

Aliphatische Azoverbindungen, XII¹⁾

Einfluß der Solvenspolarität auf die Zerfallsgeschwindigkeit cyclischer Azoverbindungen

Werner Duismann und Christoph Röchardt*

Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg,
Albertstr. 21, D-7800 Freiburg i. Br.

Eingegangen am 2. Mai 1977

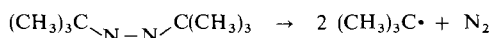
Die Zerfallsgeschwindigkeiten der cyclischen *cis*-Azoverbindungen **3** ($n = 5, 6$) stehen in linearer Beziehung zur Polarität des Solvens (E_T^{30}). Der Zerfall des *trans*-Azoalkans **3** ($n = 8$) und der cyclischen Azonitrile **5** und **6** wird vom Solvenswechsel nicht beeinflusst. Der Solvenseffekt wird durch Solvatation im Grundzustand gedeutet, die im Übergangszustand der Reaktion entfällt. Die Mechanismen der Zerfallsreaktionen cyclischer und offener *cis*-Azoverbindungen werden diskutiert.

Aliphatic Azo Compounds, XII¹⁾

Influence of Solvent Polarity on the Rates of Decomposition of Cyclic Azo Compounds

A linear relation is observed between the solvent polarity as measured by E_T^{30} and the rates of decomposition of the cyclic azo compounds **3** ($n = 5, 6$). The decomposition of **3** ($n = 8$) and of the cyclic azonitriles **5** and **6** is not influenced by a solvent change. The observed solvent effects are interpreted as being due to ground state solvation, which is lost in the activation process. The mechanisms of decomposition of cyclic and open chain *cis*-azo compounds are discussed.

Während die Zerfallskonstanten von *trans*-Azoalkanen von der Polarität des Lösungsmittels nicht oder nur wenig beeinflusst werden^{2,3)}, wurde jüngst für zwei *cis*-Azoalkane ein Einfluß der Solvenspolarität auf ihre Zerfallsgeschwindigkeit festgestellt. Schulz und Röchardt beobachteten³⁾, daß die Geschwindigkeit der Thermolyse von *cis*-2-Azo-2-methylpropan (**1**) in Radikale mit der



1

Polarität des Solvens sinkt und daß eine lineare Korrelation (Steigung $a = -0.07$ bei -22°C) zwischen $\lg k$ und E_T^{30} ⁴⁾ besteht. Snyder und Horpp⁵⁾ stellten eine Beschleunigung der Cycloreversion von **2** mit sinkender Solvenspolarität fest.

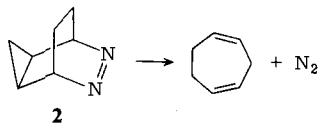
¹⁾ XI. Mittel.: V. Golzke, F. Groeger, A. Oberlinner und C. Röchardt, Nouveau J. Chim. **2**, (1978), im Druck.

²⁾ E. S. Huyser in Adv. Free Radical Chem. **I**, 77 (1965), und zwar S. 129.

³⁾ A. Schulz und C. Röchardt, Tetrahedron Lett. **1976**, 3883, und dortige Lit.-Zitate.

⁴⁾ C. Reichardt und K. Dimroth, Fortschr. Chem. Forsch. **11**, 1 (1968).

⁵⁾ J. P. Snyder und D. N. Horpp, J. Am. Chem. Soc. **98**, 7821 (1976).



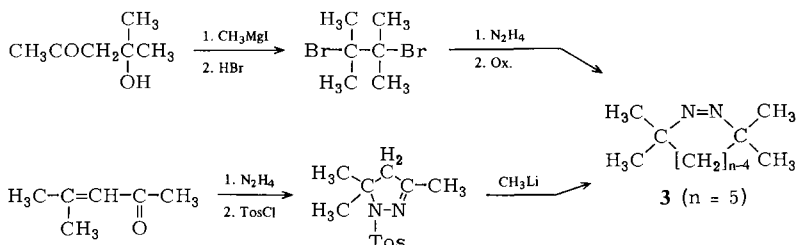
Wiederum existiert eine lineare Korrelation zwischen $\lg k$ und $E_T^{30,4)}$ (Steigung $a = -0.05$ bei 25°C).

Beiden Reaktionen ist – unabhängig von den verschiedenen vorgeschlagenen Zerfallsmechanismen – gemeinsam, daß das Dipolmoment der *cis*-Azogruppierung am Weg zum Übergangszustand bzw. im Primärprodukt aufgehoben wird. Polare Lösungsmittel bewirken eine Stabilisierung des Grundzustandes von **1** oder **2**, aber nicht des Übergangszustandes der Zerfallsreaktion.

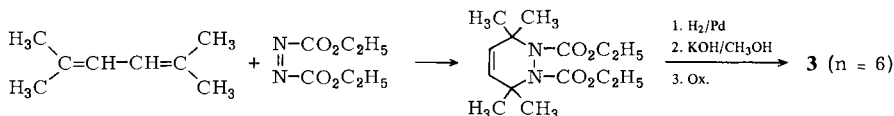
Um einen tieferen Einblick in die Unterschiede und Gemeinsamkeiten der Aktivierungsvorgänge bei der Thermolyse von offenkettigen und cyclischen *cis*-Azoalkanen zu bekommen, haben wir den Lösungsmittelleffekt auf den Zerfall einiger weiterer cyclischer *cis*-Azoverbindungen kinetisch gemessen. Dabei waren wir vorrangig an den cyclischen Azoalkanen **3** unterschiedlicher Ringgröße interessiert, da hier ein homolytischer Zerfall zu erwarten war und keine konzertierte Cycloreversion⁵⁾.

Synthesen

Die Azoverbindung **3** ($n = 5$) wurde in sehr schlechter Ausbeute nach *Crawford et al.*⁶⁾ aus Diacetonalkohol über 2,4-Dimethyl-2,4-pentandiol, das entsprechende Dibromid und dessen Umsetzung mit Hydrazin mit nachfolgender Oxidation erhalten.



Besser war die Ausbeute bei dem Verfahren nach *Engel*⁷⁾ aus Mesityloxid und Hydrazin mit folgender Tosylierung und Methylierung mit Methylolithium.



Die Sechsringverbindung **3** ($n = 6$) wurde nach verschiedenen anderen vergeblichen Versuchen aus 2,5-Dimethyl-2,4-hexadien mit Azoester und nachfolgender Hydrierung, Verseifung und Oxidation erhalten. Zum Vergleich wurde die Verbindung auch in Analogie

⁶⁾ R. J. Crawford, A. Mishra und D. R. Dummel, J. Am. Chem. Soc. **88**, 3959 (1966).

⁷⁾ P. S. Engel, R. A. Melaugh, M. Mansson, J. W. Timberlake, A. W. Garner und F. D. Rossini, J. Chem. Thermodyn. **8**, 607 (1976).

Tab. 1 (Fortsetzung)

Formel	Lösungs- mittel	Methode	T (°C)	10 ⁴ k ₁ (s ⁻¹)	±σ (%)	ΔH ⁺ (kcal/mol)	ΔS ⁺ (e. u.)
$ \begin{array}{c} \text{N}=\text{N} \\ \\ \text{C} \\ \\ \text{C}(\text{H}_2\text{C}_6\text{H}_5)(\text{H})\text{C}(\text{H}_2\text{C}_6\text{H}_5) \\ \\ \text{C} \\ \\ \text{H}_2\text{H}_2 \\ \mathbf{4^{13)}} \end{array} $	Ethylbenzol	C	3.23	1.0			
	Ethylbenzol	C	11.4	18.0	1.0		
	Ethylbenzol	C	15.8	33.0	1.1		
	Ethylbenzol	C	19.7	57.4	3.3		
	Ethylbenzol	C	23.6	90.3	0.6	23.1 ± 1.2	4.4 ± 1.5
$ \begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \quad \text{N}=\text{N} \quad \text{CH}_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \quad \text{C} \\ \quad \\ \text{NC} \quad \text{CN} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H}_3\text{C} \quad \text{CH}_3 \\ \mathbf{5} \end{array} $	Ethanol	D	-9.0	3.07	1.7		
	Ethanol	D	+0.2	14.0	1.2		
	Ethanol	D	+9.6	60.7	1.6	23.3 ± 1.6	4.5 ± 2.0
	Ethylbenzol	D	-9.0	3.00	2.5		
	Ethylbenzol	D	+9.4	60.2	2.5		
$ \begin{array}{c} \text{NC} \quad \text{N}=\text{N} \quad \text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{C} \quad \text{C} \\ \quad \\ \text{H}_3\text{C} \quad \text{H}_2\text{H}_2 \\ \mathbf{6} \end{array} $	Ethanol	D	-9.8	2.03	1.1		
	Ethanol	D	-0.8	8.10	0.3		
	Ethanol	D	+9.7	36.1	1.7	21.3 ± 0.1	5.7 ± 0.3
	CH ₂ Cl ₂	D	-9.5	2.15	0.6		
	CH ₂ Cl ₂	D	-0.6	7.58	0.5		
	CH ₂ Cl ₂	D	9.4	34.0	1.1	21.2 ± 0.8	5.0 ± 1.8
	CH ₂ Cl ₂ ¹¹⁾	-	-	-	-	21.2 ¹¹⁾	5.9 ¹¹⁾
	Ether	D	-9.7	2.03	0.8		
	Ether	D	-0.8	7.13	0.4		
	Ether	D	+9.7	33.6	0.6	20.9 ± 0.1	4.1 ± 2.5
$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C}_2\text{H}_5-\text{C}-\text{N} \\ \quad \\ \text{CN} \quad \text{N} \\ \quad \\ \text{CN} \quad \text{C}-\text{C}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{CN} \end{array} $	Ethylbenzol	A	80.0	0.822	1.5		
	Ethylbenzol	A	90.0	2.94	1.4		
	Ethylbenzol	A	100.0	10.2	1.4	32.2 ± 0.3	13.7 ± 0.8
	Ethanol	A	80.0	1.05	1.0		
	Ethanol	A	90.0	3.23	1.2		
	Ethanol	A	100.0	9.87	1.5	28.6 ± 0.4	3.9 ± 1.1
	Cyclohexanon	A	79.9	1.06	0.5		
	Cyclohexanon	A	90.0	3.71	0.5		
	Cyclohexanon	A	100.1	12.7	1.0	31.4 ± 0.3	12.0 ± 0.9

zu einer Vorschrift von Bartlett⁸⁾ aus 2,5-Dimethyl-2,5-hexandiol durch Aminierung nach Ritter und Cyclisierung mit IF₅ dargestellt. Über die Diels-Alder-Reaktion von 1,4-Diphenyl-1,3-butadien mit Azoester wurde in entsprechender Reaktionsfolge⁹⁾ wie oben auch 3,4,5,6-Tetrahydro-3,6-diphenylpyridazin (4) dargestellt.

Der Versuch, 3 (n = 7) durch Cyclisierung von 2,6-Diamino-2,6-dimethylheptan mit IF₅ zu erhalten, verlief mit so schlechter Ausbeute, daß eine vollständige Reinigung nicht lohnte. 3 (n = 8), das allerdings nach dem UV-Spektrum¹⁰⁾ *trans*-Struktur besitzt, war aus 2,7-Diamino-2,7-dimethyloctan durch Cyclisierung mit IF₅ in 7proz. Ausbeute zugänglich. 3,4,4,5-Tetramethyl-1-pyrazolin-3,5-dicarbonitril (5) wurde aus 3,3-Dimethylacetylaceton mit Hydrazin und Blausäure nach anschließender Oxidation bei tiefer Temperatur in Lösung erhalten und direkt für die kinetischen Versuche verwendet. Entsprechend konnte auch 3,4,5,6-Tetrahydro-3,6-dimethyl-3,6-pyridazindicarbonitril¹¹⁾ (6) für die kinetischen Messungen nur in Lösung bereitet werden.

Kinetische Messungen und Zerfallsprodukte

Je nach der Zerfallstemperatur der Azoverbindungen mußten verschiedene kinetische Meßverfahren gewählt werden. Im Temperaturbereich -10 bis +10°C wurde die Stickstoffentwicklung volumetrisch gemessen (Methode D); zwischen 0 und 30°C ablaufende Reaktionen wurden im thermostatisierten Küvettenhalter des UV-Gerätes durchgeführt (Methode C). Erst bei höherer Temperatur ablaufende Zerfallsreaktionen wurden mit der Ampullentechnik und gaschromatographischer (Methode B) oder UV-spektroskopischer (Methode A) Konzentrationsbestimmung verfolgt. Die Ergebnisse der Messungen finden sich in Tab. 1 zusammen mit Vergleichsdaten aus der Literatur.

Es fällt auf, daß die Zerfallskonstanten der cyclischen *cis*-Azoalkane 3 (n = 5, 6) wie die ihrer offenkettigen Analoga³⁾ mit steigender Solvenspolarität sinken. Dabei steigen Aktivierungsenthalpie und -entropie, letztere sogar stärker als beim Zerfall von *cis*-2-Azo-2-methylpropan(1)³⁾ an. Die cyclische *trans*-Azoverbindung 3 (n = 8) thermolysiert dagegen im ähnlichen Temperaturbereich wie 3 (n = 5), aber sowohl in *k* als auch in ΔH^\ddagger und ΔS^\ddagger ist kein Solvenseffekt feststellbar. Das gleiche gilt für 2,2'-Dimethyl-2,2'-azobutan. Für 4 konnte ein Solvenseffekt nicht ermittelt werden, da im polaren Medium hauptsächlich Isomerisierung zu cyclischem Hydrazon erfolgte. Die Zerfallskonstanten von 3 (n = 5 und 6) ergeben wieder lineare Korrelationen mit dem Parameter der Solvenspolarität E_T^{30} ⁴⁾ (s. Abb. 1). Die Steigung ist $a \approx -0.04$ bei 160 bzw. 189°C, also von gleicher Größenordnung wie bei den oben genannten Beispielen. Die für den Zerfall von 1 festgestellte größere Steigung könnte durch die tiefere Meßtemperatur verursacht sein.

⁸⁾ P. D. Bartlett und N. Porter, J. Am. Chem. Soc. **90**, 5317 (1968), und Privatmitteilung von Prof. Bartlett.

⁹⁾ S. G. Cohen, Shu-Hsi Hsiao, E. Saklad und Chi Hua Wang, J. Am. Chem. Soc. **79**, 4400 (1957).

¹⁰⁾ S. hierzu z. B. G. Vitt, E. Hädicke und G. Quinkert, Chem. Ber. **109**, 518 (1976).

¹¹⁾ P. S. Engel und D. J. Bishop, J. Am. Chem. Soc. **97**, 6754 (1975).

¹²⁾ R. J. Crawford und A. Mishra, J. Am. Chem. Soc. **88**, 3963 (1966).

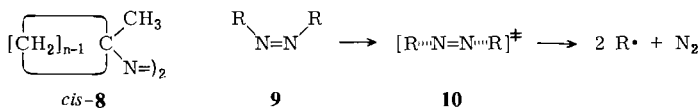
¹³⁾ N. Porter, Ph. D. Thesis, Harvard University 1969, berichtet für 3,6-Diethyl-3,6-dimethyl-1,2-diaza-1-cyclohexen $\Delta H^\ddagger = 34.3$ kcal/mol¹⁴⁾.

¹⁴⁾ P. S. Engel, J. Am. Chem. Soc. **98**, 1973 (1976).

¹⁵⁾ S. G. Cohen und C. H. Wang, J. Am. Chem. Soc. **77**, 2457 (1955), berichten für Azo- α -phenylethan $\Delta H^\ddagger = 32.1$ kcal/mol und $\Delta S^\ddagger = 7.0$ e. u. in Tetralin.

Meist werden Cyclisierungsprodukte der Diradikalzwischenstufe oder Alkene festgestellt. So erhielten wir in Ethylbenzol aus **3** ($n = 6$), **4** und **6** jeweils 50–60% Cyclobutanderivat neben Olefin. Auch die aus Tab. 1 erkennbare starke zerfallsbeschleunigende Wirkung von α -Cyan- oder α -Phenylresten ist von gleicher Größenordnung wie bei der Thermolyse von *trans*-Azoverbindungen^{19,20}. Im Übergangszustand der Thermolyse von **3** ($n = 5, 6$) sind demnach die C–N-Bindungen bereits stark gedehnt wie bei *trans*-Azoalkanen²⁰.

Es muß noch kurz die unterschiedliche Stabilität cyclischer und offenkettiger *cis*-Azoverbindungen kommentiert werden¹¹). Die geringere Stabilität der *cyclischen cis*-Azoverbindungen **3** ($n = 5, 6$) gegenüber den offenkettigen *trans-tert*-Azoalkanen (s. Tab. 1 und Lit.²¹) ist einerseits durch die abstoßende Wirkung freier Elektronenpaare an den beiden Stickstoffatomen in **3** daneben aber auch – in Abhängigkeit von der Ringgröße – durch Ringspannung¹⁴) verursacht¹¹). Stabilisierend wirkt dagegen die kleine Aktivierungsentropie, da aus cyclischen Verbindungen nur zwei und nicht drei Bruchstücke beim Zerfall entstehen (vgl. Werte in Ethylbenzol in der Tabelle). Die um 5 kcal/mol geringere Aktivierungsenthalpie der Thermolyse von **3** ($n = 6$) als von **3** ($n = 5$) entspricht dem Unterschied an Spannungsenergie der beiden Verbindungen. Engel bestimmte diesen zu 5,6 kcal/mol¹³). Die darüber hinausgehende wesentlich größere Zerfallsneigung der *offenkettigen cis*-Azoverbindungen³) – **1** zerfällt bereits bei -25°C – rechnen wir nur zu einem Teil der sterischen F-Strain-Wirkung²²) der beiden *cis*-ständigen Substituenten¹¹) zu. Wir nehmen vielmehr an, daß der Aktivierungsprozeß des Zerfalls von **1** sich charakteristisch von dem von **3** ($n = 5, 6$) unterscheidet. Aus dem Einfluß der Ringgröße auf die Thermolyse von *cis*-Azocycloalkanen **8**²³) wurde nämlich geschlossen, daß im Übergangszustand des Zerfalls von **8** und daher auch anderer nichtcyclischer *cis*-Azoalkane **9** die C–N-Bindung erst wenig gedehnt ist. Im Zusammenhang mit dem früher festgestellten Solvenseffekt³) läßt sich dies am einfachsten durch eine Vergrößerung des CNNC-Bindungswinkels im Aktivierungsprozeß mit Annäherung an die lineare Anordnung **10** – ähnlich wie bei der *cis-trans*-Isomerisierung von Azoalkanen^{3,23}) – deuten.



Ein derartiger Aktivierungsprozeß wäre für die cyclische Azoverbindung **3** ($n = 5, 6$) naturgemäß mit großem Ansteigen der Spannung verbunden; er kommt daher nicht zum Zuge und muß durch eine energetisch teurere Aktivierung durch Bindungsdehnung – wie bei *trans*-Azocycloalkanen – ersetzt werden.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Förderung dieser Arbeit.

¹⁹) B. K. Bandlish, A. W. Garner, M. L. Hodges und J. W. Timberlake, J. Am. Chem. Soc. **97**, 5856 (1975).

²⁰) C. Röchardt, Mechanismen radikalischer Reaktionen, Forschungsbericht des Landes Nordrhein-Westfalen Nr. 2471, Westdeutscher Verlag, Opladen 1975, und dort zit. Lit.

²¹) W. Duismann, R. Hertel, J. Meister und C. Röchardt, Liebigs Ann. Chem. **1976**, 1820.

²²) A. Schulz und C. Röchardt, Tetrahedron Lett. **1977**, 849.

²³) A. Schulz, Nguyen-Tran-Giac und C. Röchardt, Tetrahedron Lett. **1977**, 845.

Experimenteller Teil

Folgende Geräte wurden verwendet: Zeiss UV-Spektralphotometer PMQ III; Perkin-Elmer GC-Fraktometer F 20 mit Autolab Integrator 6300; für Reaktionen über 30°C Ultrathermostat Lauda NBS 15/12 ($\pm 0.2^\circ\text{C}$ über 100°C, sonst $\pm 0.1^\circ\text{C}$). Für Tieftemperaturmessungen Colora Ultrathermostat NB mit Kryomat K 90 D.

Synthesen

3,3,5,5-Tetramethyl-1-pyrazolin (**3**, $n = 5$) wurde nach Crawford et al.⁶⁾ mit 1.1% Ausb. aus 2,4-Dibrom-2,4-dimethylpentan erhalten. Die gleiche Verbindung war nach Engel et al.⁷⁾ aus 3,5,5-Trimethyl-1-tosyl-2-pyrazolin mit Methyllithium in 5.6proz. Ausb. zugänglich. Sdp. $72^\circ\text{C}/11$ Torr, Schmp. $\approx 25^\circ\text{C}$ (Lit.⁶⁾ 28°C). – UV (Ethylbenzol): $\lambda_{\text{max}} = 325\text{--}330$ nm ($\epsilon = 165$) (Lit.⁶⁾ $\lambda_{\text{max}} = 324$, $\epsilon = 160$).

3,4,5,6-Tetrahydro-3,3,6,6-tetramethylpyridazin (**3**, $n = 6$)

a) Aus 146 g 2,5-Dimethyl-2,5-hexandiol erhielt man mit HCl-Gas 116 g (55%) Dichlorverbindung²⁴⁾ mit Schmp. 62°C (Lit.²⁴⁾ 64°C). Beim Erhitzen mit NaOH auf $160\text{--}170^\circ\text{C}$ destillierte das durch Trocknen und Feindestillation zu reinigende 2,5-Dimethyl-2,4-hexadien²⁵⁾ über. Sdp. 128°C (Lit.²⁵⁾ $124\text{--}128^\circ\text{C}$). 14.0 g Azodicarbonsäure-diethylester und 8.4 g 2,5-Dimethyl-2,4-hexadien ergaben nach 7 tägigem Kochen unter Rückfluß in 300 ml absol. Toluol 5.6 g Diels-Alder-Addukt (26% Ausb.), das in der Mikrospaltrohrkolonne zweimal fraktioniert wurde.

$\text{C}_{14}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_4$ (284.4) Ber. C 59.13 H 8.51 N 9.85 Gef. C 59.01 H 8.70 N 9.71

Die Verbindung wurde in Toluol mit 5% Pd auf Kohle bis zur Aufnahme der erwarteten Menge H_2 hydriert und nach NMR-Kontrolle ohne Reinigung in die nächste Stufe eingesetzt. 5.6 g (19.6 mmol) Rohprodukt wurden mit 2.8 g KOH in 150 ml Ethylenglycol unter N_2 15 h auf 160°C erhitzt. Die erhaltene Lösung wurde mit Wasser verdünnt und mit CH_2Cl_2 extrahiert. Nach Trocknen des Solvens und Abdampfen des Lösungsmittels isolierte man durch Destillation 260 mg **3** ($n = 6$) mit Sdp. $80^\circ\text{C}/11$ Torr. Sie wurden zusammen mit einer unabhängig dargestellten Vergleichsprobe gemeinsam unter GC-Kontrolle gereinigt.

b) In 520 ml Acetonitril wurden nacheinander unter Eiskühlung 260 ml konz. Schwefelsäure und dann 100 g (0.69 mol) 2,5-Dimethyl-2,5-hexandiol gelöst. Nach Entfernen der Kühlung erhitze sich das Gemisch bis zum Sieden (Vorsicht!) unter Rückfluß. Nach beendeter Reaktion wurde in 5 l 10proz. Natronlauge gegossen und das kristalline 2,5-Bis(acetylamino)-2,5-dimethylhexan abgenutscht und aus Ethanol umgelöst. Ausb. 61% (Lit.⁸⁾ 60%), Schmp. 229°C (Lit.⁸⁾ $228.3\text{--}228.9^\circ\text{C}$). 70 g Bis(acetamid) (0.29 mol) wurden in 500 ml 4 N KOH 48 h auf $200\text{--}210^\circ\text{C}$ im Autoklaven erwärmt. Die erkaltete Lösung wurde mit Salzsäure angesäuert und durch Extraktion mit Ether von neutralen Verunreinigungen befreit. Anschließend wurde erneut alkalisch gemacht und fünfmal gründlich mit CH_2Cl_2 extrahiert. Nach Trocknen mit KOH und Abdampfen des Lösungsmittels isolierte man durch Destillation 33 g (81%) Diamin mit Sdp. $84\text{--}89^\circ\text{C}/18$ Torr (Lit.⁸⁾ 83%; $79\text{--}81^\circ\text{C}/15$ Torr).

14.4 g des Diamins (100 mmol), in 140 ml absol. CH_2Cl_2 gelöst, wurden unter Feuchtigkeitsschutz langsam bei -25 bis -30°C zu einer bei dieser Temp. bereiteten Lösung von 53 ml absol. Pyridin und 5.35 ml IF_5 in 700 ml absol. CH_2Cl_2 getropft. Anschließend wurde 1 h gerührt, mit 100 ml Ethanol versetzt und auf Raumtemp. erwärmt. Nach Zusatz von 200 ml Wasser wurde die organische Phase mit verd. Salzsäure, Wasser und $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung neutral gewaschen. Nach Abdampfen des Lösungsmittels wurde an Al_2O_3 (neutral) mit Petrolether und Ether chromatographiert. Durch Destillation in einer Mikro-Spaltrohrkolonne isolierte man 1.7 g (12%) **3** ($n = 6$)

²⁴⁾ H. Staudinger, O. Muntwyler, L. Ruzicka und S. Seibt, Helv. Chim. Acta 7, 390 (1924).

²⁵⁾ A. Pauly und A. Hüttenschmidt, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 36, 3351 (1903).

mit Sdp. 40–44°C/1.5 Torr (Lit.⁸⁾ Ausb. 14% und Sdp. 48°C/4 Torr). – UV (Ethylbenzol): $\lambda_{\max} = 380 \text{ nm}$ ($\epsilon = 154$).

3,4,5,6,7,8-Hexahydro-3,3,8,8-tetramethyl-1,2-diazocin (**3**, $n = 8$): Aus 137 g (0.79 mol) Adipinsäure-dimethylester und 3.3 ml Methylmagnesiumiodid in Ether erhielt man in üblicher Weise²⁶⁾ 112 g 2,7-Dimethyl-2,7-octandiol mit Sdp. 110°C/10 Torr. Aus 100 g Diol wurden, wie oben beschrieben, durch Ritter-Reaktion mit Acetonitril und konz. Schwefelsäure 72 g (49%) 2,7-Bis(acetylamino)-2,7-dimethyloctan als farblose Kristalle mit Schmp. 194°C erhalten.

$C_{14}H_{28}N_2O_2$ (256.4) Ber. C 65.58 H 11.01 N 10.93 Gef. C 65.70 H 11.08 N 10.77

59 g des Bis(acetamids) wurden mit 400 ml 4 N KOH 48 h im Autoklaven auf 200–210°C erhitzt. Dann wurde, wie oben beschrieben, aufgearbeitet. 22 g (59%) 2,7-Diamino-2,7-dimethyloctan mit Sdp. 120–122°C/20 Torr. Reinheit nach GC (SE 30, 15%) über 98%.

17.2 g des Diamins wurden, wie oben beschrieben, mit IF₅ zur Azoverbindung **3** ($n = 8$) umgesetzt. Ausb. 1.2 g (7.2%), Schmp. 26°C. – UV (Ethylbenzol): $\lambda_{\max} = 370 \text{ nm}$ ($\epsilon = 17$).

$C_{10}H_{20}N_2$ (168.3) Ber. C 71.37 H 11.98 N 16.65 Gef. C 71.52 H 12.01 N 16.54

Bis(1,1-dimethylpropyl)diazan („2,2'-Dimethyl-2,2'-azobutan“) wurde aus 2,2'-Dichlor-2,2'-azobutan mit Trimethylaluminium in 54proz. Ausb. mit Sdp. 50°C/11 Torr erhalten²⁷⁾ (Lit.²⁷⁾ 51%, Sdp. 55°C/14 Torr).

3,4,5,6-Tetrahydro-3,6-diphenylpyridazin (**4**) wurde nach Cohen et al.⁹⁾ dargestellt. Schmp. 110°C (Lit.²⁸⁾ 110°C, Zers.). – UV (Ethylbenzol): $\lambda_{\max} = 385 \text{ nm}$ ($\epsilon = 640$).

3,4,4,5-Tetramethyl-1-pyrazolin-3,5-dicarbonitril (**5**): 1.0 mol Acetylaceton in 3.0 l absol. Methanol wurden unter Eiskühlung mit je 1.1 mol Methyljodid und Natriummethylat versetzt. Anschließend wurde 3 h unter Rückfluß gekocht. Nach Abkühlen wurden erneut je 1.1 mol Methyljodid und Natriummethylat zugesetzt und 12 h gekocht. Die erhaltene Lösung versetzte man vor der dreifachen Etherextraktion mit 2 l Wasser. Nach Trocknen und Abdampfen des Lösungsmittels erhielt man ein Rohprodukt, das Mono- und Dimethylacetylaceton laut GC im Verhältnis 40:60 enthält. Durch Fraktionierung in einer 1-m-Drehbandkolonne (Normag) isolierte man 14.1 g (11%) 3,3-Dimethylacetylaceton mit Sdp. 63°C/11 Torr (Lit.²⁸⁾ 76–77°C/13 Torr).

13.8 g (108 mmol) des Diketons in 300 ml absol. Benzol ließ man unter Rühren 14 h bei 25°C mit 6.75 g 80proz. Hydrazinhydrat (108 mmol) reagieren. Nach weiteren 4 h Kochen unter Rückfluß arbeitete man durch Destillation und Fraktionierung in einer Mikro-Spaltröhrenkolonne auf. 8.3 g (62%) 3,4,4,5-Tetramethyl-4H-pyrazol mit Sdp. 115°C/18 Torr und Schmp. 26–28°C (Lit.²⁹⁾ 26°C). 6.2 g des cyclischen Ketazins wurden mit einem Tropfen konz. Salzsäure in 10 ml reiner Blausäure gelöst und 70 d in einer Ampulle bei Raumtemp. aufbewahrt. Dann wurde die Blausäure abdestilliert (Vorsicht!) und der Rückstand an neutralem Al₂O₃ chromatographiert. Durch Eluieren mit Ether isolierte man 2.8 g Ausgangszinn und mit CH₂Cl₂ 1.6 g (18%) flüssiges 3,4,4,5-Tetramethyl-3,5-pyrazolidindicarbonitril unbekannter Konfiguration. – IR (CH₂Cl₂): 2220 cm⁻¹ (CN).

$C_9H_{14}N_4$ (178.2) Ber. C 60.65 H 7.92 N 31.44 Gef. C 60.82 H 8.02 N 31.15

Die durch Oxidation dargestellte Azoverbindung **5** konnte nur in Lösung gehandhabt werden: 600 mg (4.0 mmol) des cyclischen Hydrazins wurden in absol. Ethanol gelöst und bei –40°C mit 1.0 g NaHCO₃ und tropfenweise mit 700 mg Br₂ in absol. Ethanol unter kräftigem Rühren behandelt. Anschließend wurde bei der gleichen Temp. 1 weitere h gerührt und bei –80°C mit Na₂S₂O₃

²⁶⁾ L. Michiels, Bull. Soc. Chim. Belg. **27**, 25 [Chem. Zentralbl. **1913/I**, 1003].

²⁷⁾ W. Duismann, H.-D. Beckhaus und C. Rüchardt, Liebigs Ann. Chem. **1974**, 1348.

²⁸⁾ K. v. Auwers und F. Bergmann, Liebigs Ann. Chem. **472**, 287 (1924).

²⁹⁾ L. Knorr und B. Oettinger, Liebigs Ann. Chem. **279**, 247 (1894).

aufbewahrt. Die Lösung wurde durch eine Fritte rasch geklärt und direkt für kinetische Messungen eingesetzt. Aus der N_2 -Freisetzung aus einem Anteil konnte auf eine Ausb. von 80% geschlossen werden. – UV (Ethanol): $\lambda_{\max} = 335 \text{ nm}$ ($\epsilon = 110$). – Die Lösung in Ethylbenzol konnte wegen Verunreinigung nur für gasvolumetrische kinetische Messungen eingesetzt werden.

3,4,5,6-Tetrahydro-3,6-dimethyl-3,6-pyridazindicarbonitril (**6**): Aus der Hydrazinvorstufe³⁰⁾ konnte die Azoverbindung nur bei tiefer Temp. in Lösung erhalten werden. Die Arbeitsweise war die gleiche, wie für **5** beschrieben. – UV (CH_2Cl_2): $\lambda_{\max} = 390 \text{ nm}$ ($\epsilon = \approx 150$). – Aus der Stickstoff-Freisetzung beim Erwärmen der Lösung folgte eine Ausb. zwischen 80 und 100%.

α,α' -Diethyl- α,α' -dimethyl diazendiaceetonitril („2-Azo-2-cyanbutan“) wurde wie beschrieben³¹⁾ dargestellt. Schmp. 48°C (Lit.³¹⁾ $49 - 51^\circ\text{C}$).

Bestimmung der Thermolyseprodukte

Die Produktbestimmungen erfolgten gaschromatographisch. 1,2-Dimethyl-1,2-cyclobutandicarbonitril (Schmp. 94°C ; Lit.³²⁾ 91°C für *trans*, 108°C für *cis*) und 1,2-Diphenylbutan (Sdp. $108^\circ\text{C}/0.8 \text{ Torr}$; Lit.³³⁾ $154 - 155^\circ\text{C}/8 \text{ Torr}$) wurden aus Thermolysen von **6** bzw. **4** isoliert. Aus **4** erhielt man in Ethylbenzol dabei weniger als 3% des durch Isomerisierung entstandenen cyclischen Hydrazons. In Isoamylalkohol und anderen polaren Lösungsmitteln entstand es fast ausschließlich.

Kinetische Messungen

Die kinetischen Meßverfahren mit der Ampullentechnik wurden bereits beschrieben²¹⁾. Für Azoverbindungen, die zwischen 0 und 30°C zerfielen, konnte die Absorption bei λ_{\max} direkt in der Meßzelle im thermostatisierten Küvettenhalter verfolgt werden. Die gasvolumetrischen Messungen wurden in der Apparatur von *Oppenorth*³⁴⁾ und *Tröndlin*³⁵⁾ durchgeführt. Um eine Dampfdruck-Korrektur des Lösungsmittels zu vermeiden, wurde eine mit Trockeneis gekühlte Falle zwischen Reaktionsgefäß und Gasbürette eingeführt.

Alle Lösungsmittel wurden unmittelbar vor der Verwendung unter nachgereinigtem N_2 destilliert. Die Messungen wurden ebenfalls unter N_2 durchgeführt.

³⁰⁾ C. G. Overberger, G. Kesslin und N. R. Byrd, J. Org. Chem. **27**, 1568 (1962).

³¹⁾ C. G. Overberger, M. T. O'Shannessy und H. Shalit, J. Am. Chem. Soc. **71**, 2661 (1949).

³²⁾ C. J. Albisetti, D. C. England, J. M. Hogsed und R. M. Joyce, J. Am. Chem. Soc. **78**, 472 (1956).

³³⁾ J. S. Bengelsdorf, J. Org. Chem. **25**, 1968 (1960).

³⁴⁾ H. J. Oppenorth und C. Rüchardt, Liebigs Ann. Chem. **1974**, 1333.

³⁵⁾ F. Tröndlin und C. Rüchardt, Chem. Ber. **110**, 2494 (1977).