

Die Herstellung azobenzolgruppenhaltiger α, α' -Azo-[isobuttersäure-nitril]- derivate und ihre Anwendung zur Polymerisation

Von

H. Kämmerer* und G. Sextro

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Mainz

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 10. Mai 1969)

Es wird die Herstellung von Azobenzolgruppen enthaltenden α, α' -Azo-[isobuttersäure-nitril]-derivaten beschrieben. Löst man die Polymerisation von Methacrylsäuremethylester und Styrol radikalisch durch thermischen Zerfall dieser als Starter dienenden Derivate **7** und **9 g** aus, so enthalten die Polymeren covalent gebundene Starterbruchstücke; sie sind colorimetrisch quantitativ meßbar. Jedoch bewirken Nebenreaktionen, daß die Zahl der so bestimmten Starterfragmente nicht identisch ist mit der Zahl der durch Startreaktionen eingeführten Endgruppen.

Synthesis of Azobenzene Groups-containing α, α' -Azoisobutyronitrile Derivatives and Their Use in Polymerization

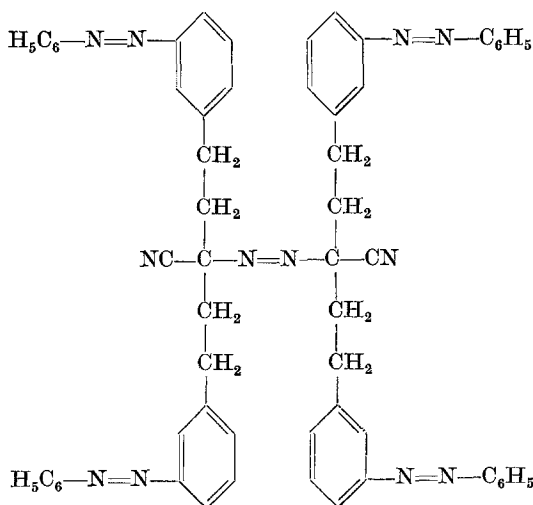
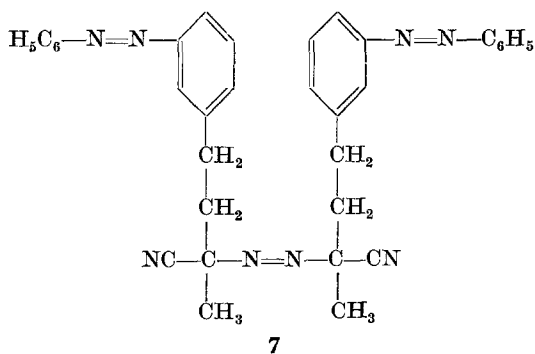
The preparation of derivatives of α, α' -azo-bisobutyronitrile containing azobenzene groups is described. The thermal decomposition of the derivatives **7** and **9 g** in methyl methacrylate and styrene initiates radicalic polymerisation. The polymers contain covalently bound fragments of the initiators, which can be determined by colorimetry. However due to side reactions the number of the detected initiator fragments is not identical with that of the end groups introduced by initiation.

1. Herstellung azobenzolgruppenhaltiger α, α' -Azo-[isobuttersäure-nitril]-derivate.

Unter 100° gibt α, α' -Azo-[isobuttersäure-nitril] Stickstoff ab, wobei die entstehenden C-Radikale eine Polymerisation auslösen, falls Mono-

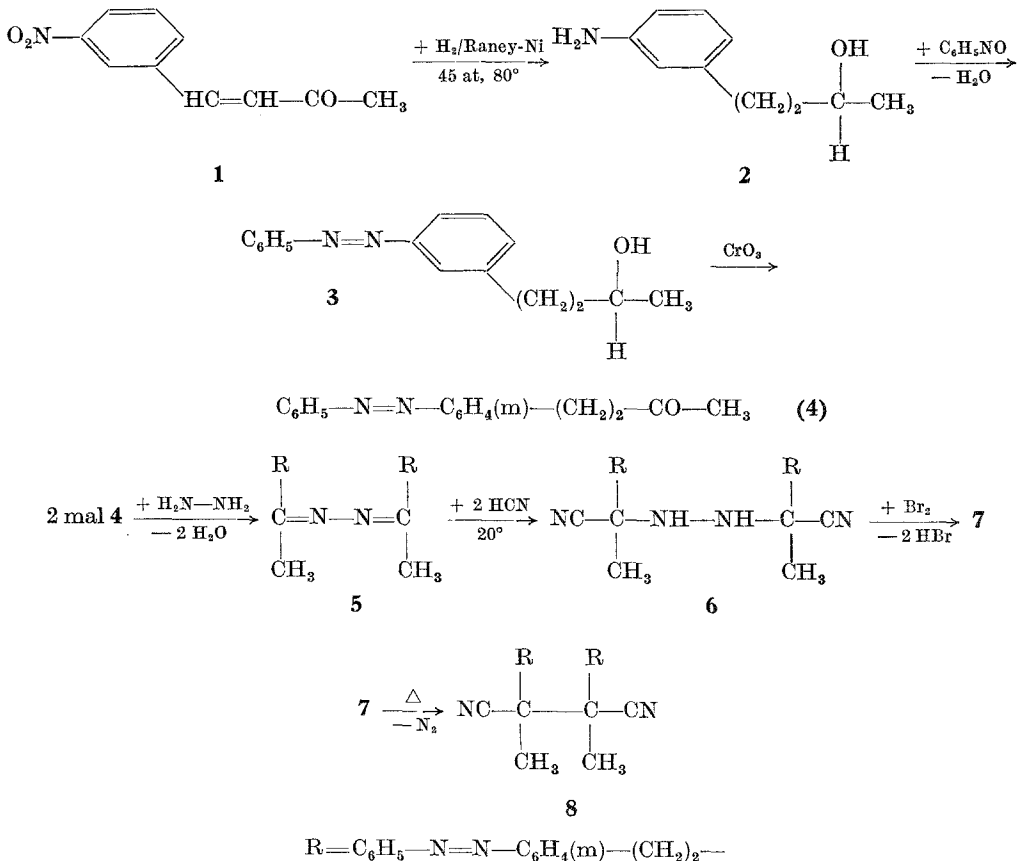
* Frau Professor Dr. E. Husemann zum 60. Geburtstag gewidmet.

mere, wie Styrol, vorhanden sind. Derartige Radikale werden in den Polymerelementen covalent gebunden und erscheinen als Endgruppen¹. Entstanden die Polymerelemente durch Kombination von Radikalketten und war der Umsatz gering (lineare, unverzweigte Polymerelemente), so ist die Zahl dieser Endgruppen je Polymerelement zwei. Eine Radikalabsättigung durch Disproportionierungs- oder Übertragungsreaktionen bedingt, daß die Struktur der Endgruppen und die Zahl der je Makromolekel covalent gebundenen Katalysatorbruchstücke variieren. Man kann umgekehrt aus dem Ergebnis der quantitativen Bestimmung der Endgruppen auf Entstehungsmechanismus und Struktur der Polymeren



¹ H. Kämmerer, Dissertation, Freiburg i. Br. 1941; W. Kern und H. Kämmerer, J. prakt. Chem. **161**, 81 (1942); C. C. Price, R. W. Kell und E. Krebs, J. Amer. Chem. Soc. **64**, 1103 (1942).

schließen. Da jedoch der Gehalt an diesen Gruppen in der Regel unter 1% liegt, sind zur quantitativen Bestimmung so empfindliche und genaue Methoden wie die Markierung mit ^{14}C erforderlich². Endgruppen mit charakteristischer und unterscheidbarer UV-Absorption sowie einem molaren dekadischen Extinktionskoeffizienten um 15 000 sind mit derselben Genauigkeit³ zu erfassen. Da α, α' -Azo-[isobuttersäure-nitril] im Vergleich z. B. mit Dibenzoylperoxid nur zu covalent gebundenen Starterbruchstücken mit einheitlicher Struktur führt, wurden die Derivate **7** und **9g** hergestellt und auf ihre Eigenschaft als radikalische Polymerisationsstarter geprüft.



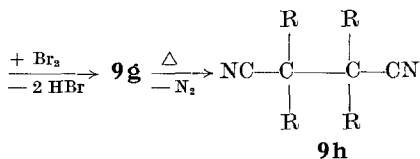
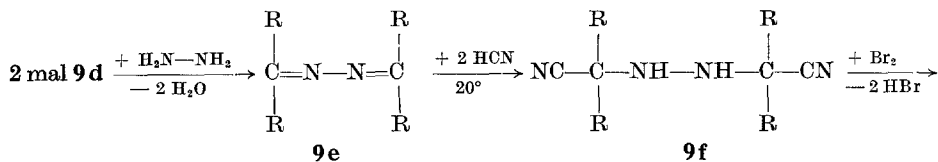
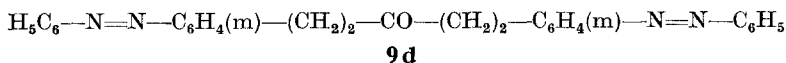
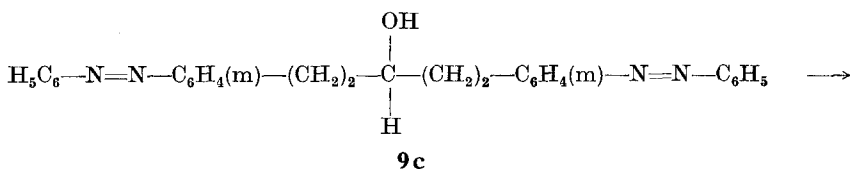
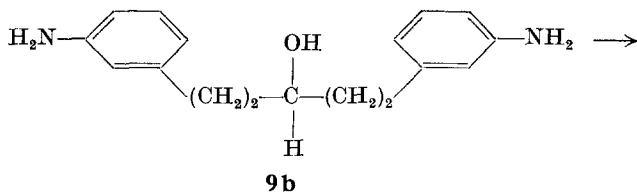
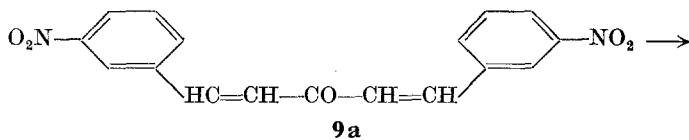
Die oben stehenden Formelschemata beschreiben den Aufbau der Verbindungen **7** und **9g**; **7** wurde aus dem Reaktionsansatz in zwei isomeren

² J. C. Bevington, Fortschr. Hochpolymeren-Forsch. **2**, 1 (1960).

³ H. Kämmeyer und Kl.-G. Steinfurt, Makromolek. Chem. **84**, 167 (1965).

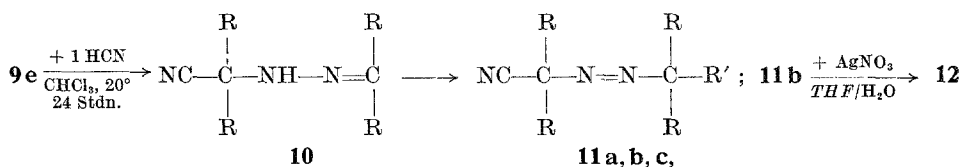
Formen mit Schmelzpunkten von 121,5 und 102° isoliert. Es dürfte sich hierbei um die Mesoform und das racemische Gemisch bzw. Racemat handeln; eine nähere Untersuchung wurde nicht vorgenommen. Thermische Zersetzung von **7** und **9g** führte unter Stickstoffabspaltung zu den Dinitrilen **8** und **9h**, wobei aus den Zersetzungsprodukten der beiden Isomeren **7** je ein identisches Produkt **8** erhalten wurde.

Der Aufbau von **9g** erfolgte entsprechend jenem von **7**:



Es ist darauf zu achten, daß an die Azine, wie **5** oder **9e**, nicht statt zwei nur eine Molekel HCN addiert wird. Bei der Herstellung von **9f** wurde zuerst **10** erhalten; setzt man **10** mit Chlor, Brom oder Bleitetraacetat um, so bilden sich folgende Verbindungen mit einer Struktur,

wie sie von anderen Autoren⁴ bei ähnlichen Verbindungen gefunden wurden (R wie oben):



		R'			R'
11 a	+ Cl ₂ , - 70°	Cl	11 c	+ Pb(OAc) ₄ , CHCl ₃	AcO
11 b	+ Br ₂ , - 5°	Br	12	+ AgNO ₃ , - 15°	ONO ₂

Ac = COCH₃
THF = Tetrahydrofuran

Das Bromatom in **11 b** kann durch Behandeln mit AgNO₃ in einem Tetrahydrofuran/Wasser-Gemisch gegen —ONO₂ ausgetauscht werden und gibt den Salpetersäureester **12**. Das zersetzliche **10** hatte Elementaranalysen mit größerer als der üblichen Streuung; jedoch lagen die Elementaranalysen der Folgeprodukte (**11 a**, **11 b**, **11 c** und **12**) wieder innerhalb der üblichen Streuung.

2. Polymerisationsversuche mit den α,α' -Azo-[isobuttersäure-nitril]-derivaten **7** und **9 g**.

Mit den hergestellten Startern **7** und **9 g** wurden Methacrylsäuremethylester sowie Styrol ohne ein Lösungsmittel (in Substanz) unter Stickstoff polymerisiert.

Zur Orientierung diente zunächst ein mit Methacrylsäuremethylester unter Verwendung von **7** durchgeführter Polymerisationsversuch: das bei 50° erhaltene Polymere (0,4 Mol% **7**; 1,5 Std., 14,5% Umsatz) wurde durch Umfällen von niedermolekularen Beimengungen befreit; Lösungsmittel war CHCl₃, Fällungsmittel Petroläther (Sdp. 40—70°). Von der 5. bis zur 10. Umfällung blieb der spezielle Extinktionskoeffizient (ϵ' , [$l \cdot g^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$])⁵ für das Absorptionsmaximum bei 321 m μ (CHCl₃) konstant; dieses Maximum ist, wie durch Spektrenvergleich nachgewiesen wurde, für das Initiatorbruchstück charakteristisch und fehlt bei mit gleicher molarer Menge α,α' -Azo-[isobuttersäure-nitril] hergestelltem Polymethacrylsäuremethylester.

Mit **7** und **9 g** bei 70° polymerisiertes Styrol (0,1 Mol% **7**; 2 Std.; 14% Umsatz sowie 0,1 Mol% **9 g**; 2 Std.; 15% Umsatz) wurde auf gleiche Weise gereinigt. Lösungsmittel war Toluol, Fällungsmittel Metha-

⁴ St. Goldschmidt und B. Acksteiner, Ann. Chem. **618**, 173 (1958); D. C. Iffland, L. Salisbury und W. R. Schajer, J. Amer. chem. Soc. **83**, 747 (1961).

⁵ G. Kortüm, Kolorimetrie, Photometrie und Spektrometrie, 4. Aufl., S. 21, Springer-Verlag 1962.

mol. Die aus den Polystyrolen hergestellten Fraktionen besaßen einen um so größeren speziellen Extinktionskoeffizienten (ϵ') für die Absorptionsmaxima 322 und 440 $m\mu$, je kleiner die viskosimetrisch bestimmten Molekulargewichte (M_n) waren. Das stimmt mit folgender Start-

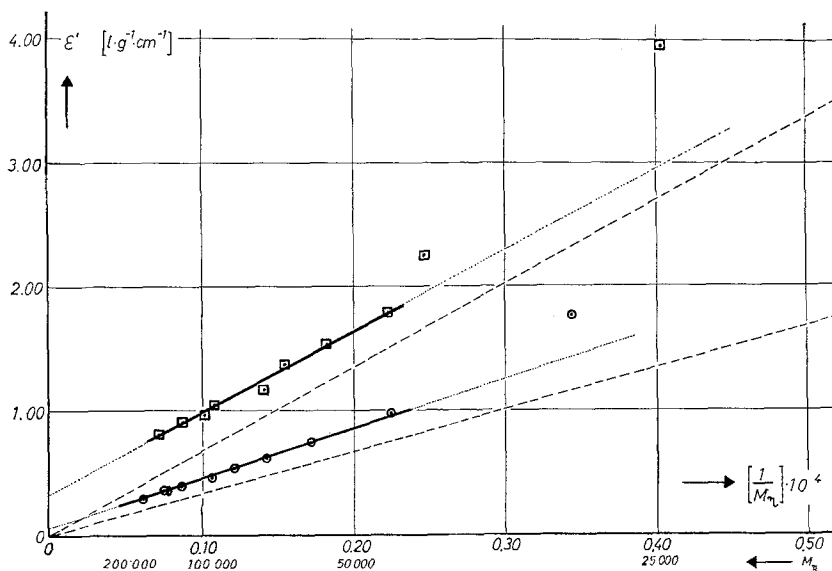
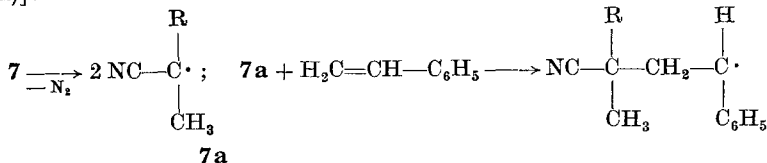


Abb. 1. Die speziellen Extinktionskoeffizienten ϵ' ($\lambda_{\max} = 322 m\mu$) von Fraktionen aus Polystyrolen, die mit **7** (untere Gerade) und mit **9g** (obere Gerade) bei 70° unter N_2 hergestellt wurden. Polymerisationszeit: 120 Min. Umsatz: 14 bzw. 15%, bezogen auf das eingesetzte Styrol. Die gestrichelten Geraden sind für den Fall berechnet, daß $\epsilon' = k/M_n$ gilt, jede Polymermolekel zwei Starterbruchstücke als Endgruppen enthält und der molare dekadische Extinktionskoeffizient (ϵ) einer Azobenzolgruppe 16 700 beträgt. ϵ wurde aus der Extinktion von toluolischen Lösungen der Dinitrile **8** bzw. **9h** berechnet

reaktion überein [was für **8g** entsprechend zu formulieren ist (R wie oben)]:



Wenn **7** oder **9g** nach der letzten Gleichung polymerisationswirksam sind, dann sollte für die Polystyrolfraktion gelten: $\epsilon' = k/M_n$, falls die restliche Uneinheitlichkeit vernachlässigt wird, und man in erster Näherung $M_n = M_n$ ($M_n =$ Zahlenmittel des Molekulargewichts) setzt.

Abb. 1 zeigt für Fraktionen aus mit **7** oder **9g** hergestellten Polystyrolen die gegen $1/M_\eta$ aufgetragenen speziellen Extinktionskoeffizienten ϵ' . Wie zu erwarten, hat die Gerade der Fraktionen mit Bruchstücken aus **9g** eine etwa doppelt so große Steigung (10:6) wie die Gerade, welche die ϵ' -Werte der mit **7** hergestellten Polystyrolfraktionen anzeigt. Jedoch haben beide Geraden einen Ordinatenabschnitt und gehen nicht durch den Origo, wie aus der letzten Beziehung zu fordern ist.

Die Ordinatenabschnitte beweisen, daß die Polystyrole auch solche aus **7** bzw. **9g** stammende Bruchstücke enthalten, die nicht durch Startreaktionen in die Polymere gelangten. Es sind hier gleiche oder ähnliche Reaktionen zu erwarten, wie sie von anderen Autoren⁶ bei der Polymerisation mit azobenzolgruppenhaltigen Diacylperoxiden beobachtet wurden; auch wurden bereits durch Addition von Radikalen an die $-\text{N}=\text{N}$ -Brücke von Azobenzol entstehende Produkte gefaßt⁷.

In einer weiteren Untersuchung⁸ wurde gezeigt, daß Azobenzol die radikalische Polymerisation von Methacrylsäuremethylester nur in sehr geringem Maße stört, so daß die Starter **7** und **9g** hier eine genauere Untersuchung des Disproportionierungsabbruches ermöglichen dürften.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für eine Sachbeihilfe.

Experimenteller Teil

Die angegebenen Schmelzpunkte sind korrigiert. UV- und IR-Spektren wurden mit den Geräten Beckman DK 1 bzw. IR 10, NMR-Spektren mit dem Gerät Varian A 60 aufgenommen. Die Molekulargewichte der Verbindungen wurden in benzol. Lösung mittels eines Dampfdruckosmometers (Mechrolab 301 A), die der polymeren Stoffe viskosimetrisch⁹ bestimmt. Die azobenzolgruppenhaltigen Verbindungen waren dünnschichtchromatographisch (Kieselgel/Benzol) rein. Besonders die aliphatische Azogruppen enthaltenden Verbindungen sind in der Kälte aufzubewahren (Tiefkühltruhe), um Zersetzungen zu vermeiden.

*1-(3-Nitrophenyl)-buten-(1)-on-(3)*¹⁰ (**1**)

Eine bekannte Vorschrift¹⁰ wurde stark geändert. Zu einer durch Zugabe von Eis auf 0° abgekühlten Lösung von 45,3 g (0,300 Mol) m-Nitrobenzal-

⁶ O. F. Olaj, J. W. Breitenbach und I. Hofreiter, Makromolek. Chem. **91**, 264 (1966).

⁷ J. K. S. Wan, L. D. Hess und J. N. Pitts, Jr., J. Amer. chem. Soc. **86**, 2069 (1964); M. S. Kharash, M. Zimmermann, W. Zimmt und W. Nudenberg, J. org. Chem. **18**, 1046 (1953).

⁸ O. F. Olaj, J. W. Breitenbach und I. Hofreiter, Makromolek. Chem. **110**, 72 (1967).

⁹ G. Meyerhoff, Fortschr. Hochpolymeren-Forsch. **3**, 59 (1961).

¹⁰ J. Murai, Sci. Rep. Tohoku Imp. Univ. **14**, 151; Chem. Zbl. **1925 II**, 1746.

dehyd in 600 ml Aceton werden schnell unter kräftigem Rühren 20 ml 4proz., wäbr. NaOH gegeben. Die jetzt tiefbraune, 15° warme Lösung wird nach 45 Sek. in 1,5 l 4proz., wäbr., 0° kalte NaOH gegossen. Die nicht gekühlte Mischung läßt man unter gelegentlichem Umrühren 45 Min. stehen, wobei gelbliche Kristallnadeln ausfallen. Nach erneutem Abkühlen auf 0° (Zugeben von Eis) werden die Kristalle abgesaugt und mit verd. Essigsäure und Wasser gewaschen. Zum in sied. Methanol gelösten Rohprodukt gibt man einige Spatelspitzen Aktivkohle, erhitzt weiter und setzt destill. Wasser bis zur Trübung zu. Vom ohne Erhitzen sich absetzenden, öligen Kohlebrei wird schnell dekantiert und die Lösung wieder erhitzt. Von den beim langsamen Abkühlen ausgefallenen, schmutzig gelbbraunen Kristallen (einige g) wird ohne Verzug dekantiert. Nach Wiederholen dieser Reinigung fallen aus der auf — 20° während 12 Stdn. gehaltenen Lösung 37 g (64%) schwach gelblichbraune nadelförmige Kristalle vom Schmp. 97 bis 99° aus (Lit.¹⁰: 94—95°).

1-(3-Aminophenyl)-butanol-(3) (2)

47,8 g (0,250 Mol) **1** werden mit 200 ml Methanol und etwa 5 ml Raney-Nickel/Methanol-Aufschlammung in einen 0,5-l-Autoklaven gegeben und Wasserstoff bei Raumtemp. bis 90 at aufgedrückt. Innerhalb von rund 15 Min. wird die Hauptmenge des Wasserstoffs verbraucht, wobei die Temp. auf 70° steigt. Es wird einmal Wasserstoff nachgedrückt und der Autoklav während 5 Stdn. auf 80° geheizt. Nach Abkühlen über Nacht wird die farblose Lösung zweimal filtriert und im Vak. eingedampft. Das so erhaltene **2**, ein viskoses Öl (39,4 g; 95%), wurde analysiert und ohne Reinigung zur nächsten Stufe verwendet.

C₁₀H₁₅NO. Ber. N 8,48, O 9,68. Gef. N 8,78, O 9,58.

1-(3-Benzolazo-phenyl)-butanol-(3) (3)

3,69 g (22,3 mMol) **2** sowie 2,41 g (22,3 mMol) Nitrosobenzol werden in 25 ml Eisessig 1 Stde. unter Rückfluß gekocht. Der nach Eindampfen i. Vak. erhaltene Rückstand wird in Methanol aufgenommen und in einem Perforator nach *Kutscher—Stuedel* mit Petroläther (*PÄ*) (Sdp. 50—70°) extrahiert. Dampft man den *PÄ* im Vak. ab, bleibt ein rotes Öl zurück, das mit einer Mischung aus 15 ml Äthanol und einer konz. wäbr. Lösung von 0,5 g NaOH 45 Min. unter Rückfluß gekocht wird. Nach Eindampfen im Vak. und Behandeln des Rückstandes mit Benzol erhält man aus der Lösung 3,87 g (68%) Rohprodukt, das ohne weiteres zu **4** umgesetzt wird. Eine Reinigung ist chromatographisch mit Kieselgel möglich; Laufmittel ist Benzol. Eindampfen und Aufnehmen mit *PÄ* (Sdp. 30—50°) gibt nach mehrtäg. Stehen bei — 20° sowie zweimaligem Umkristallisieren aus *PÄ* ein kristallines Produkt, Schmp. 40—41,3°.

IR (KBr): —OH 3400, 1130/cm.

C₁₆H₁₈N₂O. Ber. C 75,57, N 11,02. Gef. C 75,28, N 10,81.

1-(3-Benzolazo-phenyl)-butanon-(3) (4)

Zu 3,87 g (15,2 mMol) **3**, in 50 ml Benzol gelöst, wird unter kräftigem Rühren in kleinen Portionen eine Mischung aus 5 g Na₂Cr₂O₇, 5 ml konz. Schwefelsäure und 10 ml Wasser gegeben, wobei die Temp. 50° nicht übersteigen soll. Nach 1—1,5 Stdn. wird die benzol. Schicht getrennt, zweimal mit

Wasser gewaschen und i. Vak. eingedampft. Zum in 50 ml Äther aufgenommenen Rückstand wird fein gepulvertes CaO gegeben, filtriert, der Äther verjagt, wonach 3,12 g (80%) rotes Öl zurückbleiben, das sofort zu **5** umgesetzt werden kann. Löst man eine Probe in sied. *PÄ* (Sdp. 30—50°), fallen nach einigen Stdn. bei —20° lange, rote Nadeln aus. Schmp. 41—42°.

IR (KBr): >C=O 1720/cm.

$\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}$ (252,3). Ber. C 76,16, H 6,39, N 11,10.
Gef. C 75,71, H 6,27, N 11,28.

Mol.-Gew. 258 (osmometr. in Benzol).

1-(3-Benzolazo-phenyl)-butanon-(3)-azin (5)

20,0 g (79,4 mMol) **4** werden mit 1,28 g (40,0 mMol) wasserfr. Hydrazin, 200 ml absol. Äthanol und zwei Tropfen konz. Schwefelsäure in einen mit einem Aufsatz nach *Soxhlet* versehenen Kolben gegeben. Der Aufsatz ist mit 15 g fein gepulvertem, gebranntem Kalk gefüllt. Nach 2stdg. Kochen destilliert man das Lösungsmittel im Vak. ab, nimmt das zurückbleibende Öl in sied. *PÄ* (50—70°) auf und filtriert. Bei —20° scheiden sich bald 17 g (85%) eines klaren, roten Öls ab, das binnen 24 Stdn. erstarrt und ohne weiteres mit HCN umgesetzt werden kann. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus *PÄ* (50—70°) liegt der Schmp. bei 77—78°.

IR (KBr): —C=N— 1640/cm.

$\text{C}_{32}\text{H}_{32}\text{N}_6$. Ber. C 76,77, H 6,44, N 16,79.
Gef. C 76,91, H 6,43, N 16,77.

3,3'-Hydrazo-bis-[3-cyan-1-(3-benzolazo-phenyl)-butan] (6)

100 g (0,200 Mol) **5** werden mit 150 ml wasserfr. HCN und zwei Tropfen konz. HCl versetzt. Das Azin **5** zerfließt nach einigen Stdn. zu einem Öl, das innerhalb von 14 Tagen größtenteils kristallin erstarrt. Man nimmt den nach Abziehen der Blausäure anfallenden Rückstand in wenig CHCl_3 auf, engt die Lösung im Vak. weitgehend ein und versetzt mit fünf Teilen Äther; bei —20° fallen innerhalb von drei Tagen 93 g (84%) eines gelborangefarbenen Niederschlags aus, der ab 95° (Zers.) schmilzt. Dieses Produkt kann ohne weiteres mit Brom umgesetzt werden. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus CHCl_3 /Äther beträgt der Schmp. 122,5—125,5° (Zers.). Die Substanz sintert ab 113°.

IR (KBr): >N—H 3280; $\text{—C}\equiv\text{N}$ 2220/cm.

$\text{C}_{34}\text{H}_{34}\text{N}_8$. Ber. C 73,62, H 6,18, N 20,20.
Gef. C 73,82, H 6,43, N 19,96.

3,3'-Azo-bis-[3-cyan-1-(3-benzolazo-phenyl)-butan] (7)

5,55 g (10,0 mMol) **6** werden bei 20° in 15 ml *THF* gelöst. Bei 10° wird unter Rühren während 30 Min. eine eisgekühlte Lösung von 1,75 g (11,0 mMol) Brom in 30 ml Äthanol zugetropft; es fällt ein gelber Niederschlag. Man tropft noch 50 ml Äthanol während 15 Min. zu, kühlt auf 0°, saugt den Niederschlag ab und wäscht mit Äthanol. Ausb. 3,7 g, Schmp. 112° (Zers.). Aus der Mutterlauge fallen bei —20° weitere 0,70 g vom Schmp. 93—96° (langsame Zers.) aus. Gesamtausb. 4,4 g (79%).

a) Das hochschmelzende Isomere von **7** wird durch Lösen der rohen Substanz in 1 Teil CHCl_3 , Versetzen der Lösung mit 2 Teilen Äther und Stehenlassen bei 0° erhalten. Ausb. 1,65 g, Schmp. $122,5^\circ$ (Zers.). Aus der Mutterlauge fallen nach einiger Zeit bei 0° noch 0,30 g vom Schmp. $121,5^\circ$ (Zers.) aus.

UV: λ_{max} 321,440 $\text{m}\mu$ [ϵ 32 000 (1600)].

IR (KBr): $-\text{C}\equiv\text{N}$ 2220/cm. Die IR-Spektren beider Isomere unterscheiden sich nur geringfügig.

NMR (CDCl_3): m bei τ 1,9—2,2, 2,3—2,7, 6,8—7,8, s bei 8,29.

$\text{C}_{34}\text{H}_{32}\text{N}_8$ (552,7). Ber. C 73,89, H 5,84, N 20,27.

Gef. C 74,12, H 5,90, N 20,52.

Mol.-Gew. 561/549/549 (osmometr. in Benzol).

b) Das tiefer schmelzende Isomere von **7** erhält man aus den eingedampften Mutterlauge nach Aufnahmen in möglichst wenig CHCl_3 und Zugeben einer vielfachen Menge Äther bei -20° . Ausb. 1,2 g, Schmp. $97-99^\circ$. Lösen in CHCl_3 und Versetzen mit 2 Teilen *PA* ($50-70^\circ$) gibt bei 0° feine, orangegelbe Kristalle, Schmp. 102° (Zers.).

UV (CHCl_3): wie bei a).

NMR (CDCl_3): m bei τ 1,9—2,3, 2,3—2,7, 6,8—7,8, s bei 8,27.

$\text{C}_{34}\text{H}_{32}\text{N}_8$ (552,7). Ber. C 73,89, H 5,84, N 20,27.

Gef. C 74,37, H 5,97, N 20,12.

Mol.-Gew. 535 (osmometr. in Benzol).

symm.-Dimethyl-bis-[3-benzolazo-phenyl- β -äthyl]-succinodinitril (8)

1) 5,00 g (9,00 mMol) **7**, Schmp. $122,5^\circ$, werden unter N_2 bei 130° während 10 Min. in der Schmelze zersetzt. Der Rückstand wird in 10 ml sied. CHCl_3 aufgenommen und die Lösung mit 150 ml Äther versetzt; nach 24 Stdn. bei -20° sind 1,43 g (30%) derbe rote Kristalle ausgefallen, Schmp. $160-172^\circ$. Umkristallisieren aus CHCl_3 /Äther (1:3) (vgl. oben) und CHCl_3 /*PA* ($50-70^\circ$) (1:3) gibt den Schmp. $171,5-174,5^\circ$. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Kieselgel/Benzol) werden aus CHCl_3 /Äther 973 mg (21%) reines Dinitril **8** erhalten. Schmp. $172-174,5^\circ$. Die Probe sintert etwas ab 168° .

2) 1,00 g (1,80 mMol) **7**, Schmp. 102° , werden wie oben zersetzt und aufgearbeitet. Nach der säulenchromatographischen Reinigung verbleiben 167 mg (18%) reines Dinitril **8**, Schmp. $170,5-174,5^\circ$; die Probe sintert etwas ab 165° .

Der Mischschmp. der nach 1) und 2) erhaltenen Dinitrile **8** zeigt keine Depression ($171,5-174,5^\circ$), ihre IR- und UV-Spektren stimmen überein.

UV (Toluol): λ_{max} 322, 440 $\text{m}\mu$ (ϵ 33 200, 1310).

IR (KBr): $-\text{C}\equiv\text{N}$ 2230/cm.

NMR (CDCl_3): m bei τ 1,9—2,3, 2,3—2,7, 6,75—7,25 und 7,65—8,15, s bei 8,39 [Spektrum von **8** nach 1)].

$\text{C}_{34}\text{H}_{32}\text{N}_6$ (524,7). Ber. C 77,83, H 6,15, N 16,02.

8 nach 1):

Gef. C 77,31, H 6,15, N 15,85.

Mol.-Gew. 536 (osmometr. in Benzol).

8 nach 2):

Gef. C 77,61, H 6,42, N 16,49.

Mol.-Gew. 521 (osmometr. in Benzol).

1,5-Bis-(3-nitrophenyl)-pentadien-(1,4)-on-(3) (**9a**)

Ausb. 90,5 g (52%). Schmp. 237,5—238,5° (Lit.¹¹: 238°).

1,5-Bis-(3-aminophenyl)-pentanol-(3) (**9b**)

81 g (0,25 Mol) **9a** werden mit 500 ml Methanol und etwa 20 ml einer methanol. Aufschlammung von *Raney-Ni* in einem heizbaren 1-l-Autoklaven hydriert, und es wird wie bei **2** verfahren. Ausb. 60,1 g (89%) zähes Öl, das ohne weiteres mit Nitrosobenzol umgesetzt wird.

$C_{17}H_{22}N_2O$. Ber. N 10,36, O 5,92. Gef. N 10,63, O 5,73.

1,5-Bis-(3-benzolazo-phenyl)-pentanol-(3) (**9c**) und *1,5-Bis-(3-benzol-azo-phenyl)-pentanon-(3)* (**9d**)

25,3 g (93,6 mMol) **9b** werden mit 20,3 g (189 mMol) Nitrosobenzol wie bei **3** umgesetzt und das Rohprodukt **9c** (26,1 g; 62%) wie bei **4** zu **9d** oxydiert. Das erhaltene rote Öl (24,3 g; 58%) kann ohne weiteres zum Azin **9e** umgesetzt werden.

Reinigung von **9d**: Das Öl wird in möglichst wenig heißem Benzol gelöst und 10 Teile heißes Methanol zugegeben. Aus der während 12 Stdn. langsam bis auf -20° abgekühlten Lösung fallen rotorangefarbene Kristalle, welche abgesaugt und mit Methanol gewaschen werden. Schmp. 78—79°.

IR (KBr): >C=O 1715/cm.

$C_{29}H_{26}N_4O$. Ber. C 78,00, H 5,87, N 12,55, O 3,58.
Gef. C 77,69, H 5,76, N 12,30, O 3,83.

1,5-Bis-(3-benzolazo-phenyl)-pentanon-(3)-azin (**9e**)

23,5 g (52,6 mMol) **9d** werden wie bei **5** umgesetzt. Reaktionszeit: 1,5 Stdn. Die Reaktionsmischung mit den ausgefallenen Kristallen wird 2 Stdn. bei -20° gehalten. Nach Filtrieren der Kristalle, Waschen mit Äthanol und Aufnehmen in sied. $CHCl_3$ wird die Lösung filtriert und bei 20° mit 2 Teilen Äther versetzt. Es fallen 16,4 g (70%) gelborangefarbenes Azin **9e** mit dem Schmp. 135,5—137,5° aus (Probe oberhalb 100° langsam erhitzen, da sie sonst vor dem Schmp. sintert).

IR (KBr): —C=N— 1640/cm.

$C_{58}H_{32}N_{10}$. Ber. C 78,35, H 5,90, N 15,75.
Gef. C 78,58, H 6,17, N 15,70.

3,3'-Hydrazo-bis-[3-cyan-1,5-bis-(3-benzolazo-phenyl)-pentan] (**9f**)

Zu 24,8 g (27,9 mMol) in 100 ml $CHCl_3$ gelöstem **9e** gibt man 100 ml wasserfr. HCN sowie 3 Tropfen konz. HCl und läßt 14 Tage unter gelegentlichem Schütteln bei Raumtemp. stehen. Das nach Einengen der Lösung zurückbleibende, rote Öl kann ohne weiteres mit Brom zur Azoverbindung **9g** dehydriert werden. Eine Probe des roten Öls wird mit 5 Teilen Äther versetzt; hält man die Mischung 12 Stdn. bei -20° , fallen feine, orangefarbene Kristalle (Schmelzbereich $100\text{—}130^\circ$) aus; sie werden in wenig $CHCl_3$ gelöst, die Lösung wird eingeengt, mit Äther versetzt und auf -20° abgekühlt,

¹¹ P. Pfeiffer und B. Segall, Ann. Chem. **460**, 131 (1928).

was eine kristalline Fällung auslöst. Nach dreimaliger Wiederholung dieser Reinigung liegt der Schmp. bei 125—127° (Zers., die Substanz sintert etwas ab 100°).

IR (KBr): ν_{NH} 3290; $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$ 2220/cm.

$\text{C}_{60}\text{H}_{54}\text{N}_{12}$. Ber. C 76,41, H 5,77. Gef. C 76,54, H 5,94.

3,3'-Azo-bis-[3-cyan-1,5-bis-(3-benzolazo-phenyl)-pentan] (**9g**)

Zu einer Lösung von 24 g (25 mMol) rohem, öligem **9f** in 60 ml *THF* wird bei 10° während 1 Stde. eine eisgekühlte Lösung von 4,0 g Brom in 50 ml Äthanol zugetropft und danach während 15 Min. 200 ml Äthanol zugegeben. Der abgesaugte, mit 100 ml Äthanol und 50 ml Äther gewaschene Niederschlag wog 18,9 g und schmolz bei 123° (Zers.). Durch Zugeben von 0,3 g Brom zur Mutterlauge fallen weitere 2,2 g Substanz mit gleichem Schmp. an. Die Lösung des Produkts in 100 ml CHCl_3 wird im Vak. auf etwa 70 ml eingengt; es werden 300 ml Äther zugegeben. Bei —20° fallen nach 12 Stdn. 18,5 g einer noch unreinen Substanz aus. Die Substanz wird in 60 ml *THF* gelöst und mit einer Lösung von 0,5 g AgNO_3 in 10 ml *THF*/Wasser (4 : 1, Vol.) verrührt. Man läßt das Gemisch im Vak. weitgehend eindampfen, nimmt den Rückstand in Chloroform auf und filtriert über eine kurze, mit Kieselgel gefüllte Säule. Nach Einengen der Lösung und Versetzen mit Äther fallen bei 0° 10,0 g feine, orangefarbene Kristallnadeln aus, die bei 130° (Zers.) schmelzen. Aus der Mutterlauge können noch weitere 1,2 g reine Substanz erhalten werden; Gesamtausb. 43% (bez. auf eingesetztes **9e**).

UV (CHCl_3): λ_{max} 321, 440 m μ [ϵ 65 000 (3000)].

IR (KBr): $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$ 2230/cm.

NMR (CDCl_3): m bei τ 1,9—2,3, 2,3—2,7 und 6,9—7,7.

$\text{C}_{60}\text{H}_{52}\text{N}_{12}$ (941,2). Ber. C 76,57, H 5,57, N 17,86.

Gef. C 76,41, H 5,83, N 17,61.

Mol.-Gew. 942/926 (osmometr. in Benzol).

Tetrakis-(3-benzolazo-phenyl)- β -äthyl-succinodinitril (**9h**)

Eine Lösung von 2,0 g (2,1 mMol) **9g**, Schmp. 130°, in 15 ml Benzol wird in Stickstoffatmosphäre 4 Stdn. unter Rückfluß zum Sieden gebracht. Man dampft im Vak. ein, nimmt den Rückstand in wenig CHCl_3 auf und versetzt mit einer mehrfachen Menge Äther. Bei —20° sind nach 12 Stdn. orangefarbene Kristalle mit dem Schmp. 201—206° ausgefallen. Diese werden in wenig heißem CHCl_3 gelöst, die Lösung z. T. eingedampft und mit Äther versetzt. Nach zweimaligem Umkristallisieren verbleiben 187 mg (9%) mit dem Schmp. 208,5—210°. Eine analysenreine Substanz wird nach säulenchromatographischer Reinigung (Kieselgel/Benzol) und Kristallisieren aus Benzol/Äther (vgl. oben) erhalten. Ausb. 155 mg (8%), Schmp. 209,5—210,5°.

UV (Toluol): λ_{max} 322, 440 m μ (ϵ 66 800, 2620).

IR (KBr): $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$ 2230/cm.

NMR (CDCl_3): m bei τ 1,9—2,3, 2,3—2,7, 6,50—6,95 und 7,35—7,80.

$\text{C}_{60}\text{H}_{52}\text{N}_{10}$ (913,2). Ber. C 78,92, H 5,74, N 15,34.

Gef. C 79,35, H 5,93, N 15,39.

Mol.-Gew. 928/933/928 (osmometr. in Benzol).

1,5-Bis-(3-benzolazo-phenyl)-pentanon-(3)-N-[3-cyan-1,5-bis-(3-benzolazo-phenyl)-pentyl-(3)]-hydrazon (10)

Man gibt zu einer konz. Lösung von **9e** in CHCl_3 einen mehrfachen Überschuß wasserfr. HCN und läßt unter gelegentlichem Umschütteln einen Tag bei 20° stehen. Die Lösung wird bei 25° (Badtemp.) im Vak. eingedampft, der Rückstand in Äther aufgenommen, die Lösung 1 Stde. in einem Methanol/Trockeneis-Bad gekühlt und von kleinen Mengen an ausgefallenen Verunreinigungen filtriert. Das nach Abziehen des Äthers zurückbleibende rote Öl ist dünnschichtchromatographisch weitgehend rein und kann ohne weiteres mit Brom, Chlor oder Bleitetraacetat umgesetzt werden. Verbindung **10** fällt aus konz. äther. Lösung nach 3wöchigem Stehen bei -20° fest aus; geringe Verunreinigungen werden durch Verreiben mit Methanol, Äthanol und $P\ddot{A}$ ($30-50^\circ$) z. T. entfernt, wie die dünnschichtchromatographische Kontrolle zeigt. Jedoch gelang es nicht, die Verbindung analysenrein zu erhalten. Schmelzbereich: $66-70^\circ$; mit wachsender Temp. sich steigernde Zers.; Geruch nach HCN .

IR (KBr): >NH 3280 (schwach); $-\text{C}\equiv\text{N}$ 2220 (angedeutet)/cm.

3-Chlor-3'-cyan-3,3'-azo-bis-[1,5-bis-(3-benzolazo-phenyl)-pentan] (11a)

Eine äther. Lösung von **10** wird bei -60° mit in THF gelöstem Chlor versetzt. Bei -60° fällt nach einigen Stdn. ein gelber Niederschlag, der filtriert, mit Methanol gewaschen und trockengesaugt wird. Die Lösung des Produkts in CHCl_3 wird im Vak. eingeengt, das zurückbleibende, rote Öl wird nacheinander mit $P\ddot{A}$, Methanol und Wasser verrieben und wiederholt aus trockener, äther. Lösung bei -20° auskristallisieren gelassen. Die feste, gelbe Verbindung (Ausb. 50%) schmilzt bei $120,5-121,5^\circ$ (Zers. unter Gasentwicklung).

$\text{C}_{59}\text{H}_{52}\text{N}_{11}\text{Cl}$ (950,6). Ber. C 74,55, H 5,51, Cl 3,73.

Gef. C 75,00, H 5,48, Cl 4,27.

Mol.-Gew. 945 (osmometr. in Benzol).

3-Brom-3'-cyan-3,3'-azo-bis-[1,5-bis-(3-benzolazo-phenyl)-pentan] (11b)

Eine äther. Lösung von **10** wird bei -5° 2 Stdn. mit überschüssigem Brom behandelt. Aus einer CHCl_3 /Äther-Mischung fällt bei -20° mit rund 60% Ausb. ein gelber Niederschlag. Eine mittlere Fraktion schmilzt bei $131-131,5^\circ$ (Zers.; Gasentwicklung).

$\text{C}_{59}\text{H}_{52}\text{N}_{11}\text{Br}$. Ber. C 71,20, H 5,28, N 15,49, Br 8,04.

Gef. C 71,42, H 5,48, N 15,21, Br 7,78.

3-Cyan-3'-acetoxy-3,3'-azo-bis-[1,5-bis-(3-benzolazo-phenyl)-pentan] (11c)

Eine Lösung von **10** in CHCl_3 wird bei 20° mit der ber. Menge Bleitetraacetat versetzt. Man dampft nach 5 Min. das Lösungsmittel im Vak. ab, zieht den Rückstand mit Äther aus und unterwirft den Auszug einer schichtchromatographischen Trennung [Aluminiumoxid G für die präparative Schichtchromatographie (Merck); Laufmittel: $P\ddot{A}$ ($30-50^\circ$)/ CHCl_3 (3:1, Vol.)]. Es entwickeln sich vier dicht aufeinander folgende Zonen; die beiden oberen sind am farbstärksten. Aus dem Ätherextrakt der zweitobersten Zone fällt bei -20° nach 7 Tagen ein orangefarbener Niederschlag mit dem Schmelz-

bereich 95—99° (langsame Zers. mit Gasentwicklung). Die Ausb. ist rund 20%. Die oberste Zone enthält das Keton **9d**.

IR (KBr): —COCH₃ 1750, 1240/cm.

C₆₁H₅₅N₁₁O₂. Ber. C 75,21, H 5,69, N 15,82.
Gef. C 75,27, H 5,74, N 15,86.

Salpetersäureester von 3-Hydroxy-3'-cyan-3,3'-azo-bis-[1,5-bis-(3-benzolazo-phenyl)-pentan] (12)

Aus einer Lösung von **11b** in *THF* fällt bei —15° nach Zugabe von in *THF*/Wasser gelöstem AgNO₃ Silberbromid aus. Nach 10 Min. gießt man in Eiswasser, nimmt das sich abscheidende, rote Öl in CHCl₃ auf, dampft das Lösungsmittel in der Kälte im Vak. ab und verreibt das zurückbleibende Öl mehrmals mit Methanol. Aus äther. Lösung fällt bei —20° eine orange-farbene Substanz; Schmp. 75—76° (Zers., Gasentwicklung). Bei Raumtemp. zersetzt sich die Verbindung langsam.

IR (KBr): —ONO₂ 1640/cm.

C₅₉H₅₂N₁₂O₃. Ber. C 72,52, H 5,37, N 17,20, O 4,91.
Gef. C 72,53, H 5,21, N 17,50, O 4,84.

Ein unbekanntes, der Verbindung **10** entsprechendes Aceton-N-[2-cyan-propyl-(2)]-hydrazon **10b** (R=CH₃), wird folgendermaßen erhalten: 11,2 g (0,100 Mol) Dimethylketazin werden unter Eiskühlung mit 2,70 g (3,92 ml; 0,100 Mol) wasserfr. HCN zusammengegeben. Man schüttelt gelegentlich durch und läßt bei 20° 2 Stdn. stehen. Aus der Lösung in *PA* fallen bei —60° 11,5 g (84%) feine, weiße Kristalle aus; Schmp. 32,5—34,5°.

IR (öliger Film, KBr-Platten): >NH 3280; —C≡N 2225; —C=N—
1650/cm.

NMR (CDCl₃): s bei τ 8,44, 8,24, 8,03, 5,32 im Verhältnis 6 : 3 : 3 : 0,8, ber. 6 : 3 : 3 : 1.

C₇H₁₃N₃. Ber. C 60,39, H 9,41, N 30,19.
Gef. C 60,60, H 9,65, N 30,40.