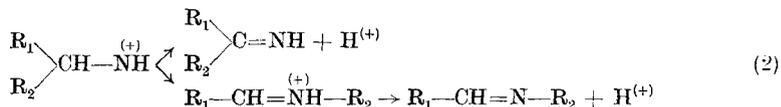
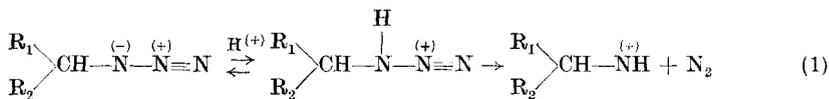


Reaktionen mit organischen Aziden. II. ¹⁾**Über die Reaktion von Alkylaziden mit Carbeniumionen**Von WILHELM PRITZKOW und GERHARD POHL ²⁾**Inhaltsübersicht**

n-Butylazid setzt sich mit Carbeniumionen unter Abspaltung von Stickstoff um; die gebildeten Nitreniumionen reagieren vorzugsweise unter Eliminierung zu SCHIFFSchen Basen, wobei die SAYTZEW-Regel befolgt wird. In geringerem Ausmaß findet auch eine Umlagerung statt. Mit Triphenylmethyl-perchlorat kommt es zu unübersichtlichen Reaktionen unter Bildung von Triphenylmethan und von n-Butylamin.

Setzt man Alkylazide mit starken Säuren um, dann lagert sich zunächst ein Proton an die Azidgruppe an, der entstandene Komplex spaltet Stickstoff ab, und das so gebildete primäre Nitreniumion stabilisiert sich durch Eliminierung oder durch Umlagerung ^{1) 3)}:



Läßt man Carbeniumionen auf Alkylazide einwirken, dann sollte es zu einer analogen Reaktion kommen. In der ersten Stufe müßte sich ein Komplex zwischen dem Carbeniumion und der Azidgruppe bilden; dieser

¹⁾ I. Mitteilung W. PRITZKOW u. G. MAHLER, J. prakt. Chem. [4] 8, 314 (1959).

²⁾ Dissertation G. POHL, Technische Hochschule für Chemie Leuna-Merseburg 1962.

³⁾ TH. CURTIUS u. A. DARAPSKY, J. prakt. Chem. [2], **63**, 428 (1901); Ber. dtsh. chem. Ges. **35**, 3229 (1902); K. W. SHERK, A. G. HOUPF u. A. W. BROWNE, J. Amer. chem. Soc. **62**, 329 (1940); J. H. BOYER, F. C. CANTER, J. HAMER u. R. K. PUTNEY, J. Amer. chem. Soc. **78**, 325 (1956).

Kristallisiertes Triäthylxoniumborfluorid⁵⁾ reagierte bei 50° mit der 7–8fachen Menge an n-Butylazid unter lebhafter Stickstoffentwicklung; die Reaktion war nach 6 Stunden beendet. Aus der Reaktionsmischung schieden sich Kristalle ab, diese wurden aber nicht isoliert. Nach Abdestillieren des überschüssigen n-Butylazids wurden die SCHIFFSchen Basen mit Wasser verseift und die gebildeten Aldehyde und Amine titriert. Die Aldehyde wurden als 2,4-Dinitrophenylhydrazone, die Amine als 3,5-Dinitrobenzoylderivate papierchromatographisch getrennt, identifiziert und halbquantitativ bestimmt.

Tabelle 1

Umsetzung von n-Butylazid (150 m Mol) mit Triäthylxoniumborfluorid (20 m Mol) bei 50°

Stickstoff		100,0 Mol-%
Carbonylverbindungen		
(Titration)		82,5 Mol-%
davon	Formaldehyd	4 Mol-%
	Acetaldehyd	35 Mol-%
	n-Butyraldehyd	40 Mol-%
Amine (Titration)		96,7 Mol-%
davon	Äthylamin	40 Mol-%
	n-Butylamin	35 Mol-%
	Methyl-butyl-amin }	Spuren
	Äthyl-propyl-amin }	

Das Ergebnis der Untersuchung ist in Tab. 1 zusammengestellt. Man erkennt, daß die Umsetzung erwartungsgemäß verläuft und daß sich das intermediär auftretende Nitreniumion zu mindestens 75% unter Eliminierung stabilisiert. Die Eliminierung verläuft nach beiden möglichen Richtungen etwa in gleichem Ausmaß. Die Umlagerungsprodukte Formaldehyd und Methyl-butyl-amin bzw. Äthyl-propyl-amin lassen sich nur in weniger als 5% Ausbeute nachweisen.

Die Hauptprodukte Acetaldehyd, n-Butyraldehyd, Äthylamin und n-Butylamin konnten auch durch ihre kristallinen Derivate (2,4-Dinitrophenylhydrazone bzw. 3,5-Dinitrobenzoate) charakterisiert werden, deren verteilungschromatographische Trennung an mit Monomethylformamid getränktem Silikagel gelang.

Carbeniumionen entstehen in definierter Weise bei der Umsetzung von Alkyljodiden oder -bromiden mit Silberperchlorat⁶⁾. Beim Zutropfen von

⁵⁾ H. MEERWEIN, G. PINZ, P. HOFMANN, E. KRÖNING u. E. PFEIL, J. prakt. Chem. [2], 147, 257 (1937); H. MEERWEIN, E. BATTENBERG, H. GOLD, E. PFEIL u. G. WILFANG J. prakt. Chem. [2], 154, 83 (1939).

⁶⁾ E. D. HUGHES, C. K. INGOLD u. S. MASTERMAN, J. chem. Soc. (London) 1937, 1236 u. 1243; F. C. WHITMORE, E. L. WITTE u. A. H. POPKIN, J. Amer. chem. Soc. 61, 1586 (1939); J. DOSTROWSKY u. E. D. HUGHES, J. chem. Soc. (London), 1946, 169.

Äthyljodid oder Äthylbromid zu einer Lösung von Silberperchlorat in n-Butylazid trat schon bei Zimmertemperatur heftige Reaktion unter Stickstoffentwicklung ein; Äthyljodid reagierte sogar bei 0° noch sehr schnell. Die Stickstoffentwicklung war nicht quantitativ. Die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches erfolgte genau wie bei der Umsetzung zwischen n-Butylazid und Triäthyloxoniumborfluorid, es entstanden auch dieselben Reaktionsprodukte in etwa denselben Ausbeuten (Tab. 2). In analoger Weise wurden auch andere Alkylhalogenide mit Butylazid-Lösungen von Silberperchlorat umgesetzt; die Ergebnisse sind in Tab. 2 dargestellt.

Tabelle 2
Umsetzung von Alkylhalogeniden (20m Mol) mit Silberperchlorat
(10m Mol) in n-Butylazid

Alkylhalogenid	MeJ	EtJ	EtBr	i-PrBr	Ph-CH ₂ Br
Reaktionstemperatur (°C)	0	0	25	55	5
Reaktionsprodukte (Mol-%)					
Stickstoff	98	67	60	98	99
Carbonylverbindungen ^{a)}	80	79,2	79,7	71	79,2
davon Formaldehyd	5	5	5	Sp.	—
Acetaldehyd	—	27	25	Sp.	—
Propionaldehyd	—	—	—	—	—
n-Butyraldehyd	70	35	35	27	20
Aceton	—	—	—	27	—
Benzaldehyd ^{b)}	—	—	—	—	55
Amine ^{a)}	88	86,5	87,8	80	86,5
davon Methylamin	63	—	—	—	—
Äthylamin	—	45	45	—	—
n-Propylamin	—	—	—	—	—
n-Butylamin	10	35	35	30	55
Isopropylamin	—	—	—	30	—
Benzylamin ^{c)}	—	—	—	—	24
Methyl-propyl-amin	Sp.	—	—	—	—
Methyl-butyl-amin	—	Sp.	Sp.	—	—
Äthyl-propyl-amin	—	—	—	—	—
Methyl-butyl-amin	—	—	—	Sp.	—
Benzyl-propyl-amin	—	—	—	—	3
N-n-Butylanilin	—	—	—	—	2

a) bezogen auf umgesetztes Azid (Stickstoffentwicklung)

b) gravimetrisch bestimmt als 2,4-Dinitrophenylhydrazon (F. = 236°)

c) gravimetrisch bestimmt als 3,5-Dinitrobenzamid (F. = 198°).

Die Analyse des Reaktionsproduktes zeigt, daß sich in allen Fällen die intermediär gebildeten sekundären Nitreniumionen bevorzugt unter Eliminierung stabilisieren, während der Anteil der Umlagerung an der Gesamtreaktion nur in der Größenordnung von 5–10% liegt. Die beiden jeweils

die zu Triphenylmethan führen. Daneben müssen andere Reaktionen zu einer Reduktion des Butylazids unter Bildung von n-Butylamin führen. Diese unerwünschten Nebenreaktionen konnten nicht aufgeklärt werden.

Beschreibung der Versuche

Herstellung der Ausgangsstoffe

n-Butylazid wurde analog der Vorschrift von J. H. BOYER u. J. HAMER¹⁰⁾ aus n-Butylbromid und Natriumazid in wäßrig-methanolischer Lösung hergestellt. Das im Rohprodukt noch vorhandene Butylbromid wurde durch mehrmaliges Ausschütteln mit alkoholischer Silbernitratlösung entfernt¹⁰⁾. Das gereinigte Azid wurde bei 50°/100 Torr vom Wasserbad destilliert. (Bei der Destillation unter normalem Druck vom Babotrichter kam es zweimal zu heftigen Explosionen!) Ausbeute an n-Butylazid etwa 80% d. Th.

Triäthyloxoniumborfluorid wurde nach der Vorschrift von H. MEERWEIN und Mitarb.⁵⁾ aus Borfluorid-Ätherat und Epichlorhydrin in absolutem Äther hergestellt; Ausbeute 96%.

Triphenylmethylperchlorat wurde aus Triphenylcarbinol und Überchlorsäure in Essigsäureanhydrid hergestellt⁸⁾; es wurde durch Auswaschen mit Äther und Trocknen im Vakuumexsikkator über NaOH gereinigt. Ausbeute 91% d. Th., F. = 156° (Zers.)

Analysenverfahren

Papierchromatographische Analyse der Carbonylverbindungen. Die Carbonylverbindungen wurden nach der Vorschrift von W. PRITZKOW und H. SCHAEFER¹¹⁾ in die 2,4-Dinitrophenylhydrazone überführt und dann auf mit Monomethylformamid getränktem S&S 2043b-Papier absteigend mit n-Heptan/Monomethylformamid (5:1) chromatographiert. Benzaldehyd und Benzophenon konnten auf diese Weise nicht erfaßt werden, weil ihre Dinitrophenylhydrazone zu schwer löslich sind. Benzaldehyd konnte aber gerade wegen dieser Eigenschaft seines Dinitrophenylhydrazons bequem gravimetrisch bestimmt werden.

Papierchromatographische Analyse der Amine: Die Amine wurden in Anlehnung an eine Vorschrift von M. VEČEŘA und Mitarb.¹²⁾ in ihre 3,5-Dinitrobenzamide überführt und auf mit Monomethylformamid getränktem S&S 2043b-Papier absteigend mit Äthylbenzol/Monomethylformamid/Wasser (80:18:2) chromatographiert. Die Flecke wurden durch Ansprühen mit einer 1proz. alkoholischen α -Naphthylamin-Lösung sichtbar gemacht. Die Dinitrobenzoylderivate der sekundären Amine besaßen bei Anwendung von Äthylbenzol/Monomethylformamid/Wasser zu hohe R_F -Werte und ließen sich deshalb nicht trennen. Die Trennung bzw. Identifizierung gelang in diesen Fällen bei Anwendung von n-Heptan/Monomethylformamid (5:1). Isomere sekundäre Amine ließen sich nicht voneinander trennen.

Eine 2 mMol Amin oder Amin-Salz enthaltende wäßrige Lösung wurde mit 10 ml Toluol überschichtet. Unter heftigem Rühren wurden gleichzeitig die bei 60° gesättigte Lösung

¹⁰⁾ J. H. BOYER u. J. HAMER, J. Amer. chem. Soc. **77**, 951 (1955).

¹¹⁾ W. PRITZKOW u. H. SCHAEFER, Chem. Ber. **93**, 2151 (1960); W. PRITZKOW u. K. H. GRÖBE, Chem. Ber. **93**, 2156 (1960); W. PRITZKOW u. I. HAHN, J. prakt. Chem. [4], **26**, 287 (1962).

¹²⁾ M. VEČEŘA, B. VOLAKOWA, M. KOZAKOVA u. M. JUREČEK, Collect. czechoslov. chem. Commun. **25**, 1281 (1960).

von 1,1 g (5 m Mol) 3,5-Dinitrobenzoylchlorid in 15 ml Toluol und 20 ml einer 2n K_2CO_3 -Lösung in Wasser innerhalb von 15 Minuten zugetropft. Die Temperatur des Reaktionsgemisches betrug dabei 50°. Anschließend wurde noch 15 Minuten bei der gleichen Temperatur gerührt. Nun wurde soviel Chloroform zugegeben, daß sich alle ausgeschiedenen Kristalle lösten; die Chloroformschicht wurde abgetrennt, mit Wasser gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und im Vakuum eingedampft. Der Rückstand wurde in 20 ml Methanol aufgenommen. Von dieser Lösung wurden 10–50 mm³ auf das imprägnierte Papier aufgetragen. Die halbquantitative Bestimmung der Amine erfolgte durch Vergleich der Fleckengröße mit der von Amin-Lösungen mit bekanntem Gehalt.

Tab. 3 enthält eine Zusammenstellung der gefundenen R_F -Werte von Dinitrobenzoylderivaten primärer und sekundärer Amine.

Tabelle 3
 R_F -Werte der 3,5-Dinitrobenzoylderivate
von primären und sekundären Aminen auf
S & S 2043b^a)

Amin	Lösungsmittelgemisch ^b)	
	I	II
Benzylamin	0,03	—
Ammoniak	0,07	—
Methylamin	0,21	—
Äthylamin	0,40	—
n-Propylamin	0,48	—
Isopropylamin	0,47	—
n-Butylamin	0,57	—
Methyl-propyl-amin	0,78	0,06
Methyl-butyl-amin	0,82	0,11
Äthyl-propyl-amin	0,82	0,12
Äthyl-butyl-amin	0,84	0,18
Benzyl-propyl-amin	0,88	0,10
N-n-Propylanilin	0,90	0,29
N-n-Butylanilin	0,92	0,35

^a) getränkt mit einer 20proz. methanolischen Lösung von Monomethylformamid

^b) I Äthylbenzol/Monomethylformamid/Wasser (80:18:2).

II n-Heptan/Monomethylformamid (5:1)

Ausführung der Umsetzungen

Alle Umsetzungen von n-Butylazid mit Carbeniumionen wurden in einem doppelwandigen Rührkolben von 50 ml Inhalt vorgenommen, der mit Tropftrichter und Rückflußkühler versehen war. Rührkolben und Tropftrichter wurden durch einen Umlauf-Thermostaten (Typ Wobser U 8 des VEB Meßgerätewerk Medingen) auf Reaktionstemperatur gehalten, die Rührung erfolgte durch einen Magnetrührer. Der Rückflußkühler stand mit einer Gasbürette in Verbindung, in welcher der entwickelte Stickstoff aufgefangen wurde. Vor jedem Versuch wurde die gesamte Apparatur mit Stickstoff gespült, um Sauerstoff auszuschließen.

Aufarbeitung der Reaktionsprodukte

n-Butylazid und Triäthylxoniumborfluorid. Das überschüssige Butylazid wurde im Vakuum abdestilliert, der Rückstand mit 50 ml Wasser versetzt. Nun wurden 25 ml abdestilliert, wobei der Vorstoß in 25 ml vorgelegtes Methanol eintauchte, um die flüchtigen Carbonylverbindungen zurückzuhalten. Im Destillat wurden die Carbonylverbindungen durch Zusatz einer 0,5 n Hydroxylaminchlorhydrat-Lösung und Titration der freigesetzten Salzsäure quantitativ bestimmt¹³⁾. Eine 5 m Mol Carbonylverbindungen enthaltende Menge des Destillates wurde mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin umgesetzt; die 2,4-Dinitrophenylhydrazone wurden papierchromatographisch getrennt und halbquantitativ bestimmt¹⁴⁾. 60 mg des Gemisches der 2,4-Dinitrophenylhydrazone wurden in einer Säule von 40 cm Länge und 2,5 cm Durchmesser an Silikagel (Supergel des VEB Farbenfabrik Wolfen), das mit einer 20proz. methanolischen Lösung von Monomethylformamid getränkt war, mit n-Heptan/Monomethylformamid (5:1) getrennt. Die Zonen des Butyraldehyd- und des Acetaldehyd-Derivates waren nur sehr unscharf, doch ließen sich durch Elution dieser Zonen mit Benzol/Methanol (4:1), Einengen und einmaliges Umkristallisieren die beiden 2,4-Dinitrophenylhydrazone schmelzpunktsrein gewinnen

2,4-Dinitrophenylhydrazon von Acetaldehyd Smp = 162°¹⁴⁾

2,4-Dinitrophenylhydrazon von n-Butyraldehyd Smp = 120°¹⁴⁾.

Die Mischschmelzpunkte mit den authentischen Derivaten ergaben keine Depression.

Die nach dem Abdestillieren der Carbonylverbindungen hinterbleibende Lösung der Amine wurde mit 25 ml 2n Natronlauge versetzt, anschließend wurden 25 ml in eine mit 20 ml 1n H₂SO₄ gefüllte Vorlage abdestilliert. Der Vorstoß tauchte in die vorgelegte Säure ein, um alle flüchtigen Amine zurückzuhalten. Durch Rücktitration der überschüssigen Säure gegen Methylrot wurde die Menge des entstandenen Amins bestimmt. Ein 2 m Mol Amin enthaltender Teil des Destillates wurde mit 3,5-Dinitrobenzoylchlorid umgesetzt und dann papierchromatographisch analysiert. 150 mg des entsprechend hergestellten Gemisches der 3,5-Dinitrobenzamide wurden in einer Säule von 50 cm Länge und 1,2 cm Durchmesser an Silikagel, das mit einer 20proz. methanolischen Lösung von Monomethylformamid getränkt war, mit Äthylbenzol/Monomethylformamid/Wasser (80:18:2) chromatographiert. Die durchlaufende Lösung wurde fraktioniert aufgefangen, auf anwesende 3,5-Dinitrobenzamide wurde durch Tüpfeln auf Filterpapier und Ansprühen mit einer 1proz. alkoholischen α -Naphthylaminlösung geprüft. Die erste amidhaltige Fraktion lieferte beim Eindampfen kein reines Derivat, die zweite und die dritte Amidfraktion lieferte beim Eindampfen und Umkristallisieren die Derivate:

3,5-Dinitrobenzamid von n-Butylamin Smp. = 106°¹²⁾

3,5-Dinitrobenzamid von Äthylamin Smp. = 126°¹²⁾.

Die Mischschmelzpunkte dieser Derivate mit den authentischen 3,5-Dinitrobenzamid-aminen ergaben keine Depression.

n-Butylazid, Alkylhalogenide und Silberperchlorat: Die Aufarbeitung wurde analog wie bei der Reaktion mit Triäthylxoniumborfluorid durchgeführt. Auf die Isolierung der Reaktionsprodukte und ihre Identifizierung durch Schmelzpunkt- und Mischschmelzpunkt wurde verzichtet. Bei der Umsetzung von Benzylbromid mit Silberperchlorat und n-Butylazid wurde der Benzaldehyd im Carbonyl-Destillat mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin-perchlorat quantitativ gefällt und gravimetrisch bestimmt.

¹³⁾ J. MITCHELL jr., *Organic Analyses* 1, 245 (1953).

¹⁴⁾ S. M. McELVAIN, *The Characterization of Organic Compounds*. The McMILLAN Comp., New York 1953.

$C_{13}H_{10}N_4O_4$ (286,2) ber.: C 54,55; H 3,52; N 20,73;
Smp. = $236^{\circ 14)}$ gef.: C 55,03; H 3,51; N 20,01.

Das bei derselben Umsetzung anfallende Benzylamin wurde ebenfalls gravimetrisch bestimmt, da sein 3,5-Dinitrobenzoylderivat extrem schwer löslich ist.

$C_{14}H_{11}N_3O_5$ (301,2) ber.: C 55,81; H 3,68; N 13,95;
Smp. = 198° gef.: C 55,47; H 3,86; N 13,80.

Der Mischschmelzpunkt mit einem authentischen Derivat ergab keine Depression.

n-Butylazid und Triphenylmethylperchlorat: Bei der Aufarbeitung analog dem Reaktionsprodukt mit Triäthylloxoniumborfluorid wurden 8% Carbonylverbindungen und 74% Amin titriert. Die halbquantitative papierchromatographische Bestimmung ergab, daß 2,5% n-Butyraldehyd, 20% Ammoniak und 30% n-Butylamin entstanden waren. N-n-Butylanilin konnte durch Extraktion des alkalisch gemachten Amindestillates mit Benzol und Eindampfen der Benzol-Lösung als Rückstand erhalten werden. Quantitative Bestimmung durch Titration gegen Methylrot ergab eine Ausbeute von 9,5%. Die Charakterisierung erfolgte durch das Chlorhydrat.

$C_{10}H_{16}ClN$ (185,5) ber.: C 64,86; H 8,65; N 7,57;
Smp. = $112^{\circ 14)}$ gef.: C 65,35; H 8,52; N 7,52.

(Mischschmelzpunkt mit dem authentischen Derivat ergab keine Depression) und durch das 3,5-Dinitrobenzamid

$C_{17}H_{17}N_3O_5$ (343,3) ber.: C 59,47; H 4,99; N 12,24;
Smp. = 79° gef.: C 59,24; H 5,20; N 12,12.

(Mischschmelzpunkt mit dem authentischen Derivat ergab keine Depression.)

Wurde das Reaktionsgemisch nach Ende der Stickstoffentwicklung mit Benzol versetzt, so schieden sich kristalline Gemische der Perchlorate der entstandenen Amine und SCHIFFSchen Basen sowie ölige Produkte aus. Die klare benzolische Lösung enthielt das überschüssige Butylazid sowie das gebildete Triphenylmethan. Durch Eindampfen auf dem Wasserbad erhielt man als Rückstand das rohe Triphenylmethan, das durch Umkristallisieren aus Benzol analysenrein gewonnen wurde.

$C_{19}H_{16}$ (244,3) ber.: C 93,40; H 6,60;
Smp. = 92° gef.: C 93,68; H 6,59.

(Mischschmelzpunkt mit authentischem Triphenylmethan ergab keine Depression.)

Wurde das Reaktionsgemisch nach Ende der Stickstoffentwicklung über Nacht im Eis-schrank stehen gelassen, dann schieden sich am Boden des Gefäßes schöne Kristalle ab. Durch Abgießen der überstehenden Lösung, Waschen mit Benzol, scharfes Absaugen von allen öligen Anteilen und anschließendes zweimaliges Waschen mit Methanol wurde ein reines Produkt erhalten, das nach der Analyse das Perchlorat der SCHIFFSchen Base aus Benzophenon und N-n-Butylanilin sein mußte

$C_{23}H_{24}ClNO_4$ (413,9) ber.: C 66,74; H 5,85; Cl 8,57; N 3,38;
Smp. = 134° gef.: C 67,21; H 5,69; Cl 8,53; N 3,59.

Diese Verbindung wurde durch 20 Minuten Kochen mit 50 ml Wasser verseift, das Verseifungsgemisch wurde einer Wasserdampfdestillation unterworfen, das Destillat mit Benzol extrahiert. Der Benzolextrakt wurde eingengt und mit einer Lösung von 2,4-Dinitrophenylhydrazin in 2n methanolischer Perchlorsäure umgesetzt; das gebildete 2,4-Dinitrophenylhydrazon wurde aus Methanol umkristallisiert, es stimmte in Schmelzpunkt (205°) und Mischschmelzpunkt mit dem Derivat von Benzophenon überein.

Wir danken den Herren Dr. POHL, Dr. SPOHN, Dr. SMEYKAL und Dr. WEHNER sowie der Werkleitung der Leuna-Werke „Walter Ulbricht“ für die wohlwollende Förderung unserer Arbeit.

Leuna, Zentrales Versuchslaboratorium der Leuna-Werke „Walter Ulbricht“.

Merseburg, Institut für Chemie und Technologie der organischen Grund- und Zwischenprodukte der Technischen Hochschule für Chemie.

Bei der Redaktion eingegangen am 20. September 1962.