

UBER DIE ISOMERISATION VON ALKYLHYDRAZONEN  
UND DIE HYDRAZON  $\rightleftharpoons$  AZO-GLEICHGEWICHTSLAGE <sup>x</sup>

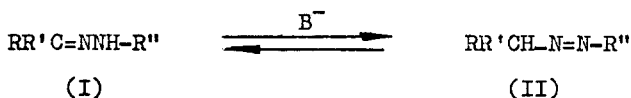
B. V. Ioffe, V. S. Stopskij

Leningrader Staatliche Universität, UdSSR

(Received in Germany 21 November 1967)

Unlängst zeigten wir<sup>1</sup>, daß, entgegen der Meinung, die sich im Ergebnis der Forschungen<sup>2-5</sup> in den Jahren von 1963 bis 1965 gebildet hat, die Umwandlung der monosubstituierten Hydrazone (I) in die Azoverbindungen (II) nicht nur möglich ist, sondern auch als recht geeignete Methode zur Synthese aliphatischer und fettaromatischer Azoverbindungen dienen kann. Zu diesem Zweck wurde die Erwärmung der Alkylhydrazone mit Lauge und Abdestillation der leichter flüchtigen Azoverbindungen benutzt.

Eine derartige Isomerenumwandlung scheint durchführbar zu sein in dem Falle, wenn in dem sich unter Einwirkung von Laugen gebildeten Gleichgewichtsmisch



- a) R = H, R' = R'' = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>
- b) R = H, R' = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, R'' = C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>
- c) R = R' = CH<sub>3</sub>, R'' = CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>
- d) R = H, R' = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, R'' = CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>
- e) R = R' = CH<sub>3</sub>, R'' = C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>

eine merkliche Menge des Azo-Tautomers befindet.

---

<sup>x</sup> Übersetzt von Dipl.-Chem. R. Lehmann

Inzwischen waren die Versuche, in den Phenylhydrazonen einfacher Aldehyde und Ketone Beimischungen der Azoform mit Spektralmethoden<sup>2-4</sup> oder mit Säulenchromatographie auf Aluminiumoxyd<sup>5</sup> aufzufinden, erfolglos, und es gab bis zur allerjüngsten Zeit keine Angaben über die Konstante dieses Gleichgewichtes. Erst im Jahre 1967<sup>6</sup> wurde durch Untersuchungen des Wasserstoffaustausches in den mit Tritium markierten Präparaten das Vorhandensein eines Gleichgewichtes (I)  $\rightleftharpoons$  (II) für Phenylhydrazone und Semikarbazone nachgewiesen, und im Falle des Benzaldehydphenylhydrazons (Ia) gelang es, auf Grund kinetischer Werte (durch Bestimmung der Geschwindigkeit des Tritiumaustausches im Hydrazon und der Geschwindigkeit der Isomerisation IIa  $\rightleftharpoons$  Ia) den Gehalt der Azoform IIa im Gleichgewichtsgemisch in der Größenordnung  $10^{-6}\%$  zu schätzen. Eine derartig niedrige Konzentration der Azoform ist in diesem Falle offensichtlich mit der Zerstörung der langen Kette der  $\pi$ - $\pi$ -p- $\pi$ -Konfiguration bei der Isomerisation Ia verbunden. Für die Hydrazone der aliphatischen Carbonylverbindungen hatte man höhere Verhältnisse  $[II] : [I]$  erwartet, deren Messung von besonderem Interesse war.

Die Aufgabe der direkten Bestimmung der Gleichgewichtskonstante (I)  $\rightleftharpoons$  (II) wurde von uns mittels Gas-Flüssigkeits-Chromatographie gelöst. Die quantitative Analyse der Isomeregemische I und II mit dieser Methode ergab keine Schwierigkeiten, da in Abwesenheit des basischen Katalysators ( $B^-$ ) ein Gleichgewicht zwischen ihnen nicht eintritt und sogar auf Säulen mit nicht sehr hoher Effektivität<sup>x</sup> eine volle Trennung von I und II erreicht wird. Untersucht wurden 4 isomere Propylhydrazone (Ib-e), die durch Kondensation von Aceton bzw. Propionaldehyd mit n-Propyl- und iso-Propylhydrazin erhalten wurden, und die ihnen entsprechenden 3 Azoverbindungen, die nach dem von uns vorgeschlagenen Verfahren<sup>1</sup> hergestellt wurden.

<sup>x</sup> Verwendet wurde der Gaschromatograph "Zvet-1" mit Wärmeleitfähigkeitszelle. 1 m x 4 mm<sup>2</sup> - Säulen, gefüllt mit Celith-22 und 15 % Diglycerol als Phase, Säulentemp. 70°C, Trägergasgeschwindigkeit (He) - 30 ml/min.

Tab. 1

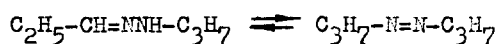
Zusammensetzung des Gleichgewichtsgemisches der Monoalkylhydrazone (I) und Azoverbindungen (II) bei 100°

R	R'	R''	% I	% II	K = [II] : [I] · 10 <sup>2</sup>	ΔF (Kkal./Mol)
H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	96,3	3,7	3,8	2,41
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	98,6	1,4	1,4	3,15
H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	8,0	} 1,2 <sup>x</sup>	15,0	1,40
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	90,8		1,3	3,20

<sup>x</sup> Im Gleichgewicht mit beiden Hydrazonen

Tab. 2

Veränderung der Zusammensetzung des Gleichgewichtsgemisches



in Abhängigkeit von der Temperatur

°C	% II	K · 10 <sup>2</sup>	ΔF (Kkal./Mol)
20	1,6	1,6	2,39
50	2,2	2,2	2,43
75	3,2	3,3	2,35
100	3,7	3,8	2,41

Zugeschmolzene Glasampullen (für 1 ml) mit 5-%igen Lösungen der untersuchten Verbindungen in tert.-Butanol, die tert.-Kaliumbutylat (0,02 M) enthalten, wurden im Verlaufe eines bestimmten Zeitraums bei 100°, 75° oder 50° erwärmt, danach geöffnet und der Inhalt auf dem Gaschromatographen analysiert. Die Probenentnahme erfolgt solange bis die Zusammensetzung in der Zeit sich nicht mehr veränderte, wobei die Einstellung des echten Gleichgewichtes durch den Erhalt übereinstimmender Resultate von beiden Seiten (ausgehend von Hydrazon und der Azoverbindung) bewiesen wurde.

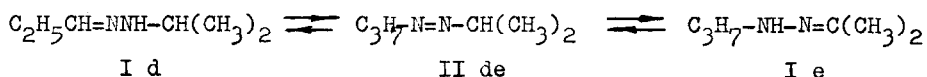
Die Ergebnisse der Bestimmung der Zusammensetzung der Gleichgewichtsmische und der Gleichgewichtskonstante  $K = \frac{[II]}{[I]}$  sind in der Tab. I gegeben. Besondere Aufmerksamkeit zieht der verhältnismäßig große Anteil der Azof orm auf sich - in der Größenordnung einige Prozente -, der um 1 Million höher ist als im Falle des Benzaldehydphenylhydrazons<sup>6</sup>. Somit bestätigte sich die Voraussetzung über die Erhöhung des Gleichgewichtsanteils der Azo-Automerie beim Übergang von aromatischen zu aliphatischen Hydrazonen, und die Möglichkeit der Abtrennung der Azoverbindungen durch einfache Destillation wird verständlich<sup>1</sup>.

Das System Propionaldehyd-n-propylhydrazon — Azopropan wurde bei vier Temperaturen (Tab. 2) untersucht, wobei von 20 bis 100° eine Erhöhung der Gleichgewichtskonzentration der Azof orm um mehr als das Doppelte zu beobachten war bei praktisch konstanten Werten für die Veränderung der freien Energie ( $\Delta F = 2,39 \pm 0,04$  Kkal./Mol).

Die Gleichgewichtskonstanten hängen wesentlich von der Struktur der Alkyl- und Alkylidenradikale ab. Der Gehalt der Azof orm im Gleichgewicht mit den Propionaldehydhydrazonen ist höher als mit den Acetonhydrazonen und im Falle der Isopropylhydrazone höher als der der n-Propylhydrazone. Gleichzeitig mit einer gewissen Veränderung der Gleichgewichtslage verändert sich außerdem stark die Geschwindigkeit der Isomerisation. Azopropan (IIb), dessen Gehalt im Gleichgewichtsgemisch dreimal höher als der von Azoisopropan (IIc) ist, isomerisiert um fast 90-mal schneller als letzteres

(bei 75° beträgt die Konstante für die Umwandlungsgeschwindigkeit IIb  $\rightarrow$  Ib  $5,4 \cdot 10^{-2} \text{Min.}^{-1}$ , im anderen Falle IIc  $\rightarrow$  Ic  $6,0 \cdot 10^{-4} \text{Min.}^{-1}$ ).

So stark ausgeprägte Unterschiede in den Isomerisationsgeschwindigkeiten der Azoverbindungen mit primären und sekundären Alkylradikalen schaffen äußerst eigenartige Verhältnisse für die unsymmetrischen Azoverbindungen, im einzelnen für Propylisopropyldiimid und die ihm entsprechenden zwei Hydrazone, die folgendes Gleichgewichtssystem bilden:



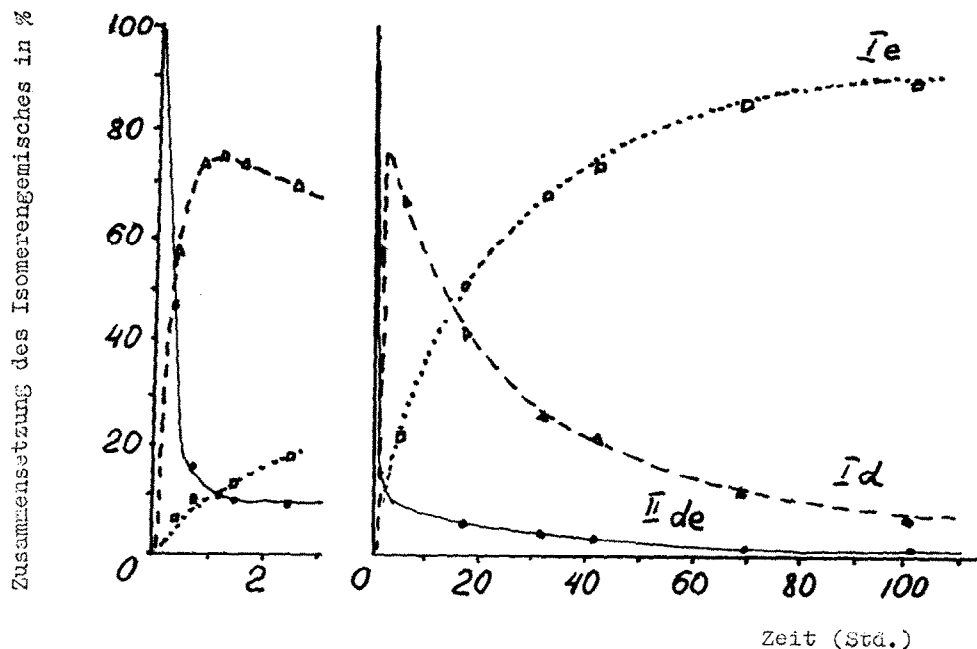
Die Azoverbindung (II de) isomerisiert gleichzeitig in 2 Hydrazone: das Propanal- (Id) und Acetonhydrazon (Ie); die Bildungsgeschwindigkeit des thermodynamisch weniger begünstigten Id ist jedoch bedeutend höher als die Geschwindigkeit IIde  $\rightarrow$  Ie (s. Tab. I und Diagramm).

Wie aus dem Diagramm ersichtlich ist, wächst der Anteil des **Propanal-isopropylhydrazons** (Id) im Gemisch anfangs schnell und erreicht nach 1 Stunde den Maximalwert von 76 %, dann aber, infolge der anhaltenden langsamen Umwandlung der Azoform in das Aceton-n-propylhydrazon, geht das Hydrazon Id allmählich in das isomere Hydrazon Ie durch die für sie gemeinsame Azoform IIde über.

Somit kann man die gemischten Azoverbindungen mit primären und sekundären Radikalen umwandeln, entweder in Aldehydhydrazone (wenn nach Erreichung der maximalen Aldehydhydrazonkonzentration die Isomerisation angehalten wird) oder in Ketonhydrazon, wenn man den Prozeß bis zur Einstellung eines Gleichgewichtes weiterführt.

Von den Aldehydalkylhydrazonen ausgehend kann man zu den isomeren Ketonalkylhydrazonen kommen, indem man sie ohne Abdestillation der Azoverbindungen mit Basen erhitzt. Auch der umgekehrte Übergang ist möglich, wenn

man zuerst das Kethydrazon in die unsymmetrische Azoverbindung nach<sup>1</sup> und dann letztere in das Aldohydrazon, wie oben beschrieben, isomerisiert.



Zusammensetzung des Gemisches bei der Isomerisation von n-Propylisopropyl-diimid in tert.-Butanol bei 100°

#### Literatur

1. B. V. Ioffe, Z. I. Sergejewa, V. S. Stopskiij, Pat. UdSSR Nr. 17418E (1964), Ber. der Akad. der Wiss. der UdSSR, **167**, 831 (1966)
2. G. J. Karabatsos, R. A. Tallor, J. Am. Chem. Soc., **85**, 3624 (1963)
3. A. V. Tschernova, R. R. Schagidullin, J. P. Kitaev, Nachrichten der Akad. der Wiss. der UdSSR, Ser. Chem., **1964**, 1535
4. H. G. Yao, P. Resnick, J. Org. Chem., **30**, 2832 (1965)
5. A. I. Bellamy, R. D. Guthrie, Chem. & Ind., **1964**, 1575; J. Chem. Soc., **1965**, 2788, 3528
6. H. Simon, F. Moldenhauer, Chem. Ber., **100**, 1949 (1967)