

**^1H -NMR-Spektren von 1,1- und 1,2-Alkyl-phenyl-hydrazinen in Dimethylsulfoxid.
Eine Methode zur Unterscheidung**

Kurze Mitteilung

Joachim Schantl* und Ernst P. Müller

Institut für Organische und Pharmazeutische Chemie,
Universität Innsbruck, A-6020 Innsbruck, Österreich

(Eingegangen 31. Juli 1978. Angenommen 8. August 1978)

*^1H -NMR-Spectra of 1,1- and 1,2-Alkyl-phenyl-hydrazines in Dimethylsulfoxide.
A Method of Differentiation (Short Communication)*

The ^1H -NMR-spectra of 1,2-alkyl-phenyl-hydrazines in *DMSO* exhibit a distinct solvent differentiation of the two nonequivalent NH groups thus offering a practical method of characterizing and distinguishing compounds of this type from 1,1-disubstituted hydrazines.

Der für die NMR-Zeitskala häufig zu rasche intermolekulare Austausch „beweglicher“ Protonen von Hydroxyl- und Aminfunktionen führt bei Vorliegen von zwei oder mehreren dieser Gruppen dazu, daß nur ein gemitteltes Signal für solche Protonen beobachtet wird¹. Nicht nur die äquivalenten Protonen der NH_2 -Gruppe 1,1-disubstituierter Hydrazine erscheinen — wie zu erwarten — als ein Signal, oft fallen in Lösungsmitteln wie CCl_4 auch die Signale nichtäquivalenter NH-Gruppen 1,2-disubstituierter Hydrazine (mit ungleichen Substituenten an den N-Atomen) zusammen. Es kann daher unter den Bedingungen eines raschen Protonenaustausches nicht eindeutig entschieden werden, ob ein über zwei Protonen integrierendes Signal einer NH_2 -Gruppe in 1,1- oder zwei NH-Gruppen in 1,2-disubstituierten Hydrazinen zuzuordnen ist.

Durch ein Lösungsmittel wie *DMSO*, das zur Ausbildung stärkerer bzw. langlebigerer H-Brückenbindungen befähigt ist, wird die Pro-

tonenaustauschgeschwindigkeit stark herabgesetzt; dies kann zur Folge haben, daß nichtäquivalente „bewegliche“ Protonen mit individuellen Signalen in Erscheinung treten, deren relative Lage durch den unterschiedlichen Einfluß der jeweiligen chemischen Umgebung auf die H-Brückenbindung bestimmt wird^{2,3}. Diese Art der differenzierenden Lösungsmittelverschiebung („Lösungsmitteldifferenzierung“) bietet eine einfache und eindeutige Methode zur Unterscheidung von 1,1- und 1,2-Alkyl-phenyl-hydrazinen:

Der Effekt der Lösungsmitteldifferenzierung ist bei 10proz. Lösungen in *DMSO* ausgeprägt erkennbar. Die Chemische Verschiebung ebenso wie das Erscheinungsbild allfälliger Spin-Spin-Kopplungen der NH- bzw. NH₂-Gruppen wird durch die Konzentration der untersuchten Lösungen bestimmt. Eine weitere Verdünnung der hier untersuchten 10proz. Lösungen zeigt nur mehr geringen Einfluß auf diese Parameter (vgl. **2d**, Tab. 2). Die untersuchten Hydrazine sind z. T. kommerziell erhältlich (Fluka) bzw. wurden aus käuflichen Hydrochloriden hergestellt oder nach Literaturangaben synthetisiert.

Tabelle 1. ¹H-NMR-Daten von 1,1-disubstituierten Hydrazinen **1** in *DMSO*^a

	<i>R</i> ¹	<i>R</i> ²	—NH ₂	<i>R</i> ^b
1 a	CH ₃	CH ₃	3,22	CH ₃ 2,28
1 b	C ₆ H ₅	CH ₃	4,23	CH ₃ 2,99
1 c	C ₆ H ₅	CH ₂ C ₆ H ₅	4,26	CH ₂ 4,61
1 d	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	4,93	

^a δ/TMS; 10proz. Lösungen bei 26 °C; JEOL C-60-HL (60 MHz).

^b Aromat. Protonensignale im Bereich δ = 6,5—7,5.

1,1-Disubstituierte Hydrazine geben Anlaß zu *einem* Signal der beiden äquivalenten NH₂-Protonen; die Chemische Verschiebung wird durch die Substituenten am benachbarten N-Atom nur mäßig beeinflußt (Tab. 1): Die NH₂-Signale (in *DMSO*) treten im Bereich von δ = 3—5 auf, der zu hohem Feld durch 1,1-Dimethyl-hydrazin (**1 a**), zu tiefem Feld durch 1,1-Diphenylhydrazin (**1 d**) abgegrenzt wird; die NH₂-Signale der 1-Alkyl-1-phenyl-hydrazine **1 b**, **1 c** liegen etwa in der Mitte dieses Bereichs.

Tabelle 2. ¹H-NMR-Daten von 1,2-disubstituierten Hydrazinen **2** und Phenylhydrazin **3** in *DMSO*^a

	<i>R</i> ¹	<i>R</i> ²	<i>R</i> ¹ —NH—	<i>NH</i> — <i>R</i> ²		<i>R</i> ^b
2 a	CH ₃	CH ₃		3,44 (mit H ₂ O)		CH ₃ 2,38
2 b	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅		7,53		CH ₃ 2,45 (s, scharf)
2 c	C ₆ H ₅	CH ₃	6,5	4,20 (breit)		CH ₂ 2,76 (q 7,5, verbreitert)
2 d	C ₆ H ₅	CH ₂ CH ₃	6,4	4,03 (breit)		CH ₃ 1,00 (t 7,5)
						CH ₂ 2,76 (q 7,5; d 4,5)
						CH ₃ 1,00 (t 7,5)
						CH ₂ 3,85 (d 5,5)
						CH 5,07
2 e	C ₆ H ₅	5proz. Lösung:	6,5	4,15 (breit)		
2 f	C ₆ H ₅	CH ₂ C ₆ H ₅	6,55	4,68 (t 5,5; d 1,5)		
	C ₆ H ₅	CH(C ₆ H ₅) ₂	6,47	5,07		
2 g	C ₆ H ₅	C(C ₆ H ₅) ₃	5,58 (d 1,5)	5,13 (d 1,5)		
2 h	C ₆ H ₅	C(CH ₃) ₂ CN	6,83 (d 3,5)	5,21 (d 3,5)		
3	C ₆ H ₅	H	^c	3,85 (2 H)	CH ₃ 1,36	

^{a, b} Vgl. entsprechende Fußnoten in Tab. 1.

^c Unter aromat. Protonensignalen ^b.

Identische Substituenten an den N-Atomen 1,2-disubstituierter Hydrazine bedingen eine Äquivalenz der beiden NH-Gruppen und somit ebenfalls *ein* über zwei Protonen integrierendes NH-Signal, auf dessen Chemische Verschiebung der an dasselbe N-Atom gebundene Substituent einen starken Einfluß ausübt (Tab. 2): Das NH-Signal von 1,2-Dimethyl-hydrazin (**2a**) liegt bei $\delta = 3,44$, jenes von 1,2-Diphenyl-hydrazin (Hydrazobenzol, **2b**) bei $\delta = 7,53$.

Der unterschiedliche Einfluß der N-Substituenten in 1-Alkyl-2-phenyl-hydrazinen **2c**—**2h** spiegelt sich in zwei deutlich *getrennten* NH-Signalen wider: Jeweils bei höherem Feld liegt das Signal der alkylsubstituierten NH-Gruppe. Außer einer allfälligen Kopplung mit aliphatischen Protonen wird auch eine vicinale Kopplung mit dem Proton der zweiten, phenylsubstituierten NH-Gruppe beobachtet. Dieses NH-Signal fällt meist mit den Signalen aromatischer Protonen zusammen und kann in deren Bereich geortet werden (Deuteriumaustausch, Integration).

Auch Phenylhydrazin (**3**) zeigt in *DMSO* eine Lösungsmitteldifferenzierung mit getrennten Signalen der NH_2 - und Phenyl-NH-Gruppen (Tab. 2).

Die in *DMSO*-Lösungen beobachtbare charakteristische Signallage der NH_2 -Gruppe von 1,1-Alkyl-phenyl-hydrazinen sowie die Lösungsmitteldifferenzierung nichtäquivalenter NH-Gruppen von 1,2-Alkyl-phenyl-hydrazinen stellt eine einfache Methode zur Charakterisierung dieser Verbindungstypen dar. Praktische Anwendung findet dieses Verfahren bei der Untersuchung der Additionsprodukte von Arylhydrazinen an ungesättigte Systeme, indem es eine rasche und eindeutige Feststellung jenes N-Atoms ermöglicht, mit dem das Arylhydrazin eine nukleophile Addition eingegangen ist. Auf diese Weise konnte z. B. die Struktur einer Reihe von α -Phenylhydrazino-phenylhydrazenen — das sind Additionsprodukte von Phenylhydrazin an Phenylazo-alkene — ermittelt werden⁴.

Literatur

- ¹ *H. S. Gutowsky und A. Saika, J. Chem. Phys.* **21**, 1688 (1953).
- ² *D. E. McGreer und M. M. Mocek, J. Chem. Educ.* **40**, 358 (1963).
- ³ *O. L. Chapman und R. W. King, J. Amer. Chem. Soc.* **86**, 1256 (1964); *O. L. Chapman, R. W. King, W. J. Welstead, jr., und T. J. Murphy, J. Amer. Chem. Soc.* **86**, 4968 (1964).
- ⁴ *J. Schantl, P. Karpellus und M. Prean, in Vorbereitung.*