

Über die durch Säuren katalysierte Zersetzung der isomeren Azido-n-heptane

VON WILHELM PRITZKOW UND GEORG MAHLER¹⁾

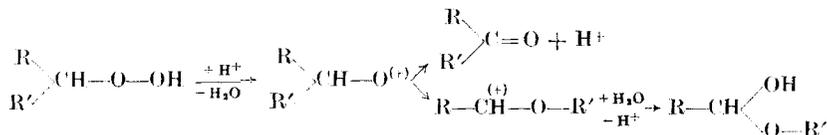
Mit 2 Abbildungen

Herrn Professor Dr. W. Langenbeck zum 60. Geburtstage gewidmet

Inhaltsübersicht

Die vier isomeren Azido-n-heptane wurden durch Umsetzung der entsprechenden Chlorheptane mit Natriumazid hergestellt. Die Zersetzung der Azidoheptane in Eisessig in Gegenwart der äquimolaren Menge Perchlorsäure verlief nach der II. Ordnung; die Reaktionsgeschwindigkeit war sowohl der Azid- wie der Perchlorsäurekonzentration proportional. Die Reaktionsgeschwindigkeiten und die Aktivierungsenergien der einzelnen Isomeren unterschieden sich nicht wesentlich. Als Hauptreaktionsprodukte der Azidzersetzung entstanden die entsprechenden isomeren Imine mit unverändertem Kohlenstoffgerüst, deren Verseifungsprodukte, die Heptanone bzw. das Heptanal, durch Derivate charakterisiert wurden. Nebenher erfolgte zu 10–30% eine Umlagerung der stickstoffhaltigen Reaktionszwischenprodukte zu SCHIFFSchen Basen. Diese wurden verseift und die in ihnen enthaltenen Amine papierchromatographisch getrennt und charakterisiert.

Vor einigen Jahren untersuchte der eine von uns zusammen mit K. A. MÜLLER die Zersetzung von sekundären Alkylhydroperoxyden mit starken Säuren. Es wurde gefunden, daß als Reaktionsprodukte die entsprechenden Ketone entstanden²⁾, während Halbacetale bzw. Aldehyde und Alkohole, die erwarteten Umlagerungsprodukte, nicht nachgewiesen werden konnten. Daraus wurde der Schluß gezogen, daß das Reaktionszwischenprodukt mit kationischen Sauerstoff



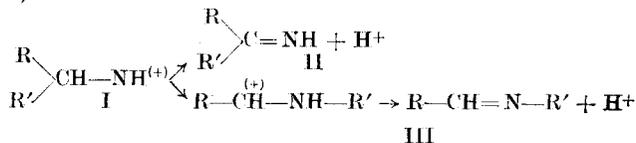
sich nur oder doch bevorzugt unter Protonenabspaltung, nicht unter Wanderung eines organischen Restes stabilisiert.

¹⁾ Diplomarbeit G. MAHLER, Halle 1959.

²⁾ W. PRITZKOW u. K. A. MÜLLER, Chem. Ber. **89**, 2321 (1956).

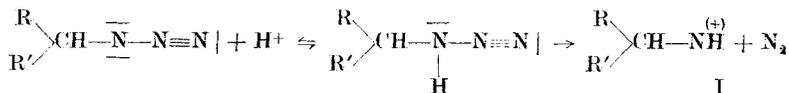
In diesem Zusammenhang interessierte uns das Verhalten der entsprechenden Reaktionszwischenprodukte mit kationischem Stickstoff(I):

Stabilisieren sich die Zwischenstoffe nur unter Protonenabspaltung zu Ketiminen (II) oder erfolgt auch eine Umlagerung zu SCHIFFSchen Basen (III)?



Es war zu erwarten, daß eine Umlagerung sich bei derartigen stickstoffhaltigen Verbindungen viel leichter nachweisen ließ als bei sekundären Hydroperoxyden, weil SCHIFFSche Basen sich leicht unter Freisetzung der Amine verseifen lassen und weil Amine schon in sehr kleiner Menge papierchromatographisch nachgewiesen und getrennt werden können, was bei Alkoholen und Aldehyden wesentlich schwerer ist.

Reaktionszwischenprodukte vom Typ I mit kationischem Stickstoff entstehen bei der durch starke Säuren katalysierten Zersetzung von organischen Aziden:



Daß organische Azide durch starke Säuren zersetzt werden, hatte schon CURTIUS³⁾ festgestellt, doch waren von ihm wie von den meisten späteren Bearbeitern nur aromatisch substituierte Azide untersucht worden, in denen mindestens einer der Reste R und R' aromatisch war. Bei der Zersetzung derartiger Azide steht immer eine Umlagerung unter Wanderung des aromatischen Restes bzw. eines der aromatischen Reste im Vordergrund, daneben wurde bisweilen auch die Bildung von Carbonylverbindungen (bzw. deren Iminen) mit unverändertem Kohlenstoffgerüst beobachtet.

Die Säurezersetzung primärer oder sekundärer aliphatischer Azide wurde bisher nur in zwei Arbeiten behandelt. SHERK, HOUPT und BROWNE⁴⁾ untersuchten die Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf Äthylazid und fanden, daß sich zu 86% Acetaldehyd bzw. sein Imin und zu 14% die SCHIFFSche Base aus Formaldehyd und Methylamin bilden. BOYER, CANTER, HAMER und PUTNEY⁵⁾ fanden

³⁾ TH. CURTIUS u. A. DARAPSKY, J. prakt. Chem. [2] **63**, 428 (1901); Ber. dtsch. chem. Ges. **35**, 3229 (1902).

⁴⁾ K. W. SHERK, A. G. HOUPT u. A. W. BROWNE, J. Amer. chem. Soc. **62**, 329 (1940).

⁵⁾ J. H. BOYER, F. C. CANTER, J. HAMER u. R. K. PUTNEY, J. Amer. chem. Soc. **78**, 325 (1957).

bei der Schwefelsäurezersetzung von n-Butylazid einerseits Propylamin als Produkt der Umlagerung, andererseits n-Butyraldehyd als Produkt der Protonenabspaltung; n-Hexyl- und n-Dodecylazid lieferten nur die entsprechenden Aldehyde; Cyclopentyl-, Cyclohexyl- und Cycloheptylazid lieferten nebeneinander cyclische bzw. polymere SCHIFFSche Basen und die entsprechenden Ketimine.

Die Säurezersetzung von sekundären, offenkettigen, rein aliphatischen Alkylaziden war bisher noch nicht untersucht worden.

Wir stellten uns durch Umsetzung der entsprechenden Chloride mit Natriumazid in Methanol die vier isomeren Azido-n-heptane her, die Eigenschaften dieser Azidoverbindungen sind in Tab. 1 zusammen-

Tabelle 1
Eigenschaften der isomeren Azido-n-heptane

Verbindung	Analysenwerte			physikalische Daten				
	C	H	N	D (20°)	n _D (20°)	M _D	R _D	ν _{max} (cm ⁻¹)
1-Azido-n-heptan	59,87	10,84	29,60	0,8675	1,4353	42,49	9,06	2075
2-Azido-n-heptan	59,96	11,05	29,63	0,8619	1,4323	42,43	9,00	2085
3-Azido-n-heptan	61,01	10,80	28,44	0,8636	1,4329	42,49	9,06	2070
4-Azido-n-heptan	60,20	10,90	29,23	0,8636	1,4327	42,47	9,04	2075
x-Azido-n-heptan	61,20	11,04	27,91					2075
Analyse f. C ₇ H ₁₅ N ₃	59,53	10,71	29,76					

gestellt. In der letzten Spalte der Tabelle ist die Lage der N₃-Banden im Ultrarotspektrum angegeben, in der vorletzten das Refraktionsinkrement der N₃-Gruppe, das durch Subtraktion des Inkrementes der C₇H₁₅-Gruppe (33,43) von der betreffenden Molrefraktion gewonnen wurde. Das Refraktionsinkrement von etwa 9,04 stimmt mit den Angaben der Literatur gut überein⁶⁾.

Die Azidoheptane wurden in Eisessig gelöst, 2 m Azidlösungen und 2 m Lösungen von Perchlorsäure in Eisessig wurden miteinander gemischt und der Fortschritt der Reaktion wurde dann an Hand des entwickelten Stickstoffes verfolgt. Dabei zeigte sich, daß die Reaktion bis zu einem Umsatz von etwa 25% nach einem Geschwindigkeitsgesetz II. Ordnung abläuft:

$$RG = k_2 \cdot [\text{Azid}] \cdot [\text{HClO}_4]$$

Bei höheren Umsätzen treten zunehmend stärkere Abweichungen auf, die Reaktionsgeschwindigkeit wird geringer, was wahrscheinlich auf einen durch die entstandenen Perchlorate des Ketamins und der

⁶⁾ P. A. LEVENE, A. ROTHEN u. M. KUNA, J. Biol. Chem. **120**, 759 (1937); H. O. SPAUSCHUS u. J. M. SCOTT, J. Amer. chem. Soc. **73**, 208 (1951).

Tabelle 2
Zersetzungsgeschwindigkeiten der isomeren Azido-n-heptane
($k_2 \cdot 10^3$ in l/Mol. Min.)

Verbindung	RG-Konstante $k_2 \cdot 10^3$ in l/Mol. Min.					log A	E_A kcal/Mol
	50°	60°	65°	70°	80°		
1-Azido-n-heptan	0,8503	2,112	2,959	7,196	21,74	13,7	24,9
2-Azido-n-heptan	1,190	—	6,250	11,31	35,71	14,4	25,7
3-Azido-n-heptan	1,111	3,336	7,317	10,87	38,46	15,2	26,9
4-Azido-n-heptan	1,037	3,496	6,579	11,24	39,29	13,2	27,4

SCHIFFSchen Basen verursachten Salzeffekt zurückzuführen ist. Wertet man nur den ersten Teil der kinetischen Zersetzungskurven (Abb. 1) aus (bis $c^{-1} = 1,5$), dann erhält man die in Tab. 2 zusammengestellten Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten und Aktivierungsenergien. Man erkennt, daß weder die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten noch die Aktivierungsenergien stark von der Stellung der Azidgruppe abhängen. Das steht im Gegensatz zu den Ergebnissen bei vielen anderen Reaktionen mit isomeren Paraffinsubstitutionsprodukten⁷⁾⁸⁾, erklärt sich aber wahrscheinlich daraus, daß die Azidzersetzung keine bimolekulare Reaktion ist wie die Umsetzung von Halogeniden mit Aminen⁷⁾ oder die Carbonyladditionen⁸⁾, sondern eine unimolekulare Reaktion mit vorgelegtem Gleichgewicht wie die BAYER-VILLIGER-Oxydation⁸⁾.

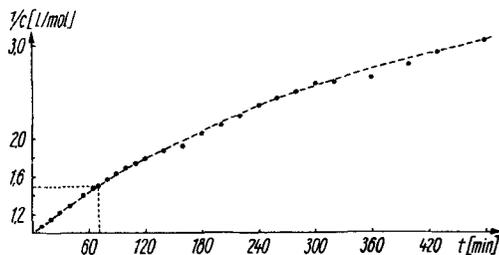


Abb. 1. Zersetzung von 1-Azido-n-heptan nach der II. Ordnung (Zersetzungstemperatur: 70°)

Die bei der Azidzersetzung erhaltenen Reaktionsgemische wurden mit Wasser versetzt und dann zur Verseifung der SCHIFFSchen Basen mehrere Stunden lang gekocht, anschließend wurden im Wasserdampf die Neutralprodukte abdestilliert. Die entstandenen C_7 -Carbonylverbindungen schieden sich im Destillat als Öl ab, sie konnten abgetrennt, gewogen und durch die CO. Z. sowie durch Derivate charakterisiert werden. Tab. 3 gibt das Ergebnis wieder und zeigt, daß aus den sekundären Aziden 55–60% der entsprechenden Carbonylverbindung entstehen. Aldehyde, die als Produkte der Umlagerung bzw. der Ver-

⁷⁾ G. GEISELER u. F. ASINGER, Chem. Ber. **90**, 1786 (1957).

⁸⁾ F. ASINGER, G. GEISELER u. P. LAUE, Chem. Ber. **90**, 485 (1957).

Tabelle 3
 Zersetzungsprodukte der isomeren Azido-n-heptane, Carbonylverbindungen

Ausgangsprodukt	Carbonylverb.	% d. Th.	Derivat	Smp. °C	Misch-Smp. °C	Analyse		
						C	H	N
1-Azido-n-heptan	Heptanal	24	DNPH $C_{13}H_{18}N_4O_4$ (294, 308)	106	—	gef. 53,95 ber. 53,05	6,46 6,17	18,51 19,04
2-Azido-n-heptan	2-Heptanon	60	Semicarbazon $C_8H_{17}N_3O$ (171, 242)	123,5	123,5	gef. 56,13 ber. 56,11	10,02 10,01	24,68 24,54
3-Azido-n-heptan	3-Heptanon	55	Semicarbazon $C_8H_{17}N_3O$ (171, 242)	104	103,5	gef. 55,87 ber. 56,11	10,09 10,01	25,04 24,54
4-Azido-n-heptan	4-Heptanon	57	Semicarbazon $C_8H_{17}N_3O$ (171, 242)	135	135	gef. 56,29 ber. 56,11	10,06 10,01	24,59 24,54

seifung der SCHIFFSchen Basen zu erwarten waren, konnten im Wasserdampfdestillat der Neutralprodukte nicht nachgewiesen werden.

Die Rückstände der Wasserdampfdestillationen, die die Perchlorate der Amine und des Ammoniaks enthalten mußten, wurden mit 20proz. Natronlauge versetzt, anschließend wurden das freigesetzte Ammoniak und die Amine in eine mit Eisessig beschickte Vorlage destilliert. Das essigsaurer Destillat wurde durch Papierchromatographie analysiert, das Ergebnis zeigt Tab. 4.

Man erkennt, daß aus den isomeren Azidoheptanen stets die zu erwartenden Amine entstanden waren. Dabei fällt auf, daß aus 2-Azido-n-heptan neben n-Amylamin auch Methylamin entsteht, ein Zeichen dafür, daß bei der Umlagerung von Zwischenprodukten vom Typ I mit kationischem Stickstoff auch Methylgruppen eine gewisse nukleophile Wanderungstendenz haben; bei der BAEYER-VILLIGER-Oxydation zeigen Methylgruppen keinerlei nukleophile Wanderungstendenz⁹⁾10). Weiterhin ist bemerkenswert, daß aus 1-Azido-n-heptan n-Hexylamin entsteht, daß also im Gegen-

⁹⁾ S. L. FRIESS u. R. PINSON, J. Amer. chem. Soc. **74**, 1302 (1952); M. F. HAWTHORNE, W. D. EMMONS u. K. S. MCCALLUM, J. Amer. chem. Soc. **80**, 6393 (1958).

¹⁰⁾ W. PRITZKOW u. K. A. MÜLLER, Liebigs Ann. Chem. **597**, 167 (1956).

Tabelle 4
 Zersetzungsprodukte der isomeren Azido-n-heptane, Amine

Ausgangsprodukt	Gesamtmenge an basischen Stick- stoffverbindungen (NH ₃ + Amine) Mol-%	Chromatographie der Amine auf S & S 2043 b mit n-Butanol/Eisessig/Wasser (4:1:5)					
		C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅	C ₆
1-Azido-n-heptan	42	—	—	—	—	—	0,82
		—	—	—	—	—	xxx
		—	—	—	—	—	0,79
2-Azido-n-heptan	67	0,31	—	—	—	0,70	—
		xx	—	—	—	xxx	—
		0,35	—	—	—	0,73	—
3-Azido-n-heptan	66	—	0,41	—	0,64	—	—
		—	xx	—	xxx	—	—
		—	0,42	—	0,63	—	—
4-Azido-n-heptan	70	—	x	—	xx	—	—
		—	—	0,54	—	—	—
		—	—	xxx	—	—	—
x-Azido-n-heptan	70	0,33	0,40	0,51	0,63	0,71	0,79
		x	x	x	x	x	x
		0,33	0,41	0,51	0,61	0,69	0,77
		x	x	x	x	x	x

satz zu den Ansichten von BOYER und CANTER⁵⁾ auch höhere 1-Azido-alkane sich unter Wanderung eines Alkylrestes umlagern können.

Die Papierchromatogramme lassen prinzipiell eine genaue quantitative Auswertung zu, wir begnügten uns aber mit einer halbquantitativen Auswertung der Fleckengröße und stellten auf diese Weise fest, daß die Amine bei der Zersetzung von Azido-n-heptanen in einer Ausbeute von 10–30% entstehen. Das läßt den Schluß zu, daß sich die stickstoffhaltigen Reaktionszwischenprodukte vom Typ I zu etwa 70–90% durch Protonenabspaltung und zu 10–30% durch Umlagerung stabilisieren.

Es scheint also, als ob sich Reaktionszwischenprodukte mit kationischem, an ein sekundäres C-Atom gebundenem Stickstoff anders verhalten als solche mit entsprechend gebundenem kationischen Sauerstoff; doch muß berücksichtigt werden, daß auch bei der Hydroperoxydzersetzung die entsprechenden Carbonylverbindungen nur zu maximal 65% d. Th. gefunden wurden²⁾, so daß die Vermutung naheliegt, daß

Umlagerungsprodukte bei der Hydroperoxydzersetzung im selben Umfang entstanden wie bei der Azidzersetzung, bei den angewandten Aufarbeitungs- und Analysenmethoden aber nicht gefunden wurden.

Wie die Tab. 4 zeigt, entstehen aus jedem der isomeren Azidoheptane bei der Säurezersetzung höchstens zwei ganz bestimmte Amine; das 1- und das 4-Azid liefern sogar nur ein ganz bestimmtes Amin. Die

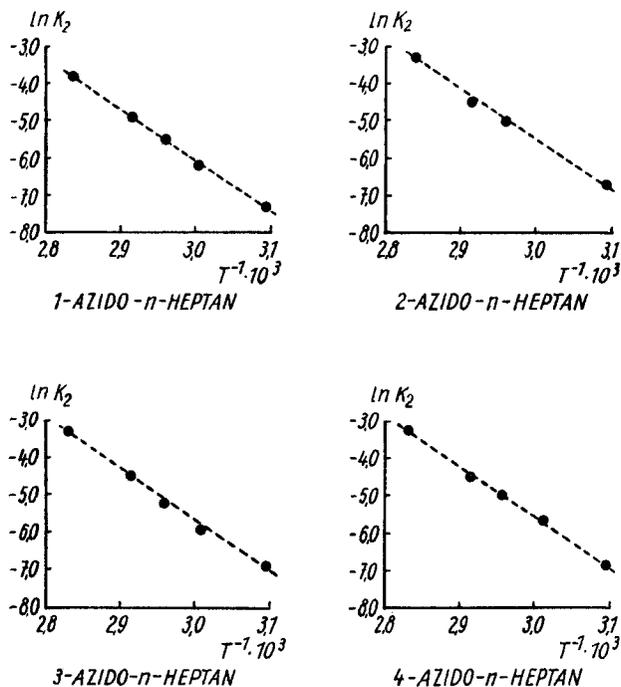


Abb. 2. Temperaturabhängigkeit der Zersetzungsgeschwindigkeiten

Säurezersetzung der Azide kann man also als eine definierte Abbau- methode für Paraffinsubstitutionsprodukte betrachten und sie benutzen, um die Stellung eines Substituenten in der Kette zu ermitteln, voraus- gesetzt, daß dieser Substituent ohne Umlagerung durch eine Azidgruppe ersetzt werden kann. Ein Beispiel für eine derartige Anwendung liefert die Überführung eines durch Photochlorierung gewonnenen x-Chlor- n-heptans in x-Azido-n-heptan und die anschließende Zersetzung. Tab. 4 zeigt, daß im Zersetzungsprodukt alle Amine von Methylamin bis Hexylamin vorhanden waren, ein Beweis dafür, daß das x-Chlor-n- heptan, das bei der Photochlorierung von n-Heptan entsteht, ein Gemisch aller Isomeren sein muß¹⁰). Bemerkenswert ist, daß sich beim

Azidabbau auch das Vorhandensein des 1-Isomeren nachweisen läßt, während bei anderen Abbaumethoden, z. B. der BAEYER-VILLIGER-Oxydation¹⁰⁾, primäre Substitutionsprodukte nicht nachgewiesen werden können.

Beschreibung der Versuche

Herstellung der Chlorheptane

Die vier isomeren Chlorheptane wurden nach der Vorschrift von PRITZKOW und MÜLLER¹⁰⁾ aus den entsprechenden Heptanolen und Thionylchlorid hergestellt. Die Ausbeuten sind in Tab. 5 zusammengestellt.

Ein α -Chlor-n-heptan wurde durch Photochlorierung von n-Heptan bei 100° in flüssiger Phase hergestellt, wobei der Umsatz bis 35% getrieben wurde.

Tabelle 5
Ausbeuten an Chlor- und Azidoheptanen

Isomeres	Ausbeute an Chlorheptan %	Kp.	Ausbeute an Azidoheptan %	Kp.
1—	70	75—76°/47 mm	59	57—58°/8 mm
2—	53	61—62°/32 mm	61	65—66°/20 mm
3—	31	53—54°/26 mm	60	67—68°/25 mm
4—	20	62—63°/35 mm	63	64—65°/20 mm
x—		52—55°/24 mm	65	78—86°/50 mm

Herstellung der Azido-n-heptane

135 g (1 Mol) Chlorheptan und 130 g (2 Mol) Natriumazid wurden in einer Mischung von 1200 ml Methanol und 200 ml Wasser gelöst und 80 Stunden lang bei Siedehitze (64°) gerührt. Dann wurde 1 l Methanol abdestilliert, der Rest wurde in 1 l Wasser gegossen und die obere organische Schicht wurde abgetrennt. Die wäßrige Schicht wurde noch dreimal mit je 100 ml gereinigtem Chloroform ausgeschüttelt. Die organische Phase und die Chloroformlösung wurden mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet; das Chloroform wurde abdestilliert, der Rückstand wurde mit der organischen Phase vereinigt und dann im Vakuum über eine 60-cm-Kolonne (Rücklaufverhältnis 10:1) destilliert. Die Ausbeuten der einzelnen Azido-n-heptane gibt Tab. 5 an.

Zersetzung der Azido-n-heptane

Die Zersetzungsapparatur bestand aus einem 50 ml fassenden doppelwandigen Birnenkolben, an den ein Anschützaufsatz mit zwei Schläffen angeschmolzen war. Auf einem Schriff saß ein doppelwandiger, mit Druckausgleich versehener Tropftrichter, auf dem anderen ein Rückflußkühler, der mit einer Gasbürette zur Messung des entwickelten Stickstoffs verbunden war. Durch den Mantel des Reaktionskolbens und des Tropftrichters wurde mit Hilfe eines WÖBSErthermostaten temperiertes Wasser gepumpt; der Inhalt des Reaktionskolbens wurde magnetisch gerührt.

Zur Ausführung der Zersetzungsversuche wurden in den Reaktionskolben 10 ml 2 n HClO₄-Lösung (in Eisessig) vorgelegt, in den Tropftrichter wurden 10 ml 2 m Azidlösung (in Eisessig) gegeben. Nach Einstellung des Temperaturgleichgewichts wurde der

Inhalt des Tropftrichters so schnell wie möglich in den Reaktionskolben gegeben; die N_2 -Entwicklung wurde volumetrisch verfolgt, es wurde auf die Konzentration des noch vorhandenen Azids zurückgerechnet und dann C^{-1} gegen die Zeit t (in Minuten) aufgetragen (Abb. 1). Die Steigung der so erhaltenen Kurven im Bereich bis $C^{-1} = 1,5$ wurde ausgewertet, sie ist gleich der RG-Konstante k_2 .

Aufarbeitung der Zersetzungsprodukte

Die bei den kinetischen Zersetzungsversuchen gewonnenen Reaktionsmischungen wurden, um einen vollständigen Umsatz zu erreichen, mehrere Stunden lang auf einem Dampfbad erhitzt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch gut durchgeschüttelt, um die ausgefallenen Kristalle gleichmäßig zu suspendieren. 50 ml der so behandelten Reaktionsmischung wurden abgemessen und mit 150 ml Wasser versetzt. Anschließend wurden 100 ml abdestilliert und aus dem Destillat die abgeschiedenen öligen Neutralprodukte (Heptanon bzw. Heptanal) abgetrennt. Die quantitative Bestimmung der erhaltenen Carbonylverbindungen erfolgte durch Titration¹¹⁾, die Identifizierung durch Umsetzen mit Semicarbazid in wässrigem Methanol. Das Heptanal, das aus dem 1-Azido-n-heptan zu erwarten war, konnte auf diese Weise nicht charakterisiert werden. Es wurde in einem besonderen Versuch aus dem H_2SO_4 -Zersetzungsprodukt von 1-Azido-n-heptan als 2,4-Dinitrophenylhydrazin gefällt und identifiziert.

Der Destillationsrückstand wurde mit 20proz. Natronlauge versetzt und die so freigesetzten Amine und das Ammoniak wurden in eine mit Eisessig beschickte Vorlage überdestilliert. Die erhaltene Aminlösung wurde papierchromatographisch untersucht. Die Gesamtmenge an flüchtigen Basen (NH_3 + Amine) wurde bestimmt, indem ein aliquoter Anteil des essigsäuren Destillats mit überschüssiger Lauge versetzt wurde; die Basen wurden dann in eine mit 0,5 n H_2SO_4 beschickte Vorlage destilliert und der Überschuß an H_2SO_4 zurücktitriert

Die vorliegende Arbeit wurde in dem VEB Leuna-Werke „Walter Ulbricht“ ausgeführt. Der Werkleitung und allen Vorgesetzten danken wir für ihre wohlwollende Förderung. Unser besonderer Dank gebührt auch den Mitarbeitern des Analytischen Laboratoriums, die die Elementaranalysen ausgeführt und die Infrarotspektren aufgenommen haben.

¹¹⁾ J. MITCHELL jr., Organic Analyses I, 245 - Interscience Publishers, New York 1953.

*Halle, Institut für Organische Chemie der Martin-Luther-Universität
Halle-Wittenberg und
Leuna, VEB Leuna-Werke „Walter Ulbricht“.*

Bei der Redaktion eingegangen am 25. Februar 1959.