Die Reaktion von Phenylpentazol mit *n*-Butyllithium. Synthese von 1,1-Di-*n*-butyl-2-phenylhydrazin

The Reaction of Phenylpentazole with *n*-Butyl Lithium. Synthesis of 1,1-Di-*n*-butyl-2-phenylhydrazine

Frank Biesemeier und Ulrich Müller

Fachbereich Chemie der Universität, D-35032 Marburg

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. U. Müller.

Z. Naturforsch. **59b,** 351 – 354 (2004); eingegangen am 7. November 2003

The reaction of phenylpentazole, C_6H_5–*cyclo*-N_5, with *n*-butyl lithium in tetrahydrofuran or in diethylether does not yield a lithium pentazolide such as $Li(THF)_4{}^+N_5{}^-$. Instead, a mixture of several primary products is obtained, which probably include lithium 1-*n*-butyl-5-phenyl-pentaazadienide, $Li^+[n\text{-}C_4H_9-N{=}N-N{=}N-C_6H_5]^-$ and di-*n*-butyl-phenylhydrazide, $Li^+[(n\text{-}C_4H_9)_2N-N-C_6H_5]^-$. After hydrolysis 1,1-di-*n*- butyl-2-phenylhydrazine, $(n\text{-}C_4H_9)_2N-NH-C_6H_5$, is ob- tained with good yield. This compound is an oil that was characterized by NMR, mass and IR spectroscopy.

Key words: Phenylpentazole, 1,1-Di-*n*-butyl-2-phenylhydrazine

Einleitung

Phenylpentazol, C_6H_5–*cyclo*-N_5, und einige seiner Substitutionsderivate wurden vor 47 Jahren erstmals hergestellt [1, 2]. Seine Kristallstrukturanalyse bestätigt den Aufbau mit einem aromatischen N_5-Ring [3]. Außer der vor 46 Jahren untersuchten Kinetik des Zerfalls [2, 4] haben unseres Wissens chemische Reaktionen von Pentazolen bis vor kurzem wenig Interesse gefunden. Das Interesse daran ist nun aus mehreren Anlässen erweckt worden. Einer ist die erfolgreiche Synthese des $N_5{}^+$-Ions [5], die sofort die Frage nach der Synthese auch des cyclischen Pentazolid-Anions $N_5{}^-$ aufwarf. Ein zweiter Anlass ist der experimentelle Nachweis von $N_5{}^-$-Ionen, wenn auch nur massenspektrometrisch [6]. Dritter Anlass sind mehrere theoretische Berechnungen, nach denen $N_5{}^-$ existenzfähig sein sollte (Literatur siehe bei [6]). Der vierte Anlass geht auf unsere Anregung an G. Frenking zurück, zu berechnen, ob ein Ferrocen-analoges Dipentazolyleisen, $Fe(N_5)_2$, stabil sein könnte; die Berechnungen haben dies bestätigt [7]. Berechnungen wurden auch für Komplexe mit weiteren Metallen angestellt [8], und die vermutete Bildung von $Zn(N_5)NO_3$ in Lösung wurde beschrieben [9].

Da der N_5-Ring im Phenylpentazol und seinen Substitutionsderivaten bereits vorgebildet ist, bieten sich diese Verbindungen als Ausgangssubstanzen zur Herstellung von cyclischen $N_5{}^-$-Ionen und von $Fe(N_5)_2$ an. Die Schwierigkeit besteht darin, die C–N-Bindung zu lösen, ohne gleichzeitig die N−N-Bindungen anzugreifen. Bei der Zersetzung von $[O-C_6H_4-N_5]^-$ durch Elektronenbeschuss im Massenspektrometer ist dies gelungen [6], und auch durch Oxidation mit Cer(IV) soll dies möglich sein [9]. Die Präparation ist bisher jedoch weder für ionische Pentazolide noch für Pentazol-Komplexe beschrieben worden. Bei unseren Versuchen, Verbindungen wie $Li(THF)_4{}^+N_5{}^-$ aus Phenylpentazol und *n*-Butyllithium herzustellen, haben wir bis jetzt nur den Bruch des N_5-Ringes beobachtet. Überraschenderweise ist dabei ein trisubstituiertes Hydrazin entstanden, und nicht Phenylazid wie bei der Phenylpentazol-Zersetzung. Hierüber berichten wir im folgenden.

Zur Synthese trisubstituierter Hydrazine gibt es eine Reihe von Verfahren. Beispiele sind: Synthese von 1,1-Diethyl-phenylhydrazin aus Diethyl-*N*-nitrosamin durch Reduktion mit Phenylmagnesiumbromid [10]; Reaktion von Zink-alkylamidocyanocupraten mit Dinitrobenzol [11]; Nucleophile Substitution an Phenylhydrazin mit Alkylhalogeniden [12]; Umsetzung von *N*-Aryl-acylhydroxylamin mit sekundären Aminen [13].

Die Reaktion von Phenylpentazol mit Butyllithium

Phenylpentazol ist relativ einfach aus einem Phenyldiazonium-Salz und einem ionischen Azid herstellbar [1]. In methanolischer Lösung zersetzt es sich zu Phenylazid und Stickstoff, mit Halbwertszeiten von 13 min bei 0 °C, 140 min bei −16 °C und 462 min bei −39,5 °C [2, 4]. In reinem Zustand ist es explosiv, weshalb wir immer nur kleine Mengen untersucht haben.

Wir haben in mehrmals wiederholten Versuchen zu einer Lösung von Phenylpentazol in Tetrahydrofuran bei −35 °C eine Lösung von *n*-Butyllithium gege-

0932–0776 / 04 / 0300–0351 $ 06.00 © 2004 Verlag der Zeitschrift für Naturforschung, Tübingen · http://znaturforsch.com

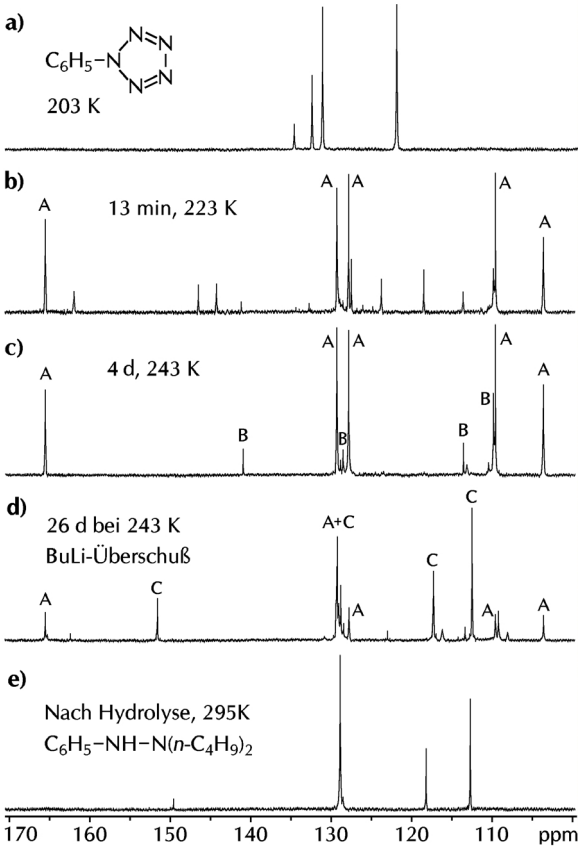


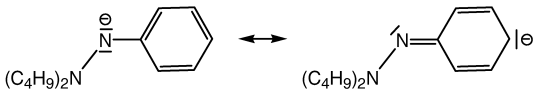
Abb. 1. ^{13}C-NMR-Spektren in [D$_8$]-THF im Bereich der Phenyl-Signale. **a)** Reines Phenylpentazol. **b)**, **c)** und **d)** Reaktionsmischungen aus C_6H_5–N_5 und n-C_4H_9Li unter verschiedenen Bedingungen; die Zusammengehörigkeiten der mit A, B und C bezeichneten Signale zu jeweils einer Verbindung folgt aus deren gleichsinniger Intensitätszu- oder -abnahme beim Stehen; A vermutlich = [(n-C_4H_9)$_2$N–N–C_6H_5]$^-$. **e)** Endprodukt 1,1-Di-n-butyl-2-phenylhydrazin nach Hydrolyse (Rohprodukt vor der chromatographischen Reinigung).

ben. Es bildete sich sofort und ohne Gasentwicklung eine weinrote Lösung. ^{1}H- und ^{13}C-NMR-Spektren der Lösung in [D$_8$]-THF (aufgenommen bei −30 °C und darunter) zeigen das Verschwinden des Phenylpentazols ohne Bildung von Phenylazid. Die Lösung enthält je nach Bedingungen verschiedene Komponenten, von denen einige im Laufe der Zeit verschwinden, während andere entstehen (Abb. 1). So haben wir bei einem Versuch, der im NMR-Röhrchen durchgeführt wurde, zuerst das Spektrum b) in Abb. 1 beobachtet, das neben einer mit A bezeichneten Hauptkomponente die Signale weiterer nicht identifizierter Komponenten enthält. Deren Signale verschwinden allmählich, während die mit B bezeichneten Signale zunehmen (Abb. 1 c). Die Hauptkomponente A bleibt bestehen. Bei einem anderen Versuch (Abb. 1 d) mit überschüssigem Butyllithium trat die Komponente A ebenfalls auf, zusätzlich eine weitere Komponente C. Vergleichsspektren zur Identifizierung der verschiedenen Komponenten konnten wir in der Literatur nur für n-Butylphenyldiazen (Phenylazobutan) finden [14]; dieses lässt sich in unseren Proben nicht mit Sicherheit identifizieren. Wir vermuten unter den verschiedenen Komponenten ein offenkettiges n-Butylphenyl-pentaazapentadienid und als Hauptkomponente A Lithium-n-dibutylphenylhydrazid:

$$C_6H_5 - N_5 + n\text{-}C_4H_9Li \rightarrow$$
$$Li^+[n\text{-}C_4H_9 - N = N - N^{\ominus} - N = N - C_6H_5]^-$$
$$\xrightarrow{+\,n\text{-}C_4H_9Li} Li^+[(n\text{-}C_4H_9)_2N - N^{\ominus} - C_6H_5]^- + LiN_3$$

Pentaazadiene sind als molekulare Verbindungen, als Anionen und als Komplexliganden schon lange bekannt [15–18]; ihre NMR-Spektren sind noch nicht gemessen worden. Auch Isomere des Pentaazapentadienids könnten vorhanden sein, z. B. $Li^+[C_6H_5{-}N{=}N{-}N(n\text{-}C_4H_9){-}N{=}N^{\ominus}]^-$ oder $Li^+[C_6H_5{-}N^{\ominus}{-}N(n\text{-}C_4H_9){-}N{=}N^{\ominus}{=}N^{\ominus}]^-$. In den NMR-Spektren aller Lösungen tritt die Verbindung A auf, oft als Hauptkomponente. A ist sehr wahrscheinlich Lithium-dibutylphenylhydrazid $Li[(n\text{-}C_4H_9)_2N{-}N^{\ominus}{-}C_6H_5]$. Von der entsprechenden Verbindung $Li[(CH_3)_2N - N^{\ominus} - C_6H_5]$ ist die Kristallstruktur bekannt [19], aber nicht die NMR-Spektren. Das mitentstandene Lithiumazid bleibt zunächst in Lösung.

Bei den Messtemperaturen von −50 °C und −30 °C ist die Drehbarkeit um die N−C-Phenyl-Bindung im $[(n\text{-}C_4H_9)_2N - N^{\ominus} - C_6H_5]^-$-Ion behindert, im Einklang mit den Erwartungen gemäß der rechten mesomeren Grenzformel:



Das wird von den NMR-Spektren nahegelegt. Außer den typischen Signalen für N-gebundene Butylgruppen zeigt das ^{1}H-NMR-Spektrum fünf intensitätsgleiche Signale für fünf inäquivalente Phenyl-H-Atome. Im ^{13}C-NMR-Spektrum treten fünf Signale auf, deren chemische Verschiebungen fast genau bei denselben Werten wie für $Li[HN^{\ominus}{-}C_6H_5]$ liegen [20] (A in

Abb. 1; Zuordnungen siehe experimenteller Teil). Das sechste zu erwartende Phenyl-^{13}C-Signal fällt vermutlich mit dem Signal bei 109,6 ppm zusammen.

Bemerkenswert ist nun, dass beim Stehen der Lösungen bei Zimmertemperatur an Luft (H_2O-Zutritt) sämtliche NMR-Signale der Primärprodukte (Abb. 1 b, c, d) verschwinden und immer nur ein einziges Produkt neben geringen Mengen von Verunreinigungen übrig bleibt (Abb. 1 e). Das Produkt ist 1,1-Di-*n*-butyl-2-phenylhydrazin:

$$\mathrm{Li^+[(}n\text{-}\mathrm{C_4H_9)_2N-N^{\ominus}-C_6H_5]^- + H_2O}$$
$$\rightarrow \mathrm{(}n\text{-}\mathrm{C_4H_9)_2N-NH-C_6H_5 + LiOH}$$

Alle Komponenten in der Lösung setzen sich demnach über $\mathrm{Li[(}n\text{-}\mathrm{C_4H_9)_2N{-}N^{\ominus}{-}C_6H_5]}$ zu 1,1-Di-*n*-butyl-2-phenylhydrazin um. Nach Eindampfen der Lösung erhält man einen Brei, der im wesentlichen aus flüssigem Di-*n*-butyl-2-phenylhydrazin, LiOH und LiN_3 besteht. Das Di-*n*-butyl-2-phenylhydrazin kann dann mit Diethylether/Petrolether herausgelöst werden und säulenchromatographisch gereinigt werden. Nach Abziehen des Lösungsmittels verbleibt es als hellgelbe Flüssigkeit, die sich an Luft bei Zimmertemperatur allmählich zersetzt.

Die Identität von 1,1-Di-*n*-butyl-2-phenylhydrazin folgt aus folgenden spektroskopischen Befunden: Im IR-Spektrum sind die charakteristischen Schwingungen einer Phenylgruppe zu beobachten, zusätzlich zu Banden, die für Butylgruppen und Amine zu erwarten sind (Zuordnungen siehe experimenteller Teil). Im Massenspektrum treten außer dem Molekülpeak genau die zu erwartenden Fragmente auf (siehe experimenteller Teil). Im ^{1}H-NMR- und im ^{13}C-NMR-Spektrum können alle Signale und ihre Kopplungen zugeordnet werden (siehe experimenteller Teil).

In Diethylether verläuft die Reaktion genauso, mit den gleichen im NMR-Spektrum erkennbaren Zwischenstufen.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter trockenem Argon in geschlossenen Apparaturen durchgeführt. Diethylether und Tetrahydrofuran wurden durch Kochen über Natrium in Gegenwart von Benzophenon bis zur Blaufärbung getrocknet und destilliert. *n*-Butyllitium wurde als Lösung in Hexan (1,6 mol/l) von der Firma Acros bezogen. NMR-Spektren wurden mit Spektrometern Bruker AC-300 und AM-400 von Lösungen in deuterierten Lösungsmitteln registriert. Massenspektren: Geräte CH7A (EI) und Finigan MAT 95 (ESI). IR: Gerät Bruker IFS 88.

Phenylpentazol

0,1 g Phenylpentazol wurden nach [2] hergestellt und durch zweimaliges Umkristallisieren gereinigt, jeweils unter Abkühlung von −20 °C auf −80 °C: zuerst aus 1,0 ml Methanol und dann aus 1,0 ml Diethylether nach Zusatz von 1,0 ml Petrolether (Sdp. 40 – 60 °C). Nach seinen NMR-Spektren (aufgenommen bei −40 °C und darunter) war das Phenylpentazol frei von Phenylazid. Alle Proben wurden stets bei Temperaturen unterhalb von −20 °C gehalten. *Achtung:* Phenylpentazol ist explosiv; wir haben nie mehr als 100 mg hergestellt. – ^{1}H-NMR (233 K, 400 MHz, D_3COD): $\delta = 7,70 - 7,85$ (m, 3H, aus Triplett für *p*-H und dd für *m*-H), 8,25 (d, $^3J = 7,2$ Hz, 2H, *o*-H). ^{1}H-NMR (223 K, 400 MHz, [D_8]-THF): $\delta = 7,69 - 7,80$ (m, 3H), 8,24 (d, $^3J = 7,2$ Hz, 2H, *o*-H). – ^{13}C-NMR (233 K, 100 MHz, D_3COD): $\delta = 122,1$ (*o*-C_6H_5), 131,5 (*m*-C_6H_5), 132,8 (*p*-C_6H_5), 135,1 (N–C_6H_5).^{13}C-NMR ([D_8]-THF, 223 K, 100 MHz, [D_8]-THF): $\delta = 121,8$ (*o*-C_6H_5), 131,1 (*m*-C_6H_5), 132,3 (*p*-C), 134,6 (C–N).

Lithium-1,1-di-n-butyl-2-phenylhydrazid (vermutliche Hauptkomponente A in Lösung, neben anderen Komponenten)

Zu einer Lösung von 0,07 g Phenylpentazol (0,5 mmol) in 5 ml Tetrahydrofuran wurde bei −35 °C innerhalb von 12 min 1,0 ml einer Lösung von *n*-Butyllithium (1,6 mol/l in Hexan) getropft, worauf sofort eine weinrote Lösung entstand. Die Lösung wurde 40 h (manchmal bis 26 Tage) bei −30 °C stehen gelassen. Für die NMR-Untersuchung wurde die Reaktion auch im NMR-Probenrohr durchgeführt (vgl. Abb. 1 b und c). Komponente A: ^{1}H-NMR (223 K, 400 MHz, [D_8]-THF): $\delta = 2,53$ (t, $^3J = 8,4$ Hz, 2H, NCH_2), 2,24 (t, $^3J = 7,7$ Hz, 2H, NCH_2), übrige H-Signale der Butylgruppen verdeckt durch Hexan-Signale, 5,45 (dd, $^3J = 7,2$, 6,3 Hz, 1-H, *p*-C), 5,79 (d, $^3J = 7,9$ Hz, 1H, *o*-H), 6,43 (dd, $^3J = 7,9$, 6,3 Hz, 1H, *m*-H), 6,53 (dd, $^3J = 8,4$, 7,2 Hz, 1H, *m*-H), 6,74 (d, $^3J = 8,4$ Hz, 1H, *o*-H). – ^{13}C-NMR (223 K, 100 MHz, [D_8]-THF; Signale A in Abb. 1): $\delta = 15,2$ (q, CH_3), 26,0 und 35,1 (2 × t, CH_2), 61,3 (t, NCH_2), 103,6 und 109,6 (2 × d, *p*-C, *o*-C), 127,8 und 129,3 (2 × d, *m*-C), 165,5 (s, *i*-C).

1,1-Di-n-butyl-2-phenylhydrazin

Die vorstehend genannte Lösung in THF wurde 4 h unter Zutritt von Luftfeuchtigkeit auf Zimmertemperatur erwärmen gelassen, wobei sie sich trübte. Beim Einengen bei vermindertem Druck entstand ein Brei, aus dem das entstandene 1,1-Di-*n*-butyl-2-phenylhydrazin mit Diethylether/Petrolether 40 – 60 °C (1:20) extrahiert und säulenchromatographisch gereinigt wurde (Kieselgel 60

Merck; $R_f = 0,42$). Nach Abziehen des Lösungsmittels wurde 1,1-Di-*n*-butyl-2-phenylhydrazin als hellgelbe Flüssigkeit erhalten, die wir immer kühl (−30 °C) gelagert haben. Extrakte des Breis mit $CDCl_3$ zeigen im ^{1}H-NMR-Spektrum einen Anteil von mindestens 80 % 1,1-Di-*n*-butyl-2-phenylhydrazin. Der feste Rückstand aus dem Brei zeigt im IR-Spektrum die Anwesenheit von Lithiumazid (KBr-Pressling: $\nu_{as}(N_3) = 2094$ cm^{-1}, $\nu_s(N_3)$ inaktiv) und -hydroxid (ν(OH) = 3567 cm^{-1}) [21]. – $C_{14}H_{24}N_2$ (220,4 g/mol): ber. C 76,31, H 10,98, N 12,71; gef. C 76,85, H 11,20, N 11,80 (begrenzte Genauigkeit wegen kleiner Substanzmenge). ^{1}H-NMR ($CDCl_3$, 295 K, 300 MHz): $\delta = 0,86$ (t, $^3J = 7,3$ Hz, 6H, CH_3), 1,33 (tq, $^3J = 7,3$ Hz, $^3J = 7,2$ Hz, 4H, CH_2−CH_3), 1,47 (tt, $^3J = 7,2$ Hz, $^3J = 7,2$ Hz, 4H, N−CH_2−CH_2), 2,58 (t, $^3J = 7,2$ Hz, 4H, N−CH_2), 4,17 (s, 1H, N−H), 6,70 (t, $^3J = 7,2$ Hz, 1H, *p*-C_6H_5), 6,83 (d, $^3J = 7,8$ Hz, 2H, *o*-C_6H_5), 7,14 (dd, $^3J = 7,8$ Hz, $^3J = 7,2$ Hz, 2H, *m*-C_6H_5). – ^{13}C-NMR ($CDCl_3$, 295 K, 75 MHz): $\delta = 14,0$ (CH_3), 20,6 (CH_2–CH_3), 29,3 (N−CH_2 − CH_2), 58,5 (N−CH_2), 112,7 (*o*-C_6H_5), 118,2 (*p*-C_6H_5), 128,9 (*m*-C_6H_5), 149,6 (N–C_6H_5). – MS (ESI): $m/z = 221,199$ (ber. 221,202); EI: $m/z = 220$ (32 %, $[M]^+$), 177 (100 %, $[M]^+ - C_3H_7$), 163 (42 %, $[M]^+ - C_4H_9$), 149 (48 %, $[M]^+ - NC_4H_9$), 106 (28 %, $[M]^+ - 2 \times C_4H_9$), 105 (14 %, $[M]^+ - H - 2 \times C_4H_9$), 92 (71 %, $[M]^+ - N(C_4H_9)_2$), 77 (13 %, $C_6H_5{}^+$), 71 (13 %, $NC_4H_9{}^+$), 57 (23 %, $C_4H_9{}^+$), 43 (10 %, $C_3H_7{}^+$). – IR (Kapillarfilm zwischen KBr): $\tilde{\nu} =$ 3301w (breit, νNH); 3086w, 3052w, 3019w ($3 \times \nu$CH aromat.); 2957st, 2930st, 2871m, 2811w, ($4 \times \nu$CH aliphat.); 1601st, 1497st, 1465m ($3 \times \nu C_6H_5$); 1377w, 1313w, 1255m, 1167w, 1129w, 1077w, 1024w, 879w (δCH_2, νCC, νCN, νNN); 749m, 693m ($2 \times \gamma C_6H_5$); 501w cm^{-1}; zusätzlich weitere sehr schwache Banden (st = stark, m = mittel, w = schwach).

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für gewährte Unterstützung. Den Bediensteten der NMR-, IR- und MS-Abteilungen des Fachbereichs Chemie der Universität Marburg danken wir für die Aufnahme der Spektren.

[1] R. Huisgen, I. Ugi, Chem. Ber. **90**, 2914 (1957).
[2] I. Ugi, H. Perlinger, L. Behringer, Chem. Ber. **91**, 2324 (1958).
[3] F. Biesemeier, U. Müller, W. Massa, Z. Anorg. Allg. Chem. **628**, 1933 (2002).
[4] I. Ugi, R. Huisgen, Chem. Ber. **91**, 531 (1958).
[5] K. O. Christe, W. W. Wilson, J. A. Sheehy, J. A. Boatz, Angew. Chem. **111**, 2112 (1999). Angew. Chem. Int. Ed. **38**, 2004 (1999).
[6] A. Vij, J. G. Pavlovich, W. W. Wilson, V. Vij, K. O. Christe, Angew. Chem. **114**, 3177 (2002). Angew. Chem. Int. Ed. **41**, 3051 (2002). Dort zahlreiche Zitate zu theoretischen Berechnungen.
[7] M. Lein, J. Frunzke, A. Timoshkin, G. Frenking, Chem. Eur. J. **7**, 4155 (2001).
[8] L. A. Burke, R. N. Butler, J. C. Stephens, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2, 1679 (2001).
[9] R. N. Butler, J. C. Stephens, L. A. Burke, Chem. Commun. 1016 (2003).
[10] C. J. Michejda, R. W. Schluenz, J. Org. Chem. **38**, 2412 (1973).
[11] P. A. Smith, G. L. DeWall, J. Am. Chem. Soc. **99**, 5751 (1977).
[12] F. Canè, D. Brancaleoni, P. Dembech, A. Ricci, G. Seconi, Synthesis 545 (1997).
[13] G. Boche, F. Bosold, S. Schröder, Angew. Chem. **100**, 965 (1988). Angew. Chem. Int. Ed. **27**, 973 (1988).
[14] Y. M. Wu, L. H. Hu, C. H. Cheng, J. Organ. Chem. **50**, 392 (1985).
[15] J. Beck, J. Strähle, Angew. Chem. **100**, 927 (1988). Angew. Chem. Int. Ed. **27**, 896 (1988). Dort weitere Literatur.
[16] R. Schmid, J. Beck, J. Strähle, Z. Naturforsch. **43b**, 529 (1988).
[17] J. Beck, J. Strähle, Z. Naturforsch. **43b**, 1029 und 1219 (1988).
[18] S. Dieterich, J. Strähle, Z. Naturforsch. **48b**, 1574 (1993). Z. Anorg. Allg. Chem. **620**, 145 (1994).
[19] F. Bosold, M. Marsch, K. Harms, G. Boche, Z. Kristallogr. NCS. **213**, 621 (1998).
[20] H.-O. Kalinowski, S. Berger, S. Braun, ^{13}C-NMR-Sektroskopie. G. Thieme Verlag, Stuttgart (1984).
[21] J. Weidlein, U. Müller, K. Dehnicke, Schwingungsfrequenzen I. G. Thieme Verlag, Stuttgart (1981).