

## Kinetik des thermischen Zerfalls einiger unsymmetrischer Azoverbindungen der Struktur $\text{Ar}-\text{N}=\text{N}-\text{C}(\text{CH}_3)_2(\text{NO}_2)$

Robert Kerber<sup>\*)</sup>\*, Oskar Nuyken<sup>\*)</sup> und Ludwig Weithmann<sup>\*\*)</sup>

Lehrstuhl für Makromolekulare Stoffe, Technische Universität München<sup>\*)</sup>,  
D-8000 München 2, Arcisstraße 21, und

Lehrstuhl II für Technische Chemie, Technische Universität Berlin<sup>\*\*)</sup>

Eingegangen am 4. November 1974

---

2-Arylazo-2-nitropropane zerfallen in Lösung bei Temperaturen um 140°C nach einem Zeitgesetz 1. Ordnung mit Aktivierungsenergien zwischen 130 und 150 kJ/mol, abhängig vom Substituenten am Aromaten. Gasförmige und nichtflüchtige Zerfallsprodukte werden analysiert und deren Bildungsmechanismus diskutiert. Die nichtflüchtigen Zersetzungsprodukte entstehen größtenteils durch Reaktion der Fragmente der Ausgangsverbindung mit dem Lösungsmittel. Das in einem Fall (4) als Zersetzungsprodukt isolierte 7-Methylindazol legt nahe, die Fragmentierung der Azo-Verbindung über Aryldiazyl-Stufen zu formulieren.

### Kinetics of the Thermal Decomposition of some Unsymmetric Azo Compounds of the Structure $\text{Ar}-\text{N}=\text{N}-\text{C}(\text{CH}_3)_2(\text{NO}_2)$

2-Arylazo-2-nitropropanes decompose in solution at about 140°C with first order kinetics, the activation energy being 130 to 150 kJ/mole, depending on the aromatic substituents. Gaseous and some of the non-volatile decomposition products have been analyzed and their mechanisms of formation have been discussed. Most of the non-volatile products are formed by the reaction of fragments of the starting compounds with the solvent. One of the isolated reaction products (7-methylindazole) demonstrates quite clearly that the azo compounds decompose *via* aryldiazyl-intermediates.

---

Die Titelverbindungen, deren Synthesen seit längerem bekannt sind<sup>1)</sup>, wurden bisher hinsichtlich ihrer thermischen Stabilität nicht untersucht. Orientierende Vorversuche<sup>2)</sup> zeigten jedoch, daß Temperaturen zwischen 130 und 150°C ausreichen, um diese Verbindungen zu zersetzen, wobei als gasförmige Zersetzungsprodukte Stickstoff und Stickstoffoxid entstehen. Ziel der vorliegenden Untersuchung war vor allem die Aufklärung der Abhängigkeit des thermischen Zerfalls (Bruttoreaktionsordnung, Geschwindigkeitskonstanten, Aktivierungsenergien und Stoßfaktoren) von den Substituenten auf der aromatischen Seite der Verbindung im Vergleich zu früheren Messungen an anderen Azoverbindungen<sup>3,4)</sup>. Außerdem sollte eine Produktanalyse der gasförmigen und nichtflüchtigen

<sup>1)</sup> C. F. Feasley und E. F. Degering, J. Org. Chem. 8, 15 (1943).

<sup>2)</sup> O. Nuyken, unveröffentlichte Ergebnisse.

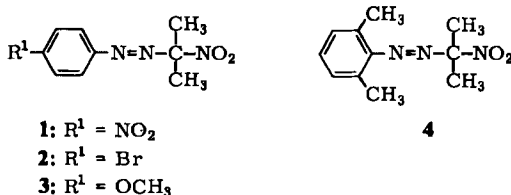
<sup>3)</sup> R. Kerber und O. Nuyken, Makromol. Chem. 164, 183 (1973).

<sup>4)</sup> R. Kerber, O. Nuyken und V. Pasupathy, Makromol. Chem. 170, 155 (1973).

Zersetzungsprodukte Anhaltspunkte über den mutmaßlichen Zerfallsmechanismus, vor allem zur Frage des synchronen oder nichtsynchrone Bruchs der =N–C-Bindungen, liefern.

### 1. Kinetische Messungen

Untersucht wurde der thermische Zerfall von 1–4 (Lösungsmittel: 1,2-Dichlorbenzol):

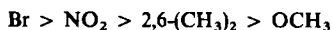


Diese Verbindungen zeigen dabei ein recht unterschiedliches Verhalten: Neben Stickstoff wird als weiteres gasförmiges Reaktionsprodukt Stickstoffoxid (NO) eindeutig identifiziert (1–3) und gaschromatographisch erfaßt. Obwohl der N<sub>2</sub>- und der NO-Gehalt des Reaktionsgases sehr stark mit der Struktur der Ausgangsverbindung variieren, verläuft die Bruttoreaktion in allen Fällen in guter Näherung nach einem Zeitgesetz 1. Ordnung. Aus der nahezu konstanten Zusammensetzung des N<sub>2</sub>/NO-Gemisches über den gesamten Reaktionsverlauf bis zur totalen Zersetzung der Ausgangsverbindungen kann geschlossen werden, daß die Spaltung der C–N-Bindung zwischen Azo-Stickstoff und Nitroisopropylrest geschwindigkeitsbestimmend ist und die Folgeschritte (wie N<sub>2</sub>-Abspaltung aus dem Aryldiazyl-Radikal und die Stabilisierung des Nitroisopropylrestes durch z. B. NO-Abspaltung) relativ schnell erfolgen. Die Ergebnisse der kinetischen Messungen sind in Tab. 1 zusammengestellt.

Tab. 1. Abhängigkeit der Zerfallsgeschwindigkeitskonstanten der 2-Arylazo-2-nitropropane in 1,2-Dichlorbenzol von den Arylsubstituenten und der Temperatur

| Nr. | R <sup>1</sup>                      | $k \cdot 10^5 \text{ [s}^{-1}\text{]}$<br>bei $T \text{ [}^\circ\text{C]}$ |      |      |      |      | $\lg k_0$ | $E_A$<br>[kJ/mol] |
|-----|-------------------------------------|--|------|------|------|------|-----------|-------------------|
|     |                                     | 130  | 135  | 140  | 145  | 150  |           |                   |
| 1   | <i>p</i> -NO <sub>2</sub>           | 10.0   | 15.6 | 24.4 | 40.6 | –    | 13.05     | 134               |
| 2   | <i>p</i> -Br                        | 16.2   | 25.9 | 43.0 | –    | –    | 13.03     | 130               |
| 3   | <i>p</i> -OCH <sub>3</sub>          | –  | 7.4  | 13.0 | 21.7 | 36.7 | 15.40     | 153               |
| 4   | 2,6-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> | –  | 9.0  | 14.4 | 24.2 | 38.6 | 13.68     | 138               |

Im untersuchten Temperaturbereich ergibt sich damit eine Abnahme der Zerfallsgeschwindigkeit in der Reihenfolge:



Die Verbindung 4 ist stabiler als man aus früheren Messungen an ähnlichen Azoverbindungen<sup>4)</sup> erwarten konnte; sie zeigt außerdem einige bemerkenswerte Besonderheiten, die im Kapitel 2 beschrieben werden.

## 2. Produktanalysen

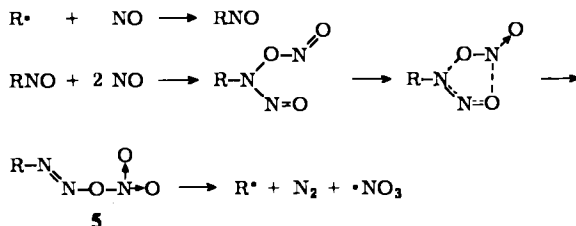
### 2.1. Gasförmige Produkte

Die wichtigsten Ergebnisse der gasanalytischen Untersuchungen zeigt Tab. 2.

Tab. 2. Analytisch bestimmte Zusammensetzungen des Reaktionsgases, jeweils bezogen auf das bei vollständiger Eliminierung von N<sub>2</sub> (bzw. NO) entstehende Volumen

| Nr. | R <sup>1</sup>                      | T [°C]             | % N <sub>2</sub> | % NO |
|-----|-------------------------------------|--------------------|------------------|------|
| 1   | <i>p</i> -NO <sub>2</sub>           | 130.3              | 98.5             | 23.5 |
|     |                                     | 135.0              | 99.3             | 25.4 |
|     |                                     | 139.7              | 99.6             | 26.4 |
|     |                                     | 145.0              | 98.8             | 26.0 |
| 2   | <i>p</i> -Br                        | 129.9              | 80.7             | 3.1  |
|     |                                     | 135.1              | 82.5             | 4.2  |
|     |                                     | 140.2              | 79.5             | 5.0  |
|     |                                     | 145.0 <sub>5</sub> | 78.5             | 6.3  |
| 3   | <i>p</i> -OCH <sub>3</sub>          | 135.0              | 115.0            | 6.1  |
|     |                                     | 140.1              | 116.5            | 6.0  |
|     |                                     | 145.1              | 114.5            | 6.0  |
|     |                                     | 150.0              | 114.5            | 6.0  |
| 4   | 2,6-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> | 135.0              | 78.4             | —    |
|     |                                     | 140.0              | 81.3             | —    |
|     |                                     | 145.0              | 83.0             | —    |
|     |                                     | 150.1              | 83.3             | —    |

Abhängig von der Aromatensubstitution variieren sowohl der N<sub>2</sub>- als auch der NO-Gehalt der Reaktionsgase. Während für R<sup>1</sup> = NO<sub>2</sub> (1) der Azo-Stickstoff nahezu quantitativ abgespalten wird, treten bei R<sup>1</sup> = Br (2) und 2,6-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (4) temperaturabhängige Fehlvolumina von ca. 20%, bei R<sup>1</sup> = OCH<sub>3</sub> (3) jedoch ein reproduzierbarer Stickstoffüberschuß von ca. 15% auf. Die Fehlvolumina können in Anlehnung an frühere Interpretationen<sup>3,4)</sup> mit dem nichtsynchrone Bruch der C-N-Bindungen der C-N=N-C-Gruppe erklärt werden. Die Weiterreaktion der intermediär entstehenden Aryldiazylradikale zu stabilen stickstoffhaltigen Verbindungen dürfte auch hier die Ursache für die Abweichung des tatsächlichen N<sub>2</sub>-Endvolumens vom theoretischen, aus der Einwaage zu ermittelnden, Endwert sein. Etwas überraschend ist das Fehlvolumen bei der Verbindung 4, da z. B. bei Thermolyse von (2,6-Dimethylphenylazo)methylmalononitril<sup>4)</sup> N<sub>2</sub> quantitativ entwickelt wird und dabei die Annahme berechtigt erscheint, daß stickstoffzurückhaltende Folgereaktionen nur dann eintreten, wenn die Positionen 2 und 6 am Aromaten nicht durch Alkylgruppen blockiert sind. Hier jedoch reagieren die Methyl-

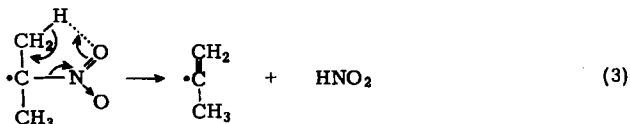
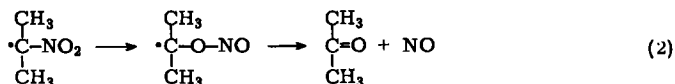
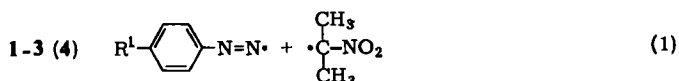


gruppen z. T. mit dem benachbarten Diazyl-Radikal, allerdings bei höheren Thermolyse-temperaturen. Ebenso überraschend ist das festgestellte  $N_2$ -Mehrvolumen bei der quantitativen Zersetzung von 2-(*p*-Methoxyphenylazo)-2-nitropropan. Grund dafür kann nur eine wahrscheinlich sehr komplexe Folgereaktion des intermediär abgespaltenen NO mit Radikalen aus dem Zerfall sein, die als stabiles Endprodukt Stickstoff liefern, wie dies von verschiedenen Autoren<sup>5-9)</sup> für die Thermolyse von Radikalbildnern in Gegenwart von NO formuliert wird.

(Die Verbindung 5 wurde von Bamberger<sup>10)</sup> durch die Reaktion von Nitrosobenzol mit NO erhalten.)

Die Frage nach der Herkunft des NO ist relativ leicht zu beantworten. Es kann nur aus der Nitrogruppe am Aliphatenrest stammen. Bei Verbindung 1 könnte es zwar prinzipiell auch aus der aromatischen  $NO_2$ -Gruppe entstanden sein, doch sprechen verschiedene Gründe gegen eine derartige Annahme. So wird unter den angewendeten Reaktionsbedingungen keine Abspaltung aus aromatischen Nitroverbindungen (z. B. Nitrobenzol) beobachtet. Außerdem ist bei der Zersetzung einer entsprechenden Azoverbindung, die anstelle der aliphatischen  $NO_2$ -Gruppe eine CN-Gruppe besitzt, NO im Reaktionsgas nicht nachweisbar. Vor allem aber wird der *p*-Nitrophenylrest nahezu quantitativ in den Zersetzungsprodukten gefunden.

Auch Nitroalkane spalten erst bei wesentlich höheren als den hier angewendeten Temperaturen HONO bzw. NO ab<sup>11-13)</sup>, so daß die direkte NO-Abspaltung aus der Ausgangsverbindung deshalb unwahrscheinlich erscheint. Es ist vielmehr anzunehmen, daß zunächst ein Zerfall gemäß (1) erfolgt und das Aliphaten-Radikal entweder nach Isomerisierung homolytisch nach (2) in Keton und NO<sup>14,15)</sup> oder nach einem cyclischen Mechanismus (3) weiter zerfällt.



<sup>5)</sup> J. F. Brown, J. Amer. Chem. Soc. **79**, 2480 (1957).

<sup>6)</sup> Y. Rees und G. H. Williams, Advan. Free Radical Chem. **3**, 199 (1969).

<sup>7)</sup> R. J. Crawford und K. Takagi, J. Amer. Chem. Soc. **94**, 7406 (1972).

<sup>8)</sup> L. Bait und B. G. Gowenlock, Trans. Faraday Soc. **56**, 682 (1960).

<sup>9)</sup> O. P. Strausz und H. E. Gunning, Can. J. Chem. **41**, 1207 (1963).

<sup>10)</sup> E. Bamberger, Ber. Deut. Chem. Ges. **30**, 506 (1897).

<sup>11)</sup> R. Shaw, Int. J. Chem. Kinet. **5**, 261 (1973).

<sup>12)</sup> T. L. Cottrell, T. E. Graham und T. Y. Reid, Trans. Faraday Soc. **47**, 584 (1951).

<sup>13)</sup> N. M. M. Nibbering, T. J. DeBoer und H. J. Hofmann, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **84**, 481 (1965).

<sup>14)</sup> G. R. McMillan, J. Phys. Chem. **67**, 931 (1963).

<sup>15)</sup> G. R. McMillan, J. Amer. Chem. Soc. **84**, 4007 (1962).

Als Spaltprodukt des instabilen  $\text{HNO}_2$  wird dann Stickstoff gebildet<sup>16)</sup>. Bisher gelang es nicht, neben NO eines der nach den Reaktionswegen (2) und (3) denkbaren Endprodukte nachzuweisen, so daß möglicherweise weitere Nebenreaktionen zu berücksichtigen sind. Die Tab. 2 zeigt ferner, daß sich beim thermischen Zerfall von 4 kein NO nachweisen ließ. Als Ursache dafür kommen sowohl Oxidations-, Substitutions- sowie Radikalabfangreaktionen in Betracht, die natürlich auch bei der Zersetzung der anderen Azoverbindungen (1–3) auftreten und somit erklären können, warum in keinem Fall die theoretisch mögliche Menge NO in die Gasphase übergeht.

## 2.2. Nichtflüchtige Zersetzungsprodukte

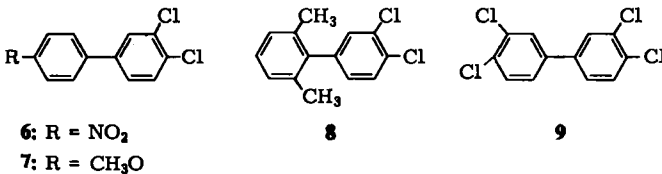
Aus dem Rückstand der vollständigen Zersetzung von jeweils 3 g Ausgangsverbindung in 500 ml 1,2-Dichlorbenzol konnten nach Abtrennung des Lösungsmittels verschiedene Produkte isoliert werden.

1: Hauptfraktion des Zersetzungsrückstandes der Azoverbindung 1 ist 6. Nahezu 100% der Nitroaryl-Radikale reagieren mit dem Lösungsmittel.

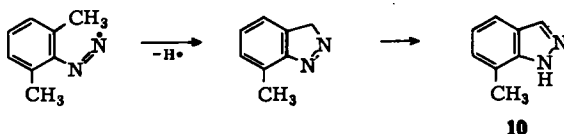
2: Wurde nicht näher untersucht.

3: Ebenso wie bei 1 ist das Hauptprodukt der Zersetzung ein substituiertes Biphenyl (7), das durch Kombination des Methoxyphenyl-Radikals mit Lösungsmittelmolekülen entsteht.

4: Diese Verbindung wurde wegen der überraschenden Zusammensetzung des Reaktionsgases sowie wegen des  $\text{N}_2$ -Fehlervolumens bei vollständiger Zersetzung näher untersucht, vor allem, um auch quantitativ weniger bedeutsame Nebenprodukte, die aber über den Mechanismus des Zerfalls Aufschluß geben können, zu erfassen.



Ebenso wie bei 1 und 3 reagiert ein Teil der Arylfragmente der Ausgangsverbindung mit dem Lösungsmittel und ergibt 8. Gefunden wurde ferner 9. Diese Verbindung tritt sicherlich auch bei der Zersetzung der anderen Azoverbindungen auf, wenn das Lösungsmittel als Radikal-Kettenüberträger fungiert. Das Stickstoff-Defizit läßt sich befriedigend mit dem isolierten 7-Methylindazol (10) erklären, dessen Entstehung aus dem 2,6-Dimethylphenylazyl-Radikal, evtl. unter Mitwirkung von NO oder  $\cdot\text{C}(\text{CH}_3)_2(\text{NO}_2)$  als Oxidationsmittel, formuliert werden kann:



<sup>16)</sup> K. Glänzer und J. Troe, *Helv. Chim. Acta* **56**, 1691 (1973).

20 Mol-% der Azoverbindung **4** wurden als 7-Methylindazol wiedergefunden. Dieses Ergebnis korreliert ausgezeichnet mit den 20% Fehlvolumen, das die kinetischen Messungen ergaben.

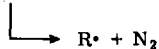
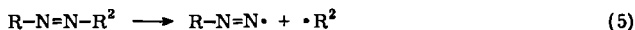
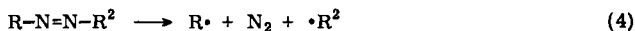
7-Methylindazol könnte jedoch auch nach einem von *Huisgen*<sup>17)</sup> an Aryldiazoacetaten beschriebenen cyclischen Mechanismus entstanden sein. Nachdem aber unter vergleichbaren Bedingungen (Erwärmen in verschiedenen Alkoholen zwischen 30 und 80°C) 2-(2,6-Dimethylphenylazo)-2-nitropropan (**4**) nicht reagiert, kann diese Möglichkeit ausgeschlossen werden. Wird dagegen Eisessig als Lösungsmittel eingesetzt, beginnt die Zersetzung bereits bei ca. 30°C und verläuft, wie volumetrisch bestimmt werden konnte, unter quantitativer Stickstoff-Freisetzung. Die Übereinstimmung zwischen UV-spektroskopisch und volumetrisch bestimmten Geschwindigkeitskonstanten sowie zwischen der Aktivierungsenergie von 111 kJ/mol (Tab. 3) mit üblicherweise für den Zerfall von Diazoniumsalzen gefundenen Daten<sup>18)</sup> und schließlich die Tatsache, daß aus 2,6-Dimethyldiazoniumsalzen kein Indazol entsteht<sup>17)</sup>, sind deutliche Hinweise, daß **4** in Eisessig dissoziiert und dann als Diazoniumsalz zerfällt.

Tab. 3. Zersetzung der Verbindung **4** in Eisessig

| T [°C] | k · 10 <sup>5</sup> [s <sup>-1</sup> ] | Methode | N <sub>2</sub> -Menge |
|--------|--|---------|-----------------------|
| 61     | 17.1                                   | UV      |                       |
| 63     | 21.5                                   | UV      |                       |
| 65     | 31.6                                   | UV      |                       |
| 67     | 34.9                                   | UV      |                       |
| 69     | 45.2                                   | UV      |                       |
| 70     | 56.5                                   | volum.  | quantitativ           |
| 74     | 80.0                                   | UV      |                       |
| 75     | 90.5                                   | UV      |                       |

### 3. Primärschritt des Zerfalls

Durch Bestimmung des sekundären Isotopeneffektes<sup>19, 20)</sup>, durch Einsatz optisch aktiver Azoverbindungen und Beobachtung der Racemisierung<sup>21, 22)</sup>, Änderung der Zerfallsgeschwindigkeit bei Variation des Lösungsmittels<sup>23-25)</sup> sowie der Zerfallsproduktanalyse<sup>4)</sup> ergeben sich Entscheidungskriterien für einen 1-Schritt- (**4**) oder 2-Schritt-Mechanismus (**5**) zur Stickstoffentwicklung.



<sup>17)</sup> R. *Huisgen* und H. *Nakaten*, *Liebigs Ann. Chem.* **586**, 84 (1954).

<sup>18)</sup> D. F. *De Taer* und A. R. *Ballentine*, *J. Amer. Chem. Soc.* **78**, 3916 (1956).

<sup>19)</sup> S. *Seltzer*, *J. Amer. Chem. Soc.* **83**, 2625 (1961).

<sup>20)</sup> S. *Seltzer* und F. T. *Dunne*, *J. Amer. Chem. Soc.* **87**, 2628 (1965).

<sup>21)</sup> R. A. *Johnson* und S. *Seltzer*, *J. Amer. Chem. Soc.* **95**, 938 (1973).

<sup>22)</sup> N. A. *Porter* und L. J. *Marnett*, *J. Amer. Chem. Soc.* **95**, 4361 (1973).

<sup>23)</sup> W. A. *Pryor*, J. T. *Echols* und K. *Smith*, *J. Amer. Chem. Soc.* **88**, 1189 (1966).

<sup>24)</sup> W. A. *Pryor* und K. *Smith*, *J. Amer. Chem. Soc.* **89**, 1741 (1967).

<sup>25)</sup> R. *Steinhausen*, Diplomarbeit, Techn. Univ. Berlin 1973.

Beim Zerfall von 2-Arylazo-2-nitropropanen sind das in einigen Fällen beobachtete Stickstoff-Defizit (nach vollständiger Zersetzung fehlen ca. 20% des erwarteten Volumens), sowie die Bildung des 7-Methylindazols (10) aus 4 eindeutige Hinweise für das Auftreten von  $R-N=N\cdot$  ( $R = \text{Aryl}$ ) als Zwischenprodukt, welches dann zu 10 weiterreagiert und damit zum  $N_2$ -Defizit führt. Stickstoff-Fehlvolamina könnten bei Gültigkeit des Mechanismus (4) nicht auftreten. Das bei der Zersetzung der Azoverbindung 3 beobachtete  $N_2$ -Mehrvolumen ist, wie bereits beschrieben, vermutlich auf die Überführung des in Folgeschritten entstehenden NO in zusätzlichen Stickstoff zurückzuführen (vgl. 2.1.).

## Experimenteller Teil

Die Analysendaten wurden mit folgenden Geräten erhalten: MS (Varian MAT CH 7), IR (Perkin Elmer 451), NMR (Varian A 60, Tetramethylsilan als Standard).

*Azoverbindungen 1–4:* Die Synthese erfolgte analog zu einer Vorschrift<sup>1,26)</sup>, die insofern modifiziert wurde, als 2-Nitropropan vor der Kupplung mit dem entsprechenden Diazoniumsalz mittels einer äquivalenten Menge Natronlauge in die Salzform übergeführt wird.

*2-Nitro-2-(4-nitrophenylazo)propan (1):* Gelborangefarbene Kristalle (Äther/Petroläther), Schmp. 104–105°C, Ausb. 93%. – MS (Ausschnitt, 70 eV, 120°C):  $m/e = 238$  (sehr schwach), 192 (49%), 151 (49), 150 (100), 105 (42), 76 (40), 75 (49), 30 (45). – IR ( $CHCl_3$ ):  $NO_2$  1550, 1520,  $1350\text{ cm}^{-1}$ . – NMR ( $CDCl_3$ ),  $\delta$ (ppm): 8.2 (dd, 4H), 1.95 (s, 6H).

$C_9H_{10}N_4O_4$  (238.2) Ber. C 45.38 H 4.23 N 23.52 Gef. C 45.50 H 4.34 N 23.87

*2-(4-Bromphenylazo)-2-nitropropan (2):* Rote Nadeln (Äther/Petroläther), Schmp. 91°C, Ausb. 77%. – MS (Ausschnitt, 70 eV, 120°C):  $m/e = 271/273$  (sehr schwach), 225/227 (27%/27%), 184/186 (50/50), 183/185 (78/78), 155/157, (100/100), 76 (58), 30 (36). – IR ( $CHCl_3$ ):  $NO_2$  1550,  $1350\text{ cm}^{-1}$ . – NMR ( $CDCl_3$ ),  $\delta$ (ppm): 1.9 (s, 6H), 7.6 (s, 4H).

$C_9H_{10}BrN_3O_2$  (272.1) Ber. C 39.73 H 3.70 Br 29.37 N 15.44  
Gef. C 40.46 H 3.73 Br 29.30 N 15.39

*2-(4-Methoxyphenylazo)-2-nitropropan (3):* Gelbe Kristalle (Äther/Petroläther), Schmp. 34 bis 35°C, Ausb. 63%. – MS (Ausschnitt, 70 eV, 25°C):  $m/e = 223$  (sehr schwach), 177 (50%), 136 (100), 135 (64), 107 (84), 92 (37), 77 (55), 30 (26). – IR ( $CHCl_3$ ):  $NO_2$  1550, 1350,  $OCH_3$  2840, C–O–C 1250,  $1030\text{ cm}^{-1}$ . – NMR ( $CDCl_3$ ),  $\delta$ (ppm): 1.9 (s, 6H), 3.8 (s, 3H), 7.35 (dd, 4H).

$C_{10}H_{13}N_3O_3$  (223.2) Ber. C 53.80 H 5.84 N 18.82 Gef. C 53.84 H 5.85 N 18.73

*2-(2,6-Dimethylphenylazo)-2-nitropropan (4):* Gelbes Öl, Ausb. 73%. – MS (Ausschnitt, 70 eV, 75°C):  $m/e = 221$  (sehr schwach), 175 (62%), 159 (33), 133 (91), 118 (57), 106 (89), 105 (98), 91 (100), 79 (84), 77 (92), 30 (30). – IR ( $CHCl_3$ ):  $NO_2$  1550,  $1350\text{ cm}^{-1}$ . NMR ( $CDCl_3$ ),  $\delta$ (ppm): 1.9 (s, 6H), 2.25 (s, 6H), 7.05 (s, 3H).

$C_{11}H_{15}N_3O_2$  (221.3) Ber. C 59.71 H 6.83 N 19.00 Gef. C 59.61 H 6.71 N 18.43

*Zerfallsprodukte ( $N_2$ , NO, 6–10):* Die flüchtigen Zerfallsprodukte  $N_2$  und NO wurden während der kinetischen Messungen in einer Gasbürette aufgefangen und gaschromatographisch qualitativ und quantitativ untersucht. Die Ergebnisse der Gasanalysen zeigt Tab. 2. Das Mischungsverhältnis  $N_2/NO$  bleibt während einer Messung nahezu konstant. Als Gaschromatograph wurde ein umgebauter C,H,N-Analysator der Fa. Hewlett-Packard mit einer Reproduzierbarkeit von ca. 1% eingesetzt (2-m-Trennröhr,  $\frac{1}{2}$  Zoll  $\varnothing$ , Kupfer, 25 g Molekularsieb 13 X, Meshrange 60/80, Trägergas Helium 40 ml/min, Gastemp. 23°C). Zur Untersuchung der nichtflüchtigen Zerfallsprodukte

<sup>26)</sup> R. R. Philips, Org. React. 10, 12 (1959).

wurden jeweils 3 g Azoverbindung 1, 3 und 4 in 500 ml 1,2-Dichlorbenzol unter Stickstoffatmosphäre etwa 10 Halbwertszeiten lang bei 140°C erhitzt. Nach Entfernen der Lösungsmittelreste wurde der dickflüssige dunkelbraune Rückstand einer Säulenchromatographie unterworfen (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> neutral, 10% H<sub>2</sub>O). Als Eluierungsmittel wurde zunächst Petroläther und anschließend Petroläther/Äther-Gemische mit steigendem Äthergehalt und schließlich bei Bedarf auch reines Äthanol eingesetzt.

**3,4-Dichlor-4'-nitrophenyl (6):** Farblose Kristalle, Eluierung der Zersetzungsprodukte mit Petroläther/Äther bis 100% Äther, mehrfache Umkristallisation aus CHCl<sub>3</sub>. Schmp. 167°C, Rohausb. 3 g (ca. 90%). — MS (Ausschnitt, 70 eV, 130°C): *m/e* = 269/267 (50%/75%), 239/237 (11/16), 223/221 (4/6), 211/209 (12/19), 188/186 (133/100), 151/150 (40/40), 30 (26). — IR (KBr): NO<sub>2</sub> 1520, 1350 cm<sup>-1</sup>. — NMR (DMSO), δ(ppm): 7.95 (dd, 4H) *p*-disubstituiert, 7.3–8.0 (m, 3H).

C<sub>12</sub>H<sub>7</sub>Cl<sub>2</sub>NO<sub>2</sub> (268.1) Ber. C 53.76 H 2.61 Cl 26.44 N 5.22

Gef. C 53.60 H 2.65 Cl 26.37 N 5.05

**3,4-Dichlor-4'-methoxybiphenyl (7):** Farblose Flüssigkeit, Eluierung mit Petroläther/Äther, Sdp. 100°C/0.1 Torr. Ausb. 2 g (ca. 62%). — MS (Ausschnitt, 70 eV, 70°C): *m/e* = 254/252 (67%/100%), 239/237 (11/16), 211/209 (12/19), 161 (25), 104 (28), 77 (16). — IR (CCl<sub>4</sub>): OCH<sub>3</sub> 2840 cm<sup>-1</sup>. — NMR (CCl<sub>4</sub>), δ(ppm): 6.8–7.6 (m, 7H), 3.8 (s, 3H).

C<sub>13</sub>H<sub>10</sub>Cl<sub>2</sub>O (253.1) Ber. C 61.68 H 3.98 Cl 28.01 Gef. C 61.68 H 3.90 Cl 28.07

**3,4-Dichlor-2',6'-dimethylbiphenyl (8):** Farblose Flüssigkeit, Eluierung mit Petroläther/Äther, in reiner Form wurden nur wenige Milligramm erhalten, die zur Bestimmung eines Massenspektrums ausreichen, ein anderes Substitutionsmuster ist daher nicht auszuschließen. — MS (Ausschnitt, 70 eV, 60°C): *m/e* = 252/250 (67%/100%), 237/235 (11/16), 222/220 (10/15), 217/215 (11/33), 180 (74), 179 (71), 165 (73).

**3,3',4,4'-Tetrachlorbiphenyl (9):** Farblose Flüssigkeit (Eluierung mit Petroläther/Äther), die in so geringer Menge gewonnen wurde, daß außer dem MS keine weiteren analytischen Daten erhalten werden konnten. — MS (Ausschnitt, 70 eV, 60°C): *m/e* = 296/294/292/290 (14%/50%/100%/71%). Die Intensitätsverhältnisse entsprechen der Isotopenverteilung für 4 Chloratome.

**7-Methylindazol (10):** Entsteht bei der Zersetzung der Azoverbindung 4, farblose Kristalle, nach Sublimation bei 100°C/0.1 Torr Schmp. 136–138°C<sup>27, 28)</sup>. — MS (Ausschnitt, 70 eV, 100°C)<sup>29)</sup>: *m/e* = 132 (100%), 131 (68), 105 (18), 104 (23), 77 (29), 52 (20), 51 (30). — IR (CHCl<sub>3</sub>): NH 3450 bis 2600 cm<sup>-1</sup>. — NMR (CDCl<sub>3</sub>)<sup>30)</sup>, δ(ppm): NH 11.0 (s, 1H), 3-H 8.15 (s, 1H), 4-H 7.5–7.7 (m, 1H), 5,6-H 7.0–7.2 (m, 2H), CH<sub>3</sub> 2.16 (s, 3H).

C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub> (132.2) Ber. C 72.70 H 6.10 N 21.19 Gef. C 72.73 H 6.10 N 21.44

**Kinetische Messungen:** Hier wurde das schon an anderer Stelle ausführlich beschriebene volumetrische Verfahren zur Bestimmung der Zerfallsgeschwindigkeitskonstanten eingesetzt<sup>3, 4)</sup>. Als Sperrflüssigkeit diente Quecksilber. Außerdem war die Gasbürette für Probeentnahmen mittels verschließbarer Gasspritzen modifiziert worden. In einigen Fällen wurde Helium als Schutzgas eingesetzt, um die Änderung des Verhältnisses NO/N<sub>2</sub> mit dem Fortschritt der Reaktion genauer bestimmen zu können. Die UV-Messungen erfolgten im Absorptionsmaximum von 4 bei 420 nm in thermostatisierten Küvetten von ca. 5 ml Inhalt und bei Konzentrationen zwischen 10<sup>-4</sup> und 5 × 10<sup>-2</sup> mol/Liter, während für die volumetrischen Messungen 100 ml der ca. 10<sup>-3</sup> bis 2 × 10<sup>-3</sup> M Lösungen der jeweiligen Azoverbindungen verwendet wurden.

<sup>27)</sup> P. Jacobsen und L. Huber, Ber. Deut. Chem. Ges. 4, 667 (1908).

<sup>28)</sup> Ch. Rüchardt und V. Hassmann, Synthesis 1972, 375.

<sup>29)</sup> A. L. Jennings und J. E. Boggs, J. Org. Chem. 29, 2065 (1964).

<sup>30)</sup> P. J. Black und M. L. Hettermann, Aust. J. Chem. 16, 1051 (1963).