

Palle E. Iversen *)

Organische Elektrosynthesen, IV¹⁾

Darstellung von Azoxymethan und 1.2-Dimethyl-hydrazin aus Nitromethan und von Azoxycyclopropan aus Nitrocyclopropan

Aus dem Chemischen Institut der Universität Aarhus, Dänemark

(Eingegangen am 4. Januar 1971)

Die elektrolytische Oxydation von *N*-Alkyl-hydroxylaminen an der Quecksilberelektrode wurde mit dem *N*-Methylderivat **1** als Modells substrat studiert. Das primär gebildete Nitrosomethan (**2**) kondensiert mit dem Ausgangsmaterial (**1**) zum Azoxymethan (**3**), das sich bei kathodischer Reduktion in 1.2-Dimethyl-hydrazin (**6**) überführen läßt. — Diese Ergebnisse wurden zur Darstellung von Azoxycyclopropan (**9**) (der ersten Azoxy-Verbindung der Cyclopropanreihe) aus Nitrocyclopropan (**7**) und für eine dreistufige Elektrosynthese von **6** aus Nitromethan ausgenutzt.

Organic Electrosyntheses, IV¹⁾

Preparation of Azoxymethane and 1.2-Dimethylhydrazine from Nitromethane and of Azoxycyclopropane from Nitrocyclopropane

The electrolytic oxidation of *N*-alkylhydroxylamines at a mercury electrode has been studied with the *N*-methyl derivative **1** as a model substrate. The primarily formed nitrosomethane (**2**) condenses with the starting material (**1**) to give azoxymethane (**3**), which is converted into 1.2-dimethylhydrazine (**6**) by cathodic reduction. These results have been used in the preparation of azoxycyclopropane (**9**) (the first azoxy compound of the cyclopropane series) from nitrocyclopropane (**7**) and for a 3-step electrosynthesis of **6** from nitromethane.

Die *N*-Alkyl-hydroxylamine kann man in guten Ausbeuten aus den entsprechenden Nitroalkanen durch elektrolytische Reduktion in saurer Lösung erhalten²⁾. Dabei entstehen als Nebenprodukte in temperaturabhängigen Mengen die entsprechenden Amine und Carbonylverbindungen, die auf ein als Zwischenprodukt gebildetes Nitrosoalkan zurückgeführt werden können³⁾. Bei den tertiären Nitroalkanen sind die Hydroxylamin-Ausbeuten besonders hoch und wenig temperaturabhängig, da hier kein Oxim gebildet werden kann⁴⁾. Alle von uns untersuchten *N*-Alkyl-hydroxylamine weisen an der Quecksilber-Tropfelektrode in alkalischem Medium eine gut ausge-

*) Mag. scient. Palle E. Iversen, Chemisches Institut der Universität, DK-8000 Aarhus C, Dänemark.

1) III. Mitteil.: P. E. Iversen, Acta chem. scand., im Druck.

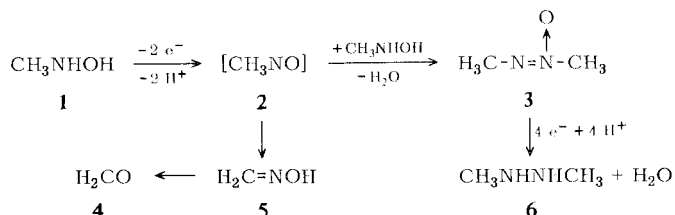
2) P. E. Iversen und H. Lund, Acta chem. scand. 19, 2303 (1965).

3) P. E. Iversen und H. Lund, Tetrahedron Letters [London] 1967, 4027.

4) P. E. Iversen, in Vorbereitung.

prägte anodische Welle auf, die für analytische Zwecke⁵⁾ ausgenutzt werden kann. Da die Elektrodenreaktion noch unaufgeklärt ist⁵⁾, befaßt sich die vorliegende Arbeit mit diesem Problem am Beispiel des einfachsten Vertreters, des *N*-Methyl-hydroxylamins (1). Als Resultat ergab sich eine Elektrosynthese von Azoxymethan (3) und 1.2-Dimethyl-hydrazin (6).

Ein Vergleich der Stufenhöhen der anodischen Wellen von 1 und 6 deutet auf einen Zweielektronen-Primärschritt hin²⁾. Führt man aber die Oxydation von 1 in basischer Lösung an einer großflächigen Quecksilberanode aus, ist der Elektronenverbrauch in Abhängigkeit von Temperatur und Konzentration etwas mehr als 1 *F*/Mol, der Wert 2 *F*/Mol wird aber nie erreicht. Wenn man während der Elektrolyse Polarogramme aufzeichnet, entweder direkt im Anolyten oder von entnommenen Proben, so beobachtet man das Aufsteigen einer neuen kathodischen Welle mit $E_{1/2} -1.46$ V (G. K. E.), deren Stufenhöhe aber bedeutend geringer als die Abnahme der anodischen Stufe ist. Die für diese kathodische Welle verantwortliche Verbindung wurde isoliert und als Azoxymethan (3) identifiziert. Elektrolytische Reduktion von 3 in demselben Medium führt dann in einem Vierelektronen-Schritt zu 6, das sich durch das Erscheinen einer neuen anodischen Welle zu erkennen gibt. Die Ergebnisse sind durch folgendes Schema erklärbar:



Infolgedessen ist der Elektrodenvorgang eine Zweielektronen-Oxydation von 1 zum Nitroso-Zwischenprodukt 2, das sich entweder mit dem stark nucleophilen Ausgangsmaterial 1 zu 3 kondensieren kann, oder sich zu einer Mischung von Formaldehyd (4) und Formaldehydoxim (5) umlagert, die man mit 2,4-Dinitro-phenylhydrazin abfangen kann. Die relative Geschwindigkeit der Kondensation und der Umlagerung ist temperaturabhängig in der Weise, daß man bei niedriger Temperatur und höherer Konzentration von 1 (d. h. auch höherer Stromstärke) eine höhere Ausbeute an 3 erhält. Oxydiert man z. B. 2.0 g 1 in 1 *n* KOH bei 2–4° (Eiskühlung), so kann man polarographisch 59% Ausbeute an 3 bestimmen und 39% 4 und 5 als 2,4-Dinitrophenylhydrazon isolieren. Bei 28–30° (ohne Kühlung) beträgt die Ausbeute an 3 nur 32%, an 4 und 5 entsprechend mehr. Ein präparativer Ansatz mit 0.25 Mol 1 gibt bei 2–6° polarographisch 85% 3, das nach kontinuierlicher Extraktion und mehrmaliger Fraktionierung in 60proz. Reinausbeute isoliert wurde. Umpolung der Zelle und nachfolgende Reduktion ohne Isolierung von 3 gab 70% 6 (polarographische Analyse), das zu 65% nach Umkristallisieren aus Äthanol/Salzsäure/Äther⁶⁾ als Dihydrochlorid isoliert wurde; alle Ausbeuten von 6 sind auf 1 bezogen unter der Voraussetzung, daß 2 Mol 1 höchstens 1 Mol 3 oder 6 liefern können.

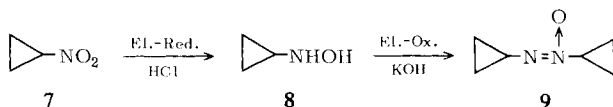
⁵⁾ P. E. Iversen und H. Lund, *Analytic. Chem.* **41**, 1322 (1969).

⁶⁾ H. H. Hatt, *Org. Syntheses* **16**, 18 (1936).

Elektrolytische Reduktion von 2.0 g **3** bei 2–4° in 1 *n* KOH gab 94% **6** (polarographische Analyse), das mit 83% Ausbeute als Dihydrochlorid isoliert wurde.

Die dreistufige Elektrosynthese von **6** aus Nitromethan ohne Isolierung der Zwischenprodukte **1** und **3** verläuft ebenfalls glatt mit 50–55% Ausbeute (bezogen auf Nitromethan) im 0.25-Mol-Maßstab (s. u.), wobei die erste Reduktion zu **1** in saurer Lösung vorgenommen werden muß. Die polarographische Ausbeute dieser Stufe beträgt ungefähr 90%. Die nachfolgende Oxydation **1** → **3** und Reduktion **3** → **6** wird nach Zusatz von Base (festes KOH) in derselben Zelle und Lösung nur bei Umpolung der Anode und Kathode durchgeführt.

Eine Untersuchung der Möglichkeit, dieses Syntheseprinzip auf andere Nitroalkane (oder *N*-Alkyl-hydroxylamine) auszudehnen, ist im Gange. Dabei gelang die Herstellung der ersten Azoxyverbindung der Cyclopropanreihe, des Azoxycyclopropan (**9**).



Elektrolytische Reduktion von Nitrocyclopropan (**7**) in saurem Medium führt zum *N*-Cyclopropyl-hydroxylamin (**8**), das wir aber nicht isolieren konnten; **8** war schon bekannt⁷⁾, ist aber noch nicht rein dargestellt und charakterisiert worden. Die saure Lösung von **8** scheint stabil zu sein, und eine Probe weist in alkalischer Lösung an der Quecksilber-Tropfelektrode die erwartete anodische Welle auf. Versuche zur Isolierung als Hydrochlorid oder Oxalat oder Abfangen als *p*-Nitro-benzaldehydnitron schlugen aber fehl. Statt dessen wurde die Lösung ohne Isolierung von **8** nach Zusatz von Base elektrolytisch oxydiert, und **9** wurde mit 34% Ausbeute isoliert. Die Identität der isolierten Substanz wurde durch die Beobachtung des Molekular-Ions im hochaufgelösten Massenspektrum gesichert.

Der Verfasser ist Herrn Prof. Dr. *Th. J. de Boer*, Laboratorium für Organische Chemie der Universität Amsterdam, für die Aufnahme des hochaufgelösten Massenspektrums von Azoxycyclopropan und für die Überlassung einer Probe des Nitrocyclopropan zu großem Dank verpflichtet.

Beschreibung der Versuche

Azoxymethan (3) aus N-Methyl-hydroxylamin (1): Zu einer entgasten 1 *n* KOH-Lösung in einer konventionellen Glaszelle vom H-Typ⁸⁾ (ca. 400 ccm Rauminhalt) fügt man 20.9 g (0.25 Mol) **1** als Hydrochlorid²⁾ und 15 g KOH (der Kathoden- und Zwischenraum enthält auch 1 *n* KOH) und elektrolysiert unter Eiskühlung mit einer gerührten Quecksilberanode und Graphitkathode bei einem negativeren Anodenpotential als –0.2 V gegen Ag/AgCl mittels eines Potentiostaten⁹⁾. Daß man hier mit einem negativen Anodenpotential arbeitet, liegt an der Wahl der Bezugselektrode. Es ist schwierig, eine gewisse Oxydation des Elektrodenmaterials ganz zu vermeiden, die sich durch eine Trübung des Anolyten durch HgO erkennen

⁷⁾ R. Stammer, J. B. F. N. Engberts und Th. J. de Boer, *Recueil Trav. chim. Pays-Bas* **89**, 169 (1970).

⁸⁾ P. E. Iversen, *J. chem. Educat.* **48**, 136 (1971).

⁹⁾ Ein Gerät der Firma Tage Juul Electronic, Tvedvangen 297, 2730 Herlev, Dänemark, wurde verwendet.

läßt. Die Elektrolyse dauert 14–16 Stdn. und der Anolyt wird allmählich bräunlich. Danach wird der Anolyt auf 500 ccm verdünnt, eine 0.5-ccm-Probe für die polarographische Analyse entnommen, die Hauptmenge aber mit CH_2Cl_2 kontinuierlich extrahiert. Wegen des recht hohen Dampfdruckes von **3** ist es notwendig, die Extraktionsflüssigkeit einmal zu erneuern, um eine vollständige Extraktion zu sichern. Diese läßt sich bequem polarographisch anhand der kathodischen Welle verfolgen. Nach Trocknen über Na_2SO_4 wird der CH_2Cl_2 -Extrakt mehrmals fraktioniert, und man erhält schließlich 5.6 g (60%) **3** von über 98proz. gaschromatographischer Reinheit, Sdp.₇₅₀ 95–100°, n_D^{25} 1.4244. — IR (Film): 1530 und 1346/cm. — NMR (CCl_4 , 60 MHz): δ 3.07 und 4.01, reine Flüssigkeit: δ 3.06 und 4.06 (Lit.¹⁰): Sdp.₇₆₀ 98°, n_D^{25} 1.4300, IR: 1527 und 1342/cm; NMR¹¹), vgl. ¹²), reine Flüssigkeit, 60 MHz: δ 4.16 und 3.16).

1.2-Dimethyl-hydrazin (6) aus Nitromethan: 15.0 ccm (0.277 Mol) Nitromethan werden in derselben Zelle bei einem positiveren Potential als -0.9 V gegen Ag/AgCl unter Eiskühlung in 1 *n* HCl (mit 5 Vol.-% Äthanol) reduziert. Dem farblosen Katholyten werden 50 g KOH zugefügt, Anoden- und Zwischenraum auf dieselbe Weise alkalisch gemacht, die Zelle umpolt und die Oxydation wie oben durchgeführt. Anode und Kathode werden nochmals umpolt, und die farbige Lösung von **3** wird direkt (stets unter Eiskühlung) bei einem positiveren Potential als -1.6 V weiterreduziert. Der Katholyt ist am Ende wieder farblos, und die Elektrolyse dauert im ganzen etwa 3 Tage. Der Katholyt wird auf 500 ccm verdünnt, eine 0.5-ccm-Probe für die polarographische Analyse⁵) entnommen, die Hauptmenge mit konz. Salzsäure angesäuert und i. Vak. zur Trockne gedampft. Der Rückstand wird mit $350 + 2 \times 50$ ccm siedendem Äthanol extrahiert, heiß filtriert und das Äthanol wieder i. Vak. entfernt. Das gelbbraune rohe Dihydrochlorid wird aus Äthanol/Salzsäure/Äther⁶) umkristallisiert und die Mutterlauge wieder aufgearbeitet; Ausb. 9.5–10 g (51–54%, bezogen auf Nitromethan), Schmp. 164–166° (Lit.⁶): 165–167°). Das IR-Spektrum (KBr) stimmt mit dem einer authentischen Probe⁶) überein.

Azoxycyclopropan (9) aus Nitrocyclopropan (7): 2.0 ccm (26.4 mMol) **7**¹³) werden in 0.5 *n* HCl + 20 Vol.-% gesätt. KCl-Lösung reduziert. Die Versuchsbedingungen sind wie vorstehend, nur verwendet man hier zweckmäßig eine kleinere Zelle von ungefähr 200 ccm Katholytenvolumen. Nach beendeter Reduktion werden dem Katholyten 10 g KOH zugefügt und die Lösung von **8** nach Umpolen der Elektroden wie oben bei **3** oxydiert; Gesamtelektrolysedauer $1\frac{1}{2}$ Tage. Der Anolyt wird zweimal mit 100 ccm Äther extrahiert, die Ätherlösung über Na_2SO_4 getrocknet, das Lösungsmittel abgedampft und der ölige Rückstand bei erniedrigtem Druck destilliert. Ausb. 0.57 g **9** (34%, bezogen auf **7**), Sdp.₄₀ 104–107° mit über 95proz. gaschromatographischer Reinheit. Gefundene Masse des Molekül-Ions im hochaufgelösten Massenspektrum (Gerät: AEI-MS 9): 126.07933; berechnet für $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}$: 126.07931. Azoxy-Schwingungen¹⁰) im IR-Spektrum (Film): 1493 und 1336/cm. Die Fragmentierung im Massenspektrometer und das 60-MHz-NMR-Spektrum sind zu kompliziert, um eine einfache Interpretation zu gestatten.

¹⁰) B. W. Langley, B. Lythgoe und L. S. Rayner, J. chem. Soc. [London] **1952**, 4191.

¹¹) B. H. Korsch und N. V. Riggs, Tetrahedron Letters [London] **1964**, 523.

¹²) J. P. Freeman, J. org. Chemistry **28**, 2508 (1963).

¹³) Abbott Laboratories (Erf. P. G. Bay), Amer. Pat. 3 100 805, C. A. **60**, 421b (1964). Während unserer Vakuumfraktionierung des Rohproduktes (10–12 g) trat eine kleinere Explosion auf, wahrscheinlich infolge lokaler Überhitzung.