

Synthesen mit Nitrilen, 21. Mitt.:

Anomalien bei der Reaktion von Dicyanolefinen mit Hydrazin

Von

H. Junek, H. Binder, H. Sterk und H. Hamböck

Aus dem Institut für Organische und Pharmazeutische Chemie
der Universität Graz

(Eingegangen am 5. Juli 1968)

Es wird gezeigt, daß bei der Umsetzung von 9-Dicyanomethylen-9,10-dihydro-10-phenanthrenon mit asymm. Dimethylhydrazin dasselbe Hydrazino-(2-oxo-1,2-dihydro-phenanthryliden)-essigsäuredinitril entsteht, wie bei der Umsetzung von unsubstit. Hydrazin. Ein Mechanismus dieser Reaktion, bei welcher es zu einer Ablösung von zwei Methylgruppen kommt, wird an Hand der gaschromatographisch nachgewiesenen Folgeprodukte diskutiert.

Hydrazino-(2-oxo-1,2-dihydrophenanthrylidene)-acetodinitrile was formed in the reaction of 9-dicyanomethylene-9,10-dihydro-10-phenanthren-one with asymmetric dimethylhydrazine as well as in the reaction with unsubstituted hydrazine. The mechanism of this reaction involving the removal of two methyl groups is discussed on the basis of secondary reaction products detected by GLC.

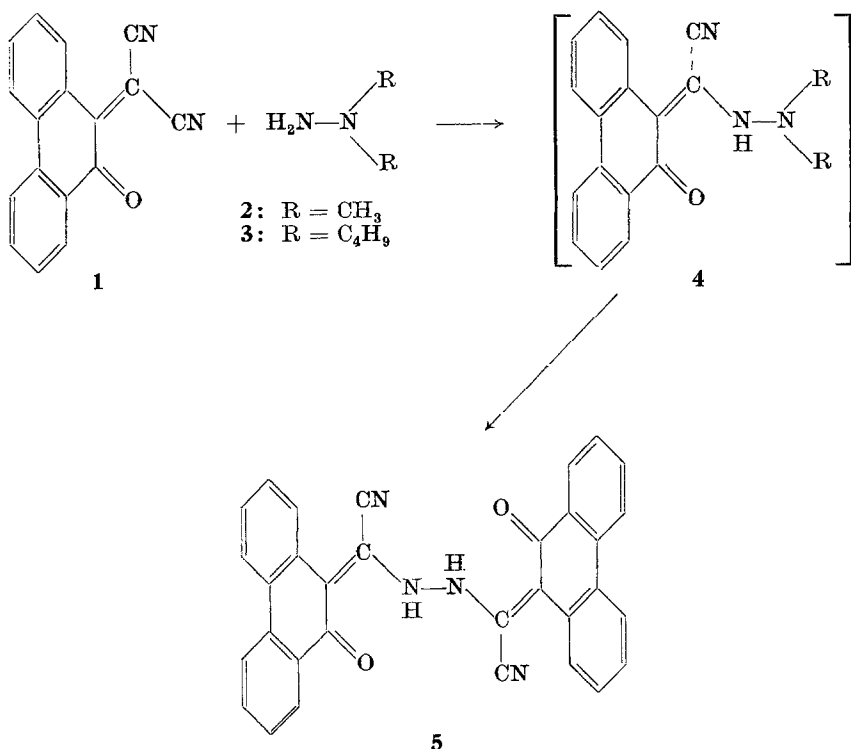
Die Reaktion von Hydrazin mit Nitrilen führt allgemein zu Hydrazidinen, wie erstmals *Dedichen*¹ festgestellt hat. Daß die Umsetzung des Malonsäuredinitrils anders verläuft, erkannte schon *v. Rothenburg*². *Carboni*, *Coffmann* und *Howard*³ korrigierten 1958 diese Ergebnisse inso-

¹ G. M. *Dedichen*, J. prakt. Chem. [2] **50**, 246 (1894), **52**, 272 (1895); Ber. dtsh. chem. Ges. **39**, 1855 (1906).

² R. v. *Rothenburg*, Ber. dtsh. chem. Ges. **27**, 685 (1894).

³ R. A. *Carboni*, D. D. *Coffmann* und E. G. *Howard*, J. Amer. Chem. Soc. **80**, 2838 (1958).

fern, als sie die Entstehung von 3-Cyanmethyl-4-cyan-5-aminopyrazol nachwiesen. Aminopyrazolsynthesen aus Dicyan-olefinen mit reaktiven α -Stellen sind als allgemeines Prinzip erkannt und vielfach angewandt worden^{4, 5}. Befindet sich in α -Position zusätzlich eine CN-Gruppe, so kommt es dabei zur Blausäureabspaltung. *Middleton, Little, Coffmann* und *Engelhardt*⁶ erhielten so aus Tetracyanäthylen und Hydrazin ein symm. Kondensationsprodukt. Analog dazu entsteht aus der Dicyanmethylenverbindung **1** das symm. substit. Hydrazin **5**, wie *Junek, Hamböck* und *Hornischer*⁷ zeigen konnten. Durch die vinyloge Stellung der Carbonylgruppe in **1** ist eine Aktivierung der Nitrilgruppe gegeben. Ein Angriff am α -Kohlenstoff kann somit nicht erfolgen und eine Umsetzung mit der Carbonylgruppe scheint aus sterischen Gründen ausgeschlossen zu sein.



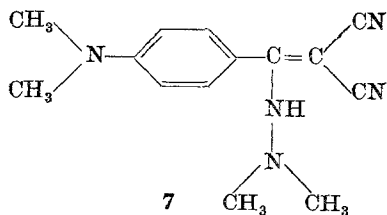
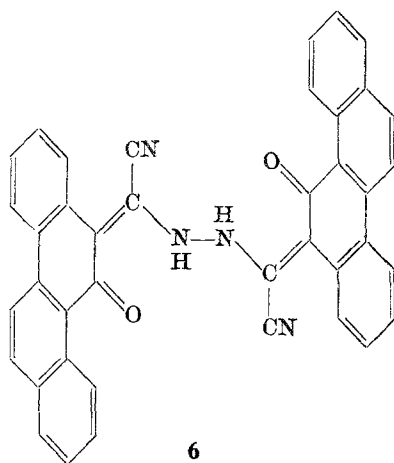
⁴ P. Schmidt und J. Druey, *Helv. chim. Acta* **39**, 986 (1956).

⁵ W. J. Middleton und V. A. Engelhardt, *J. Amer. Chem. Soc.* **80**, 2829 (1958).

⁶ W. J. Middleton, E. L. Little, D. D. Coffmann und V. A. Engelhardt, *J. Amer. Chem. Soc.* **80**, 2797 (1958).

⁷ H. Junek, H. Hamböck und Brigitte Hornischer, *Mh. Chem.* **98**, 315 (1967).

Mit asymm. Dimethyl- bzw. Dibutylhydrazin (2 und 3) sollte es nun möglich sein, die Reaktion mit nur *einem* Mol des Dicyanolefins 1 durchzuführen und zu 4 zu kommen. Überraschenderweise wird dabei jedoch stets in fast quantitativer Ausbeute nur das symm. Hydrazin 5 erhalten, es tritt völlige Eliminierung der Methylgruppen ein. Aus 6-Dicyanmethylen-5,6-dihydro-5-chrysenon und 2 wird analog dazu Hydrazino-(5-oxo-5,6-dihydro-6-chrysenylden)-essigsäuredinitril (6) gewonnen. Die Protonenresonanzspektren von 5 und 6 bestehen nur aus einem komplexen Aromatensignal und beweisen eindeutig das Fehlen von Methylgruppen. Die IR-Aufnahmen zeigen völlige Identität mit den Spektren der aus unsubstit. Hydrazin erhaltenen Produkte (5 und 6)⁷.



Die Abspaltung einer Methylgruppe aus asymm. Dimethylhydrazin ist in der Literatur bereits beschrieben worden, sie tritt bevorzugt dann ein, wenn gleichzeitig ein Ringschluß und damit eine Stabilisierung des Systems erfolgt^{8, 9}. Daß bei der Umsetzung des Phenanthren- bzw. Chrysenchinon-yliden-malonitrils beide Alkylreste *ohne* Cyclisierungsreaktion entfernt werden, ist daher auffallend. Dies um so mehr, als z. B.

⁸ N. A. Dominin, V. I. Dyurnbaum und V. A. Cherkasova, J. obschtsch. Khim. **28**, 1469 (1958); Chem. Abstr. **53**, 1313 (1959).

⁹ W. Broser und U. Bollert, Chem. Ber. **99**, 3496 (1966).

Dimethylaminophenyl-tricyanäthylen mit Dimethylhydrazin (2) ohne Nebenreaktionen das zu erwartende 1-(N,N-Dimethylhydrazino)-1-(p-dimethylaminophenyl)-2,2-dicyanäthylen (7) liefert (s. dazu auch *Schultze, Willitzer und Fritzsche*¹⁰).

Zur Identifizierung der entstehenden Reaktionsprodukte sind vor allem gaschromatographische Methoden herangezogen worden. Die folgende Versuchsanordnung hat sich dabei besonders zur quantitativen Bestimmung derselben bewährt:

Der Anfang einer Trennsäule wird mit dem entsprechenden Dicyan-olefin, auf Glaswolle verteilt, gefüllt und der restliche Teil der Säule in üblicher Weise mit dem Trennmateriel beschickt. Injiziert man nun bei einer Säulentemp. um 100° und gedrosselter Trägergasströmung das Dialkylhydrazin, so findet die Reaktion in der Anfangszone der Säule statt. Die flüchtigen Folgeprodukte werden dann in der nachgeschalteten stationären Phase getrennt. Der Grad der Umsetzung hängt von der Reaktionszeit und damit von der Strömungsgeschwindigkeit ab. Gleichzeitig treten jedoch in der Reaktionszone Verluste durch Sorption ein, auch zeigen die den Folgeprodukten entsprechenden Peaks mehr oder weniger starke Schwanzbildung.

Zur Reindarstellung der beiden verwendeten Dialkylhydrazine 2 und 3 ist die präparative Gaschromatographie verwendet worden. Beim asymm. Dimethylhydrazin findet man, bestimmt mit Toluol als innerem Standard, geringe Mengen von Dimethylamin und Tetramethylhydrazin als Verunreinigung (s. Tab. 1). Das IR-Spektrum von 2 ist identisch mit dem DMS-Kartei-Spektrum Nr. 1631, das NMR-Spektrum zeigt die zwei Methylgruppen und das NH₂-Signal.

Wird die Umsetzung von 9-Dicyanmethylen-9,10-dihydro-10-phenanthrenon (1) mit 2 in der oben beschriebenen Weise auf der Säule durchgeführt, so kann als praktisch einziges, flüchtiges Folgeprodukt Tetramethylhydrazin festgestellt werden. Aus Tab. 1 ist ersichtlich, in welchem Zusammenhang der Grad der Umsetzung mit der Verweilzeit in der Reaktionszone steht (berechnet aus Strömungsgeschwindigkeit und Säulenvolumen).

Tabelle 1. Umsetzung von 1 mit asymm. Dimethylhydrazin (2) in Abhängigkeit von der Verweilzeit bei 70°, bestimmt mit Toluol als innerem Standard

	Zusammensetzung			
	vor der Reaktion	nach Verweilzeit von		
		4 sec	9 sec	22 sec
Toluol	100	100	100	100
Dimethylamin	1,2	1,6	2,7	1,4
Tetramethylhydrazin	1,7	7,2	21,5	51,2
symm. Dimethylhydrazin	139,2	123,7	88,2	7,8

¹⁰ W. Schultze, H. Willitzer und M. Fritzsche, Chem. Ber. 99, 3496 (1966).

Das als Reaktionsprodukt erscheinende Tetramethylhydrazin ist am Auslaß des Gaschromatographen mit einer Gasküvette aufgefangen und durch sein IR-Spektrum identifiziert worden (s. DMS-Karte Nr. 1661).

Die Untersuchungen mit asymm. Dibutylhydrazin (3) haben sich schwieriger gestaltet. Einerseits zeigt das präparativ-gaschromatographisch gereinigte Produkt bereits bei $+4^\circ$ im Dunkeln Zersetzungserscheinungen, der Gehalt an 3 sinkt dabei bis auf die Hälfte ab. Andererseits treten bei Temperaturen und Verweilzeiten, wie sie für eine weitgehende Reaktion mit 1 auf der Säule auf Grund der höheren Siedepunkte der homologen Verbindungen erforderlich sind, Verluste auf (s. Tab. 2).

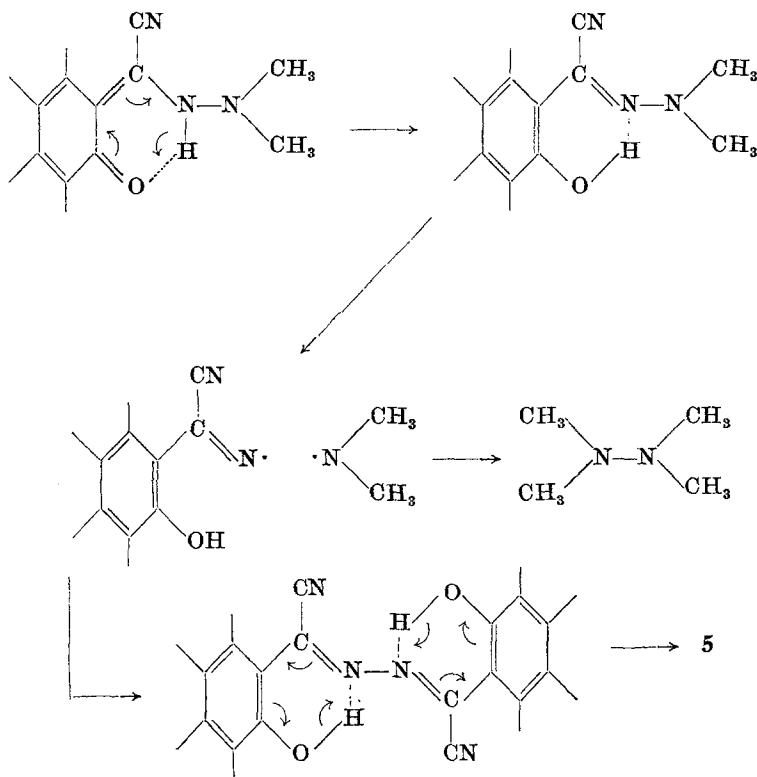
Tabelle 2. Umsetzung von 1 mit asymm. Dibutylhydrazin (3) in Abhängigkeit von der Verweilzeit bei 125° , mit Toluol als innerem Standard

	Zusammensetzung		
	vor der Reaktion	nach Verweilzeit von 4 sec	9 sec
Toluol	100	100	100
Dibutylamin	7,4	6,8	3,2
Tetrabutylhydrazin	8,9	18,3	17,5
symm. Dibutylhydrazin	39,1	2,5	0,2

Da die direkte Identifizierung des Säuleneluats mittels IR-Spektroskopie hier nicht zum Ziele führte, wurde eine präparativ-gaschromatographische Trennung der Reaktionsprodukte vorgenommen. Das auf diesem Wege gewonnene Kondensat zeigt im IR-Spektrum die Anwesenheit von Tetrabutylhydrazin. Es finden sich keine NH- bzw. NH_2 -Banden, sondern die erwarteten C—N- und C—H-Absorptionen.

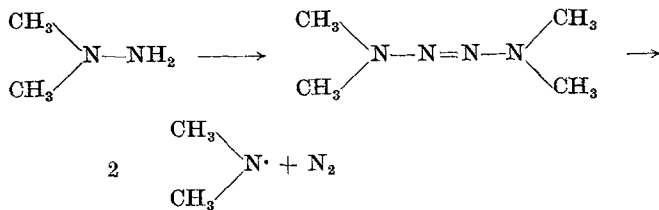
Außer der erwähnten direkten Einbringung von 1 in die Säule ist die Reaktion mit dem Dialkylhydrazin 2 auch noch in einem evakuierten Kolben durchgeführt worden. Als zweites, gasförmiges Reaktionsprodukt kann dabei gaschromatographisch Stickstoff nachgewiesen werden.

Für die Diskussion des Reaktionsverlaufes ist vor allem die Bildung des Tetramethylhydrazins maßgebend. Eine Ablösung der beiden Methylgruppen aus 2 ist danach als unwahrscheinlich anzusehen, vielmehr deutet die Entstehung des tetrasubstit. Hydrazins darauf hin, daß eine Lösung der N—N-Bindung in 2 eintritt. Weiters ist hervorzuheben, daß ein Einfluß des Chinoncarbonyls vorliegen muß; dies zeigt das Verhalten der Tricyanvinylverbindungen (Bildung von 7). So kann angenommen werden, daß als Zwischenprodukt bei der Umsetzung von 1 die Verbindung 4 gebildet wird. Die sterisch günstige Lage des Carbonyls erlaubt hier die Ausbildung eines cyclischen Übergangszustandes (Schema A), so daß unter Prototropie eine Verlagerung der Doppelbindungen möglich ist.



Schema A

Die dadurch bewirkte Veränderung in der Stabilität der N—N-Bindung unter neuerlicher Formung eines cyclischen „transition state“ muß als Ursache für eine homolytische Bindungslösung betrachtet werden. Die Stabilisierung dieser Molekülfragmente (Imene) erfolgt nun bimolekular unter Bildung der entsprechenden symmetrischen Endprodukte, Tetramethylhydrazin und **5**. Schema B schließlich gibt eine Übersicht über die Möglichkeit der Stickstoffbildung während der Reaktion, wie sie *Scott* und *Barry*¹¹ bei der Einwirkung von Sulfaminechlorid auf symm. Dimethyl-

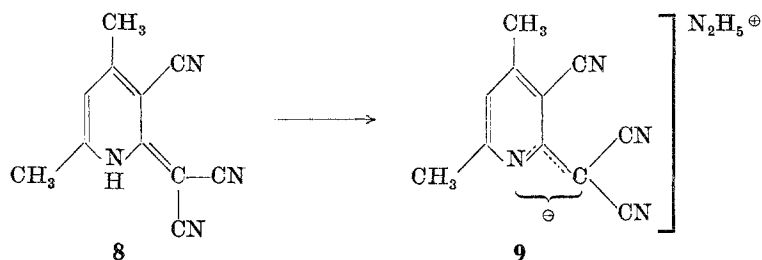


Schema B

¹¹ F. L. Scott und J. A. Barry, Tetrahedron Letters **1968**, 513.

hydrazin postulieren. Danach wird durch eine Oxydation des Hydrazins ein Tetrazen gebildet, welches durch homolytische Bindungslösung Dimethylimin und N_2 entstehen läßt. Diese Erklärung fügt sich damit gut in das Gesamtbild der Reaktion von **2** mit dem Dicyan-olefin **1** ein.

Die besondere Strukturspezifität, welche die erwähnten Reaktionen von Hydrazinen mit bestimmten Dicyan-olefinen auszeichnet, kommt auch bei der Umsetzung von 2-Dicyanmethylen-1,2-dihydropyridinen zum Ausdruck. So wird aus 2-Dicyanmethylen-3-cyan-4,6-dimethyl-1,2-dihydropyridin (**8**) und Hydrazin ein Addukt erhalten (**9**), das salzartigen Charakter aufweist. Mit verd. Mineralsäuren wird quantitative Rückspaltung zu **8** erzielt. Offenbar sind die Dicyanmethylen-dihydropyridine als stark NH -acide Verbindungen durch die primäre Salzbildung in der Lage, eine Weiterreaktion des Hydrazins zu verhindern.



Im NMR-Spektrum von **9** kommen die angegebenen Bindungsverhältnisse deutlich zum Ausdruck. Bei 7,8 τ erscheint das Signal der Methylgruppen, bei 3,6 τ der olefinische Wasserstoff, während bei 2,9 τ ein breites Signal mit einer Schulter bei 3,1 τ den NH_2 - bzw. NH_3 -Protonen entspricht. Andere Strukturen, wie z. B. Addition des Hydrazins an eine Nitrilgruppe im Sinne der Reaktion einer Base mit einem heteroanalogen Carbonyl scheiden aus, da im NMR-Spektrum bei erhöhter Temp. (80°) die Lage des Methyl- und olefin. Wasserstoffsignals gleichbleibt, dagegen ein scharfer Peak ohne Schulter bei 3,4 τ (entspricht 5 H) auftritt, welcher die Gleichwertigkeit der am Stickstoff gebundenen H-Atome anzeigt.

Schließlich sei noch erwähnt, daß auch einfach gebaute Dicyanolefine, wie Benzal-malodinitril, sich mit Hydrazin nicht im Sinne einer Blausäureabspaltung umsetzen. Durch die basisch katalysierte Rückspaltung in Benzaldehyd und Malodinitril wird bei dieser Reaktion N,N' -Benzalazin als Hauptprodukt erhalten.

Experimenteller Teil

1. Angaben zur Gaschromatographie

Die gaschromatographischen Analysen sind mit einem Fraktometer F 6/4 der Firma Bodenseewerk Perkin Elmer mit Flammenionisationsdetektor durchgeführt worden. Quantit. Messungen erfolgten mit Hilfe eines elektronischen Integrators derselben Firma. Zur Trennung diente eine Pyrex-Glassäule

von 150 cm Länge und einem inneren Durchmesser von 0,4 cm. Das Trägermaterial Sterchamol (Korngröße 0,2—0,3 mm), behandelt mit Dimethylchlorsilan, ist zu 2% mit NaOH und zu 16% mit Polyglykol 1000 belegt worden. Zur Reindarstellung der Dialkylhydrazine wurde ein präparativer Gaschromatograph F 21 Perkin Elmer verwendet, wobei zwei Stahlsäulen von je 90 cm Länge und einem inneren Durchmesser von 0,8 cm, gefüllt mit demselben Trennmaterial wie oben angegeben, zum Einsatz kamen.

2. *Hydrazino-(2-oxo-1,2-dihydro-phenanthryliden)-essigsäuredinitril (5)*

0,8 g 9-Dicyanmethylen-9,10-dihydro-10-phenanthrenon werden mit 1 ml asymm. Dimethylhydrazin versetzt. Das Reaktionsgemisch erwärmt sich, wobei ein Farbumschlag nach Gelbgrün eintritt. Man nimmt in Äthanol auf und kristallisiert aus Chlorbenzol um. Ausb. 0,8 g = 100% d. Th. Farblose Stäbchen vom Schmp. 258° u. Zers.

$C_{31}H_{18}N_4O_2$. Ber. C 78,35, H 3,70, N 11,42.
Gef. C 78,63, H 3,80, N 11,05.

Mit asymm. Dibutylhydrazin wird dasselbe Produkt erhalten.

3. *Hydrazino-(5-oxo-5,6-dihydro-6-chrysenyliden)-essigsäuredinitril (6)*

0,4 g 6-Dicyanmethylen-5,6-dihydro-5-chrysenon und 0,8 ml asymm. Dimethylhydrazin werden vermisch, nach 5 Min. mit Dioxan versetzt und abgesaugt. Ausb. 0,3 g = 73% d. Th. Farblose Nadeln aus Dioxan, Schmp. 300°. Das Produkt ist in allen Eigenschaften, einschließlich des IR-Spektrums, identisch mit dem aus unsubstit. Hydrazin erhaltenen⁷.

4. *1-(N,N-Dimethylhydrazino)-1-(p-dimethylaminophenyl)-2,2-dicyanäthylen (7)*

0,3 g p-Dimethylaminophenyl-tricyanäthylen in 5 ml DMF werden mit 1 ml asymm. Dimethylhydrazin versetzt. Die Lösung wird am Wasserbad bis zur vollständigen Entfärbung erhitzt und dann auf Eis gegossen. Ausb. 0,3 g = 87% d. Th. Farblose Balken aus Äthanol vom Schmp. 213°.

$C_{14}H_{17}N_5$. Ber. C 65,86, H 6,71, N 27,43.
Gef. C 65,93, H 6,42, N 27,32.

5. *Hydrazinium-2-dicyanmethylen-3-cyan-4,6-dimethyl-1,2-dihydro-pyridinid (9)*

1,2 g 2-Dicyanmethylen-3-cyan-4,6-dimethyl-1,2-dihydro-pyridin (8) und 1,2 ml Hydrazin erhitzt man in 30 ml Äthanol 2 Min. zum Sieden und bringt danach die Lösung im Vak. zur Trockne. Schwachgrüne Nadeln aus Äthanol vom Schmp. 138°.

$C_{11}H_{12}N_6$. Ber. C 57,88, H 5,30, N 36,82.
Gef. C 58,31, H 5,01, N 37,24.