

## REINHARD W. HOFFMANN

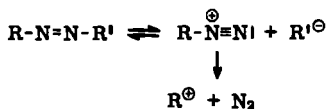
## Fragmentierung von Azoverbindungen, I

**Carbanionen und Dehydrobenzol bei der heterolytischen Fragmentierung von Arylazocarbonsäureestern \*)**

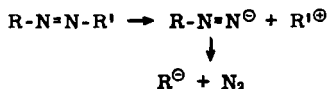
Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Heidelberg  
(Eingegangen am 18. April 1964)

Die äthylatkatalysierte Fragmentierung von 2-Brom-benzolazocarbonsäure-äthylester führt unter Stickstoffabspaltung zum 2-Brom-phenyl-Anion, das einerseits vom Lösungsmittel zu Brombenzol protoniert wird, andererseits unter Bromidverlust, Dehydrobenzol bildet. Das Auftreten von Dehydrobenzol konnte durch Markierung des Aromaten mit einer Methylgruppe nachgewiesen werden. Das 2-[2-Brom-benzolazo]-propyl-(2)-acetat ließ sich einer gleichartigen Fragmentierung unterwerfen, die dasselbe Verhältnis von Brombenzol zu Dehydrobenzol-Folgeprodukt ergab.

Aus Azoverbindungen läßt sich leicht elementarer Stickstoff abspalten. Es liegt nahe, dabei die hohe Bildungsenergie des Stickstoffs zur Gewinnung energiereicher, reaktionsfähiger Fragmente auszunützen. Die *Homolyse* von Azoverbindungen  $R-N=N-R$  in Stickstoff und zwei Radikale  $R\cdot$  ist heute eine Standardmethode zur Erzeugung von Radikalen<sup>1)</sup>. Eine *heterolytische* Spaltung von Azoverbindungen wurde ebenfalls mehrfach beob-



achtet. Sie ist vor allem dann begünstigt, wenn der anionisch austretende Rest  $R'^{\ominus}$  das Bindungselektronenpaar leicht übernehmen kann, z. B. beim Alkynyl-<sup>2)</sup>, Enolat-<sup>3)</sup>, Cyanid-<sup>4)</sup> oder Triphenylmethyl-Rest<sup>5)</sup>. Im Verlauf einer derartigen Reaktion führt die Stickstoffabspaltung zu einem Carbonium-Ion als energiereichem Teilchen; doch zieht man Azoverbindungen kaum zur Erzeugung von Carbonium-Ionen heran, da die als Zwischenstufe fungierenden Diazoniumverbindungen auf anderem Wege leichter zugänglich sind. Hat man andererseits in einer Azoverbindung solche Gruppen  $R'$ , die leicht das Bindungselektronenpaar dem Stickstoff überlassen, so sollten über Diimid-Derivate (bzw. deren Anion) unter Stickstoffverlust reaktionsfähige Carbanionen zugänglich sein:



\*) Kurzmittel.: R. W. HOFFMANN, *Angew. Chem.* **75**, 168 [1963], *Angew. Chem. internat. Edit.* **2**, 153 [1963].

1) C. WALLING, *Free Radicals in Solution*, John Wiley & Sons, New York 1957; C. G. OVERBERGER, *Record Chem. Progr.* **21**, 20 [1960].

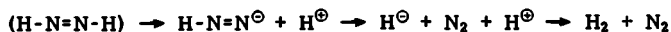
2) E. ROBSON und J. M. TEDDER, *Proc. chem. Soc. [London]* **1963**, 344.

3) B. EISTERT und K. SCHANK, *Chem. Ber.* **96**, 2304 [1963]; D. Y. CURTIN und M. L. POUTSMA, *J. Amer. chem. Soc.* **84**, 4887 [1962].

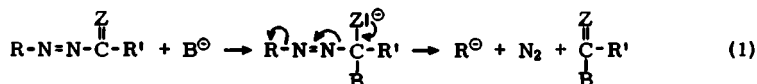
4) E. S. LEWIS und H. SUHR, *Chem. Ber.* **92**, 3043 [1959].

5) P. MILES und H. SUCHITZKY, *Tetrahedron [London]* **19**, 385 [1963].

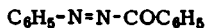
Als Prototyp einer derartigen Reaktion kann der von F. RASCHIG<sup>6)</sup> entdeckte und von S. HÜNIG und Mitarbb.<sup>7)</sup> eingehend untersuchte Zerfall des Diimids gelten.



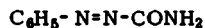
Um Carbanionen durch eine Spaltung von Azoverbindungen unter schonenden Bedingungen zu erzeugen, erscheint es günstig, in Nachbarschaft zum Stickstoff eine Gruppe einzuführen, welche die negative Ladung einer Base aufnehmen und gemäß Gl. (1) weiterleiten kann.



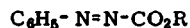
Die Durchsicht der Literatur zeigt, daß Azoverbindungen, bei denen das Schlüsselatom Z Stickstoff ist, also Formazane, Arylazooxime und Arylazocyanide, in Gegenwart starker Basen stabil sind, es sei denn, daß der Stickstoff eine positive Ladung trägt. So wurde kürzlich die Fragmentierung eines Azacyanins beobachtet<sup>8)</sup>, die diesem Schema entspricht. Ist Z dagegen Sauerstoff, tritt die gewünschte Spaltung leicht ein. So berichtete schon E. FISCHER<sup>9)</sup>,



I



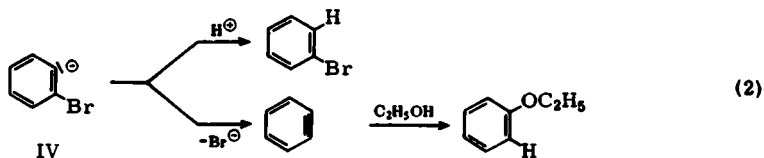
II



III

daß das Benzoyl-phenyl-diimid (I) auf Zugabe von Säuren oder Alkalien hin bei Raumtemperatur Stickstoff verliert<sup>10)</sup>. Nicht nur Arylazocarbonsäureamide (II) lassen sich im Sinne von Gl. (1) spalten<sup>11)</sup>, sondern auch die Arylazocarbonsäureester (III) verlieren ihren Stickstoff schon unter der Einwirkung von Kalilauge<sup>12)</sup>.

Als Substrat wurde der 2-Brom-benzolazocarbonsäure-äthylester (V) gewählt, aus dessen Fragmentierung als Zwischenstufe das 2-Brom-phenyl-Anion (IV) entstehen könnte. Das Carbanion sollte einwandfrei nachgewiesen werden können, da ihm eine Verzweigung der Reaktionswege offensteht, die sich leicht aus den Produkten beweisen läßt.



So führt die Protonierung von IV zu Brombenzol, während die Abspaltung von Brom-Ionen Dehydrobenzol liefert, das dann das Lösungsmittel Äthanol zu Phenetol addiert<sup>13)</sup>. Eine derartige Konkurrenz wurde für das 2-Chlor-phenyl-Anion in flüssigem

6) Z. angew. Chem. **23**, 972 [1910].

7) S. HÜNIG, H. R. MÜLLER und W. THIER, Angew. Chem. **75**, 298 [1963]; Angew. Chem. internat. Edit. **2**, 214 [1963].

8) H. BALLI und F. KERSTING, Liebigs Ann. Chem. **663**, 96 [1963].

9) Liebigs Ann. Chem. **190**, 126 [1878].

10) Über die heterolytische Fragmentierung der Arylazoketone s. nachstehende Mitteil.: R. W. HOFFMANN, Chem. Ber. **97**, 2772 [1964].

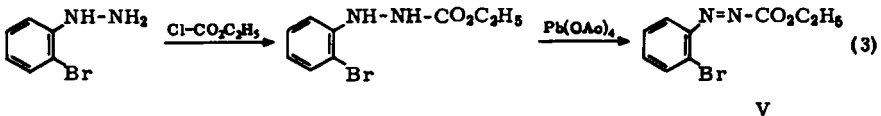
11) A. ANGELI und Z. JOLLES, Ber. dtsh. chem. Ges. **62**, 2099 [1929]; D. C. IFFLAND und T. M. DAVIES, J. Amer. chem. Soc. **85**, 2182 [1963].

12) A. PIERONI und G. GIANNINI, Gazz. chim. ital. **54**, 162 [1924].

13) G. WITTIG und R. W. HOFFMANN, Chem. Ber. **95**, 2718 [1962].

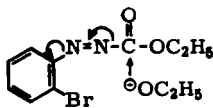
Ammoniak in Gegenwart von Alkalamiden indirekt nachgewiesen<sup>14)</sup>. Da die Fragmentierung der Arylazocarbonsäureester schon durch schwache Basen ausgelöst wird, sind die Folgeprodukte von IV, Brombenzol und Phenetol, unter den Reaktionsbedingungen stabil und damit einer direkten Bestimmung zugänglich.

Aus 2-Brom-phenylhydrazin<sup>15)</sup> und Chlorameisensäure-äthylester wurde 2-Brom-phenylhydrazincarbonsäure-äthylester (78%) und daraus durch Dehydrierung mit Bleitetraacetat<sup>16)</sup> V in 83-proz. Ausbeute dargestellt; die Oxydation mit Kaliumpermanganat ist weniger vorteilhaft.



Gab man zu einer äthanolischen Lösung von V bei 40° ein halbes Äquivalent Natriumäthylat, so entwickelte sich stürmisch Stickstoff (72%). Nach Verteilen der Reaktionslösung zwischen Äther und Wasser wurde der Gehalt der wäßr. Phase an Bromid-Ionen nach VOLHARD zu 7.1% bestimmt. Die gaschromatographische Untersuchung der Ätherphase zeigte die Anwesenheit von 76% Brombenzol neben 3.4%

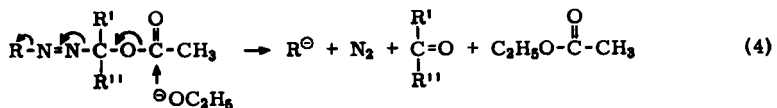
Phenetol. Ferner wurden 58% Diäthylcarbonat nachgewiesen.



Die Fragmentierung ist also nach nebenstehendem Schema abgelaufen, wobei die Bildung von Bromid-Ionen und Phenetol neben Brombenzol nach Gl. (2) das Auftreten des Anions IV als Zwischenstufe wahrscheinlich macht. Mit einem fünffachen

Überschuß an Natriumäthylat waren die Ausbeuten der einzelnen Produkte nicht wesentlich verändert. In Übereinstimmung mit Gl. (2) ist die Phenetolausbeute von einer Erhöhung der Äthylatkonzentration unabhängig.

Die leichte Heterolyse von V ermutigte dazu, eine Verlängerung der in die Fragmentierung einbezogenen Atomfolge um eine zweiatomige Einheit zu versuchen. Dazu bieten sich die von D. C. IFFLAND<sup>17)</sup> beschriebenen Arylazo-alkylacetate an, deren Fragmentierung ebenfalls Carbanionen liefern sollte<sup>18)</sup>.



Durch Kondensation von 2-Brom-phenylhydrazin mit Aceton und anschließende Umsetzung mit Bleitetraacetat wurde das 2-[2-Brom-benzolazo]-propyl-(2)-acetat (VI) in 82-proz. Ausbeute gewonnen.

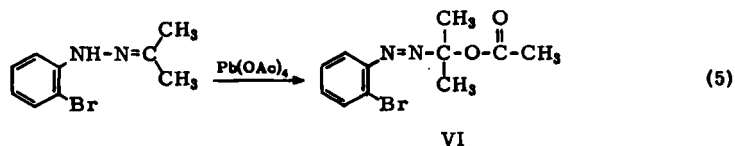
14) J. D. ROBERTS, D. A. SEMENOW, H. E. SIMMONS JR. und L. A. CARLSMITH, J. Amer. chem. Soc. 78, 601 [1956]; G. E. DUNN, P. J. KRUEGER und W. RODEWALD, Canad. J. Chem. 39, 180 [1961]; J. F. BUNNETT und B. F. HRUTFIORD, J. org. Chemistry 27, 4152 [1962].

15) M. BUSCH und E. MEUSSDÖRFFER, J. prakt. Chem. [2] 75, 137 [1907].

16) R. A. CLEMENT, J. org. Chemistry 27, 1115 [1962].

17) D. C. IFFLAND, L. SALISBURY und W. R. SCHAFFER, J. Amer. chem. Soc. 83, 747 [1961].

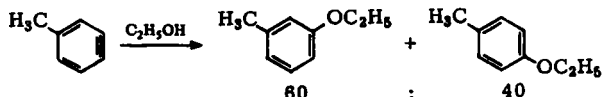
18) Vgl. D. C. IFFLAND, Abstr. 137th Meeting, Amer. chem. Soc., Cleveland 1960.



Die Fragmentierung von VI in äthanolischer Natriumäthylat-Lösung verläuft wesentlich langsamer als die von V; die Stickstoff-Entwicklung war erst nach über 15 Stdn. abgeschlossen. Neben 7.9% Bromid-Ionen ließen sich 82% Brombenzol und 7% Phenetol unter den Produkten nachweisen. Die Übereinstimmung der Ausbeuten mit denen der Fragmentierung von V macht das Auftreten der gleichen Zwischenstufe IV in beiden Reaktionen wahrscheinlich.

Der Nachweis von Phenetol allein ist noch kein Beweis für die Bildung von Dehydrobenzol und damit für IV als Zwischenstufe. Wenn auch Brombenzol unter den Reaktionsbedingungen nicht mit Natriumäthylat reagiert, so könnte das Phenetol doch durch nucleophile Substitution einer vor dem Brombenzol auftretenden Zwischenstufe entstanden sein. Leider gelang es bei den untersuchten Fragmentierungen nicht, Dehydrobenzol durch eine DIELS-ALDER-Addition z. B. an 1.3-Diphenyl-isobenzofuran<sup>19)</sup> oder Silvan<sup>20)</sup> abzufangen. Somit mußte der Beweis für das Auftreten des Dehydrobenzols indirekt geführt werden.

Einführen einer Methylgruppe am Aromaten sollte zu 3.4-Dehydro-toluol führen, das dann durch Addition von Äthanol zwei isomere Kresyl-äthyl-äther im Verhältnis 60 : 40 liefern müßte<sup>21)</sup>.



Ferner sollte man aus 4-Methyl-, bzw. 5-Methyl-2-brom-benzolazocarbonsäure-äthylester dasselbe 3.4-Dehydro-toluol und damit dasselbe Isomerenverhältnis der 3- und 4-Kresyl-äthyl-äther erhalten, falls deren Bildung ausschließlich über Dehydrotoluol abläuft<sup>22)</sup>.

Nach dem Syntheschema (3) lieferte 2-Brom-4-methyl-phenylhydrazin<sup>23)</sup> mit Chlorameisensäure-äthylester in 73-proz. Ausbeute den 2-Brom-4-methyl-phenylhydrazincarbonsäure-äthylester, der mit Bleitetraacetat in 76-proz. Ausbeute zum 2-Brom-4-methyl-benzolazocarbonsäure-äthylester (VII) oxydiert wurde. 2-Brom-5-methyl-phenylhydrazin wurde in Anlehnung an eine Vorschrift von C. BÜLOW<sup>24)</sup> aus 4-Brom-3-amino-toluol<sup>25)</sup> mit 90-proz. Ausbeute gewonnen. Analog zu der 4-Methyl-Reihe erhielt man daraus über den 2-Brom-5-methyl-phenylhydrazincarbonsäure-äthylester (70%) den 2-Brom-5-methyl-benzolazocarbonsäure-äthylester (VIII) (80%).

19) G. WITTIG, W. STILZ und E. KNAUSS, *Angew. Chem.* **70**, 166 [1958].

20) E. WOLTHUIS, *J. org. Chemistry* **26**, 2215 [1961].

21) G. VARGAS, *Dissertat. Univ. Heidelberg* 1963.

22) R. HUISGEN und J. SAUER, *Angew. Chem.* **72**, 91 [1960].

23) J. T. HEWITT und F. G. POPE, *J. chem. Soc. [London]* **73**, 174 [1898].

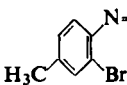
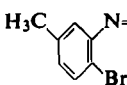
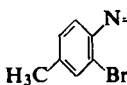
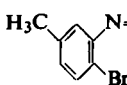
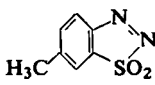
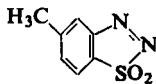
24) *Ber. dtsh. chem. Ges.* **51**, 405 [1918].

25) W. BORSCHKE und W. SCRIBA, *Liebigs Ann. Chem.* **541**, 283 [1939].

Die Zersetzung von VII mit einem Äquivalent Natriumäthylat in Äthanol ergab 66% Stickstoff (60% bei der Zersetzung von VIII) und 5.6% Bromid-Ionen (3.6%). Aus dem Gemisch der Aromaten, 47% Brom-toluol (46%) und 2% Kresyl-äthyl-äthern (2.5%), ließ sich das Kresyl-äthyl-äther-Gemisch gaschromatographisch abtrennen und IR-spektroskopisch auf die Isomeren-Verteilung untersuchen. Kontroll-Experimente stellten sicher, daß sich die Isomeren-Verteilung bei der gaschromatographischen Abtrennung nur innerhalb der Fehlergrenzen veränderte<sup>21)</sup>. Die beobachtete Isomeren-Verteilung ist in der Tab. aufgeführt.

2-[2-Brom-4-methyl-benzolazo]-propyl-(2)-acetat (IX) und 2-[2-Brom-5-methyl-benzolazo]-propyl-(2)-acetat (X) wurden aus den entsprechenden Phenylhydrazin-Derivaten nach dem Syntheschema (5) in je 48-proz. Ausbeute erhalten. Die Zersetzung von IX bei 50° mit überschüss. Natriumäthylat in Äthanol lieferte 93% Stickstoff und 8.5% Bromid-Ionen; an Aromaten resultierten 74% Brom-toluol neben 5.8% eines Gemisches isomerer Kresyl-äthyl-äther, deren Verhältnis wie oben bestimmt wurde (s. Tab.). Die Fragmentierung von X ergab analog 95% Stickstoff, 7% Bromid-Ionen, 70% Brom-toluol und 4% Kresyl-äther-Gemisch.

Isomeren-Verhältnisse der Kresyl-äthyl-äther bei Zersetzung einiger Azoverbindungen mit NaOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>/HOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>

Ausgangsmaterial	3-Kresyl- : 4-Kresyl-äthyl-äther ± 2%	
 VII	61.5	38.5
 VIII	59.5	40.5
 IX	61	39
 X	60	40
	61.5	38.5 <sup>21)</sup>
	61.5	38.5 <sup>21)</sup>

Die übereinstimmende Zusammensetzung des Kresyl-äthyl-äther-Gemisches aus den Zersetzungen der 4-Methyl- und 5-Methyl-Derivate zeigt deutlich, daß die Kresyl-äther in beiden Fällen ausschließlich über eine gemeinsame Zwischenstufe gebildet wurden, denn die Beteiligung einer S<sub>N</sub>2-Reaktion sollte zu unterschiedlichen Isomeren-

Verhältnissen führen. Der Vergleich der Isomeren-Verteilung der Kresyl-äthyl-äther, die bei der basenkatalysierten Fragmentierung der Azoverbindungen erhalten wurden, mit der bei der über 3,4-Dehydro-toluol verlaufenden Zersetzung der Methyl-1.2.3-benzothiadiazol-1.1-dioxyde<sup>21)</sup> zeigt völlige Übereinstimmung. Somit kann das Auftreten von 3,4-Dehydro-toluol als Zwischenstufe bei der Fragmentierung der methyl-substituierten 2-Brom-benzolazocarbonsäure-äthylester und 2-[2-Brom-benzolazo]-propyl-(2)-acetate als bewiesen gelten. Damit ist auch das Auftreten des 2-Brom-phenyl-Anions (IV) als Zwischenstufe bei den analogen Fragmentierungsreaktionen gesichert.

Das 2-Brom-phenyl-Anion (IV) wird also in äthylhaltigem Äthanol rund zehnmal schneller protoniert, als es ein Bromid-Ion zu Dehydrobenzol abspaltet, wie der Quotient der Brombenzol- und Bromidausbeute von 11 (bzw. 10) lehrt. Man könnte auch die Phenetolausbeute als Maß für die Dehydrobenzolbildung heranziehen, was aber voraussetzt, daß Dehydrobenzol unter diesen Bedingungen mit Äthanol quantitativ zu Phenetol reagiert. Die Diskrepanz zwischen Bromid- und Phenetolausbeute zeigt aber, daß diese Voraussetzung nicht generell erfüllt ist.

Die erhaltene Konkurrenzkonstante gilt aber nur im alkalischen Bereich; im sauren Milieu verläuft die Protonierung von IV so rasch, daß die Dehydrobenzolbildung völlig unterdrückt wird. Dies zeigte die Zersetzung von V in Äthanol bei 40° auf Zugabe eines halben Äquivalents äthanolischer Schwefelsäure, die zu einer langsamen Entwicklung von 43% Stickstoff führte. Unter den Produkten wurden 45% Diäthylcarbonat und 52% Brombenzol identifiziert, während weder Bromid-Ionen noch Phenetol nachgewiesen werden konnten. Die säurekatalysierte Fragmentierung von 2-[2-Brom-benzolazo]-propyl-(2)-acetat (VI) erbrachte unter den gleichen Bedingungen ebenfalls nur 41% Stickstoff und 38% Brombenzol.

Herrn Professor Dr. Dr. h. c. G. WITTIG möchte ich auch an dieser Stelle für die großzügige Förderung dieser Arbeit danken.

## BESCHREIBUNG DER VERSUCHE<sup>26)</sup>

### 1) 2-Brom-benzolazocarbonsäure-äthylester (V)

2-Brom-phenylhydrazincarbonsäure-äthylester: Zu einer Lösung von 11.2 g (60.0 mMol) 2-Brom-phenylhydrazin<sup>15)</sup> in 200 ccm Chloroform gab man 2.8 ccm (3.2 g, 30 mMol) Chlorameisensäure-äthylester, worauf das entstandene 2-Brom-phenylhydrazin-hydrochlorid sofort ausfiel. Es wurde nach kurzem Stehenlassen abgesaugt und mit Chloroform ausgewaschen: 6.2 g (93%). Die Mutterlauge wurde i. Vak. eingedampft und der Rückstand aus Petroläther umkristallisiert. Ausb. 6.05 g (78%) 2-Brom-phenylhydrazincarbonsäure-äthylester in farblosen Nadeln vom Schmp. 89–90°.

$C_9H_{11}BrN_2O_2$  (259.1) Ber. C 41.71 H 4.28 N 10.81 Gef. C 41.93 H 4.41 N 10.57

2-Brom-benzolazocarbonsäure-äthylester (V): Zu einer Lösung von 15.0 g (58.0 mMol) 2-Brom-phenylhydrazincarbonsäure-äthylester in 100 ccm absol. Methylchlorid tropfte man bei 0° unter Rühren eine Lösung von 26.0 g (58.5 mMol) Bleitetraacetat in 200 ccm des gleichen Solvens, wobei sich sofort unter Rotfärbung Bleidiacetat abschied. Nach 15 Min. Rühren

<sup>26)</sup> Alle Temperaturangaben sind unkorrigiert.

gab man so lange tropfenweise weitere Bleitetraacetat-Lösung zu, bis eine Probe der Reaktionsmischung auf Zugabe von Wasser Bleidioxid ausschied. Nun versetzte man mit 200 ccm Wasser, saugte die Mischung durch ein mit Kohle gedichtetes Filter und wusch die organische Phase 3 mal mit Wasser, einmal mit Hydrogencarbonat-Lösung und noch einmal mit Wasser. Nach Trocknen über Natriumsulfat wurde das Lösungsmittel i. Vak. abgezogen und der Rückstand i. Hochvak. destilliert. Ausb. 12.5 g (83 %) tief braunrotes Öl vom Sdp.  $90^{\circ}/10^{-3}$  Torr, aus Methanol beim Abkühlen im Kältebad gelborangefarbene Kristalle vom Schmp.  $26-26.5^{\circ}$ .

$C_9H_9BrN_2O_2$  (257.1) Ber. C 42.04 H 3.53 N 10.90 Gef. C 42.27 H 3.82 N 10.77

#### Zersetzung mit Natriumäthylat

a) 900 mg (3.50 mMol) 2-Brom-benzolazocarbonsäure-äthylester (V) wurden in 20 ccm absol. Äthanol bei  $40^{\circ}$  mit 1.75 ccm 1 n Äthanol.  $NaOC_2H_5$  versetzt, worauf eine stürmische Stickstoff-Entwicklung (in ca. 2 Min. 72 %) einsetzte. Die erkaltete Lösung wurde in 350 ccm Eiswasser eingerührt und mit verd. Schwefelsäure neutralisiert. Nach 5maligem Extrahieren mit Äther engte man die wäBr. Phase ein und bestimmte darin 7.1 % Bromid-Ionen nach VOLHARD. Die äther. Phase wurde über Calciumchlorid getrocknet und das Lösungsmittel über eine 40-cm-Vigreux-Kolonnen abdestilliert. Die gaschromatographische Untersuchung des Rückstandes (2-m-Säule mit Äthylenglykol-bis-cyanäthyläther,  $119^{\circ}$ , Helium 80 ccm/Min., 1.2 atü) gegen Vergleichs-Lösungen zeigte 76 % Brombenzol (Retentionszeit 8.5 Min.), 3.4 % Phenetol (13.5 Min.) und 58 % Diäthylcarbonat (4.5 Min.).

b) 900 mg (3.5 mMol) V in 5 ccm absol. Äthanol wurden wie oben mit 20 ccm 1 n  $NaOC_2H_5$  zersetzt. Analog wurden 7.4 % Bromid-Ionen, 15 % Diäthylcarbonat, 71 % Brombenzol und 5.3 % Phenetol nachgewiesen.

Zersetzung mit Schwefelsäure: Eine Lösung von 900 mg (3.5 mMol) V in 20 ccm absol. Äthanol wurde bei  $40^{\circ}$  mit 1.75 ccm 1 n Äthanol.  $H_2SO_4$  versetzt, worauf die Gasentwicklung (43 %) über 3.5 Stdn. anhielt. Nach dem Erkalten wurde in 350 ccm Eiswasser eingerührt, mit verd. Natronlauge neutralisiert und wie oben aufgearbeitet. Neben 45 % Diäthylcarbonat und 52 % Brombenzol ließen sich weder Phenetol noch Bromid-Ionen nachweisen.

#### 2) 2-[2-Brom-benzolazo]-propyl-(2)-acetat (VI)

Darstellung: Auf Zugabe von 12 ccm Aceton zu einer Lösung von 17 g (90 mMol) 2-Brom-phenylhydrazin in 25 ccm 50-proz. Essigsäure schied sich das rohe Hydrazon als bald erstarrendes Öl ab (16 g, 80 %). Es kann durch Umkristallisieren aus Petroläther gereinigt werden, zersetzt sich aber an der Luft rasch.

4.50 g (20 mMol) Aceton-[2-brom-phenylhydrazon] in 30 ccm absol. Benzol wurden mit einer benzol. Lösung von 10.0 g (22.5 mMol) Bleitetraacetat, wie unter 1) beschrieben, umgesetzt. Nach analoger Aufarbeitung erhielt man ein orangefarbenes Öl, das i. Hochvak. bei  $88-89^{\circ}/10^{-3}$  Torr destillierte. Ausb. 4.65 g (82 %).

$C_{11}H_{13}BrN_2O_2$  (285.2) Ber. C 46.33 H 4.59 N 9.83 Gef. C 46.23 H 4.61 N 10.02

Zersetzung mit Natriumäthylat: 1.00 g (3.50 mMol) VI wurde bei  $40^{\circ}$  in 20 ccm absol. Äthanol mit 1.75 ccm 1 n  $NaOC_2H_5$  versetzt, wobei sich die Stickstoff-Entwicklung (65 %) über 15 Stdn. hinzog. Die zu 1) analoge Aufarbeitung führte zum Nachweis von 7.9 % Bromid-Ionen, 82 % Brombenzol und 7 % Phenetol.

Zersetzung mit Schwefelsäure: 1.00 g (3.50 mMol) VI wurde in 20 ccm absol. Äthanol bei  $50^{\circ}$  durch Zugabe von 1.75 ccm 1 n Äthanol.  $H_2SO_4$  zersetzt, wobei sich die Stickstoff-Entwicklung (41 %) über 6 Stdn. erstreckte. Die zu 1) analoge Aufarbeitung führte weder zum Nachweis von Bromid-Ionen noch von Phenetol. Dagegen ließen sich gaschromatographisch 38 % Brombenzol neben Aceton und Essigsäure-äthylester bestimmen.

3) *2-Brom-4-methyl-benzolazocarbonsäure-äthylester (VII)*

*2-Brom-4-methyl-phenylhydrazincarbonsäure-äthylester*: Aus 24.0 g (120 mMol) *2-Brom-4-methyl-phenylhydrazin*<sup>23)</sup> und 5.75 ccm (6.5 g, 60 mMol) *Chlorameisensäure-äthylester* erhielt man wie unter 1) 12.0 g (84%) *2-Brom-4-methyl-phenylhydrazin-hydrochlorid* und 12.0 g (73%) *2-Brom-4-methyl-phenylhydrazincarbonsäure-äthylester* als farblose Nadeln vom Schmp. 98.5–99.5°. Aus Petroläther Schmp. 100–100.5°.

$C_{10}H_{13}BrN_2O_2$  (273.1) Ber. C 43.97 H 4.79 N 10.26 Gef. C 43.73 H 4.87 N 10.07

*2-Brom-4-methyl-benzolazocarbonsäure-äthylester (VII)*: 11.5 g (42.0 mMol) *2-Brom-4-methyl-phenylhydrazincarbonsäure-äthylester* wurden mit 19 g (43 mMol) *Bleitetraacetat*, wie unter 1) beschrieben, dehydriert. Aus Äthanol 8.76 g (76%) gelborangefarbene Prismen vom Schmp. 70.5–71.5°.

$C_{10}H_{11}BrN_2O_2$  (271.1) Ber. C 44.30 H 4.09 N 10.33 Gef. C 44.29 H 3.95 N 10.22

*Zersetzung mit Natriumäthylat*: Zu 25 ccm 1.17 n  $NaOC_2H_5$  tropfte man während 75 Min. unter Rühren bei 20° eine Lösung von 6.77 g (25.0 mMol) VII in 50 ccm absol. Äthanol. Dabei entwickelten sich 66% *Stickstoff*. Man rührte in 500 ccm Eiswasser ein, stellte mit verd. Salpetersäure auf pH 6 und extrahierte 5 mal mit je 70 ccm Äther. In der wäbr. Phase wurden nach dem Einengen 5.6% *Bromid-Ionen* bestimmt. Die äther. Phase wurde über Calciumchlorid getrocknet, über eine Kolonne eingeeengt und der erhaltene Rückstand bei 30 Torr destilliert. Man erhielt 2.64 g Destillat, das gaschromatographisch (2-m-Säule Äthylenglykol-bis-cyanäthyläther, 128°, Helium 85 ccm/Min., 1.2 atü) 47% d. Th. *3-Brom-toluol* (Retentionszeit 11 Min.) und 2% d. Th. eines *Kresyl-äthyl-äther-Gemisches* (17 Min.) enthielt. Eine Probe des letzteren wurde gaschromatographisch (3-m-Carbowachs-Säule, 105°,  $H_2$ , 1.5 atü, Retentionszeit: *3-Brom-toluol* 24 Min., *Kresyl-äthyl-äther* 32 Min.) abgetrennt und mit Schwefelkohlenstoff zu einer 5-proz. Lösung gelöst, deren Infrarot-Absorption bei 950 (*3-Kresyl-äthyl-äther*) und 925/cm (*4-Kresyl-äthyl-äther*) bestimmt und mit der von Testmischungen verglichen<sup>27)</sup> wurde. *3-Brom-toluol* absorbiert bei diesen Wellenlängen nicht wesentlich.

4) *2-Brom-5-methyl-benzolazocarbonsäure-äthylester (VIII)*

*2-Brom-5-methyl-phenylhydrazin*: Eine Lösung von 23.2 g (125 mMol) *4-Brom-3-aminotoluol*<sup>25)</sup> in 200 ccm heißer verd. Salzsäure wurde in 320 ccm konz. Salzsäure eingerührt und nach dem Abkühlen mit 50 ccm 20-proz. *Natriumnitrit*-Lösung diazotiert, wobei der Auslauf des Tropftrichters bis in die Flüssigkeit reichte. Anschließend fügte man eine Lösung von 64 g *Zinn(II)-chlorid* in 80 ccm konz. Salzsäure hinzu und rührte noch 3 Stdn. bei 0°. Das ausgeschiedene Doppelsalz wurde abgesaugt, gut mit gesättigter Kochsalzlösung gewaschen und mit einem Gemisch von konz. Natronlauge und Äther so lange gerührt, bis alles in Lösung gegangen war. Man schüttelte die wäbr. Schicht noch 3 mal mit Äther aus und trocknete die vereinigten Extrakte über Kaliumcarbonat. Nach Abdampfen des Äthers hinterblieben 22.6 g (90%) blaßgelbes Rohprodukt vom Schmp. 73–77°. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Petroläther farblose Nadeln vom Schmp. 79.5–80.5°.

$C_7H_9BrN_2$  (201.1) Ber. C 41.81 H 4.51 N 13.93 Gef. C 42.08 H 4.22 N 13.66

*2-Brom-5-methyl-phenylhydrazincarbonsäure-äthylester*: 31.3 g (156 mMol) *2-Brom-5-methyl-phenylhydrazin* wurden mit 7.5 ccm (8.45 g, 78 mMol) *Chlorameisensäure-äthylester*, wie unter 1) beschrieben, kondensiert. Es resultierten 14.9 g (80%) *2-Brom-5-methyl-phenylhydrazin-hydrochlorid* und 15.0 g (70%) roher *2-Brom-5-methyl-phenylhydrazincarbonsäure-äthyl-*

<sup>27)</sup> Vergleichssubstanzen wurden nach J. PINETTE, Liebigs Ann. Chem. 243, 32 [1888], dargestellt.



ester vom Schmp. 71–76°. Mehrmaliges Umkristallisieren aus Petroläther lieferte farblose Blättchen vom Schmp. 74–76°.

$C_{10}H_{13}BrN_2O_2$  (273.1) Ber. C 43.97 H 4.79 N 10.26 Gef. C 43.88 H 4.80 N 10.42

*2-Brom-5-methyl-benzolazocarbonsäure-äthylester (VIII):* 15.0 g (55.0 mMol) *2-Brom-5-methyl-phenylhydrazincarbonsäure-äthylester* wurden mit 24.5 g (55.0 mMol) *Bleitetraacetat* wie unter 1) oxydiert. Aus Äthanol 11.6 g (78%) gelborangefarbene Prismen vom Schmp. 48–50.5°. Nach weiterem Umkristallisieren aus Äthanol Schmp. 50.5–51.5°.

$C_{10}H_{11}BrN_2O_2$  (271.1) Ber. C 44.30 H 4.09 N 10.33 Gef. C 44.18 H 3.80 N 10.48

*Zersetzung mit Natriumäthylat:* 6.77 g (25 mMol) VIII wurden wie unter 3) umgesetzt. Die wäßr. Phase enthielt 3.6% *Bromid-Ionen*, während die Ätherphase 3.95 g Destillat ergab, das 46% d. Th. *4-Brom-toluol* und 2.5% d. Th. *Kresyl-äthyl-äther-Gemisch* enthielt. Die Isomeren-Verteilung der *Kresyl-äthyl-äther* wurde wie unter 3) bestimmt.

#### 5) *2-[2-Brom-4-methyl-benzolazo]-propyl-(2)-acetat (IX)*

*Darstellung:* Aus einer Lösung von 34 g (0.17 mMol) *2-Brom-4-methyl-phenylhydrazin* in 100 ccm 50-proz. Essigsäure wurde durch Zugabe von 25 ccm *Aceton* das *Aceton-[2-brom-4-methyl-phenylhydrazon]* gefällt; aus Petroläther in der Kälte Ausb. 73%, Schmp. 85.5–86.5°.

Eine Lösung von 15 g (62 mMol) des Hydrazons in 40 ccm absol. Methylenchlorid wurde mit einer Lösung von 29 g (65 mMol) *Bleitetraacetat* wie unter 1) umgesetzt. Aus wenig Äthanol 10.0 g (48%) gelbe Blättchen vom Schmp. 42–43°.

$C_{12}H_{15}BrN_2O_2$  (299.2) Ber. C 48.17 H 5.05 N 9.37 Gef. C 48.23 H 5.29 N 9.46

*Zersetzung mit Natriumäthylat:* In einem 50°-Bad tropfte man zu 60 ccm 1.17 *n* äthanol.  $NaOC_2H_5$  unter Rühren eine Lösung von 7.50 g (25.0 mMol) IX in 50 ccm absol. Äthanol. Die *Stickstoff-Entwicklung* (93%) war nach 5stdg. Nachrühren beendet. Bei der weiteren Aufarbeitung wie unter 1) wurden 8.5% *Bromid-Ionen* nachgewiesen. Aus der Ätherphase erhielt man 3.73 g Destillat, in dem gaschromatographisch wie unter 3) 74% d. Th. *3-Brom-toluol* und 5.8% *Kresyl-äthyl-äther-Gemisch* bestimmt wurden. Die Isomeren-Verteilung wurde wie unter 3) ermittelt.

#### 6) *2-[2-Brom-5-methyl-benzolazo]-propyl-(2)-acetat (X)*

*Darstellung:* Das *Aceton-[2-brom-5-methyl-phenylhydrazon]* wurde analog zu 5) erhalten. 12 g (50 mMol) des Hydrazons wurden mit 22.2 g (50 mMol) *Bleitetraacetat* wie unter 1) umgesetzt. Das erhaltene Rohprodukt destillierte man i. Hochvak. und erhielt 7.2 g (48%) eines gelben Öls vom Sdp. 73–78°/10<sup>-3</sup> Torr.

$C_{12}H_{15}BrN_2O_2$  (299.2) Ber. C 48.17 H 5.05 N 9.37 Gef. C 48.10 H 5.18 N 9.60

*Zersetzung mit Natriumäthylat:* 7.50 g (25.0 mMol) X wurden wie unter 5) zersetzt. Dabei betrug die *Stickstoff-Entwicklung* 95%, daneben wurden 7% *Bromid-Ionen* nachgewiesen. Das Destillat der Ätherphase (3.46 g) enthielt gaschromatographisch 70% d. Th. *4-Brom-toluol* neben 4% d. Th. *Kresyl-äthyl-äther-Gemisch*. Dessen Isomeren-Verhältnis wurde in der unter 3) angegebenen Weise bestimmt.