

ANALYTISCHE ASPEKTE DER OXYDATION ORGANISCHER STICKSTOFFVERBINDUNGEN MIT CHROMSÄURE XXVI.*

OXYDATION VON AZOXYVERBINDUNGEN UND BESTIMMUNG VON AZOXYGRUPPEN

M. JUREČEK, P. KOZÁK und J. ŠRÁMKOVÁ-BARTOŠOVÁ

*Institut für analytische Chemie,
Technische Hochschule für Chemie, Pardubice*

Eingegangen am 8. April 1972

Es wurde eine gasvolumetrische Methode zur Bestimmung von Azoxygruppen ausgearbeitet. Die Probe wird in der Hitze mittels Chrom- und Schwefelsäure im Kohlendioxidstrom oxydiert. Die gasförmigen Stickstoffprodukte werden mit Hilfe einer glühenden Kupferschicht zu elementarem Stickstoff reduziert und in einen Azotometer übergeführt. Amino- oder Nitrogruppen in der Probe gehen in Ammoniak, bzw. in Salpetersäure über.

Wie von uns in den vorhergehenden Mitteilungen dieser Reihe aufgezeigt wurde^{1,2}, verläuft die Oxydation von Nitraminen und Nitrosaminen mittels Chromsäure im Medium verdünnter Schwefelsäure nicht eindeutig und führt zu mehreren Stickstoffprodukten. Neben gasförmigem Distickstoffmonoxid, bzw. elementarem Stickstoff, entstanden bei der Mehrzahl der untersuchten Substanzen auch Ammoniak und Salpetersäure im Molverhältnis 1 : 1.

Eine weitere Klasse stickstoffhaltiger, die Gruppierung N—N—O im Molekül enthaltender Substanzen bilden die Azoxyverbindungen. Es handelt sich hier um ziemlich nichtreaktive, analytisch nur wenig verwertbare Reaktionen bietende Substanzen. Die einzige bekannte Methode zur Bestimmung von Azoxygruppen beruht auf der reduktiven Spaltung von Azoxyverbindungen zu primären Aminen. Die Methode ist allerdings nicht selektiv, da von der Reduktion auch die übrigen, fallweise anwesenden reduzierbaren Gruppen erfaßt werden. Außerdem ist die reduktometrische Bestimmung durch die geringe Löslichkeit der Azoxyverbindungen und weiter durch Nebenreaktionen kompliziert. Es schien daher wünschenswert, das Verhalten der Azoxyverbindungen bei der Oxydation mit Chromsäure hinsichtlich der Möglichkeit der Bestimmung von Azoxygruppen zu überprüfen.

EXPERIMENTELLER TEIL

Bei den Teststoffen handelte es sich durchwegs um im Laboratorium hergestellte Präparate. Sie wurden durch Umkristallisieren gereinigt und ihre Reinheit wurde durch Schmelzpunktbestim-

* XXV. Mitteilung: Scientific Papers, College of Chemical Technology, Pardubice 27, 3 (1972).

mung und Elementaranalyse überprüft. Es wurden folgende Substanzen analysiert: Azoxybenzol (*I*), 1,1'-Azoxynaphthalin (*II*), 2,2'-Dimethylazoxybenzol (*III*), 4,4'-Dimethylazoxybenzol (*IV*), 4,4'-Dimethylazoxybenzol-monohydrat (*V*), 2,2'-Dichlorazoxybenzol (*VI*), 3,3'-Dichlorazoxybenzol (*VII*), 4,4'-Dichlorazoxybenzol (*VIII*), 3,3',4,4'-Tetrachlorazoxybenzol (*IX*), 4,4'-Dibromazoxybenzol (*X*), 4,4'-Dijodazoxybenzol (*XI*), 4,4'-Dimethoxyazoxybenzol (*XII*), 4,4'-Diäthoxyazoxybenzol (*XIII*), 3,3'-Diaminoazoxybenzol (*XIV*), 2-Hydroxy-5-methyl-4'-nitroazoxybenzol (*XV*). Die Ordnungszahlen der Substanzen wurden in der gesamten Arbeit beibehalten. Apparatur und Reagenzien wurden früher^{3,4} beschrieben.

Arbeitsgang

Für die Analyse wurden 15–25 mg Substanz durch Differenzwägung in ein trockenes Oxydationsgefäß eingewogen. Nach Verdrängung der Luft aus der Apparatur mittels Kohlendioxids wurde das Oxydationsgemisch auf zweierlei Art der Substanz zugegeben: *A*) Die Probe wurde zuerst in 2 ml konz. Schwefelsäure gelöst; falls sie sich nicht bei Normaltemperatur löste, wurde das Gemisch auf ungefähr 60°C erhitzt und nach dem Lösen wurde sofort das gleiche Volumen 5N Chromsäure zugegeben. *B*) Die Probe wurde zuerst mit 2 ml 5N Chromsäure und dann erst mit dem gleichen Volumen konzentrierter Schwefelsäure versetzt. Das Oxydationsgefäß wurde darauf in den Heizblock geschoben und dort 30 Minuten bei der Temperatur von 150°C belassen. Der weitere Arbeitsgang ist der gleiche wie bei der Bestimmung der N—N-Gruppe; er wurde bei den Azogruppen³ eingehend beschrieben.

Bei den Substanzen *XII* und *XIII* wurden Ammoniak und Salpetersäure im Reaktionsgemisch nach der Oxydation auf Grund des Vorgangs *A* bestimmt. Zu diesem Zweck wurde das Reaktionsgemisch nach Verdrängung des Stickstoffs in den Azotometer in den Kolben des Destillationsapparates übergeführt, der Chromsäureüberschuß wurde mittels Formaldehyds reduziert, die Lösung alkalisiert und der in Freiheit gesetzte Ammoniak wurde nach Überdestillieren in eine Borsäurelösung azidimetrisch titriert⁴. Dann wurde die Salpetersäure im Destillationsrückstand mit Hilfe der Devardschen Legierung zu Ammoniak reduziert, der auf gleiche Weise bestimmt wurde⁴. Die gleichzeitig anwesenden Amino- oder Nitrogruppen (*XIV* und *XV*) wurden, wie oben beschrieben, aus derselben Probe durch Verarbeiten des Reaktionsgemisches nach Abspalten der Azoxygruppe bestimmt.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Wie durch chromatographische Analyse des gasförmigen Oxydationsproduktes festgestellt wurde, handelt es sich durchwegs um fast reinen, höchstens 1% Distickstoffmonoxid enthaltenden Stickstoff. Eine Ausnahme bildete das 4,4'-Dimethoxyazoxybenzol (*XII*), das nach Verfahren (*A*) ein Gemisch von Stickstoff und Distickstoffmonoxid im beiläufigen Verhältnis 5 : 1 und nach Verfahren (*B*) ein solches im Verhältnis 20 : 1 gab.

Die Bestimmungsergebnisse der Azoxygruppen sind in Tabelle I zusammengestellt. Mit Rücksicht auf die erhebliche Unlöslichkeit der Azoxyverbindungen im wäßrigen Medium wurde von uns beim ursprünglichen Arbeitsgang (*A*) die Probe in konzentrierter Schwefelsäure gelöst, worauf das gleiche Volumen 5N Chromsäure zugegeben wurde. Unter den angeführten Bedingungen spaltete sich die Azoxygruppe der Substanzen *I*, *III* und *V–XI* ausschließlich als Gas ab, dessen als Elementar-

TABELLE I

Bestimmung der Azoxygruppen

Gewählter Wahrscheinlichkeitskoeffizient $(1 - \alpha) = 0,95$.

Substanz	n_1	μ	R_1	\bar{x}_1	I_1	n_2	R_2	\bar{x}_2	I_2
<i>I</i>	10	14,13	0,31	14,08	14,08 ± 0,07	3	0,05	14,09	14,09 ± 0,065
<i>II</i>	3	9,39	0,515	7,53	7,53 ± 0,67	3	0,08	9,35	9,35 ± 0,10
<i>III</i>	7	12,38	0,38	12,31	12,31 ± 0,125	3	0,17	12,30	12,30 ± 0,22
<i>IV</i>	8	12,38	2,34	10,74	10,74 ± 0,68	5	0,30	12,28	12,28 ± 0,15
<i>V</i>	5	11,47	0,21	11,42	11,42 ± 0,11	3	0,13	11,42	11,42 ± 0,17
<i>VI</i>	5	10,49	0,33	10,48	10,48 ± 0,17	3	0,22	10,50	10,50 ± 0,29
<i>VII</i>	7	10,49	0,28	10,47	10,47 ± 0,09	3	0,02	10,44	10,44 ± 0,03
<i>VIII</i>	5	10,49	0,28	10,45	10,45 ± 0,14	3	0,02	10,45	10,45 ± 0,03
<i>IX</i>	5	8,34	0,33	8,33	8,33 ± 0,17	3	0,03	8,32	8,32 ± 0,04
<i>X</i>	5	7,87	0,19	7,80	7,80 ± 0,10	3	0,19	7,81	7,81 ± 0,25
<i>XI</i>	5	6,23	0,20	6,25	6,25 ± 0,10	3	0,18	6,21	6,21 ± 0,23
<i>XII</i>	4	10,86	1,94	7,05	7,05 ± 1,375	6	0,47	10,83	10,83 ± 0,19
<i>XIII</i>	4	9,78	2,64	5,73	5,73 ± 1,87	7	0,45	9,68	9,68 ± 0,15
<i>XIV</i>	4	12,27	0,71	10,91	10,91 ± 0,50	5	0,32	12,20	12,20 ± 0,16
<i>XIV^a</i>	--	12,27	--	--	--	3	0,39	12,31	12,31 ± 0,51
<i>XV</i>	4	10,25	2,01	7,22	7,22 ± 1,43	3	0,25	10,32	10,32 ± 0,325
<i>XV^{b,c}</i>	--	5,13	--	--	--	4	0,49	5,12	5,12 ± 0,35

n Zahl der Bestimmungen; μ theoretischer Stickstoffgehalt der Azoxygruppen in %; R Variationsbreite; \bar{x} arithmetischer Mittelwert der Ergebnisse des Azoxystickstoffs in %; I Vertrauensgrenze $\bar{x} \pm K_n R$; K_n Koeffizient nach Dean und Dixon. Index 1 Verfahren A; 2 Verfahren B.

^aBestimmung der Aminogruppen, ^bBestimmung der Nitrogruppen, ^cOxydation mit 15N Chromsäure.

stickstoff gemessenes Volumen dem theoretischen Stickstoffgehalt der Azoxygruppe entsprach. Bei den Substanzen *II*, *IV*, und *XII*–*XV* erwies sich die Menge des entwickelten Gases nach Überführen in Elementarstickstoff um 10–40 Rel. % niedriger als die Theorie verlangte. Das Stickstoffdefizit trat in Form von Ammoniak und Salpetersäure in Erscheinung, die, wie durch Verarbeitung des Reaktionsgemisches nach Oxydation der Substanzen *XII* und *XIII* nachgewiesen wurde, im Molverhältnis 1 : 1 entstanden.

Wie aus der Stickstoffbilanz der Azoxygruppe hervorgeht, spalten sich bei der Oxydation der ersten Gruppe der zu untersuchenden Substanzen die Bindungen zwischen dem Stickstoff und Sauerstoffatom ab, während sich bei der zweiten Substanzgruppe die mit der Spaltung der Bindung zwischen beiden Stickstoffatomen verbundene Konkurrenzreaktion geltend macht². Voraussetzungsgemäß wird, ähnlich wie bei den Nitrosaminen¹, durch die konzentrierte Schwefelsäure die Tendenz zur

Spaltung der N—N-Bindung unter Bildung des Nitrosoniumions erhöht. Außer den angeführten zwei Mechanismen kann bei der Substanz *XII* noch ein dritter Mechanismus vorausgesetzt werden, bei dem die N—N—O-Bindungen zum Teil erhalten bleiben.

Später wurde der Arbeitsgang von uns in der Weise geändert, daß der Probe zuerst die Chromsäure und dann erst die konzentrierte Schwefelsäure zugegeben wurden (Verfahren *B*). Unter diesen Oxydationsbedingungen gab die Azoxygruppe sämtlicher getesteter Substanzen ausschließlich Gas, dessen Volumen nach Überführung in Elementarstickstoff dem theoretischen Stickstoffgehalt der Azoxygruppe entsprach. Diese Tatsache ist einigermaßen überraschend; eine größere Gasausbeute könnte man nämlich eher nach dem Arbeitsgang *A* als *B*, mit Rücksicht auf die gleichzeitig durchlaufende Wallach'sche Umlagerung erwarten. Der Arbeitsgang *B* ermöglicht demnach die gasvolumetrische Bestimmung von Azoxygruppen. Die Ergebnisse sind gut reproduzierbar und die Methode ist mit keinem systematischen Fehler behaftet.

Gewisse Schwierigkeiten ergaben sich bei der Substanz *XV*, die sich auch in der Wärme sehr schwer im Oxydationsgemisch löste und um mehrere Zehntelprozente niedrigere Ergebnisse von Azoxystickstoff gab, als der Theorie entsprachen. Wurde die Probe vorher einige Minuten mit 2 ml 15*N* Chromsäure mäßig erwärmt und dann mit 2 ml konzentrierter Schwefelsäure versetzt, wurden gute Ergebnisse erzielt. Die Oxydation mit 15*N* Chromsäure nach Verfahren *B* kann allgemein für Substanzen empfohlen werden, die sich bei Orientierungsproben als im Reaktionsmedium schwer löslich erweisen. Enthält die Substanz neben der Azoxygruppe auch Amino- oder Nitrogruppen, gehen diese Gruppen bei der Oxydation quantitativ in Ammoniak, bzw. in Salpetersäure über und können aus derselben Probe durch Verarbeitung des Reaktionsgemisches auf übliche Weise bestimmt werden (Tab. I).

Für die Herstellung der Teststoffe danken wir Dr. J. Socha, Institut für organische Chemie, Technische Hochschule für Chemie, Pardubice (Leiter Prof. Dr. M. Večeřa), für die Durchführung der Teststoff-Elementaranalysen den im mikroanalytischen Laboratorium unseres Instituts unter Leitung von Herrn J. Bulušek Beschäftigten. Ebenso sprechen wir Dipl.-Ing. H. Komárková, welche die chromatographischen Analysen der gasförmigen Oxydations-Teststoffprodukte in unserem chromatographischen Laboratorium (Leiter Doz. Dr. J. Churáček) mit Hilfe des Zweikolonnenapparates „Fractovap GD-ACI“ durchführte, unseren Dank aus.

LITERATUR

1. Kozák P., Kašparová Z., Jureček M.: Scientific Papers, College of Chemical Technology, Pardubice 27, 3 (1972).
2. Jureček M., Kozák P., Kašparová-Boháčková Z.: diese Zeitschrift 37, 8 (1972).
3. Kozák P., Novák V., Boháčková Z., Jureček M.: Mikrochim. Acta 1963, 643.
4. Kozák P., Jureček M.: Scientific Papers, College of Chemical Technology, Pardubice 21, 43 (1969).

Übersetzt von K. Grundfest.