

HANS-HARTWIG STROH und GÜNTER WESTPHAL¹⁾

Zur Kondensation von Carbonylverbindungen mit Hydrazinen, VI²⁾

Über die Basizitätskonstanten kernsubstituierter Phenylhydrazine

Aus dem Institut für Organische Chemie, Pädagogische Hochschule, Potsdam-Sanssouci

(Eingegangen am 3. Juli 1962)

Die Basizitätskonstanten von Phenylhydrazin und 27 substituierten Phenylhydrazinen in Wasser bei 25° werden mittels der potentiometrischen Methode ermittelt. Die HAMMETT-Beziehung wird auf diese Verbindungsklasse angewandt.

Im Rahmen unserer Untersuchungen über die Reaktion von Hydrazinen mit Carbonylverbindungen³⁾ interessierte uns die Basizität substituierter Phenylhydrazine.

In der Literatur findet man nur zwei Angaben für die Basizitätskonstante des Phenylhydrazins mit $pK_b = 8.8$, die am Hydrochlorid von E. T. ALLEN⁴⁾, durch Messung der Verseifungsgeschwindigkeit von Äthylacetat bei 40°, und von V. H. VELEY⁵⁾, durch kolorimetrische Bestimmung des pH-Wertes bei 15°, ermittelt worden sind.

Für unsere Untersuchungen wurden die freien Basen eingesetzt, da die durch Messung an den Hydrazoniumchloriden ermittelten Werte nicht immer reproduzierbar sind. Die für die Bestimmung von Basizitätskonstanten gebräuchlichen Methoden eignen sich nicht in vollem Umfange für Hydrazine. Wegen der leichten Zersetzung der freien Basen können zur Messung nur schnell durchführbare Verfahren herangezogen werden.

Am geeignetesten erwies sich die Bestimmung des pH-Wertes einer vorgelegten wäßrigen Lösung von Hydrazoniumchlorid/Hydrazin (Konzentration: 0.001 *m*) mittels einer symmetrisch angeordneten Glaselektrodenkette, die innerhalb 15–30 Min. durchgeführt werden kann. Als Anzeigegerät wurde der pH-Automat nach SCHWABE verwendet. Die Berechnung der pK_b -Werte aus den so ermittelten pH-Werten erfolgt mittels der HENDERSONSchen Gleichung

$$pK_b = pOH - \log c_S/c_B.$$

Hierin bedeuten c_S bzw. c_B die Konzentrationen des Salzes und der freien Base in der Lösung. Die Genauigkeit dieser Methode beträgt ± 0.05 pK-Einheiten, wobei der Fehler im wesentlichen durch das Diffusionspotential hervorgerufen wird.

Die Schwerlöslichkeit einiger Hydrazine in Wasser machte in diesen Fällen die Verwendung von Dioxan/Wasser-Mischungen als Lösungsmittel erforderlich.

Abbild. 1 zeigt die pK_b -Werte für Phenylhydrazin, *p*-Carbäthoxy-phenylhydrazin und *p*-Nitro-phenylhydrazin in Abhängigkeit vom jeweiligen Mischungsverhältnis

¹⁾ Teil der voraussichtlichen Dissertation. G. WESTPHAL.

²⁾ V. Mitteil.: H. H. STROH und H. E. NIKOLAJEWSKI, Chem. Ber. 95, 562 [1962].

³⁾ II. Mitteil.: H.-H. STROH, Chem. Ber. 91, 2645 [1958]; IV. Mitteil.: H.-H. STROH und E. ROPTE, Chem. Ber. 93, 1148 [1960].

⁴⁾ J. Amer. chem. Soc. 25, 438 [1903].

⁵⁾ J. chem. Soc. [London] 23, 1587 [1908].

Dioxan/Wasser. Durch Extrapolation erhält man die Basizitätskonstanten in Wasser, die mit den in reinem Wasser erhaltenen Werten (s. Tab.) sehr gut übereinstimmen.

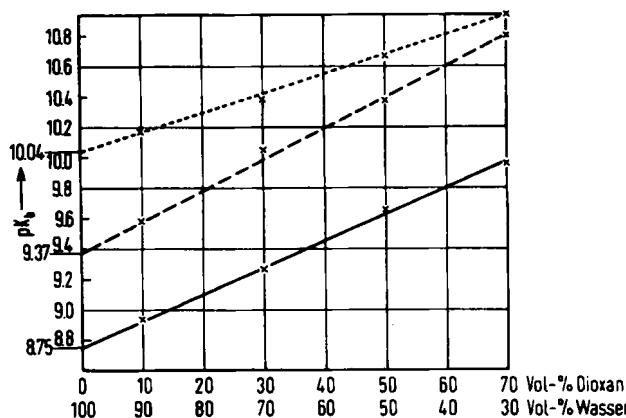


Abbildung 1. Ermittlung der pK_b -Werte von Phenylhydrazin (—), *p*-Carbäthoxy-phenylhydrazin (---) und *p*-Nitro-phenylhydrazin (----) in Dioxan/Wasser (25°)

Die Tabelle enthält die in Wasser bei 25° ermittelten pK_b -Werte der untersuchten Hydrazine und Vergleichswerte entsprechend substituierter Aniline.

Von den typischen Säurederivaten abgesehen, verschieben sich die Basizitäten des Phenylhydrazins und Anilins bei Kernsubstitution qualitativ in gleicher Richtung, wobei der Einfluß in der Hydrazinreihe geringer ist.

pK_b -Werte kernsubstituierter Phenylhydrazine und Aniline
 $X-C_6H_4-NH-NH_2$

| Substituent X | subst. Phenylhydrazine *) | | | substituierte Aniline | | | Literatur |
|------------------|---------------------------|------------|------------|-----------------------|------------|------------|-----------|
| | <i>o</i> - | <i>m</i> - | <i>p</i> - | <i>o</i> - | <i>m</i> - | <i>p</i> - | |
| I OCH_3 | 8.47 | 8.70 | 8.29 | 9.49 | 9.79 | 8.70 | 6) |
| II OC_2H_5 | 8.64 | 8.86 | 8.41 | 9.53 | 9.83 | 8.75 | 7) |
| III CH_3 | 8.68 | 8.57 | 8.51 | 9.57 | 9.29 | 8.88 | 6) |
| | H | 8.73 | | | 9.40 | | |
| IV Cl | 9.35 | 9.08 | 8.90 | 11.23 | 10.54 | 10.54 | 6) |
| V Br | 9.46 | 9.16 | 8.95 | 11.40 | 10.49 | 10.09 | 6) |
| VI $CO_2C_2H_5$ | 9.34 | 9.19 | 9.35 | 11.77 | | 11.62 | 8,9) |
| VII CO_2H | 10.55 | 10.46 | 9.87 | 11.95 | 11.10 | 11.67 | 10) |
| VIII NO_2 | 10.50 | 9.61 | 10.06 | 13.94 | 11.50 | 12.10 | 6, 11, 6) |
| IX SO_3H | 11.67 | 11.57 | 11.39 | 12.42 | 10.10 | 10.64 | 12) |

*) Die angeführten Konstanten stellen Mittelwerte aus 4 Einzelmessungen dar.

- 6) N. F. FALL, J. Amer. chem. Soc. **52**, 5115 [1930]. —
- 7) N. F. FALL und M. R. SPRINKLE, J. Amer. chem. Soc. **54**, 3469 [1932].
- 8) K. JELLINEK, Z. physik. Chem. **76**, 257 [1911].
- 9) A. C. CUMMING, Z. physik. Chem. **57**, 774 [1907].
- 10) F. L. HAHN und R. KLOCKMANN, Z. physik. Chem. **146**, 389 [1930]; **151**, 80 [1930]; **157**, 206 [1931].
- 11) R. KUHN und A. WASSERMANN, Helv. chim. Acta **11**, 3 [1928].
- 12) G. M. BENNET, G. L. BROOKS und S. GLASTONE, J. chem. Soc. [London] **1935**, 1821.

In I, II und III ist die Basizität des Phenylhydrazins (ausgenommen II m) erhöht; elektronenanziehende Substituenten erniedrigen sie in der Reihenfolge IV > V > VI > VII > VIII > IX. Mit Ausnahme von I m, II m, VI p und VIII m nehmen die pK_b -Werte vom *o*- über *m*- zum *p*-Isomeren ab.

Die Basizitätskonstanten der substituierten Phenylhydrazine gehorchen der HAMMETT-Beziehung (Abbildung 2). Dies wird durch die Arbeiten von Y. NAGETA, I. TACHI und K. KITAO¹³⁾ bestätigt. Die Genauigkeit der Beziehung wird mit $\pm 15\%$ angegeben¹⁴⁾. Für ρ ergibt sich -1.21 .

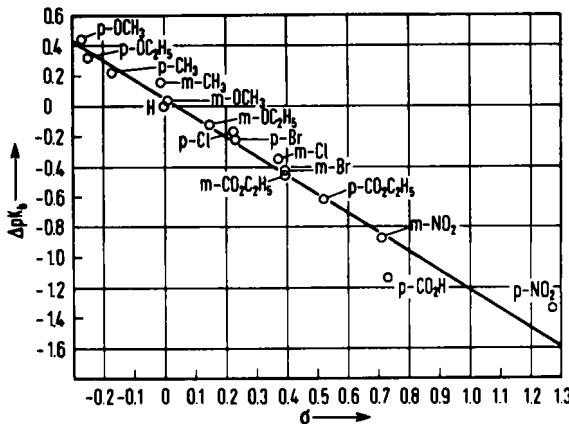


Abbildung 2. HAMMETT-Beziehung für substituierte Phenylhydrazine

Für die *m*-Hydrazino-benzoësäure (VII m) ergibt sich mit $\rho = -1.21$ eine σ -Konstante von $+1.44$, die von dem in der Literatur¹⁴⁾ angeführten Wert von $+0.355$ stark abweicht.

Die Sulfosäuren wurden nicht einbezogen, da noch keine verlässlichen σ -Werte vorliegen. Für die *m*- und *p*-Hydrazino-benzolsulfosäure ergeben sich die σ -Konstanten $+2.37$ bzw. $+2.22$.

Die Untersuchungen werden fortgesetzt.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE¹⁵⁾

o-Carbäthoxy-phenylhydrazin (VI o): Die Lösung von 20 g *Anthraniolsäureester*¹⁶⁾ in 300 ccm konz. Salzsäure wird bei 0° unter Rühren mit 20-proz. *Natriumnitritlösung* diazotiert. Die filtrierte Diazoniumsalz-Lösung fügt man langsam zu einer eisgekühlten Lösung von 60 g $\text{SnCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ in 40 ccm konz. Salzsäure. Das auskristallisierte Doppelsalz wird scharf abgesaugt und in Wasser aufgeschlämmt. Aus der Suspension scheidet sich nach Zugabe von 35-proz. Natronlauge das Hydrazin ab, das in Äther aufgenommen wird. Nach dem Verdampfen des Äthers hinterbleibt ein hellbraunes, beim Erkalten erstarrendes Öl, das in

¹³⁾ Collect. czechoslov. chem. Commun. **25**, 3271 [1960].

¹⁴⁾ H. H. JAFFÉ, Chem. Reviews **53**, 191 [1953].

¹⁵⁾ Mit Ausnahme von VI o, VI m und IX o sind alle untersuchten Hydrazine beschrieben (vgl. Beilstein IV. Aufl., Bd. **15**, Hauptwerk, S. 422–425, 432–434, 454, 460, 468, 496, 506, 510, 592, 597, 624, 628, 631, 638, 639; I. E.-W., S. 105, 106, 117, 127, 130, 147, 152, 153, 187–189, 205, 206, 211; II. E.-W., S. 150, 160, 177, 182, 183, 222, 229, 233, 274, 275, 295, 297, 305).

¹⁶⁾ Beide Ester wurden dargestellt nach G. MÜLLER, Ber. dtsch. chem. Ges. **19**, 1494 [1886].

Äthanol gelöst und durch Zugabe von Wasser gefällt wird. Farblose Nadeln vom Schmp. 52–53°. Ausb. 11 g (51 % d. Th.).

$C_9H_{12}N_2O_2$ (180.2) Ber. C 60.00 H 6.67 N 15.56 Gef. C 59.70 H 6.30 N 15.50

m-Carbäthoxy-phenylhydrazin (VIm): Aus *m-Amino-benzoësäureester*¹⁶⁾ dargestellt wie VIo. Farbloses Öl, Sdp.₁₂ 186–188°. Ausb. 17 % d. Th.

$C_9H_{12}N_2O_2$ (180.2) Ber. C 60.00 H 6.67 N 15.56 Gef. C 60.17 H 6.73 N 15.32

o-Hydrazino-benzolsulfonsäure (IXo): 3.5 g *Orthanilsäure*¹⁷⁾ und 1.2 g Natriumcarbonat werden in 20 ccm siedendem Wasser gelöst. Nach dem Abkühlen versetzt man mit 1.65 ccm konz. Schwefelsäure und diazotiert unter Rühren bei –5° mit einer Lösung von 1.5 g *Natriumnitrit* in 5 ccm Wasser. Die schwerlösliche Diazoniumverbindung wird abgesaugt und portionsweise in eine gut gekühlte Lösung von 16 g $Na_2SO_3 \cdot 7 H_2O$ in 20 ccm Wasser eingetragen. Darauf kocht man das Gemisch unter Rückfluß und tropfenweiser Zugabe von 15 ccm konz. Salzsäure bis zur beginnenden Kristallabscheidung, die nach dem Erkalten abgesaugt wird. Farblose Prismen (Wasser) vom Schmp. 315–320° (Zers.). Ausb. 1.7 g (45 % d. Th.).

$C_6H_8N_2O_3S$ (188.2) Ber. C 38.28 H 4.28 N 14.88 Gef. C 37.90 H 4.49 N 14.85

¹⁷⁾ W. TRAUBE, Ber. dtsch. chem. Ges. **23**, 1654 [1890]; E. BAMBERGER und J. KUNZ, ebenda **30**, 2276 [1897].