

Substituenteneinflüsse auf die Basizität einiger 1.1-disubstituierter Hydrazine

Substituent Effects upon the Basicity of some 1,1-disubstituted Hydrazines

WALDEMAR BROSER und ULRICH BOLLERT

Institut für Organische Chemie der Freien Universität Berlin

(Z. Naturforsch. 26 b, 618—619 [1971]; eingegangen am 11. März 1971)

Im Rahmen unserer Untersuchungen über eine Alkylgruppenabspaltung bei der Reaktion von α -Benzoylbenzylcyanid mit 1.1-disubstituierten Hydrazinen¹ haben wir die pK_a -Werte einer Reihe von Dialkylhydrazinen bestimmt. Nur für fünf unsymmetrische Dialkylhydrazine fanden wir Basizitätsangaben in der Literatur. Vier dieser Verbindungen haben wir auch selbst untersucht und beobachteten — mit Ausnahme des Dipropylhydrazins — eine gute Übereinstimmung mit den angegebenen Werten. Dibenzylhydrazin wurde (wegen seiner geringen Löslichkeit in Wasser) in 60-proz. Methanol titriert. Die ermittelten sowie die bereits bekannten pK -Werte sind in den Spalten III und IV der folgenden Tabelle zusammengefaßt.

Mit den pK -Werten der Hydrazine war es uns möglich, die Anwendbarkeit der TAFTSchen Gleichung¹⁵

$$pK_a = +\rho^* \Sigma \sigma^* + pK_a^0$$

auf diese Verbindungen zu überprüfen. Bei Aminen hatte HALL¹⁶ eine ausgezeichnete Übereinstimmung festgestellt, und auch für eine Reihe kernsubstituierter Phenylhydrazine wurde die Gültigkeit bereits bewiesen¹⁷. CONDON¹⁸ hat zwar für aliphatische Amine und Hydrazine erweiterte Korrelationsgleichungen aufgestellt, die universeller anwendbar sein sollten, weil der Substitutionsgrad direkt in die Formel einging. Doch zur Überprüfung dieser Gleichung standen ihm im Falle der Hydrazine lediglich die pK -Werte einiger methyl- und äthylsubstituierter Verbindungen zur Verfügung.

Auf ein wesentlich breiteres Spektrum von Substituenten konnten wir zurückgreifen. In der graphischen Darstellung haben wir die uns vorliegenden pK -Werte

I Nr.	II -hydrazin	III pK_a gemessen	IV pK_a Literatur	V $\Sigma \sigma^*$	VI Darstellung
1	1.1-Diisopropyl-	8,38	—	— 0,38	4
2	1-Äthyl-1-isopropyl-	7,98	—	— 0,29	5
3	1-Methyl-1-cyclohexyl-	7,77	—	— 0,15	6
4	1-Propyl-1-isopropyl-	7,65	—	— 0,31	s. u.
5	1.1-Diäthyl-	7,60	7,71 (30°) ²	— 0,20	4
6	1-Methyl-1-isopropyl-	7,52	—	— 0,19	7
7	1.1-Dipropyl-	7,41	7,00 ³	— 0,24	8
8	1-Methyl-1-propyl-	—	7,35 ³	— 0,12	—
9	1-Methyl-1-äthyl-	7,32	7,30 ³	— 0,10	9
10	1.1-Dimethyl-	7,09	7,21 (30°) ²	0,00	10
11	1-Allyl-1-cyclohexyl-	6,95	—	— 0,02	s. u.
12	1-Methyl-1-allyl-	6,68	—	0,13	6
13	1-Methyl-1-benzyl-	6,44	—	0,22	11
14	1.1-Diallyl-	6,32	—	0,26	12
15	1-Allyl-1-benzyl-	5,98	—	0,35	13
16	1.1-Dibenzyl-	5,67	—	0,44	14

(60% CH₃OH)

Tab. 1. pK -Werte, Substituentenkonstanten und Darstellung der Hydrazine

gegen die Summen der Substituentenkonstanten $\Sigma \sigma^*$ aufgetragen und aus der Steigung der Ausgleichsgeraden einen Wert für die Reaktionskonstante ρ^* von $-2,92 \pm 0,22$ erhalten. Für den Ordinatenabschnitt errechneten wir $pK_a^0 = 7,02 \pm 0,09$. Damit lautete die Taft'sche Gleichung für 1.1-Dialkylhydrazine:

$$pK_a = -2,92 \Sigma \sigma^* + 7,02$$

Aus der Korrelation von CONDON dagegen ergibt sich eine Reaktionskonstante von $\rho^* = -3,27$ für diese Klasse von Hydrazinen.

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. W. BROSER, Institut f. Organ. Chemie d. F.U. Berlin, D-1000 Berlin 33, Thielallee 63—67.

- ¹ U. BOLLERT, Diplomarbeit, Freie Universität Berlin 1965; W. BROSER u. U. BOLLERT, Chem. Ber. 99, 1767 [1966]; U. BOLLERT, Dissertation, Freie Universität Berlin 1969; W. BROSER u. U. BOLLERT, Chem. Ber., im Druck.
- ² R. L. HINMAN, J. org. Chemistry 23, 1587 [1958].
- ³ H. H. STROH u. H. G. SCHARNOW, Chem. Ber. 98, 1588 [1965].
- ⁴ H. G. KAZMIROWSKI, H. GOLDHAHN u. E. CARSTENS, Dtsch. Pat. (DDR) 23001 (Cl. 12q) (25. 4. 1962), C. A. 58, 6746a—c [1963].
- ⁵ G. NEURATH u. M. DÜNGER, J. chem. Engng. Data 12, 99 [1967].
- ⁶ K. A. JENSEN, H. R. BACCARO, O. BUCHARDT, G. E. OLSEN, C. PEDERSEN u. J. TOFT, Acta chem. scand. 15, 1118 [1961].
- ⁷ G. NEURATH u. M. DÜNGER, Chem. Ber. 97, 2713 [1964].

⁸ B. W. JOFFE, J. allg. Chem. (russ.) 28, 1296 [1958].

⁹ S. WAWZONEK, J. Chua, E. L. YEAKY u. W. MCKILLIP, J. org. Chemistry 28, 2376 [1963].

¹⁰ H. H. HATT, Org. Syntheses, Coll. Vol. II, 211 [1943].

¹¹ J. H. BIEL, A. E. DRUKKER, T. E. MITCHELL, E. P. SPRENGELER, P. A. NUHFER, A. C. CONWAY u. A. HORITA, J. Amer. chem. oc. 81, 2805 [1959].

¹² O. WESTPHAL, Ber. dtsh. chem. Ges. 74, 769 [1941].

¹³ L. A. CARPINO, A. A. SANTILLI u. R. W. MURRAY, J. Amer. chem. Soc. 82, 2728 [1960].

¹⁴ TH. CURTIUS, u. H. FRANZEN, Ber. dtsh. chem. Ges. 34, 552 [1901].

¹⁵ R. W. TAFT, JR., in: Steric Effects in Organic Chemistry, M. S. NEWMAN, Ed., John Wiley and Sons, New York 1956.

¹⁶ H. K. HALL, JR., J. Amer. chem. Soc. 79, 5441 [1957].

¹⁷ H. H. STROH u. G. WESTPHAL, Chem. Ber. 96, 184 [1963]; G. WESTPHAL u. H. H. STROH, Z. Chem. 7, 192 [1967].

¹⁸ F. E. CONDON, J. Amer. chem. Soc. 87, 4481 [1965].

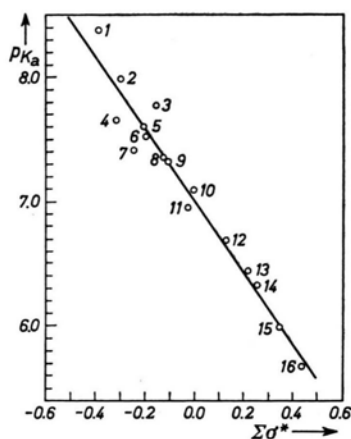


Abb. 1. Korrelation der Basizität von 1,1-Dialkylhydrazinen.

Beschreibung der Versuche

Die Darstellung der Hydrazine wurde nach den Vorschriften der in der Spalte VI der Tab. 1 angegebenen Literaturstellen ausgeführt. Lediglich zwei Verbindungen waren bisher unbekannt.

1. 1-Propyl-isopropyl-hydrazin: Die Synthese erfolgte in Anlehnung an die Vorschrift von KAZMIROWSKI et al.⁴, ausgehend von Propyl-isopropylamin über Nitroso-propyl-isopropylamin.

Nitroso-propyl-isopropylamin: Sdp.₁₇ = 91°, Ausbeute: 74 Prozent.

$C_8H_{14}N_2O$ (130,2)

Ber. C 55,35 H 10,84 N 21,52,

Gef. C 55,35 H 10,84 N 21,50.

1-Propyl-1-isopropyl-hydrazin: Sdp.₇₆₀ = 137–138°, Ausbeute 52 Prozent.

$C_8H_{16}N_2$ (116,2)

Ber. C 62,01 H 13,88,

Gef. C 61,90 H 13,85.

2. 1-Allyl-1-cyclohexyl-hydrazin: Sdp.₁₂ = 92–95°, Ausbeute 40 Prozent. Allyl-cyclohexylamin²⁰ wurde in die Nitrosoverbindung überführt, die nach dem Trocknen über Pottasche ohne weitere Reinigung nach der Vorschrift von HANNA und SCHUELER²¹ zum Hydrazin reduziert wurde.

$C_9H_{18}N_2$ (154,25)

Ber. C 70,07 H 11,76,

Gef. C 70,12 H 11,60.

Die Bestimmung der pK-Werte erfolgte durch potentiometrische Titration in 0,01–0,02 M Lösung mit N/10 HCl bei 25 °C mit Hilfe einer auf pK 7,00 geeichten Einstab-Glaselektrodenmeßkette (Typ HA, Fa. Schott, Mainz) und eines pH-Meters (Typ 350, Fa. Knick, Berlin). Aus den aufgenommenen Titrationskurven ließen sich über die Halbneutralisationspunkte die pK-Werte ermitteln.

¹⁹ F. KUFFNER, S. SATTLER-DORNBACHER u. W. SEIFRIED, Mh. Chem. **93**, 469 [1962].

²⁰ G. F. GRAIL, L. E. TENENBAUM, A. V. TOLSTOUHOV, C. J. DUCA, J. F. REINHARD, F. E. ANDERSON u. J. V. SCUDI, J. Amer. chem. Soc. **74**, 1313 [1952].

²¹ C. HANNA u. F. W. SCHUELER, J. Amer. chem. Soc. **74**, 3693 [1952].