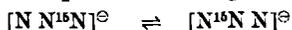


Für Versuch 4 wurde nämlich Rubidiumazid aus dem Natriumazid von Versuch 3 hergestellt, indem dieses Salz mit 20-proz. Schwefelsäure erhitzt und die abdestillierende Stickstoffwasserstoffsäure in  $\text{Rb}_2\text{CO}_3$ -Lösung aufgefangen wurde. Natriumazid zerfällt schon langsam bei  $250^\circ\text{C}$ , während Rubidiumazid thermisch erheblich stabiler ist. Das gewonnene Salz wurde 10 Min. auf  $350^\circ$  erhitzt, um festzustellen, ob die  $^{15}\text{N}$ -Verteilung im Azid-Ion dadurch unbeeinflusst bleibt. Dies ist nach den Analysen von Versuch 3 und 4 wirklich der Fall.

Die Tatsache, daß ein isotopes Austauschgleichgewicht



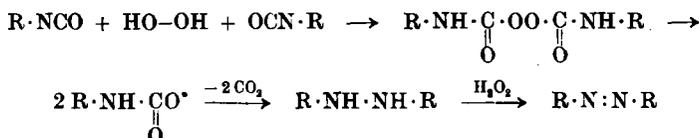
beim Erhitzen bis zum thermischen Zerfall der Alkaliazide nicht auftritt, wurde auch von Effenberger beobachtet.

### 99. Heinz Esser, Karl Rastädter und Gottfried Reuter: Notiz über die Umsetzung von Isocyan säureestern mit Wasserstoffperoxyd

[Aus dem wissenschaftlichen Labor der Phoenix-Gummiwerke A.G. Hamburg-Harburg]  
(Eingegangen am 5. November 1955)

Die Herstellung von aliphatischen und aromatischen Azoverbindungen durch Umsetzung entsprechender Isocyanate mit Wasserstoffperoxyd wird beschrieben. Ein Reaktionsmechanismus wird zur Diskussion gestellt.

Bis vor einiger Zeit beanspruchten die Ester der Isocyan säure kein technisches Interesse und hatten lediglich als Reagenzien auf Verbindungen mit „aktiven“ Wasserstoffatomen, wie z. B. Alkohole, Wasser, Amine, Säuren, Acetylaceton, Malonester, Acetessigester usw. eine gewisse Bedeutung. Die Reaktionen der Di-isocyanate mit den oben genannten Verbindungsklassen und Verbindungen waren in neuerer Zeit Gegenstand eingehender Untersuchungen und haben durch die Arbeiten von O. Bayer<sup>1)</sup> und Mitarbeitern sehr erhebliche technische Bedeutung gewonnen. Es ist überraschend, daß man bisher das Wasserstoffperoxyd nicht in den Kreis der Untersuchungen einbezogen hat. Setzt man dieses in ätherischer Lösung mit Isocyanaten um, so tritt in den meisten Fällen bald eine Reaktion unter Selbsterwärmung ein. Wie alle Reaktionen mit Isocyanaten kann auch diese durch Basen (z. B. ein tertiäres Amin) beschleunigt werden. Um eine Zersetzung der ätherischen Wasserstoffperoxydlösung zu vermeiden, arbeitet man zweckmäßig mit Quarzgeräten. Als Hauptprodukt der Reaktion erhielten wir Azoverbindungen. Die zwangloseste Erklärung der Reaktion dürfte die folgende sein:

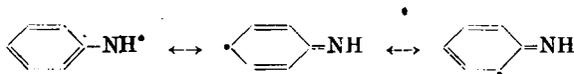


<sup>1)</sup> O. Bayer, *Angew. Chem.* **59**, 257 [1947].

Demnach entstände in der ersten Reaktionsphase ein unbeständiges Peroxyd, das unter spontaner Kohlendioxydabspaltung in die Hydrazoverbindung übergeht, die von noch vorhandenem Wasserstoffperoxyd zur Azoverbindung oxydiert wird.

Man könnte bei der Umsetzung von Isocyanaten mit Wasserstoffperoxyd auch zuerst eine Verseifung des Isocyanats zum Amin annehmen; in zweiter Reaktion würde dann die Oxydation desamins zur Azoverbindung erfolgen. Wir haben deshalb auf Anilin und andere aromatische Amine Wasserstoffperoxyd unter ähnlichen Reaktionsbedingungen einwirken lassen. Selbst bei sehr langen Reaktionszeiten scheinen im günstigsten Fall nur Spuren von Azoverbindungen zu entstehen. Bei ähnlichen Versuchen mit aliphatischen Aminen konnten in keinem Falle Azoverbindungen aufgefunden werden.

Die oben beschriebene Reaktion verläuft bei den aromatischen Isocyanaten mit schlechteren Ausbeuten (höchstens 25 % d.Th.) als bei den aliphatischen, wahrscheinlich weil bei der Reaktion RNH-Radikale entstehen, die verschiedene mesomere Formen bilden können, z. B.:



Die Möglichkeit der Stabilisierung über mesomere Formen läßt die Entstehung verschiedener Reaktionsprodukte zu und gibt eine zwanglose Erklärung für die Verminderung der Ausbeute an Azoverbindung in der aromatischen Reihe.

Da die von uns beschriebene Reaktion allgemein anwendbar ist, stellt sie unter Umständen eine präparativ brauchbare Methode zur Herstellung bisher noch nicht bekannter oder auf anderen Wegen nur schwer zugänglicher Azoverbindungen, speziell in der aliphatischen Reihe, dar. Sie führt weiterhin zu Hydrazoverbindungen, die durch Reduktion der Azoverbindungen unschwer erhalten werden können.

Es ist beabsichtigt, die Reaktion auch auf hydroaromatische Isocyanate und auf Thioisocyanate zu übertragen. Weiterhin soll die Methode auf ihre Anwendbarkeit für die Herstellung unsymmetrischer Azoverbindungen sowie für die Herstellung gemischt aliphatisch-aromatischer, aliphatisch-hydroaromatischer und aromatisch-hydroaromatischer Azoverbindungen geprüft werden.

Wir möchten an dieser Stelle Hrn. Dr. W. Stegemann und Hrn. Dr. A. Ruthing für die freundliche Unterstützung dieser Arbeit danken.

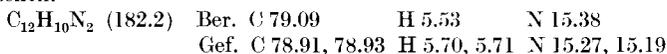
### Beschreibung der Versuche

Das in absol. Äther leicht lösliche konzentrierte Wasserstoffperoxyd wurde nach der Vorschrift von W. Eggersglüss<sup>2)</sup> hergestellt.

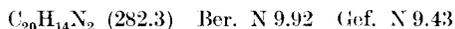
Azobenzol: Eine Lösung von 13 g Wasserstoffperoxyd in 500 ccm absol. Äther wird langsam und unter kräftigem Rühren zu einer Lösung von 60 g Phenylisocyanat in 200 ccm absol. Äther, die sich in einem 2-l-Dreihalskolben befindet, der mit Tropftrichter, Rührer und Rückflußkühler versehen ist, zugetropft. Zweckmäßig aktiviert man die Reaktion durch Zugabe einiger Tropfen eines tert.amins, z. B. eines Esters des Diäthyläthanolamins. Sollte die Reaktion zu heftig werden, so kann man sie durch

<sup>2)</sup> „Organische Peroxyde“, S. 77; Verlag Chemie, G.m.b.H., Weinheim/Bergstr.

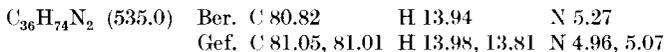
Eintauchen des Reaktionskolbens in ein Eisbad mildern. Nach dem Zutropfen der äther. Isocyanatlösung rührt man die rot-violettgefärbte Lösung noch ca. 2–3 Stdn. bei Raumtemperatur und dann weiterhin 3 Stdn. unter Rückfluß. Das erkaltete Reaktionsgut wird zur Entfernung von noch vorhandenem Wasserstoffperoxyd 10 mal mit 150 ccm Wasser ausgezogen. Alsdann dampft man die äther. Lösung auf dem Wasserbad ein und kocht den Rückstand wiederholt mit Benzin aus. Nach dem Abfiltrieren von ungelösten Bestandteilen (hauptsächlich Diphenylharnstoff) engt man das Filtrat auf 250 ccm ein und chromatographiert dasselbe an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (nach Brockmann). In der untersten Schicht befindet sich praktisch die gesamte Menge Azobenzol, welche mit Benzin eluiert wird. Die benzinische Lösung kann zur besseren Reinigung erneut chromatographiert werden. Nach dreimaligem Chromatographieren erhält man nach dem Verdampfen des Benzins das Azobenzol analysenrein vom Schmp. 68°. Im Gemisch mit einem identischen Präparat anderer Herkunft erhält man keine Depression des Schmelzpunktes. Die Ausbeute an Rohprodukt beträgt 10 g (22,2% d. Th.). Von einer Isolierung der Nebenprodukte wurde abgesehen.



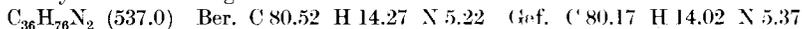
$\alpha, \alpha'$ -Azonaphthalin: Nach der bei der Herstellung von Azobenzol angegebenen Vorschrift werden 8,0 g Wasserstoffperoxyd, gelöst in 400 ccm absol. Äther, mit 41 g  $\alpha$ -Naphthylisocyanat, gelöst in 250 ccm absol. Äther, umgesetzt. Das Reaktionsprodukt wird durch wiederholtes Chromatographieren an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  gereinigt. Durch selektives Eluieren mit einem Benzin-Benzol-Gemisch (10:1) und Verdampfen der Lösungsmittel erhält man das reine  $\alpha, \alpha'$ -Azonaphthalin vom Schmp. 189°; Ausb. 8,2 g (24% d. Th.). Ein nach A. Hantzsch und M. Schmiedel<sup>3)</sup> hergestelltes Vergleichspräparat ergibt im Gemisch mit dem aus Naphthylisocyanat hergestellten Präparat keine Depression des Schmelzpunktes. Auch in diesem Falle wurde von einer Isolierung der Nebenprodukte abgesehen.



Azo-*n*-octadecan: Eine Lösung von 116 g *n*-Octadecylisocyanat in 1000 ccm absol. Äther versetzt man in einem mit Tropftrichter, Rückflußkühler und Rührer versehenen Dreihalskolben innerhalb von 5 Stdn. unter kräftigem Rühren tropfenweise mit einer Lösung aus 10 g Wasserstoffperoxyd in 750 ccm absol. Äther und aktiviert durch Zugabe einiger Tropfen eines tert. Amines. Nach 12stdg. Erwärmen unter Rückfluß und Abfiltrieren von *n*-Octadecylharnstoff zieht man die Ätherlösung zur Entfernung von nicht umgesetztem Wasserstoffperoxyd 6 mal mit 250 ccm Wasser aus und dampft zur Trockene ein, zum Schluß im schwachen Vakuum. Der Rückstand (ca. 65 g), der zum größten Teil aus Azo-*n*-octadecan besteht, wird mit siedendem Methanol digeriert, das Ungelöste in Tetrahydrofuran aufgenommen. Die methanolische Lösung wird in der Siedehitze kurz mit Tierkohle behandelt und nach dem Abfiltrieren mit Wasser bis zur beginnenden Trübung versetzt. Die nach dem Erkalten erhaltenen farblosen Kristalle des bisher noch nicht beschriebenen Azo-*n*-octadecans schmelzen nach erneutem Umkristallisieren aus einem Methanol-Wassergemisch bei 85°. Nach dem Aufarbeiten der Mutterlauge beträgt die Ausbeute an analysenreiner Verbindung 41 g (38,3% d. Th.).



Die Tetrahydrofuranlösung wird auf die Hälfte des Volumens eingengt und nach dem Klären mit Tierkohle in der Siedehitze bis zur beginnenden Trübung mit Wasser versetzt. Bei der Aufarbeitung erhält man eine farblose, in Methanol in der Siedehitze unlösliche Verbindung vom Schmp. 58°. Ausb. ca. 10 g (9,3% d. Th.). Ob es sich in diesem Falle um mit Spuren von Azoverbindung verunreinigte Hydrazoverbindung handelt, muß vorerst offenbleiben. Die Analysenwerte stimmen befriedigend mit den Werten für die Hydrazoverbindung überein.



<sup>3)</sup> Ber. dtseh. chem. Ges. **30**, 81 [1897].

Die entsprechende Umsetzung von Amylisocyanat mit Wasserstoffperoxyd führte nach einigen Stunden bei mehreren Ansätzen zu einer sehr heftigen Reaktion, die in zwei Fällen zur Zertrümmerung der Apparatur führte, wobei ein an Peroxyde erinnernder, stechender Geruch festzustellen war. Wir isolierten schließlich in schlechter Ausbeute ein gelbliches Öl von charakteristischem unangenehmem Geruch, Sdp.<sub>12</sub> 74–75°. Diese Verbindung konnte von offensichtlich hartnäckig anhaftenden Verunreinigungen nicht befreit und deshalb nicht analysenrein hergestellt werden. Trotzdem weisen auch in diesem Falle die Analysenwerte darauf hin, daß es sich um Azo-*n*-pentan handelt, das unseres Wissens nach gleichfalls noch nicht beschrieben ist.

### 100. Ludwig Anschütz † und Heinrich Wirth: Notiz zur Bildung von Pyro-phenyl-phosphonsäure aus Phosphino-benzol und Phenyl-phosphonsäure-dichlorid

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Würzburg]

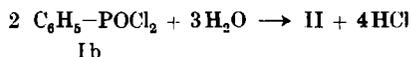
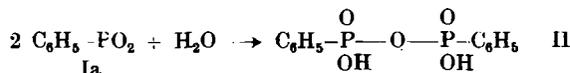
(Eingegangen am 10. November 1955)

Durch Hydrolyse von Phosphino-benzol und Phenyl-phosphonsäure-dichlorid wird Pyro-phenyl-phosphonsäure erstmalig dargestellt.

Obwohl zahlreiche Phosphonsäuren bereits seit langem bekannt sind, ist es bisher niemals gelungen, dieselben in die entsprechenden Pyro-phosphonsäuren überzuführen.

Nach A. Michaelis<sup>1)</sup> spaltet die von ihm entdeckte Phenyl-phosphonsäure bei 200 bis 210° Wasser ab, wobei sich u. a. die Pyro-phenyl-phosphonsäure bilden soll. Dieselbe konnte aber nicht isoliert werden, wahrscheinlich, weil gleichzeitig andere schwer abtrennbare Dehydratationsprodukte entstehen.

Als wir uns im Rahmen anderer Untersuchungen<sup>2)</sup> näher mit dem Phosphino-benzol (Ia) beschäftigten, machten wir die überraschende Beobachtung, daß diese Verbindung, in Benzol oder Chlorbenzol gelöst, bei vorsichtiger Einwirkung von Wasser glatt in Pyro-phenyl-phosphonsäure (II) übergeht. Ebenso läßt sich die Säure aus dem Phenyl-phosphonsäure-dichlorid (Ib) durch Hydrolyse gewinnen.



Der zweite Weg Ib→II ist trotz der leichteren Zugänglichkeit des Phenyl-phosphonsäure-dichlorids weniger empfehlenswert, weil die nebenbei entstehende Salzsäure die weitere Hydrolyse zu Phenyl-phosphonsäure begünstigt.

Pyro-phenyl-phosphonsäure ist in Wasser schwerer löslich als Phenyl-phosphonsäure. Bei genügender Vorsicht läßt sie sich daraus, wenn auch nicht ganz verlustfrei, umkristallisieren. In siedendem Wasser geht sie quantitativ in Phenyl-phosphonsäure über.

Über die Konstitution der Säure kann der Analyse und dem sonstigen Verhalten nach kein Zweifel bestehen.

<sup>1)</sup> A. Michaelis u. C. Mathias, Ber. dtsh. chem. Ges. 7, 1070 [1874]; Liebigs Ann. Chem. 181, 323 [1876]. <sup>2)</sup> L. Anschütz u. H. Wirth, Naturwissenschaften, im Druck.