

REDUKTIONEN MIT DIIMID

Siegfried Hünig, Hans-Richard Müller und Werner Thier

Institut für Organische Chemie der Universität München

(Received 19 May 1961)

BEI der Wolff-Kishner Reduktion von langkettigen, ω -ungesättigten Keto-carbonsäuren beobachteten Hünig und Eckardt,¹ dass die olefinische Bindung teilweise reduziert wird.

Diese Nebenreaktion tritt schon bei der Hydrazonbildung ein und kann durch Ausschluss des Luftsauerstoffs völlig unterdrückt werden.¹ Damit war gezeigt worden, dass die merkwürdige, in Abwesenheit von Katalysatoren verlaufende Hydrierung einer isolierten olefinischen Doppelbindung mit Hydrazin, die in der Literatur schon mehrfach erwähnt ist,²⁻¹⁰ nicht diesem selbst, sondern einem Dehydrierungsprodukt des Hydrazins zukommen muss.¹¹

¹ S. Hünig u. G.W. Eckardt, Diplomarbeit Marburg (1959); Diss. Marburg (1960).

² P. Falciola u. A. Mannino, Ann.Chim.Appl. **2**, 351 (1914).

³ P. Falciola, Gazz.Chim.Ital. **50**, I, 162 (1920).

⁴ J. van Alphen, Rec.Trav.Chim. **44**, 1064 (1925).

⁵ J. Hanus u. J. Vorisek, Coll.Trav.Chim.Tchecosl. **1**, 223 (1929).

⁶ J. Vorisek, Chem.Listy **26**, 285 (1932).

⁷ J. Vorisek, Coll.Trav.Chim.Tchecosl. **5**, 466 (1933).

⁸ M.K. Pajari, Fette u. Seifen **51**, 347 (1944).

⁹ E.L. Callery, Brit.Pat. 621, 037 (1945).

¹⁰ F. Aylward u. C.V. Narayano Rao ^a J.Appl.Chem. **6**, 248 (1956); ^b Ibid. **6**, 559 (1956); ^c Ibid. **7**, 134 (1957); ^d Ibid. **7**, 137 (1957).

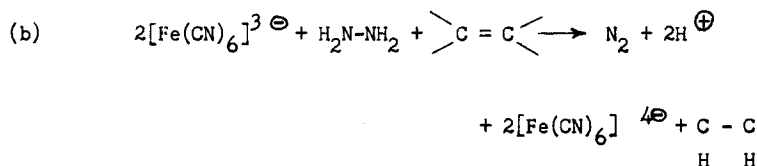
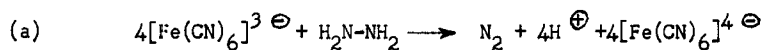
¹¹ Die Hydrierung von konjugierten Doppelbindungen mit Natriumhydrazid unter Sauerstoffausschluss erfolgt vermutlich auf einem anderen Wege. Th. Kaufmann, H. Hacker, Ch. Kosel u. W. Schoeneck, Angew.Chem. **72**, 918 (1960).

Auf die Bedeutung des Luftsauerstoffs ist bereits hingewiesen worden.^{10a}

Der neuerliche Einsatz dieser Reaktion für präparative Zwecke¹² sowie deren Studium in einem anderen Arbeitskreis¹³ veranlassen uns, unsere bisherigen Ergebnisse auf diesem Gebiete bekanntzugeben.

Die Hydrierung von Δ^{10} -Undecensäure (als Testsubstanz) in alkalisch-wässriger Hydrazinlösung wird ausser durch Luftsauerstoff auch durch Kalium-hexacyanoferrat-III und durch Quecksilberoxyd bewirkt. Als praktisch unwirksam unter diesen Bedingungen erwiesen sich Jod, Kaliumpermanganat und der Kupfer-II-tartratkomplex.

Die hydrierende Wirkung des Paares Kalium-hexacyanoferrat-III/Hydrazin lässt sich besonders gut studieren, da die Stöchiometrie der Hydrazinoxidation nach (a),^{14,15} die der Hydrierung jedoch nach (b) zu formulieren ist.



Tatsächlich stimmt der aus dem Verhältnis (verbrauchte Oxydationsäquivalente) / (entstandene Mole N_2) bestimmte Hydrierungsgrad mit dem bromometrisch ermittelten überein. Unter standardisierten (aber nicht

¹² E. Cross, J.Chem.Soc. 3028 (1960).

¹³ Bei einer Diskussion mit Herrn Prof. Dr. E.J. Corey in der Harvard University, Cambridge, Mass., U.S.A., am 18. April 1961, stellte sich heraus, dass das gleiche Problem dort ebenfalls bearbeitet wird. Es wurde vereinbart, die bisherigen Ergebnisse beider Arbeitskreise gleichzeitig zu veröffentlichen. S. Hünig.

¹⁴ E.J. Cuy u. W.C. Bray, J.Amer.Chem.Soc. **46**, 1786 (1924).

¹⁵ P.R. Ray u. H.K. Sen, Z.Anorg.Chem. **76**, 380 (1912).

optimalen) Bedingungen wurden bei einem Verhältnis von $K_3 [Fe(CN)_6]$: H_2NNH_2 : Olefin = 2:6:1 die in Klammern gesetzten Hydrierungsgrade erzielt.

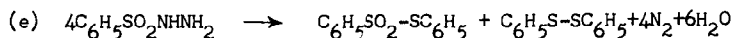
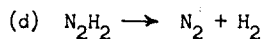
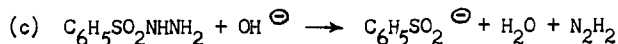
Fumarsäure	(80)	Δ^{10} -Undecensäure	(69)
Maleinsäure	(41)	<u>trans</u> -Zimtsäure	(41).

Mit überschüssigem Oxydationsmittel lässt sich leicht quantitative Hydrierung erreichen.

Dass es sich bei dem hydrierenden Agens höchst wahrscheinlich um das lang gesuchte Diimid¹⁶⁻¹⁸ handelt, geht aus folgenden Ergebnissen hervor:

- (1) Wird Phenylpropiolessäure unter den obigen Bedingungen zu etwa 4% hydriert, so besteht die entstehende Zimtsäure offenbar nur aus der cis-Form; trans-Zimtsäure lässt sich im I.R.-Spektrum nicht auffinden. Ihr Anteil muss darnach unter 6% liegen. Die damit nachgewiesene cis-Addition des Wasserstoffs schliesst die Reaktion über Stufen wie
- $$\begin{array}{c} >C & - & C < \\ & & | \\ & & H \end{array} \quad \text{oder} \quad \begin{array}{c} >C & - & C < \\ & & | \\ & & H \\ \ominus & & \end{array} \quad \text{aus.}$$

- (2) Die Hydrierung der Δ^{10} -Undecensäure in heisser alkalischer Lösung erfolgt quantitativ beim Eintragen von überschüssigem Benzolsulfohydrazid, das unter diesen Bedingungen primär nach (c) zerfallen sollte.¹⁷



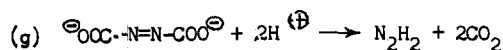
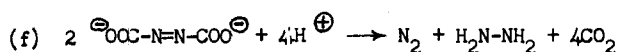
¹⁶ J. Thiele, Liebigs Ann. 271, 127 (1892).

¹⁷ F. Raschig, Z. Angew. Chem. 23, 972 (1910).

¹⁸ S.N. Foner u. R.L. Hudson, J. Chem. Phys. 28, 719 (1958).

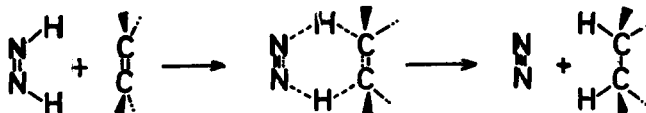
Im gleichen Sinne werden Dicyclopenten und -pentadien in siedendem, stark alkalischem Glykolmonomethyläther durch zerfallendes Benzolsulphydrazid hydriert. Ohne Olefin schliesst sich Reaktion (d) an, da ein äquimolares Gemisch von Stickstoff und Wasserstoff entsteht, was Raschig¹⁷ ohne experimentelle Angaben bereits beschrieben hat. Mit sinkender Alkalikonzentration geht der Wasserstoffanteil im entstandenen Gasgemisch zurück, um schliesslich die Stöchiometrie (e) der rein thermischen Zersetzung¹⁹ zu erreichen.

- (3) Azodicarbonsaures Kalium, dessen Zerfall in wässriger Lösung nach (f) erfolgt,^{16,17,20} vermag ebenfalls



Δ^{10} -Undecensäure zu hydrieren. Das nach (g) zu erwartende Diimid^{16,17} greift dabei teilweise an Stelle des zweiten Moles Azodicarbonsäure die olefinische Doppelbindung hydrierend an.

Alle vorgetragenen Ergebnisse weisen auf die intermediäre Existenz des Diimids hin. Dessen hydrierende Wirkung lässt sich vorläufig am besten als Mehrzentrenreaktion des cis-Diimids mit dem Olefin beschreiben.



¹⁹ D.B.P. 821 423 (1949); Farbenfabriken Bayer A.G. A.P. 2 552 065 (1951); U.S. Rubber Co. A.P.P. 2 626 280, 2 673 220 (1952) U.S. Rubber Co.

²⁰ C.V. King, J.Amer.Chem.Soc. **62**, 379 (1940).

Die Untersuchungen werden in verschiedenen Richtungen fortgesetzt.

Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie sowie der BASF Badischen Anilin- & Soda-Fabrik A.G., Ludwigshafen am Rhein, für die grosszügige Förderung dieser Studien.