

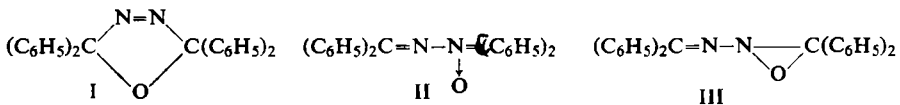
LEOPOLD HORNER, WOLFGANG KIRMSE und HANS FERNEKESS¹⁾**Azinmonoxyde, Darstellung und Eigenschaften**

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Mainz

(Eingegangen am 3. August 1960)

Durch Oxydation von aromatisch substituierten Azinen mit 1 Mol. Peressigsäure entstehen Azinmonoxyde der Konstitution II. Ihr chemisches Verhalten wird durch eine innermolekulare Sauerstoffverschiebung bestimmt, wobei Diazo- und Carbonylverbindungen entstehen (Gleichung d). Azinmonoxyde sind leicht zugängliche und lagerbeständige Generatoren für Diazoverbindungen. Die Umlagerung kann durch Licht, thermisch und durch Wasserstoffionen ausgelöst werden. Mit Triphenylphosphin oder Zink/Essigsäure bildet sich das Azin zurück. Im IR-Spektrum sind zwei Banden vorhanden, die dem am N semipolar gebundenen O zugeordnet werden können. Azinmonoxyde werden durch 1 Mol. Peressigsäure in N₂ und die zugrundeliegende Carbonylverbindung gespalten. Azine reagieren mit 2 Moll. Peressigsäure analog. Diese Umsetzung ist zur schonenden Überführung von Azinen in Carbonylverbindungen geeignet.

Durch Oxydation von Benzophenoxim mit Kaliumhexacyanoferrat(III) in alkalischer Lösung erhält man eine Verbindung C₂₆H₂₀N₂O. A. SCHÖNBERG²⁾ formulierte sie als 1.3.4-Oxidiazolin I, v. AUWERS³⁾ sowie LAUER und DYER⁴⁾ als Benzophenonazinmonoxyd II.



In der vorliegenden Untersuchung wird bewiesen, daß die Verbindung die Konstitution II besitzt. Hierfür sprechen:

1. ihre Darstellung aus Azinen mit Peressigsäure,
2. ihr chemisches Verhalten und
3. die IR- bzw. UV-Spektren.

AZINMONOXYDE AUS AZINEN UND PERESSIGSÄURE

Im Anschluß an unsere Untersuchung über die Einwirkung von Peressigsäure auf Schiffsche Basen, die zu Isonitronen führte⁵⁾, haben wir u. a. auch die Umsetzung von Azinen aromatischer Aldehyde und Ketone mit Peressigsäure studiert.

¹⁾ Auszug aus der Dissertat. H. FERNEKESS, Univ. Mainz 1960.

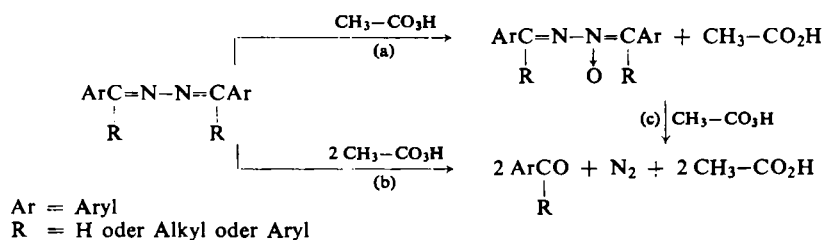
²⁾ A. SCHÖNBERG und M. Z. BARAKAT, Ber. dtsch. chem. Ges. **71**, 995 [1938].

³⁾ K. v. AUWERS und H. WUNDERLING, Ber. dtsch. chem. Ges. **66**, 538 [1933]; **67**, 497 [1934]; **71**, 1260 [1938].

⁴⁾ W. M. LAUER und W. S. DYER, J. Amer. chem. Soc. **64**, 1453 [1942].

⁵⁾ H. KRIMM, Chem. Ber. **91**, 1057 [1958] (die ersten Patente wurden 1952 angemeldet); W. D. EMMONS, J. Amer. chem. Soc. **78**, 6208 [1956]; **79**, 5739 [1957]; L. HORNER und E. JÜRGENS, Chem. Ber. **90**, 2184 [1957].

Wir haben gefunden, daß bei einem Mol.-Verhältnis Azin/Peressigsäure wie 1 : 1 Azinmonoxyde (a), bei einem Verhältnis 1 : 2 die Carbonylverbindungen und N₂ gebildet werden (b). Azinmonoxyde können aber durch Peressigsäure ebenfalls leicht in N₂ und die zugrundeliegende Carbonylverbindung aufgespalten werden (c). Azinbis-oxyde wurden hierbei nicht gefunden.



Aus Tab. 1 sind die von uns dargestellten Azinmonoxyde zu ersehen. Daneben entstehen nach (c) manchmal in erheblichen Mengen die dem Azin zugrundeliegenden Carbonylverbindungen.

Tab. 1. Ausbeuten, Schmelzpunkte und Analysendaten einiger Azinmonoxyde

Azinmonoxyd	Schmp. °C	Ausb. in % d. Th.	Umkrist. aus	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analysenwerte		
					Ber.	Gef.	
Benzophenon- ketazin-monoxyd	157	25	Äthanol	C ₂₆ H ₂₀ N ₂ O (376.4)	C	82.95	82.71
					H	5.36	5.48
					N	7.44	7.66
Benzaldazin- monoxyd	131	51.3	Methanol	C ₁₄ H ₁₂ N ₂ O (224.2)	C	74.98	75.32
					H	5.39	5.31
					N	12.49	12.23
2,2'-Dichlor- benzaldazin- monoxyd	132—133	50.0	Äthanol	C ₁₄ H ₁₀ Cl ₂ N ₂ O (293.1)	C	57.36	58.77
					H	3.44	3.52
					N	9.56	9.57
4,4'-Dichlor- benzaldazin- monoxyd	163	57.8	Dioxan	C ₁₄ H ₁₀ Cl ₂ N ₂ O (293.1)	C	57.36	56.14
					H	3.44	3.56
					N	9.56	9.04
4,4'-Dibrom- benzaldazin- monoxyd	178	46.1	Chloroform	C ₁₄ H ₁₀ Br ₂ N ₂ O (382.1)	C	44.01	44.06
					H	2.64	2.82
					N	7.33	6.83
Anisaldazin- monoxyd	159	58.1	Dioxan	C ₁₆ H ₁₆ N ₂ O ₃ (284.3)	C	67.59	68.1
					H	5.67	5.68
					N	9.85	10.32
<i>p</i> -Toluyldazin- monoxyd	144	39.7	Äthanol	C ₁₆ H ₁₆ N ₂ O (252.3)	C	76.16	75.49
					H	6.39	6.26
					N	11.1	11.04
α -Thiophenald- azin-monoxyd	150	57.8	verd.	C ₁₀ H ₈ N ₂ OS ₂ (236.3)	C	50.82	50.77
			Äthanol		H	3.42	3.52
Furfuraldazin- monoxyd	181	59.3	Cyclohexan	C ₁₀ H ₈ N ₂ O ₃ (204.2)	C	58.82	58.76
					H	3.95	4.14
					N	13.72	12.99
α -Pyrrolaldazin- monoxyd	182	64.4	verd.	C ₁₀ H ₁₀ N ₄ O (202.2)	C	59.39	59.67
			Äthanol		H	4.98	5.33
					N	27.71	26.47

STRUKTUR UND EIGENSCHAFTEN

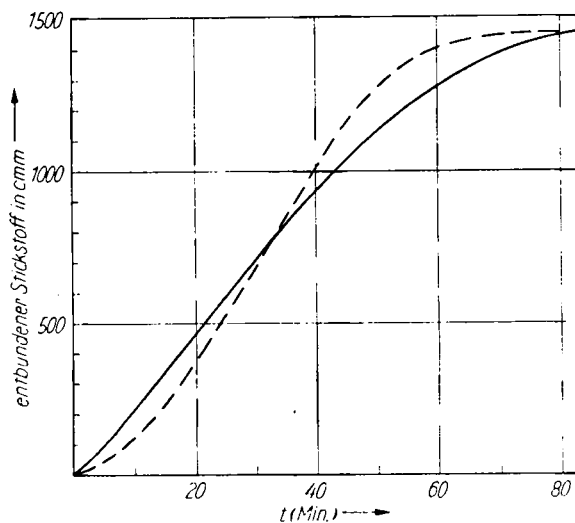
Eine durch die Darstellung nahegelegte Isonitronstruktur III steht nicht nur zu den spektroskopischen Daten im Widerspruch (vgl. S. 284), sondern kann auch durch die Stabilität der Azinmonoxyde gegen HJ als ausgeschlossen gelten⁶⁾. Die Desoxygenierung mit Triphenylphosphin⁷⁾ oder durch katalytische Hydrierung oder mit Zink/Essigsäure steht mit der Formel II, aber auch mit III im Einklang.

Das chemische Verhalten der Azinmonoxyde läßt sich leicht verstehen, wenn man ihre ausgeprägte Neigung zum Zerfall in Diazo- und Carbonylverbindung nach (d) zugrundelegt:



Mit einer primär verlaufenden Sauerstoffverschiebung, die wir auch bei den Chinon-aniloxiden⁸⁾ antreffen, lassen sich alle bisherigen Beobachtungen zwanglos erklären. Besonders beweiskräftig hierfür ist der Verlauf der Photolyse von Benzophenonazinmonoxyd und Benzaldazinmonoxyd. Bei Belichtung in Benzol werden jeweils ca. 80% N₂ abgespalten, wobei, wie bei der thermischen Zersetzung, neben wenig Benzophenonazin bzw. Benzaldazin in guter Ausbeute Benzophenon bzw. Benzaldehyd entstehen.

Es fällt aber auf, daß N₂ erst nach einer Induktionsperiode entbunden wird und daß sich die Lösungen vorübergehend rot färben. Demnach wird N₂ nicht unmittelbar aus den Azinmonoxyden, sondern aus einem Folgeprodukt freigemacht. Die nach-



Photolyse von 10^{-5} m Benzophenonazinmonoxyd in Benzol
 --- ohne und — mit Zusatz von $2 \cdot 10^{-3}$ m Benzoesäure

⁶⁾ L. HORNER, L. HOCKENBERGER und W. KIRMSE, Chem. Ber. 94, 290 [1961], nachstehend.

⁷⁾ L. HORNER und W. JURGELEIT, Liebigs Ann. Chem. 591, 138 [1955]; E. HOWARD und W. F. OLSZEWSKI, J. Amer. chem. Soc. 81, 1483 [1959].

⁸⁾ C. J. PEDERSEN, J. Amer. chem. Soc. 79, 5014 [1957].

stehenden Befunde sprechen dafür, daß bei der Photolyse (d) Diazoverbindungen entstehen.

1. Die vorübergehende Rotfärbung der belichteten Lösung von Benzophenonazin-monooxyd zeigt wie Diphenyldiazomethan bei 527 m μ ein Absorptionsmaximum.

2. Belichtet man in Gegenwart von Benzoesäure, so tritt keine Rotfärbung auf, und die Induktionsperiode verschwindet weitgehend. Als Reaktionsprodukt kann Benzoesäure-benzhydylester isoliert werden, der aus Diphenyldiazomethan und Benzoesäure gebildet worden ist.

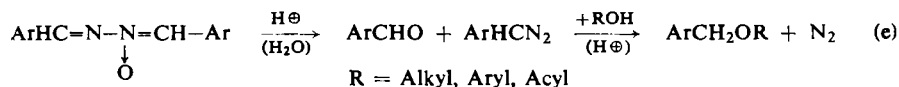
3. Belichtet man das Benzophenonazin-oxyd in Gegenwart von Diphenylmethan, so entsteht wie mit Diphenyldiazomethan über die Stufe des Diphenylcarbens Tetraphenyläthan⁹⁾.

4. Das bei der Photolyse von Benzophenonazin-oxyd intermediär gebildete Carben ist autoxydabel und verbraucht Sauerstoff⁹⁾.

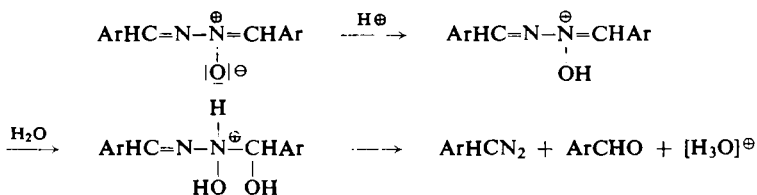
5. Auch die Bildung von Tetraphenyläthylensulfid aus Benzophenonazin-oxyd und H₂S¹⁰⁾ kann auf einen Zerfall des primär gebildeten Tetraphenylazinsulfids in Diphenyldiazomethan und Thiobenzophenon zurückgeführt werden, die in glatter Reaktion zum Tetraphenyläthylensulfid zusammentreten¹¹⁾.

Der photolytische und thermische Zerfall von Benzophenonazin-monooxyd bzw. Benzaldazin-monooxyd steht also mit früheren Beobachtungen, die am Beispiel des Diphenyldiazomethans gemacht wurden, in Übereinstimmung⁹⁾. Die intermediär entstehenden Carbene vereinigen sich mit den entsprechenden Diazoverbindungen zu Azinen. Die Ausbeuten an Azinen sind naturgemäß gering, da die stationären Konzentrationen der nach (d) entstehenden Folgeprodukte niedrig sind.

6. Benzaldazin-monooxyde reagieren mit Alkoholen, Phenolen und Carbonsäuren in Gegenwart katalytischer Mengen an konz. Schwefelsäure unter Bildung von Benzyläthern bzw. Benzylestern (neben der äquivalenten Menge an aromatischem Aldehyd) im Sinne der Gleichungen (e):



Die Ausbeuten an Benzyläthern bzw. Benzylestern sind gut; sie sind jedoch gleich Null, wenn man völlig wasserfrei arbeitet. Dieser Befund kann mit einigem Vorbehalt durch folgenden Mechanismus gedeutet werden:



⁹⁾ W. KIRMSE, L. HORNER und H. HOFFMANN, Liebigs Ann. Chem. **614**, 19 [1958].

¹⁰⁾ A. SCHÖNBERG und M. Z. BARAKAT, J. chem. Soc. [London] **1939**, 1074.

¹¹⁾ H. STAUDINGER und J. SIEGWART, Helv. chim. Acta **3**, 833 [1920].

Azinmonoxyde sind also Generatoren für Aryldiazoverbindungen; sie können gefahrlos gelagert und durch Licht bzw. Protonen in Gegenwart von Wasser in die entsprechenden Diazo- und Carbonylverbindungen gespalten werden. Diese Schlußfolgerung wird durch den Vergleich von Phenyldiazomethan mit Benzaldazin-monoxyd gestützt. H. HANTZSCH und M. LEHMANN¹²⁾ erhielten aus Phenyldiazomethan und verdünnter Salzsäure bzw. Schwefelsäure Benzylchlorid bzw. Benzylalkohol, H. STAUDINGER und A. GAULE¹³⁾ mit Essigsäure Phenylacetat. Phenyldiazomethan bildet mit Äthanol in der Kälte langsam, beim Erwärmen schnell Äthylbenzyläther¹²⁾.

Über die Umsetzung von Azinmonoxyden mit Alkoholen und Phenolen in Gegenwart katalytischer Mengen an Mineralsäuren im Sinne der Gleichung (e) orientiert Tab. 2.

Tab. 2. Spaltung von Benzaldazin-monoxyd durch Alkohol/Säure in Benzyläther, Benzaldehyd und N₂

Äther	Ausb. in % d. Th.	[Benzaldehyd Ausb. in % d. Th.
Äthylbenzyläther	78	82
n-Butylbenzyläther	90	87
Cyclohexylbenzyläther	74	77
Phenylbenzyläther	73	82
[2.4.6-Trinitro-phenyl]-benzyl-äther	50	70

Aus Tab. 3 sind die Ergebnisse der Umsetzung von Benzaldazin-monoxyd mit einigen Mineralsäuren und organischen Säuren zu ersehen.

Tab. 3. Reaktionsprodukte der Umsetzung von Benzaldazin-monoxyd mit Säuren

Säure	Reaktionsprodukte Ausb. in % d. Th.	Benzaldehyd Ausb. in % d. Th.
Salzsäure	Benzylchlorid 70	73
Bromwasserstoffsäure	Benzylbromid 81	77
Schwefelsäure	Benzylalkohol 60	91
Essigsäure	Benzylacetat 80	66
wäßr. <i>p</i> -Toluolsulfonsäure	Benzylalkohol 74	80
<i>p</i> -Toluolsulfonsäure	<i>p</i> -Toluolsulfonsäure-benzylester 81	73
Diphenylessigsäure	Diphenylessigsäure-benzylester 46	85

Benzaldazin-monoxyd ist gegenüber $2n$ HCl bzw. $2n$ H₂SO₄ mehrere Tage beständig, reagiert jedoch mit 50-proz. Schwefelsäure unter starker Wärmetönung und Abspaltung von N₂. Es ist gegen Eisessig beständig und kann z. B. aus 50-proz. Essigsäure unverändert umkristallisiert werden. Der Ester entsteht jedoch sofort und in guter Ausbeute bei Zugabe katalytischer Mengen an Mineralsäure, Trichloressigsäure oder *p*-Toluolsulfonsäure. Wichtig für das Verständnis des Reaktionsverlaufes ist die Umsetzung von Benzaldazin-monoxyd mit *p*-Toluolsulfonsäure: Setzt man Benzaldazin-monoxyd deren Suspension in trockenem Äther zu, so erfolgt keine Umsetzung; diese kommt jedoch nach Zugabe einiger Tropfen Wasser sofort in Gang. Ein zweites Beispiel: Eine Lösung von Benzaldazin-monoxyd

¹²⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. 35, 897 [1902].

¹³⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. 49, 1897 [1916].

in Eisessig, der man katalytische Mengen an Trichloressigsäure zugefügt hat, ist stabil, entbindet aber nach Zugabe einiger Tropfen Wasser sofort N_2 . In Wasser als Lösungsmittel entstehen mit *p*-Toluolsulfonsäure Benzylalkohol, Benzaldehyd und N_2 .

Mit Acetanhydrid bilden sich bei höheren Temperaturen Benzaldehyd und Azin. Benzaldehyd-benzoylhydrazon, welches analog der Umlagerung von Nitronen in Säureamide erwartet wurde¹⁴⁾, konnte nicht nachgewiesen werden.

Benzaldazin-monoxyd spaltet in Berührung mit Phosphortrihalogeniden, Säurechloriden (Acetyl-, Benzoyl- und Benzolsulfochlorid), Brom, Natronlauge, Ammoniak sowie primären aliphatischen und aromatischen Aminen N_2 ab. Die Reaktionsprodukte wurden nicht näher untersucht.

OXYDATION VON AZINMONOXYDEN MIT PERESSIGSÄURE

Azinmonoxyde werden durch molare Mengen an Peressigsäure (Reaktion c) spontan in 2 Moll. Carbonylverbindung und N_2 aufgespalten. Da Essigsäure allein nicht die Umlagerung von Azinmonoxyden in Diazo- und Carbonylverbindungen bewirken kann, greift die Peressigsäure mit hoher Wahrscheinlichkeit direkt am Azinmonoxyd an. Ob die Umsetzung über Azin-bis-oxyde⁶⁾ oder isonitronartige Strukturen verläuft, ist noch unbekannt.

REDUKTION VON BENZALDAZIN-MONOXYD

Sowohl Triphenylphosphin⁷⁾ als auch Zink/Eisessig reduzieren Benzaldazinmonoxyd zum Benzaldazin. Bei der katalytischen Reduktion mit Raney-Nickel entsteht Benzylamin. Das erste Mol. Wasserstoff wird außerordentlich rasch aufgenommen (1½ Min. gegenüber 23 Min. unter gleichen Bedingungen beim Benzaldazin). Wie W. M. LAUER und W. S. DYER⁴⁾ gefunden haben, entsteht aus Benzophenonazin-monoxyd nach Aufnahme von 1 Mol. Wasserstoff das Azin.

DIE IR-SPEKTREN DER AZINMONOXYDE

Besonders eingehend wurde das Benzophenonazin-monoxyd untersucht. Ein Vergleich mit Benzophenonazin zeigt eine weitgehende Übereinstimmung. Darüber hinaus treten jedoch beim Azinmonoxyd einige weitere Banden auf, die einen vertieften Einblick in die Struktur erlauben. Besonders aufschlußreich sind die Banden bei 1534 und 1250/cm (6.52 und 8.0 μ), die auch beim Benzophenon-*N*-phenyl-nitron vorhanden sind (1520 und 1250/cm bzw. 6.58 und 8 μ). Diese Banden entsprechen in ihrer Lage und Intensität der asymmetrischen und symmetrischen N—O-Valenzschwingung der Nitrogruppe = N—N=O (1524 und 1299/cm bzw. 6.56 und 7.70 μ)¹⁵⁾.



Die kurzwellige Bande wird auch bei allen bisher synthetisierten Aldazin-monoxyden (vgl. Tab. 1) gefunden. Sie liegt dort zwischen 1562 und 1550/cm (6.40 und 6.45 μ).

Die UV-Spektren von Benzophenonazin-monoxyd und dem zugehörigen Azin sind recht ähnlich und sprechen für eine durchlaufende Konjugation.

¹⁴⁾ F. KRÖHNKE, Liebigs Ann. Chem. 604, 203 [1957].

¹⁵⁾ W. LÜTTKE, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 61, 981 [1957].

OXYDATION VON AZINEN MIT 2 MOLL. PERESSIGSÄURE

Läßt man eine Lösung bzw. Suspension eines Azins in Benzol, Chloroform oder Methylenechlorid mit 2 Moll. Peressigsäure reagieren, so erwärmt sich die Reaktionslösung stark, und N_2 entweicht quantitativ. In hoher Ausbeute entsteht dabei die Carbonylverbindung und wenig der entsprechenden Carbonsäure. Über Umfang und Verlauf der Reaktion orientiert Tab. 4.

Tab. 4. Spaltung von Azinen mit Peressigsäure in Carbonylverbindungen (Säure) und N_2

Azine $RR'C=N-N=CRR'$		Reaktionsprodukte	
R	R'	Carbonylverb. $RR'C=O$ Ausb. in % d. Th.	Carbonsäure Ausb. in % d. Th.
$-C_6H_5$	H	80	Benzoessäure 9
$-C_6H_4 \cdot Cl$ (<i>o</i>)	H	84	<i>o</i> -Chlor-benzoessäure 6
$-C_6H_4 \cdot Cl$ (<i>m</i>)	H	79	<i>m</i> -Chlor-benzoessäure 5
$-C_6H_4 \cdot Cl$ (<i>p</i>)	H	86	<i>p</i> -Chlor-benzoessäure 6
$-C_6H_4 \cdot OCH_3$ (<i>p</i>)	H	85	Anissäure 7
$-C_6H_4 \cdot OH$ (<i>p</i>)	H	75	
$-C_6H_4 \cdot CH_3$ (<i>p</i>)	H	85	<i>p</i> -Toluylsäure 10
$-C_6H_5$	CH_3	88	
$-C_6H_4 \cdot CH_3$ (<i>p</i>)	CH_3	91	

Furfuraldazin und 4,4'-Dimethylamino-benzaldazin entwickeln ebenfalls quantitativ N_2 . Die zugehörigen Aldehyde wurden qualitativ als 2,4-Dinitro-phenylhydrazon nachgewiesen.

Salicyldazin, 2,2'-Dinitro-benzaldazin, 2,4,2,4'-Tetranitro-benzaldazin, Fluorenonazin und Zimtaldazin sind mit Peressigsäure nicht spaltbar.

Aliphatische Ketazine reagieren mit Peressigsäure lebhafter als aromatisch substituierte Azine. Die Isolierung und Identifizierung der Reaktionsprodukte gestaltet sich hier jedoch schwieriger, da sich neben den Carbonylverbindungen Peroxyde bilden, die sich während der Aufarbeitung zersetzen. Einige Ergebnisse enthält Tab. 5.

Tab. 5. Umsetzung aliphatischer Ketazine mit Peressigsäure, Spaltprodukte in % d. Th.

Ketazin $RR'C=N-N=CRR'$		Keton	Peroxyde und andere Produkte
R	R'		
CH_3	CH_3	30	Trimolekulares Peroxyd (30) Schmp. 97° (Lit.: 97°)
CH_3	C_2H_5	28	Peroxyd (18) und eine Verbindung vom Sdp. 113°
C_2H_5	C_2H_5	32	Peroxyd (15) und eine Verbindung vom Sdp. 127°
CH_3	$i-C_3H_7$	18	Peroxyd (12) und eine Verbindung vom Sdp. 115°
CH_3	$i-C_4H_9$	25	Peroxyd (11) und eine Verbindung vom Sdp. 140°
C_5H_{10}	C_5H_{10}	22	Verbindung vom Sdp. 171° neben nicht dest. Subst.

Die DEUTSCHE FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT, der FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE und die FARBWERKE HOECHST haben die vorliegende Arbeit unterstützt. Den ELEKTROCHEMISCHEN WERKEN, Höllriegelskreuth, danken wir für die Spende von Peressigsäure.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die Azine wurden nach der Vorschrift von G. KNÖPFER¹⁶⁾ dargestellt. Es empfiehlt sich, nach der Vereinigung der äquivalenten Mengen an Hydrazinsulfat, Natriumcarbonat und Carbonylverbindung noch 4—5 Stdn. zu rühren und nach 12stdg. Stehenlassen aufzuarbeiten. Die Ausbeuten betragen 70—90%.

Wasserfreie Peressigsäure: Einer Suspension von 40—50 g Diphosphorpentoxyd in 300 ccm Chloroform läßt man im Laufe von 5 Stdn. unter Kühlung mit einem Eis/Kochsalz-Gemisch 100—130 g 40-proz. handelsübliche Peressigsäure zutropfen. Die Lösung wird in einer braunen Flasche im Dunkeln und unter Kühlung aufbewahrt.

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung von Aldazinmonoxyden

Der Lösung oder Suspension von 0.1 Mol des jeweiligen Azins in ca. 200—300 ccm Chloroform (auch Benzol, Methylenchlorid oder Tetrachlorkohlenstoff sind geeignet) läßt man unter Kühlung und Rühren langsam 0.1 Mol wasserfreie Peressigsäure in Chloroform zutropfen. Nach 36stdg. Aufbewahren bei Raumtemperatur wird die Essigsäure mit Natriumcarbonatlösung und zweimal mit Wasser ausgewaschen. Die mit Natriumsulfat getrocknete Lösung wird i. Vak. eingedampft. Es scheiden sich dann die mit Carbonylverbindungen verunreinigten Azinmonoxyde kristallin ab.

4.4'-Dibrom-benzaldazin reagiert dagegen in der Kälte nicht. Die Peressigsäure wird daher in der Siedehitze zu der Suspension des Azins gegeben, welches hierbei vollständig in Lösung geht.

4.4'-Dichlor-benzaldazin-monoxyd kann aus Methanol, Essigester, Tetrachlorkohlenstoff und sehr gut aus Dioxan umkristallisiert werden.

Benzaldazin-monoxyd läßt sich sehr gut aus Methanol oder Äthanol umkristallisieren. Es ist im Gegensatz zu dem kräftig gelben Azin nur hellgelb. Es löst sich sehr gut in Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff, schlecht in Petroläther.

Die Azinmonoxyde des Furfurols, α -Thiophenaldehyds und α -Pyrrolaldehyds werden zunächst in Äthanol mit Aktivkohle behandelt und dann aus Äthanol/Wasser (1:1) umkristallisiert.

Photolyse von Benzophenonazin-monoxyd und Benzaldazin-monoxyd, Belichtung in Benzol: 1.9 g (5 mMol) *Benzophenonazin-monoxyd* wurden in 100 ccm Benzol mit einer Tauchlampe S 81 belichtet. Nach einiger Zeit hat sich die anfänglich gelbe Lösung orangerot gefärbt. Nach 1 Stde. und nach 2 Stdn. wurden Proben zur Bestimmung des Absorptionsmaximums entnommen, das bei 525—530 m μ lag. Nach 5 Stdn. hatte sich die Farbe wieder aufgehellt, und die Gasentwicklung (80 ccm) war zum Stillstand gekommen. Abdampfen und Destillation im Säbelkolben i. Vak. ergaben 0.76 g (83 % d. Th.) *Benzophenon* (Schmp. und Misch-Schmp. 48°). Der Destillationsrückstand wurde in Benzol an Al₂O₃ (neutral) chromatographiert; außer wenig *Benzophenonazin* konnte nichts Definiertes isoliert werden.

Auch eine Lösung von 2.24 g (10 mMol) *Benzaldazin-monoxyd* in 110 ccm Benzol färbte sich zunächst rötlich und entband dann 170 bzw. 175 ccm N₂. Bei sinngemäßer Aufarbeitung konnten 84% *Benzaldehyd* (als 2.4-Dinitro-phenylhydrazon) und 0.1 g *Benzaldazin* isoliert werden.

¹⁶⁾ Mh. Chem. 30, 31 [1909].

Thermische Zersetzung von Benzaldazin-monoxyd

9.0 g (40 mMol) *Benzaldazin-monoxyd* wurden langsam auf 135° erhitzt. Unter heftigem Aufschäumen wurde N₂ entbunden, wobei die Temperatur im Kolbeninnern auf 200° anstieg. Die Reaktion war schon nach 2–3 Min. beendet. Es wurden 3.5 g (82.5% d. Th.) *Benzaldehyd* abdestilliert; identifiziert als Benzaldehyd-phenylhydrazon. Schmp. 157° (Mischprobe). Aus dem Destillationsrückstand konnten 0.6 g (14% d. Th.) *Benzaldazin* isoliert werden.

Eine Lösung von 4.5 g (20 mMol) *Benzaldazin-monoxyd* in 50 ccm *p*-Xylol wurde 4 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt, und es wurden 1.9 g (89% d. Th.) *Benzaldehyd* abdestilliert. Der Destillationsrückstand wurde in Benzol an Al₂O₃ (neutral) chromatographiert. 0.4 g (19% d. Th.) *Benzaldazin*, Schmp. 92° (Mischprobe), wurden isoliert.

Eine Lösung von 4.5 g (20 mMol) *Benzaldazin-monoxyd* in 75 ccm Acetanhydrid ist bis etwa 100° stabil. Ab 130° entwickelt sich N₂. Bei der Aufarbeitung erhält man 1.85 g (87% d. Th.) *Benzaldehyd* neben 0.9 g (43.3% d. Th.) *Benzaldazin* (Mischprobe). In der Siedehitze entstehen nur 0.2 g (9.6% d. Th.) an *Benzaldazin*.

Durch Säuren katalysierte Umsetzung von Azinmonoxyden mit Alkoholen und Phenolen

Der bei diesen Umsetzungen entstehende Benzaldehyd wurde als 2,4-Dinitro-phenylhydrazon aus aliquoten Anteilen der Natriumhydrogensulfitauszüge bestimmt.

Äthylbenzyläther: Setzt man einer Suspension von 15.7 g (70 mMol) *Benzaldazin-monoxyd* in 175 ccm *Äthanol* 0.1 ccm konz. Schwefelsäure zu, so wird unter Erwärmung die theoretische Menge N₂ abgespalten. Nach Zugabe von etwas Natriumcarbonat wurde *Äthanol* abdestilliert und der Rückstand mit Äther aufgenommen. Nach Entfernen des Benzaldehyds (6.1 g = 82% d. Th.) als Hydrogensulfidverbindung erhielt man aus dem Ätherrückstand durch Destillation 7.4 g (77.7% d. Th.) *Äthylbenzyläther*. Sdp.₁₈ 80°, n_D^{20} 1.4960; Benzaldehyd und Äthylbenzyläther wurden gaschromatographisch mit authent. Substanzen verglichen und als identisch befunden.

In einem 2. Ansatz wurde bei sonst gleichen Bedingungen die N₂-Entwicklung mit 25 ccm 2*n* H₂SO₄ in Gang gebracht. Es wurden 6.0 g (63% d. Th.) Äthylbenzyläther und 6.5 g (88% d. Th.) Benzaldehyd gefunden.

n-Butylbenzyläther: Eine Suspension von 11.2 g (50 mMol) *Benzaldazin-monoxyd* in 110 ccm frisch dest. *n*-Butanol ging nach Zusatz von wenig Phosphorsäure unter Entwicklung von N₂ in Lösung. Es wurden 7.4 g (90% d. Th.) *n*-Butylbenzyläther, Sdp.₁₄ 105–107°, n_D^{20} 1.4828 (Lit.: n_D^{20} 1.4833), und 4.6 g (87% d. Th.) *Benzaldehyd* isoliert. Die Identität der Reaktionsprodukte wurde gaschromatographisch überprüft.

Cyclohexylbenzyläther: 8.96 g (40 mMol) *Benzaldazin-monoxyd* wurden in 100 ccm frisch dest. *Cyclohexanol* mit einigen Tropfen konz. Schwefelsäure versetzt. Die Temperatur stieg von 22 auf 50°. Nach Zugabe von etwas Natriumcarbonat wurden Benzaldehyd und Cyclohexanol mit Wasserdampf übergetrieben, der im Rückstand verbleibende Cyclohexylbenzyläther mit Äther aufgenommen und durch Destillation gereinigt. Es wurden 5.8 g (74% d. Th.) *Cyclohexylbenzyläther* und 3.3 g (77% d. Th.) *Benzaldehyd* gefunden.

Phenylbenzyläther: 12.0 g (ca. 130 mMol) reines *Phenol* wurden mit 4.5 g (20 mMol) *Benzaldazin-monoxyd* bei Raumtemperatur zu einer Paste verrieben, sodann wurden unter Kühlung ca. 0.05 ccm konz. Schwefelsäure zugegeben. Es setzte langsame Gasentwicklung ein, die mehrere Stunden anhielt. Nach eintägigem Stehenlassen wurde unter Kühlung mit verd. Natronlauge versetzt und mit Äther ausgeschüttelt. Es konnten 2.7 g (73% d. Th.) *Phenylbenzyläther* (Schmp. 39–40°) (Mischprobe) und 1.7 g (82% d. Th.) *Benzaldehyd* isoliert werden.

[2,4,6-Trinitro-phenyl]-benzyläther: Einer Lösung von 12 g (ca. 50 mMol) *Pikrinsäure* in 35 ccm Aceton wurden bei Raumtemperatur 4.5 g (20 mMol) *Benzaldazin-monoxyd* zu-

gesetzt. Zunächst ungelöstes Oxyd löste sich unter Stickstoffentwicklung auf. Bei der Aufarbeitung wurden 1.6 g (50% d. Th.) [2.4.6-Trinitro-phenyl]-benzyläther vom Schmp. 143—145° (aus Benzol; Lit.: Schmp. 145°) und 1.5 g (70% d. Th.) Benzaldehyd erhalten.

Spaltung von Benzaldazin-monoxyd mit Säuren

Mit Salzsäure: Nach Zugabe von 15 ccm konz. Salzsäure zu 4.5 g (20 mMol) Benzaldazin-monoxyd hatte sich bereits nach 2—3 Min. N₂ quantitativ abgespalten. Benzaldehyd und Benzylchlorid wurden ausgeäthert, letzteres mit Triäthylamin in das Triäthylbenzylammoniumchlorid übergeführt, welches bei 165° schmilzt (Mischprobe), Ausb. 3.2 g (70% d. Th.). Benzaldehyd entstand zu 73% d. Th. (4.2 g Benzaldehyd-2.4-dinitrophenylhydrazon).

Mit 66-proz. Bromwasserstoffsäure wurden unter analogen Bedingungen 81% d. Th. Benzylbromid (als Triäthylbenzylammoniumbromid 4.4 g), Schmp. 194—196° (Mischprobe) gefunden.

Mit 50-proz. Schwefelsäure: 4.5 g (20 mMol) Benzaldazin-monoxyd wurden mit 25 ccm 50-proz. Schwefelsäure überschichtet. Nach einem Tag wurde aufgearbeitet und der Benzaldehyd (91% d. Th.) mit Hydrogensulfidlösung entfernt (bestimmt als 2.4-Dinitro-phenylhydrazon, 5.2 g). 1.3 g (60% d. Th.) Benzylalkohol wurden abdestilliert und als saurer Phthal säureester (Mischprobe) identifiziert.

Mit Essigsäure: Die Lösung von 2.24 g (10 mMol) Benzaldazin-monoxyd in 50 ccm Eisessig war über lange Zeit unverändert haltbar, spaltete aber nach Zugabe einiger Tropfen konz. Schwefelsäure, Salzsäure oder Phosphorsäure oder mehreren Tropfen einer konz. wäbr. Lösung von Trichloressigsäure oder *o*-Toluolsulfonsäure quantitativ N₂ ab. Mit wasserfreier Trichloressigsäure dagegen spaltete sich kein N₂ ab.

Einer Lösung von 9.0 g (40 mMol) Benzaldazin-monoxyd in 70 ccm Eisessig wurden einige Tropfen konz. Schwefelsäure zugesetzt, die Temperatur wurde durch Kühlen unterhalb von 20° gehalten. Die Essigsäure wurde mit Natronlauge neutralisiert, Benzylacetat und Benzaldehyd wurden mit Äther ausgeschüttelt. Nach Entfernen des Benzaldehyds (66% d. Th.) als Hydrogensulfidverbindung wurde Benzylacetat durch Destillation gewonnen: Sdp.₁₈ 105—107°, Ausb. 4.8 g (80% d. Th.), identifiziert als Essigsäurehydrazid, Schmp. 64° (Mischprobe).

Mit *p*-Toluolsulfonsäure: Einer eisgekühlten Suspension von 15 g *p*-Toluolsulfonsäure in 100 ccm feuchtem Äther setzte man 4.5 g (20 mMol) Benzaldazin-monoxyd zu und hielt die Kühlung noch mehrere Stdn. aufrecht. Nach 12 Stdn. wurde unter Eiskühlung sehr sorgfältig neutralisiert und Benzaldehyd (73% d. Th.) mit Hydrogensulfid entfernt. Die verbleibende Ätherlösung wurde nach dem Trocknen über Na₂SO₄ eingeengt (ca. 10 ccm). Nach mehrtägigem Aufbewahren in der Tiefkühltruhe fiel der *p*-Toluolsulfonsäure-benzylester aus. Ausb. 4 g (81% d. Th.), Schmp. 58—59.5° (Mischprobe). Die Umsetzung tritt in Abwesenheit von Wasser nicht ein.

Gibt man zu einer Lösung von 25 g *p*-Toluolsulfonsäure in 60 ccm Wasser 4.5 g Benzaldazin-monoxyd, so erhält man neben 80% d. Th. Benzaldehyd 1.6 g (74% d. Th.) Benzylalkohol und nur 0.4 g (7.6% d. Th.) *p*-Toluolsulfonsäure-benzylester.

Mit Diphenylessigsäure: Nach Zugabe von einigen Tropfen konz. Schwefelsäure zu einer Lösung von 2.2 g (10 mMol) Benzaldazin-monoxyd und 10 g Diphenylessigsäure in Chloroform setzte eine langsame N₂-Entwicklung ein. Nach 24 Stdn. wurde Chloroform i. Vak. abdestilliert, der Rückstand in Äther aufgenommen und Benzaldehyd (0.9 g = 85% d. Th.) mit Hydrogensulfidlösung ausgeschüttelt. Nach Entfernen des Äthers ließen sich 1.4 g (46% d. Th.) Diphenylessigsäure-benzylester isolieren. Schmp. 34° (Mischprobe).

Oxydation von Benzaldazin-monoxyd mit Peressigsäure

Aus einer Lösung von 2.24 g (10 mMol) Benzaldazin-monoxyd in Chloroform (aber auch in Benzol) wurden mit 10 mMol Peressigsäure 220—230 ccm N₂ entbunden. In der Re-

aktionslösung befand sich neben *Benzaldehyd* wenig *Benzoessäure*. Bei -60° trat die Umsetzung nicht ein; schüttelte man sofort nach der Herausnahme aus dem Kühlbad mit Natriumcarbonatlösung aus, so konnten 1.9–2.1 g *Benzaldazin-monoxyd* zurückgewonnen werden.

Reduktion von Benzaldazin-monoxyd

Mit *Triphenylphosphin*: 2.24 g (10 mMol) *Benzaldazin-monoxyd* wurden mit 4.0 g *Triphenylphosphin* in 150 ccm Äthanol 1 Stde. unter Rückfluß gekocht. Das Lösungsmittel wurde abdestilliert, der Rückstand in wenig Benzol aufgenommen, mit Petroläther versetzt und einige Zeit stehengelassen. Es schieden sich 1.3 g (46.8% d. Th.) *Triphenylphosphinoxid* ab (Mischprobe). Das Lösungsmittel wurde abdestilliert, der Rückstand passierte, in Benzol aufgenommen, eine Säule von neutralem Al_2O_3 . Man erhielt 1.3 g (62.5% d. Th.) *Benzaldazin* vom Schmp. 92° (Mischprobe).

Mit *Kaliumjodid* in *Eisessig*: Eine Lösung von 2.2 g *Benzaldazin-monoxyd* in 30 ccm Eisessig wurde unter CO_2 mit 1 ccm gesätt. *KJ*-Lösung versetzt. Auch nach Zugabe von 5 ccm Salzsäure und Erwärmen wurde kein Jod freigemacht.

Mit *Zink* und *Eisessig*: Eine Lösung von 1.12 g (5 mMol) *Benzaldazin-monoxyd* in 20 ccm Eisessig wurde mit 0.5 g *Zinkpulver* schwach erwärmt. Nach 24 Stdn. wurde mit Natronlauge neutralisiert. Es schieden sich 0.45 g (43.3% d. Th.) *Benzaldazin* aus, Schmp. 92° (Mischprobe).

Eine Lösung von 4.5 g (20 mMol) *Benzaldazin-monoxyd* in 60 ccm Eisessig wurde mit überschüss. *Zinkpulver* in der Wärme reduziert. Der alkalisch gemachten Reaktionslösung konnte mit Äther ein Gemisch von Aminen entzogen werden, das durch Destillation aufgetrennt wurde. Die 1. Fraktion, Sdp.₁₈ $78-80^{\circ}$ ist mit *Benzylamin*, die 2. Fraktion, Sdp.₁₈ $185-188^{\circ}$, mit *Dibenzylamin* identisch. Die Amine wurden in die Hydrochloride übergeführt und mit authent. Material verglichen. *Dibenzylamin-hydrochlorid* 2.9 g, Schmp. 255° (Mischprobe). *Benzylamin-hydrochlorid* 0.6 g, Schmp. 252° (Mischprobe).

Katalyt. Reduktion mit Raney-Nickel

Eine Lösung von 2.24 g (10 mMol) *Benzaldazin-monoxyd* in 290 ccm Methanol wurde in Gegenwart von 7 g *Raney-Nickel* unter Wasserstoff geschüttelt. Insgesamt wurden 880 ccm *Wasserstoff* (ca. 40 mMol) aufgenommen, das 1. Mol. Wasserstoff innerhalb von $1\frac{1}{2}$ Min. 2 g (10 mMol) *Benzaldazin* nahmen unter den gleichen Bedingungen 680 ccm Wasserstoff auf (das 1. Mol. in 23 Min.).

Aus beiden Reaktionslösungen konnten 1.9 g (66% d. Th.) *Benzylamin-hydrochlorid* vom Schmp. $250-252^{\circ}$ herausgearbeitet werden. Daneben fielen noch 0.3 g *Dibenzylamin-hydrochlorid* an.

Oxydation von Azinen mit 2 Moll. Peressigsäure

Einer Lösung bzw. Suspension von 0.1 Mol des aromatischen Azins in 200–300 ccm Chloroform ließ man unter Rühren und Kühlen 38 g (0.2 Mol) 40-proz. Peressigsäure langsam zutropfen. Beim Ansäuern des Natriumcarbonatauszuges schieden sich in geringer Menge die Säuren ab. Die Carbonylverbindungen (s. Tab. 4) wurden abdestilliert und als 2,4-Dinitrophenylhydrazone identifiziert.

Nach Zugabe von 20 mMol Peressigsäure zu einer Lösung bzw. Suspension von 10 mMol des Azins in 30 ccm Chloroform hatten sich durchschnittlich 220–230 ccm Stickstoff entwickelt (in 20 bis 40 Min.). Neben Stickstoff wurde kein anderes Gas freigesetzt (Gasanalyse und IR-Spektrum).

Oxydation von aliphatischen Ketazinen

0.1 Mol des jeweiligen Azins wurden unter starker Kühlung mit 0.2 Mol 40-proz. Peressigsäure versetzt. Die Ausbeuten an Carbonylverbindungen und Peroxyden sind aus Tab. 5

zu ersehen. Das trimolekulare Acetonperoxyd vom Schmp. 97° fiel nach Zugabe von Wasser aus der Reaktionslösung aus. Die jodometrisch ermittelten Peroxydgehalte der anderen Peroxyde sind willkürlich auf dimolekulares Peroxyd umgerechnet. Die Abwesenheit von Peressigsäure wurde mit Diphenylsulfid bewiesen¹⁷⁾. Die isolierten Flüssigkeiten zersetzten sich bei der Destillation; dabei entstehen höhersiedende Verbindungen, deren Struktur noch unbekannt ist. Nähere Angaben sind der Diplomarbeit H. FERNEKES, Univ. Mainz 1958, zu entnehmen.

¹⁷⁾ L. HORNER und L. JÜRGENS, *Angew. Chem.* **70**, 266 [1958].

LEOPOLD HORNER, LOTHAR HOCKENBERGER¹⁾
und WOLFGANG KIRMSE

Azin-bis-oxyde und Nitrimine aus Diazoalkan-Derivaten

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Mainz

(Eingegangen am 3. August 1960)

Herrn Professor Dr. Richard Kuhn zum 60. Geburtstag gewidmet. L. Horner

Phenyldiazomethan, *o*-Diazomethyl-benzoesäure-methylester und α -Furyldiazomethan spalten in Berührung mit NO Stickstoff ab und werden in Azin-bis-oxyde übergeführt. Diese nehmen weiteres NO auf, wobei nebeneinander Nitrimine, Carbonylverbindungen und N₂O entstehen. Diphenyldiazomethan, 9-Diazo-fluoren, *o*-Diazomethyl-benzoesäure-methylester, α -Furyldiazomethan und Phenyldiazomethan wurden in die entsprechenden Nitrimine umgewandelt. Aus Dimethyldiazomethan und Methyl-phenyl-diazomethan entstehen die entsprechenden Azine.

In einer früheren Publikation²⁾ haben wir das chemische Verhalten des durch Photolyse von Diphenyldiazomethan nach Stickstoffablösung verbleibenden Fragmentes beschrieben. Wir haben zeigen können, daß in Abhängigkeit von der Natur des organisch gebundenen Wasserstoffs mit dem Lösungsmittel R-H-Reaktionen ablaufen bzw. Azin gebildet wird. Mit Alkoholen bzw. Aminen entstehen Äther bzw. die höher alkylierten Amine. Elementarer Sauerstoff wird nur im Licht aufgenommen, und es bildet sich in guter Ausbeute Benzophenon. Es wurde darauf hingewiesen^{2,3)}, daß NO zur Charakterisierung des nach Stickstoffabspaltung verbleibenden Fragmentes ungeeignet ist, da NO bereits im Dunkeln mit Diphenyldiazomethan reagiert.

¹⁾ Auszug aus der geplanten Dissertat., Univ. Mainz 1961.

²⁾ W. KIRMSE, L. HORNER und H. HOFFMANN, *Liebigs Ann. Chem.* **614**, 21 [1958].

³⁾ W. KIRMSE, *Naturwissenschaften* **46**, 379 [1959].