

Thomas Kauffmann, Samir Michel Hage und Gerhard Ruckelshauß

Anionoradikale, IV¹⁾

Über radikalische und nicht-radikalische Alkalimetalladdukte aromatischer Azoxyverbindungen

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Münster und dem Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Darmstadt

(Eingegangen am 7. November 1966)

Beim Schütteln mit feinverteiltem Natrium in inerten wasserfreien Lösungsmitteln bilden *cis*- und *trans*-Azoxybenzol — die *cis*-Verbindung rascher — ein blaues, radikalisches Mononatriumaddukt, das bei längerer Einwirkung von Natrium in ein braunrotes, nicht-radikalisches Dinatriumaddukt übergeht. Wasser hydrolysiert sowohl das Mono- als auch das Dinatriumaddukt zu Azobenzol; im Falle des Mononatriumaddukts entstehen daneben Wasserstoffperoxid und wenig Azoxybenzol. Das Mononatriumaddukt ist auch aus dem Dinatriumaddukt durch partielle Entmetallierung mit Sauerstoff (Natriumperoxid-Bildung), Benzylchlorid (Bibenzyl-Bildung) oder Azoxybenzol erhältlich. — Weitere radikalische und nicht-radikalische Alkalimetalladdukte wurden durch Umsetzen von Lithium und Kalium mit Azoxybenzol sowie von Natrium mit *p.p'*-Azoxytoluol, *p.p'*-Azoxyanisol, *p.p'*-Azoxydimethylanilin, *p.p'*-Azoxybiphenyl und $\alpha.\alpha'$ -Azoxy-naphthalin gewonnen. — Das ESR-Spektrum des radikalischen Monokalium-azoxybenzols wird diskutiert.

Systematische Untersuchungen, insbesondere von Schlenk und Mitarbb.³⁾, über die Einwirkung von Alkalimetallen in inerten wasserfreien Lösungsmitteln auf organische Verbindungen mit CC-, CN- und CO-Doppelbindungen sowie CC- und CN-Dreifachbindungen erschlossen zwischen 1910 und 1930 neue Arten stabiler Radikale, von denen die Metallketylen⁴⁾ die bekanntesten sind.

Die Alkalimetallanlagerung in inerten Lösungsmitteln an Doppelbindungen mit semipolar gebundenen Substituenten wurde erst in jüngster Zeit näher erforscht. Dabei wurde der Nachweis für die Bildung stabiler Radikale bei der Einwirkung von

¹⁾ III. Mittel.: Th. Kauffmann und S. M. Hage, Angew. Chem. 75, 295 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 2, 156 (1963); II. Mittel.: Th. Kauffmann und S. M. Hage, Angew. Chem. 75, 248 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 2, 156 (1963); I. Mittel.: I. c. 2).

²⁾ Th. Kauffmann und S. M. Hage, Angew. Chem. 73, 680 (1961).

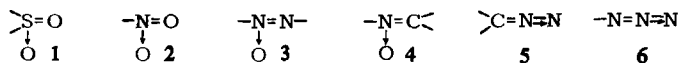
³⁾ Vgl. z. B. F. Runge, Organometallverbindungen, I. Teil. Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft mbH, Stuttgart 1944.

⁴⁾ W. Schlenk und T. Weickel, Ber. dtsch. chem. Ges. 44, 1182 (1911); vgl. auch I. c. 11).

⁵⁾ F. Hein und H. Hecker, Z. Naturforsch. 11b, 677 (1956); R. Gerdil und E. A. C. Lucken, Proc. chem. Soc. [London] 1963, 144.

⁶⁾ T. L. Chu, G. E. Pake, D. E. Paul, J. Townsend und S. I. Weissmann, J. phys. Chem. 57, 504 (1953); R. L. Ward, J. Amer. chem. Soc. 83, 1296 (1961).

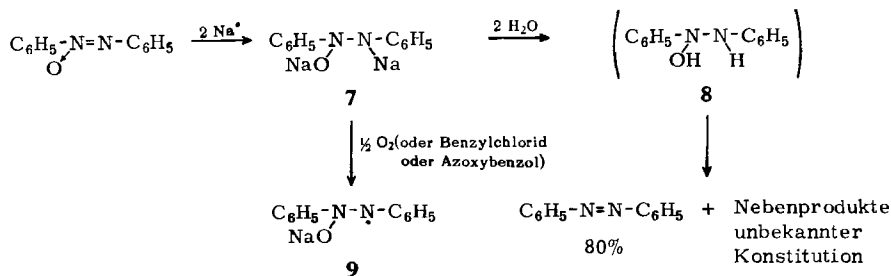
feinverteiltem Alkalimetall auf aromatische Verbindungen mit den Gruppen 1⁵⁾, 2⁶⁾ und 3–6^{1, 2, 7, 8)} erbracht.



Die vorliegende Arbeit behandelt ausführlich die Alkalimetallanlagerung an aromatische Azoxyverbindungen.

1. Dinatriumaddukt des Azoxybenzols

Schüttelt man eine trockene, sauerstofffreie äther. Lösung von Azoxybenzol⁹⁾ unter Stickstoff bei Raumtemperatur mit feinverteiltem Natrium¹⁰⁾, so bildet sich eine tiefblaue, radikalische Lösung (s. 2. Abschnitt), aus der sich beim längeren Schütteln mit überschüssigem Natrium eine rotbraune, nicht-radikalische, kristallisierte Substanz abscheidet, die sich in Tetrahydrofuran mit rotbrauner Farbe löst. Eine entsprechende rotbraune Lösung erhält man direkt durch Umsetzen von Azoxybenzol bei Raumtemperatur mit feinverteiltem Natrium in Tetrahydrofuran; in diesem Fall wird die blaue Zwischenstufe nicht beobachtet. Das Na/N-Verhältnis des rotbraunen Reaktionsproduktes wurde zu 1:1 (gef. 1.14:1) ermittelt. Die damit naheliegende Annahme, daß es sich um das Dinatriumaddukt 7 des Azoxybenzols handelt, wird durch die folgenden Befunde gestützt:



Das rotbraune Reaktionsprodukt reagiert mit *Wasser* unter Sauerstoffausschluß, wie aufgrund der Struktur 7 zu erwarten, vorwiegend zu Azobenzol. Bei dieser Reaktion dürfte 8 als Zwischenstufe auftreten. Da neben Azobenzol noch mehrere andere, bisher nicht näher untersuchte Hydrolyseprodukte entstehen, stabilisiert sich 8 anscheinend nicht nur durch intramolekulare Wasserabspaltung.

Beim Einleiten von 0.5 Moläquivalenten trockenem *Sauerstoff* wird die Tetrahydrofuran-Lösung des rotbraunen Reaktionsproduktes unter Abscheidung von Natriumperoxid tiefblau und radikalisch. Da es sich bei dem entstehenden Radikal, wie

7) S. M. Hage, Diplomarb., Techn. Hochschule Darmstadt 1960; Dissertat., Techn. Hochschule Darmstadt 1963.

8) G. Ruckelshauß, Dissertat., Techn. Hochschule Darmstadt, voraussichtlich 1967.

9) Mit Azoxybenzol ist in dieser Arbeit stets die *trans*-Verbindung gemeint. Die *cis*-Form reagiert mit Natrium in Äther zu den gleichen Addukten, und zwar deutlich rascher als die *trans*-Verbindung.

10) Wir verwendeten eine 30-proz. Natriumdispersion (Korngröße 5–20 μ) der Fa. Degussa, Frankfurt/Main. Das ebenfalls sehr reaktive, nach einer Vorschrift in „Methoden der organ. Chemie“ (Houben-Weyl, Bd. 14/1, S. 635, G. Thieme Verlag, Stuttgart 1961) leicht zu bereite Na/Al₂O₃-Adsorbat ist hier unbrauchbar, da das radikalische Dinatriumaddukt des Azoxybenzols vom Aluminiumoxid adsorbiert wird.

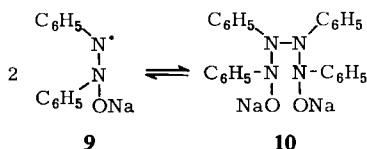
unter 2. gezeigt, um das Mononatriumaddukt des Azoxybenzols handelt, wird 7 offenbar durch Sauerstoff zunächst zu 9 entmetalliert. Entsprechende partielle Entmetallierungsreaktionen wurden bei der Zugabe von 1 Moläquivalent Benzylchlorid bzw. Azoxybenzol beobachtet; aus dem Benzylchlorid entsteht dabei Bibenzyl, während das zugesetzte Azoxybenzol wie das Dinatriumaddukt in das radikalische Mononatriumaddukt übergeht.

Bei diesen Umsetzungen verhält sich das rotbraune Reaktionsprodukt also weitgehend analog dem Dinatriumaddukt des Benzophenons, das mit Wasser Benzhydrol liefert und durch Sauerstoff bzw. Benzylchlorid zunächst zum radikalischen Mononatriumaddukt des Benzophenons abgebaut wird^{4, 11)}.

2. Monoalkalimetalladdukte des Azoxybenzols

Lösungen des oben erwähnten blauen radikalischen Reaktionsproduktes erhält man frei von Azoxybenzol entweder durch Schütteln einer äther. Lösung von Azoxybenzol mit feinverteiltem Natrium, bis sich eben die rotbraune Dinatriumverbindung abzuscheiden beginnt, oder durch die unter 1. erwähnte partielle Entmetallierung der in Tetrahydrofuran gelösten Dinatriumverbindung mit Sauerstoff, Benzylchlorid oder Azoxybenzol.

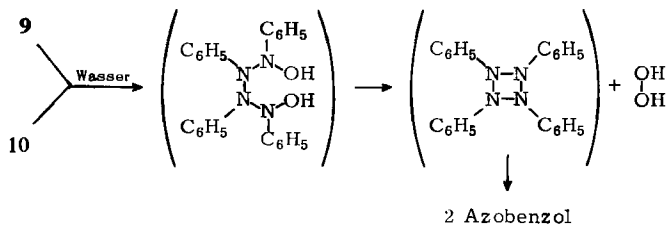
Da solche Lösungen ESR-Messungen zufolge Radikale enthalten und ein Na/N-Verhältnis von ca. 1 : 2 (gef. 0.96 : 2) besteht, dürfte darin — frei oder assoziiert — das *Natrium-azoxybenzol-Radikal* 9 vorliegen. Dieses steht offenbar mit einem nicht-radikalischen Dimeren, bei dem es sich vermutlich um 10 handelt, im Gleichgewicht; denn aufgrund der Intensität der Elektronenspinresonanz-Signale liegt das in Äther oder Tetrahydrofuran gelöste Mononatrium-azoxybenzol (ca. 0.02 *m* Lösung) nur zu ca. 5–10% bzw. 20–30% als Radikal vor.



Bei der Hydrolyse mit Wasser unter Stickstoff liefert das blaue Mononatriumaddukt des Azoxybenzols außer wenig Azoxybenzol (gef. 1–6%) und noch nicht näher untersuchten anderen Produkten hauptsächlich Azobenzol^{8, 12)} (gef. 66–83%). Da bei der Hydrolyse außerdem Wasserstoffperoxid (gef. ca. 0.4 Mol/Mol Azobenzol) entsteht, ist das nachstehende Hydrolyse-Schema einigermaßen wahrscheinlich. — Durch Sauerstoff wird das Mononatrium-azoxybenzol in einer noch ganz unklaren Reaktion hauptsächlich zu Azobenzol (Ausb. 82% d. Th.) abgebaut; Azoxybenzol entsteht bei der Sauerstoffeinwirkung nicht^{8, 12)}.

¹¹⁾ E. Beckmann und Th. Paul, Liebigs Ann. Chem. 266, 1 (1891).

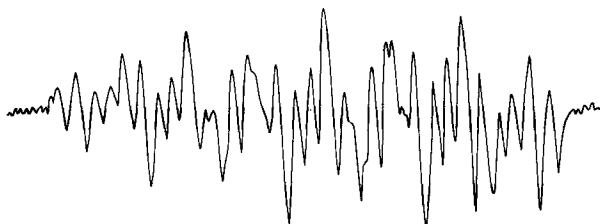
¹²⁾ Wir korrigieren damit unsere Angaben²⁾, daß die Einwirkung von Wasser bzw. Sauerstoff auf das Mononatrium-azoxybenzol zu äquimolaren Mengen Azobenzol und Azoxybenzol bzw. zu Azoxybenzol führt. Bei den Versuchen⁷⁾, auf die diese fehlerhaften Angaben zurückgehen, wurde wahrscheinlich von Lösungen des Mononatrium-azoxybenzols ausgegangen, die infolge unvollständiger Umsetzung mit Natrium noch viel Azoxybenzol enthielten.



Auch durch Schütteln einer äther. Lösung von Azoxybenzol mit metallischem *Kalium* und *Lithium* wurde jeweils ein radikalisches Monoalkalimetalladdukt (Metall/N-Verhältnis: gef. 1.15:2 bzw. 0.98:2) in Form einer violettblauen Lösung bzw. einer schwarzblauen Suspension erhalten. Beim längeren Schütteln mit überschüssigem Metall entstanden daraus braune Suspensionen der entsprechenden Dialkalimetalladdukte (Metall/N-Verhältnis: gef. 1.07:1 bzw. 1.15:1).

3. ESR-Spektrum des radikalischen Monokalium-azoxybenzols

Im Gegensatz zum radikalischen Monolithium- und Mononatriumaddukt des Azoxybenzols konnte vom entsprechenden Kaliumaddukt ein leidlich aufgelöstes ESR-Spektrum (Abbild. 1) erhalten werden. Wegen der unvollkommenen Auflösung dieses Spektrums darf das Folgende nur als vorläufiger und unsicherer Deutungsversuch gewertet werden.



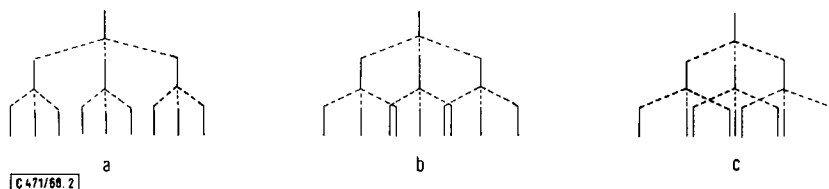
C 471/66.1

Abbild. 1. ESR-Spektrum einer Lösung des Monokaliumaddukts des Azoxybenzols in Äther/Tetrahydrofuran (7:3); $c = 10^{-4}$ Mol/l. (Vgl. 1. c) im Versuchsteil)

Man erkennt in dem Spektrum — wenn man von den beiden äußeren, in ihrer Bedeutung noch unklaren Linien absieht¹³⁾ — 7 Liniengruppen mit je 4 ausgeprägten Einzellinien. Das Auftreten von 7 Liniengruppen, die im Folgenden als „Hauptlinien“ bezeichnet werden, deuten wir so, daß sich das ungepaarte Elektron in hohem Maße an den beiden N-Atomen des Monokalium-azoxybenzols aufhält. Durch die Wechselwirkung eines ungepaarten Elektrons mit zwei N-Atomen (^{14}N : Kernmoment $I = 1$) spaltet die ursprünglich einzige Absorptionslinie des ungepaarten Elektrons theoretisch in $(2I + 1) \cdot (2I + 1) = 9$ Hauptlinien (Abbild. 2, a). Es kommt jedoch nur bei stark unterschiedlicher Wechselwirkungsstärke

¹³⁾ Eine Interpretation der beiden äußeren Einzellinien würde sich durch die Annahme ergeben, daß das ungepaarte Elektron eine ähnliche Valenzeigenfunktion des Sauerstoffs besetzt, wie in den von *B. C. Gilbert* und *R. O. C. Norman*, *J. chem. Soc. [London] 1966*, 86, untersuchten Iminoxyradikalen. Damit ist eine Kopplung mit den zwei, vermutlich äquivalenten *ortho*-Protonen eines Benzolkerns zu erwarten. Ist diese Kopplung zufällig gerade gleich der Kopplung mit dem Kaliumkern, so bestünden die 7 „Hauptlinien“ jeweils nicht aus 4 Linien, sondern aus 6 Linien (1:3:4:4:3:1), was bei Berücksichtigung der Überlappung der Gruppen (= „Hauptlinien“) mit dem beobachteten Spektrum annähernd verträglich wäre. Die Linien mit der Intensität 1 der 6 Linien entsprächen dann den beobachteten beiden äußeren Linien, die entsprechenden inneren wären infolge Überlappung der Gruppen verdeckt.

zum Auftreten von 9 Hauptlinien. Bei gleich starker Wechselwirkung des ungepaarten Elektrons mit zwei N-Atomen fallen die Resonanzbereiche an 3 Stellen zusammen, so daß, wie im Falle des α,α -Diphenyl- β -pikryl-hydrazyls¹⁴⁾, nur 5 Hauptlinien gefunden werden (Abbild. 2, c). Demnach dürfte beim Monokaliumaddukt des Azoxybenzols ein Zwischenstadium vorliegen, bei dem die Wechselwirkung des ungepaarten Elektrons mit den beiden N-Atomen nicht gleich, aber auch nicht sehr unterschiedlich ist. In diesem Falle überlappen sich nur zwei Resonanzbereiche (Abbild. 2, b), wodurch sich 7 Hauptlinien ausbilden.

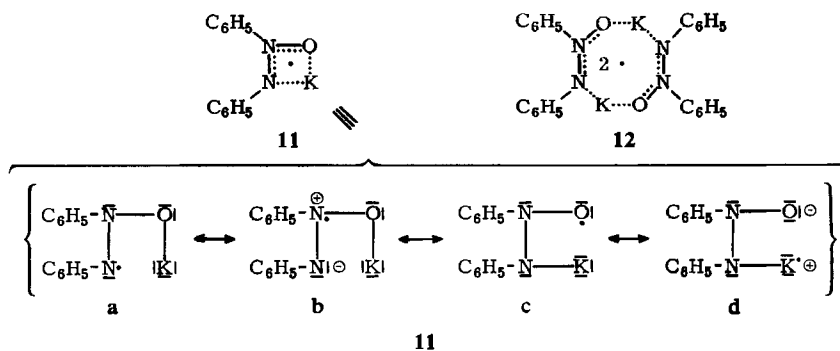


Abbild. 2. Kopplungsschema: Doppelte Triplettaufspaltung ohne und mit Überlappung (schematische Darstellung)

Für diese Deutung spricht, daß sich im ESR-Spektrum des Monokaliumaddukts des Azoxybenzols die 3. und die 5. Liniengruppe von der 1., 2., 4., 6. und 7. Liniengruppe dadurch deutlich unterscheidet, daß sie unregelmäßig und schlecht aufgelöst ist und daß darin einzelnen Linien eine besondere Breite zukommt. Dies ist zu erwarten, wenn sich in den Liniengruppen 3 und 5 gemäß dem Schema b der Abbild. 2 je zwei Hauptlinien nur unvollkommen überlappen.

Die aus Abbild. 1 ersichtliche weitere Aufspaltung der 7 Hauptlinien in je 4 Einzellinien könnte auf eine starke Wechselwirkung des ungepaarten Elektrons mit dem Kern des Kaliums zurückgehen, der wegen seines Kernmoments $I = 3/2$ eine Quadruplett-Aufspaltung [$(2 \cdot 3/2 + 1) = 4$] ergeben muß. Trifft diese Annahme zu, so kann das Monokalium-azoxybenzol nicht weitgehend ionisiert vorliegen, was schon aufgrund der verhältnismäßig guten Löslichkeit in Äther sehr unwahrscheinlich ist. — Das Fehlen einer Hyperfeinstruktur in den Spektren der Abbild. 1 läßt darauf schließen, daß keine erhebliche Wechselwirkung des ungepaarten Elektrons mit mehreren Protonen der Phenylkerne stattfindet (vgl. Anmerk. 13)).

Dieser Deutung des ESR-Spektrums zufolge hält sich das ungepaarte Elektron des Monokaliumadduktes des Azoxybenzols wahrscheinlich in hohem Maße an den beiden N-Atomen und am Kalium auf. Es muß daher eine cyclische Mesomerie gemäß 11 (Grenzformeln 11 a — d) oder gemäß 12 in Betracht gezogen werden.



¹⁴⁾ Diskussion der ESR-Spektren des α,α -Diphenyl- β -pikryl-hydrazyls und anderer stabiler Radikale in: D. J. E. Ingram, Free radicals as studied by electron spin resonance, Butterworths Scientific Publications, London 1958.

4. Mono- und Dinatriumaddukte weiterer Azoxyverbindungen

Durch Umsetzung von feinverteiltem Natrium¹⁰⁾ mit den in Tab. 1 und 2 aufgeführten aromatischen Azoxyverbindungen wurden weitere radikalische (ESR) Mononatrium- und nicht-radikalische Dinatrium-azoxyverbindungen erhalten; das *p,p'*-Azoxydimethylanilin reagierte dabei mit Abstand am langsamsten. Diese Umsetzungen zeigen, daß die zu einem stabilen Radikal führende Natriumanlagerung nicht auf Azoxybenzol beschränkt ist, sondern eine allgemeine Reaktion der aromatischen Azoxyverbindungen darstellt.

Tab. 1. Weitere radikalische Mononatrium-azoxyverbindungen

Eingesetzt	Lösungsmittel	Mononatriumaddukt erhalten als	Radikalanteil des Addukts (%)	gef. Atomverhältnis Metall/N
<i>p,p'</i> -Azoxytoluol	Äther	blaue Lösung	30	0.96 : 2
<i>p,p'</i> -Azoxyanisol	Äther	blaue Lösung	20	—
<i>p,p'</i> -Azoxydimethylanilin	Äther	blaue Lösung	40	—
<i>p,p'</i> -Azoxybiphenyl	Äther/THF *) (7 : 3)	blauviolette Lösung	55	1.06 : 2
α,α' -Azoxy-naphthalin	Äther/THF *) (7 : 3)	blauviolette Suspension	35	1.10 : 2

*) THF = Tetrahydrofuran.

Tab. 2. Weitere Dinatrium-azoxyverbindungen

Eingesetzt	Lösungsmittel	Dinatriumaddukt erhalten als	gef. Atomverhältnis Metall/N
<i>p,p'</i> -Azoxytoluol	Äther	braune Suspension *)	1.09 : 1
<i>p,p'</i> -Azoxyanisol	Äther	rotbraune Suspension *)	—
<i>p,p'</i> -Azoxydimethylanilin	Äther	dunkelbraune Suspension	—
<i>p,p'</i> -Azoxydimethylanilin	Äther/THF (5 : 5)	dunkelrote Lösung	—
<i>p,p'</i> -Azoxybiphenyl	Äther/THF (7 : 3)	dunkelrote Lösung	1.13 : 1
α,α' -Azoxy-naphthalin	Äther/THF (7 : 3)	rotbraune Suspension	—

*) Die suspendierte braune Verbindung ist in Tetrahydrofuran (THF) mit rotbrauner Farbe löslich.

Für die Unterstützung dieser Arbeit sind wir der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Verband der chemischen Industrie* zu großem Dank verpflichtet. Herrn Priv.-Doz. Dr. H. Fischer vom Deutschen Kunststoff-Institut in Darmstadt danken wir für die Aufnahme und Diskussion von ESR-Spektren, der *Firma Degussa*, Frankfurt a. Main, für die kostenlose Überlassung hochreaktiver Natriumdispersionen.

Beschreibung der Versuche

1. Allgemeines

a) Entfernung von Wasser und Sauerstoff aus Substanzen, Lösungsmitteln und Apparaturen

Feste Ausgangssubstanzen wurden mehrere Stunden i. Vak. bei 35–100° in der Trockenspitze getrocknet. *Lösungsmittel* (s. Tab. 3) wurden zunächst wie üblich mit Natrium getrocknet, dann über frischem Natrium unter Rückfluß gekocht, unter sauerstofffreiem Stickstoff in eine Lösung von 4-Phenyl-benzophenon-kalium¹⁵⁾ (im entsprechenden Lösungsmittel) und dann aus dieser Lösung unter Stickstoff direkt in das Reaktionsgefäß destilliert.

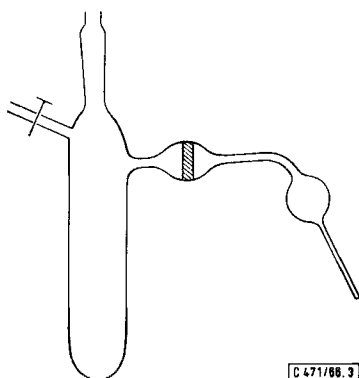
Die Umsetzungen der Azoxyverbindungen nahmen wir unter *Reinstickstoff*¹⁶⁾ (0.02% O₂) vor, der durch Überleiten über einen BTS-Kontakt¹⁷⁾ von letzten Sauerstoffresten befreit worden war.

Die zur Radikalbildung verwendeten Glasapparaturen wurden nach Trocknen im Trockenschrank evakuiert und mit der leuchtenden Flamme des Bunsenbrenners abgefächelt. Danach wurden sie noch heiß mit Stickstoff gefüllt und auf Raumtemperatur abgekühlt.

b) Apparaturen

Als Reaktionsgefäß diente das in Abbild. 3 wiedergegebene, ca. 300 ccm fassende modifizierte Schlenkrohr. Das seitlich angeschlossene, 3–4 mm dicke Meßröhrchen aus Jena- oder Pyrexglas war durch eine G 4-Glasfritte vom Reaktionsgefäß getrennt. Das Filtrieren erfolgte durch Aufgießen des Reaktionsgemisches auf die Fritte und Abkühlen des Meßröhrchens mit flüssigem Stickstoff. Anschließend wurde das gekühlte Meßröhrchen durch Abschmelzen vom Reaktionsgefäß getrennt und zur ESR-Messung (vgl. 1. e) verwendet.

Um vom überschüssigen Alkalimetall abfiltrierte Lösungen der Metalladdukte in größerer Menge für weitere Umsetzungen zu gewinnen, verwendeten wir Doppelschlenkrohre nach *Eug. Müller*¹⁸⁾.



Abbild. 3.
Modifiziertes Schlenkrohr

c) Umsetzung der Azoxyverbindungen mit Alkalimetall

In das Reaktionsgefäß (modifiziertes Schlenkrohr der Abbild. 3 oder Doppelschlenkrohr), in dem absol. trockenes und sauerstofffreies organisches Lösungsmittel (s. Tab. 3) vorlag,

¹⁵⁾ Vgl. Methoden der organ. Chemie (Houben-Weyl), Bd. 1/2, S. 338, G. Thieme Verlag, Stuttgart 1959.

¹⁶⁾ Fa. Industriegase Griesheim, Darmstadt-Griesheim.

¹⁷⁾ Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh.

¹⁸⁾ E. Müller und F. Teschner, Liebigs Ann. Chem. **525**, 4 (1936).

wurde unter Stickstoff eine abgewogene Menge der *Azoxyverbindung* und dann mit einer graduierten Glaskolben-Pipette eine gemessene Menge einer ca. 30-proz. *Natrium*-Suspension^{10, 19)} (Korngröße 5–20 μ) in Xylol eingebracht. Anschließend wurde das mit einem Glasstopfen verschlossene Gefäß bei Raumtemp. geschüttelt. — Für die Umsetzung mit *Kalium* bzw. *Lithium* wurde das Metall durch Schütteln in siedendem Xylol bzw. Paraffinöl (ca. 140°) granuliert. Das Xylol bzw. Paraffinöl wurde abdekantiert und durch das zur Umsetzung vorgesehene Lösungsmittel ersetzt. Bei den Umsetzungen mit Lithium, die meist sehr langsam verliefen, wurden zur Erzeugung blanker Metalloberflächen zum Metallgranulat auch Glasscherben in das Reaktionsgefäß gegeben.

d) *Verdünnung von Radikallösungen zur ESR-Messung*

Die für die ESR-Messung erforderliche sehr geringe Radikal-Konzentration von 10^{-3} bis 10^{-5} Mol/l wurde mit einer der folgenden Verdünnungsmethoden erreicht.

α) In das Meßröhrchen des modifizierten Schlenkrohrs (Abbild. 3) wurde eine sehr geringe Menge Radikallösung filtriert. Dann wurde das Schlenkrohr senkrecht gestellt, und durch gelindes Erwärmen des Hauptgefäßes reines Lösungsmittel in das mit Eis gekühlte Meßröhrchen durch die Fritte destilliert.

β) Die Umsetzung der Azoxyverbindungen mit überschüss. Alkalimetall wurde durch Schütteln solange fortgesetzt, bis das zunächst gebildete radikalische Monometalladdukt größtenteils in nicht-radikalisches Dimetalladdukt übergegangen war.

e) *ESR-Messung*

Wir verwendeten eine Varian-Apparatur V 4500 mit statischem Magnetfeld von 3500 Oersted. Die Radikal-Konzentration wurde nur beim radikalischen Mononatriumaddukt des Azoxybenzols durch Messung gegen eine α,α -Diphenyl- β -pikryl-hydrazyl-Probe als Standard aus dem Integral der Absorptionsintensität berechnet. In den übrigen Fällen reichte der Intensitätsvergleich mit dem radikalischen Mononatriumaddukt des Azoxybenzols aus, um die Konzentration des jeweiligen Radikals annähernd zu ermitteln.

f) *Bestimmung des Alkalimetallgehalts der Addukte*

Die Addukt-Lösungen (Äther, Benzol oder Tetrahydrofuran) wurden im Doppelschlenkrohr nach *Eug. Müller*¹⁸⁾ vom überschüss. Alkalimetall abfiltriert. Eine gemessene Menge der filtrierten Addukt-Lösung hydrolysierte man unter Stickstoff mit Wasser und titrierte die Lösung mit $n/10$ HCl. Anschließend sättigte man mit Kaliumcarbonat²⁰⁾, trennte die Phasen und ätherte die wäßrige noch zweimal aus. Die vereinigten, getrockneten Ätherauszüge wurden zur Trockne eingedampft. Aus dem N-Gehalt (Elementaranalyse) des Rückstandes und dem titrierten Alkaligehalt ließen sich das Alkalimetall/N-Verhältnis des Addukts und die Addukt-Konzentration der gemessenen Lösung ermitteln.

2. Dinatriumaddukt des Azoxybenzols

a) *Bereitung einer Tetrahydrofuran-Lösung*

2 mMol (0.40 g) *Azoxybenzol* wurden in 100 ccm trockenem, sauerstofffreiem [vgl. 1. a)] Tetrahydrofuran mit ca. 50 mg-Atom *Natrium* (30-proz. Suspension in Xylol) wenige Min. bei Raumtemp. geschüttelt. Die gebildete braunrote, nicht-radikalische Lösung wurde unter Stickstoff filtriert. Im Filtrat wurde das Na/N-Verhältnis zu 1.14:1 ermittelt.

¹⁹⁾ Der Gehalt der Suspension¹⁰⁾ wurde durch Eintragen in Isopropylalkohol und Titrieren der mit Wasser verdünnten Lösung bestimmt.

²⁰⁾ Bei Verwendung von Tetrahydrofuran als Lösungsmittel wurde dieses vorher i. Vak. abdestilliert.

b) *Hydrolyse*

Es wurde analog 3. c) mit *Wasser* hydrolysiert. Nach der Trennung der beiden Phasen wurde die wäßrige dreimal ausgeäthert. Die vereinigten, über Natriumsulfat getrockneten organischen Phasen hinterließen beim Eindampfen ein rotes Öl, das der gaschromatographischen Bestimmung zufolge [180°; 60 ccm Helium/Min., SE-52-Säule (Silicongummi), Retentionszeit 6.5 Min.] zu 80% aus *Azobenzol* bestand. Der Rest setzt sich aus mindestens 9 Verbindungen zusammen, von denen eine (Retentionszeit 15 Min. bei 240°) die übrigen stark überwiegt.

3. Mononatriumaddukt des Azoxybenzols

a) *Darstellung durch Anlagerung von Natrium an Azoxybenzol*

2 mMol (0.40 g) *Azoxybenzol* wurden in 100 ccm trockenem, sauerstofffreiem Äther mit ca. 30 mg-Atom *Natrium* (ca. 2 ccm einer 30-proz. Suspension in Xylol¹⁰⁾) maschinell bei Raumtemp. unter Stickstoff geschüttelt, wobei sich das Reaktionsgemisch rasch tiefblau färbte. Das Schütteln wurde fortgesetzt, bis sich nach 5–6 Stdn. kristallisiertes Dinatrium-azoxybenzol abzuscheiden begann²¹⁾. In der im Doppelschlenkrohr nach *Eug. Müller*¹⁸⁾ unter Stickstoff filtrierten blauen radikalischen Lösung wurde das Na/N-Verhältnis zu 0.96:2 ermittelt.

Die Tab. 3 zeigt, daß die Geschwindigkeit der Anlagerung von metallischem Natrium mit zunehmender Dielektrizitätskonstante steigt. Dementsprechend empfiehlt es sich, statt Äther ein Äther/Tetrahydrofuran-Gemisch (7:3) zu verwenden, wenn man *rasch* eine Lösung des Mononatrium-azoxybenzols herstellen will. In reinem Tetrahydrofuran ist die Additions-geschwindigkeit so hoch, daß man unmittelbar die Dinatriumverbindung erhält.

Tab. 3. Abhängigkeit der Geschwindigkeit der Natriumaddition von der Dielektrizitätskonstante ϵ des Lösungsmittels. Ansatz: 2 mMol Azoxybenzol, 20 mg-Atom Natriummetall (Korngröße 5–20 μ) und 100 ccm Lösungsmittel

Lösungsmittel	ϵ (20°)	Induktionszeit *)	
		Mononatriumaddukt	Dinatriumaddukt
n-Hexan	1.88	60 Sek.	>30 Stdn.
Benzol	2.24	60 Sek.	~10 Stdn.
Diisopropyläther	3.97	20 Sek.	~ 2 Stdn.
Diäthyläther	4.40	5 Sek.	~ 1 Stde.
Diäthyläther/Tetrahydrofuran (7:3)	5.40	1 Sek.	~1/2 Stde.
Tetrahydrofuran	7.58	<1 Sek.	1 Sek.

*) Zeit bis zur eben erkennbaren Blaufärbung bzw. bis zum Farbumschlag von Blau nach Rot beim Schütteln auf der Schüttelmaschine.

b) *Darstellung durch partielle Entmetallierung von Dinatriumazoxybenzol*

Mit *Azoxybenzol*: Die nach 2. a) dargestellte Tetrahydrofuran-Lösung des *Dinatriumaddukts* wurde unter Stickstoff mit einer äquimolaren Menge *Azoxybenzol* versetzt. Nach kurzem Schütteln war die Lösung tiefblau und radikalisch.

²¹⁾ Die Abscheidung des Dinatriumaddukts zeigt an, daß das Azoxybenzol vollständig verbraucht ist, denn das Dinatriumaddukt reagiert rasch mit Azoxybenzol zum Mononatriumaddukt.

Mit Sauerstoff: In die nach 2. a) dargestellte Lösung wurden 0.5 Moläquivv. über CaCl_2 und P_2O_5 getrockneter *Sauerstoff* eingeleitet. Die Lösung wurde tiefblau und radikalisch. Nach einiger Zeit schieden sich *Natriumperoxid*-Kristalle ab. — Bei weiterer Sauerstoffeinwirkung verfärbte sich die Lösung über Blaugrün nach Ockergelb. In der ockergelben Lösung konnten gaschromatographisch [analog 2. b)] 82% d. Th. *Azobenzol* nachgewiesen werden.

Mit Benzylchlorid: Die nach 2. a) dargestellte Lösung wurde unter Stickstoff mit einer äquimolaren Menge *Benzylchlorid* versetzt, wobei sie sich tiefblau färbte. Die blaue Farbe blieb bei Zugabe eines Überschusses an Benzylchlorid noch ca. 10 Min. bestehen.

c) *Hydrolyse mit Wasser*

Die nach 3. a) dargestellte äther. Radikal-Lösung, deren Gehalt an *Mononatrium-azoxybenzol*, wie unter 1. f) beschrieben, ermittelt worden war, wurde mit einem Überschuß an *Wasser* versetzt, das zur Entfernung von Sauerstoff längere Zeit zum Sieden erhitzt und dann unter Stickstoff abgekühlt wurde. Es entstand eine farblose wäßr. und eine gelbrote äther. Phase. In der *äther. Phase* wurden gaschromatographisch [bei 180° analog 2. b)] 66% d. Th. *Azobenzol* (Retentionszeit 6.5 Min.) und 6% d. Th. *Azoxybenzol* (Retentionszeit 14.5 Min.) nachgewiesen. — In der *wäßr. Phase* wurde durch die Titansulfat-Probe in 1.6-proz. Schwefelsäure²²⁾ sowie durch den Nachweis der Sauerstoffentwicklung auf Zusatz von FeCl_3 *Wasserstoffperoxid* nachgewiesen.

Die quantitative Bestimmung (Jodometrie²³⁾ sowie colorimetrischer Vergleich der mit Titansulfat erhaltenen Färbung mit eingestellten Vergleichslösungen) zeigte, daß mindestens 0.4 Mol Wasserstoffperoxid/Mol Mononatrium-azoxybenzol entstanden sind.

Bei der entsprechenden Hydrolyse einer nach 3. b) durch Entmetallieren von Dinatrium-azoxybenzol mit Sauerstoff dargestellten Lösung des Mononatrium-azoxybenzols betrug die Azobenzol-Ausbeute 83% d. Th.

²²⁾ Methoden der organ. Chemie (Houben-Weyl) Bd. 2, S. 568, G. Thieme Verlag, Stuttgart 1953.

²³⁾ l. c. ²²⁾, S. 572.