reduktion des Mangandioxydhydrats mit wäßr. schwefliger Säure wurde mit Essigester ausgezogen und dessen Rückstand mit 2*n* NaOH verseift. Beim Ansäuern schieden sich 0.19 g farbl. Kristalle ab, die bei 101.5 bis 104.5° schmolzen und mit *Azelainsäure* keine Depression gaben (Ausb. 20% d. Th.). Offensichtlich besteht der größte Teil des öligen Addukts aus 10-[*N,N'*-Dicarbäthoxy-hydrazino]-decen-(8)-carbonsäure-(1)-äthylester, dem Produkt der Doppelbindungsverschiebung.

## ROLF HUISGEN und RUDHARD LUX<sup>1)</sup>

Additionsreaktionen der NN-Doppelbindung, IV<sup>2)</sup>

### Zum Mechanismus der Phenylhydrazinsynthese nach E. Fischer

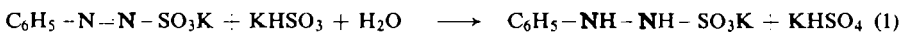
Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität München

(Eingegangen am 28. Oktober 1959)

Die Reduktion des Benzol-diazosulfonats zu dem ebenfalls als Zwischenstufe bekannten Phenylhydrazin-*N*-sulfonat erfolgt vermutlich über eine Addition von Sulfrit an die NN-Doppelbindung. Kinetische Messungen der Bildung des *p*-Nitrophenylhydrazin-disulfonats aus *p*-Nitrobenzol-*anti*-diazosulfonat sprechen gegen eine Radikalketten-Addition, sind aber mit einer nucleophilen Anlagerung des Sulfits vereinbar.

Während sich das Benzoldiazonium-Ion mit Alkalisulfrit in der Kälte zum Benzoldiazosulfonat vereinigt<sup>3,4)</sup>, führt die Umsetzung mit Sulfrit bzw. Hydrogensulfrit in der Wärme zum Salz der Phenylhydrazin-*N*-sulfonsäure<sup>4,5)</sup>, deren salzsaure Hydrolyse Phenylhydrazin-hydrochlorid gibt. Auf diese Reaktionsfolge gründete E. FISCHER<sup>6)</sup> sein bekanntes „Eintopfverfahren“ zur Bereitung des Phenylhydrazins und seiner kernsubstituierten Abkömmlinge.

E. FISCHER<sup>6)</sup> formulierte die Reduktion des Benzoldiazosulfonats als Wasserstoffübertragung:



H. v. PECHMANN<sup>7)</sup> vermochte im Falle des Diazosulfonats aus Sulfanilsäure den Reduktionsprozeß in Stufen zu zerlegen; die Addition des Kaliumsulfits an die NN-Doppelbindung des Diazosulfonats führt zum Trikaliumsalz der Phenylhydrazin-*p.N.N'*-trisulfonsäure, die mit heißer Salzsäure Phenylhydrazin-*p*-sulfonsäure ergibt. Auch die

<sup>1)</sup> Aus der Dissertat. R. LUX, Univ. München 1954.

<sup>2)</sup> III. Mitteil.: R. HUISGEN und H. POHL, Chem. Ber. **93**, 527 [1960], vorstehend.

<sup>3)</sup> R. SCHMITT und L. GLUTZ, Ber. dtsh. chem. Ges. **2**, 51 [1869].

<sup>4)</sup> E. FISCHER, Ber. dtsh. chem. Ges. **8**, 589 [1875].

<sup>5)</sup> A. STRECKER und P. RÖMER, Ber. dtsh. chem. Ges. **4**, 784 [1871]; Z. Chemie **1871**, 483.

<sup>6)</sup> E. FISCHER, Liebigs Ann. Chem. **190**, 79 [1878].

<sup>7)</sup> Ber. dtsh. chem. Ges. **28**, 863 [1895].