

Säurekatalysierte Reaktionen von Nitrosoverbindungen. IV¹⁾

Säurezersetzung von Azoxyalkanen

VON R. BIELA, R. HÖRING und W. PRITZKOW

Inhaltsübersicht

Zehn Azoxyalkane wurden durch selektive Hydrierung der entsprechenden Bisnitrosoverbindungen, teilweise auch durch Oxydation der Azoalkane mit Benzopersäure hergestellt. Die Zersetzung der sekundären Azoxyalkane mit Salzsäure lieferte Ketazine, die primären Azoxyalkane wurden zu Acyl-alkylhydrazinen umgelagert. Die Methanolyseprodukte wurden identifiziert und quantitativ bestimmt.

Im Zusammenhang mit Arbeiten über die disproportionierende Umlagerung von primären Bisnitrosoalkanen²⁾ interessierte uns die schon von LANGLEY³⁾ untersuchte Säurezersetzung von Azoxyalkanen. Wir stellten die Azoxyalkane durch selektive Hydrierung der Bisnitrosoverbindungen mit einem Pd/A-Kohle-Kontakt⁴⁾, teilweise auch durch Oxydation der Azoverbindungen mit Benzopersäure³⁾ dar (Tab. 1). Die spektralen Eigenschaften der Azoxyalkane (UV-Maximum im Bereich 222 m μ , Sattelpunkt bei 275 m μ ; starke IR-Absorption bei 1500 cm⁻¹) entsprachen den Angaben von LANGLEY³⁾⁵⁾.

Die Säurezersetzung wurde in HCl/Äther ausgeführt, die Reaktionsprodukte wurden wie die Produkte aus der disproportionierenden Umlagerung von Bisnitrosoalkanen²⁾ aufgearbeitet. Die sekundären Azoxyverbindungen lieferten dabei Hydrazindihydrochlorid, das gravimetrisch bestimmt und als Dibenzalhydrazin identifiziert wurde. Das daneben gebildete Ketal 2

1) III. Mitteilung: W. PRITZKOW u. H. THIEME, J. prakt. Chem. [4], im Druck.

2) R. HÖHN, H. SCHAEFER, H. HÜBNER, M. WAHREN, W. PRITZKOW, G. LAUERTBACH, P. FULDE u. P. HERRMANN, Tetrahedron Letters (London) **1965**, 2581; G. COLLIN, R. HÖHN, H. G. HAUTHAL, H. HÜBNER, W. PRITZKOW, W. ROLLE, H. SCHAEFER u. M. WAHREN, Liebigs Ann. Chem. **702**, 55 (1967).

3) B. W. LANGLEY, B. LYTHGOE u. L. S. RAYNER, J. chem. Soc. (London) **1952**, 4191.

4) H. MEISTER, Liebigs Ann. Chem. **679**, 83 (1964). W. LÜTTKE u. V. SCHABACKER, Liebigs Ann. Chem. **687**, 236 (1965).

5) B. W. LANGLEY, B. LYTHGOE u. N. V. RIGGS, J. chem. Soc. (London) **1951**, 2309.

$$\begin{array}{c}
 \text{O} \\
 \uparrow \\
 \text{R}^1 \quad \text{R}^2 \\
 \diagdown \quad \diagup \\
 \text{CH} - \text{N} = \text{N} - \text{CH} \\
 \diagup \quad \diagdown \\
 \text{R}^2 \quad \text{R}^1
 \end{array}$$

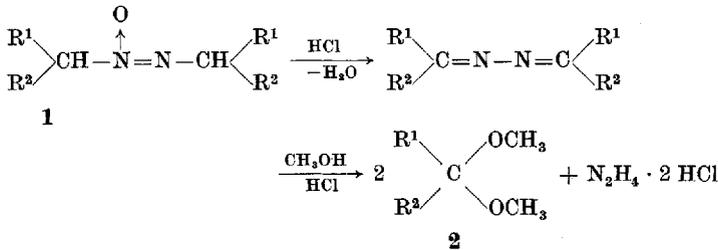
Tabelle 1
Azoxyalkane

R ¹	R ²	Darstellung ^{a)}	Ausbeute %	Kp. °C/Torr	n _D (20°)	Bruttoformel (Molegewicht)	Analyse (%) ^{b)}		
							C	H	N
CH ₃	CH ₃	A	52	56/35 ^{a)}	1,4241	C ₆ H ₁₄ N ₂ O (130,2)	ber. 55,35 gef. —	10,84	21,52 20,42
CH ₃	C ₂ H ₅	A	52	66/12	1,4311	C ₈ H ₁₈ N ₂ O (158,2)	ber. 60,72 gef. 61,31	11,47 11,44	17,70 17,51
		B	60	72/18	1,4319				
CH ₃	—(CH ₂) ₅ —	A	83	160/15 ⁴⁾ F = 24—25°	1,4985	C ₁₂ H ₂₂ N ₂ O (210,3)	ber. 68,53 gef. 68,34	10,54 10,80	13,32 13,40
		A	32	46/65	1,4310	C ₄ H ₁₀ N ₂ O (102,1)	ber. 47,03 gef. —	9,87	27,43 24,43
C ₂ H ₅	H	A	64	79/32 ^{a)}	1,4341	C ₆ H ₁₄ N ₂ O (130,2)	ber. 55,35 gef. —	18,84	21,52 20,62
n-C ₃ H ₇	H	A	69	93/15	1,4395	C ₈ H ₁₈ N ₂ O (158,2)	ber. 60,72 gef. 61,45	11,47 11,46	17,70 17,73
		B	69	92/12	1,4413				
i-C ₃ H ₇	H	A	68	85/15	1,4348	C ₈ H ₁₈ N ₂ O (158,2)	ber. 60,72 gef. 61,68	11,47 11,33	17,70 17,98
		B	75	84/12	1,4351				
tert.-C ₄ H ₉	H	A	49	85/14	1,4398	C ₁₀ H ₂₂ N ₂ O (186,3)	ber. 64,47 gef. 64,78	11,90 11,93	15,04 15,07
n-C ₆ H ₁₃	H	A	71	168/15	1,4530	C ₁₄ H ₃₀ N ₂ O (242,4)	ber. 69,36 gef. 70,04	12,48 12,83	11,56 11,51
cyclo-C ₆ H ₁₁	H	A	68	F = 37—38°	—	C ₁₄ H ₂₈ N ₂ O (238,4)	ber. 70,54 gef. 71,36	10,99 11,22	11,75 11,74

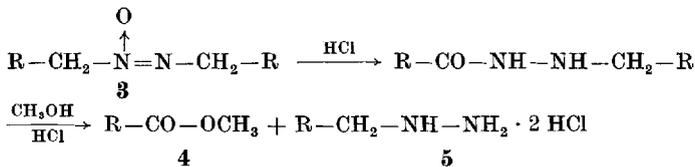
^{a)} A Hydrierung der Bisnitrosoverbindung; B Oxydation der Azoverbindung.

^{b)} Alle Analysen beziehen sich auf die nach Methode A dargestellten Produkte.

wurde mit Wasser verseift, das Keton im Wasserdampfdestillat maßanalytisch bestimmt und als 2,4-Dinitrophenylhydrazon identifiziert.



Die primären Azoxyverbindungen lieferten Alkylhydrazindihydrochloride, die gravimetrisch bestimmt und als Dibenzoylderivate identifiziert wurden. Die daneben gebildeten Carbonsäuremethylester wurden durch Gaschromatographie identifiziert und bestimmt:



Die Ergebnisse der Zersetzungsversuche sind in den Tab. 2 und 3 zusammengestellt. Sie entsprechen den Angaben von LANGLEY³⁾.

Tabelle 2

Zersetzungsprodukte der sekundären Azoxyverbindungen 1

R ¹	R ²	Ausbeute (%) $\begin{array}{c} \text{R}^1 \\ \text{R}^2 \end{array} \text{C}=\text{O}$	N ₂ H ₄ · 2 HCl
CH ₃	CH ₃	67	61
CH ₃	C ₂ H ₅	75	75
	-(CH ₂) ₅ -	70	67

Tabelle 3

Zersetzungsprodukte der primären Azoxyverbindungen 3

R	Ausbeute (%) R-COOCH ₃ (4)	R-CH ₂ -NH-NH ₂ · 2 HCl (5)
CH ₃	10	86
C ₂ H ₅	15	75
n-C ₃ H ₇	37	69
i-C ₃ H ₇	2	94
tert.-C ₄ H ₉	10	62
n-C ₆ H ₁₃	42	58
cyclo-C ₆ H ₁₁	39	77

Beschreibung der Versuche

Azoxyalkane, Methode A: 4 g Pd/A-Kohle-Kontakt⁶⁾ werden in 100 ml Methanol in einem 1-l-Rührkolben mit Wasserstoff reduziert. Nach Abklingen der Wasserstoffaufnahme gibt man 200 mMol der jeweiligen Bisnitroverbindung³⁾ in 200 ml Methanol zu und hydriert bei Normaldruck und 18–20°, bis die Wasserstoffaufnahme aufhört oder bis etwas mehr als die theoretische Menge Wasserstoff verbraucht ist. Man filtriert vom Katalysator ab (dieser kann mehrfach in die Reaktion eingesetzt werden) und arbeitet destillativ auf. Das Azoxyäthan konnte auf diese Weise nur unter großen Verlusten in etwa 82proz. Reinheit gewonnen werden (Tab. 1), weil die Siedepunktdifferenz zum Methanol und zum Wasser (das bei der Hydrierung entsteht) zu gering war.

Azoxyalkane, Methode B: 50 mMol Azoverbindung (dargestellt nach SCHMITZ⁷⁾, s. Tab. 4) in 30 ml Chloroform werden auf 0° gekühlt, dazu tropft man innerhalb einer

Tabelle 4
Azoalkane⁷⁾ $\begin{matrix} R^1 \\ R^2 \end{matrix} \begin{matrix} \diagup \\ \diagdown \end{matrix} CH-N=N-CH \begin{matrix} \diagdown \\ \diagup \end{matrix} \begin{matrix} R^1 \\ R^2 \end{matrix}$

R ¹	R ²	Ausb. %	Kp. °C/Torr	n _D (20°)	Bruttoformel (Molgewicht)	Analyse (%)		
						C	H	N
n-C ₃ H ₇	H	53	57/13 ⁸⁾	1,4192	C ₈ H ₁₈ N ₂ (142,2)	ber. 67,55	12,76	19,70
						gef. 67,65	12,08	19,06
i-C ₃ H ₇	H	41	40/12 ⁸⁾	1,4126	C ₈ H ₁₈ N ₂ (142,2)	ber. 67,55	12,76	19,70
						gef. 67,25	12,46	19,70
CH ₃	C ₂ H ₅	50	48/18 ⁸⁾	1,4124	C ₈ H ₁₈ N ₂ (142,2)	ber. 67,55	12,76	19,70
						gef. 66,93	12,67	19,38

Stunde 50 mMol Benzopersäure in 50 ml Chloroform (gut rühren und auf 0° halten!). Der größte Teil der gebildeten Benzoesäure scheidet sich kristallin aus und kann abfiltriert werden. Eventuell noch überschüssige Persäure wird mit 10proz. Jodkalilösung zerstört, das ausgeschiedene Jod wird mit 10proz. Natriumthiosulfatlösung reduziert. Nach Abdestillieren des Chloroforms im Wasserstrahlvakuum scheidet sich die restliche Benzoesäure aus, man filtriert nochmals und reinigt das flüssige Azoxyalkan durch Destillation.

Reinheitsbestimmung der Azo- und Azoxyalkane: Die Reinheitsbestimmung erfolgte gaschromatographisch: Länge der Säule 4 m, Füllung 10% Oxidwachs auf Porolith. Bei den Azoalkanen wurden Säulentemperaturen bis 75°, bei den Azoxyalkanen bis 180° angewandt, ohne daß merkliche Zersetzung der Analysenprodukte eintrat. Alle Verbindungen wurden in Reinheiten über 95% gewonnen, nur Azoxyäthan enthielt 18% einer niedriger siedenden Verunreinigung.

Säurezersetzung der Azoxyalkane: 10 mMol Azoxyverbindung werden in 25 ml absolutem Äther gelöst. Man sättigt unter Eiskühlung mit wasserfreier Salzsäure und fügt dann 25 ml Methanol zu. Nach etwa 20stündigem Stehen saugt man die ausgeschiedenen Kristalle ab, wäscht mit Äther, trocknet und wiegt aus. Durch Bestimmung des Chloridgehaltes überzeugt man sich, daß das Dihydrochlorid des Hydrazins bzw. des erwarteten

⁶⁾ Org. Syntheses, Coll. Vol. 3, 685, Katalysator C.

⁷⁾ R. OHME u. E. SCHMITZ, Angew. Chem. 77, 429 (1965).

⁸⁾ A. U. BLACKHAM u. N. L. EATOUGH, J. Amer. chem. Soc. 84, 2922 (1962).

Alkylhydrazins vorliegt. Die Identifizierung des Hydrazins erfolgt als Dibenzalverbindung (F. = 93°⁹⁾), die Alkylhydrazine werden mit Benzoylchlorid in N,N'-Dibenzoylderivate überführt und so charakterisiert¹⁰⁾ (Tab. 5). Das Filtrat vom Hydrazindihydrochlorid

Tabelle 5

N,N'-Dibenzoylderivate der Alkylhydrazine R-CH₂-NH-NH₂

R	Schmp. °C	Lit.	Bruttoformel (Molgewicht)	Analyse (%)		
				C	H	N
CH ₂	130—131	¹³⁾	C ₁₆ H ₁₆ N ₂ O ₂ (268,3)	ber. 71,62 gef. 71,12	6,01 6,13	10,44 10,25
C ₂ H ₅	127—128	¹³⁾	C ₁₇ H ₁₈ N ₂ O ₂ (282,3)	ber. 72,32 gef. 72,17	6,43 6,66	9,92 10,31
i-C ₃ H ₇	169—170	¹³⁾	C ₁₈ H ₂₀ N ₂ O ₂ (296,4)	ber. 72,95 gef. 70,39	6,80 6,66	9,45 9,32
tert.-C ₄ H ₉	244—245		C ₁₉ H ₂₂ N ₂ O ₂ (310,4)	ber. 73,52 gef. 73,83	7,14 7,32	9,03 9,59
n-C ₆ H ₁₃	100		C ₂₁ H ₂₆ N ₂ O ₂ (338,4)	ber. 74,52 gef. 74,34	7,74 8,15	8,28 8,47
cyclo-C ₆ H ₁₁	200		C ₂₁ H ₂₄ N ₂ O ₂ (336,4)	ber. 74,97 gef. 74,87	7,19 7,24	8,33 8,70

wird mit 150 ml Wasser versetzt. Beim Einsatz einer sekundären Azoxyverbindung **1** wird 15 Minuten unter Rückfluß gekocht, dann werden 70 ml abdestilliert, in denen die Carbonylverbindung maßanalytisch bestimmt wird¹¹⁾. Die Carbonylverbindung wird nach Überführung in das 2,4-Dinitrophenylhydrazon durch Schmelzpunkt, Mischschmelzpunkt und Papierchromatographie¹²⁾ identifiziert. Beim Einsatz einer primären Azoxyverbindung **3** wird der gebildete Ester **4** in der ätherischen Phase gaschromatographisch identifiziert und (nach Zuwiegen eines inneren Standards) quantitativ bestimmt.

⁹⁾ BEILSTEINS Handbuch der organischen Chemie **7**, 225.

¹⁰⁾ K. A. TAIPALE, J. russ. physik.-chem. Ges. **56**, 81 (1925).

¹¹⁾ J. MITCHELL, Org. Analysis **1**, 243 (1953).

¹²⁾ W. PRITZKOW u. H. SCHAEFER, Chem. Ber. **93**, 2151 (1960).

¹³⁾ R. STOLLÉ u. W. REICHERT, J. prakt. Chem. [2], **122**, 344 (1929).

Merseburg, Institut für Petrolchemie und organische Zwischenprodukte der Technischen Hochschule für Chemie „Carl Schorlemmer“.

Bei der Redaktion eingegangen am 19. April 1967.