

THERMISCHE ZERSETZUNG VON AMINO-AZIMINEN¹⁾

Egon Fahr²⁾, Monika J. Richter und Norbert Pelz

Institut für Organische Chemie der Universität Mainz
Johann-Joachim-Becher-Weg 18-20, D-6500 Mainz.

Die von uns aufgefundenen Amino-azimine (1)^{2,3)}, dargestellt durch Umsetzung von asym. disubstituierten Hydrazinen mit der cyclischen Azoverbindung (18)^{2,3)}, sind thermisch recht instabile Verbindungen, die sich in Lösung zum Teil schon beim schwachen Erwärmen zersetzen. Nach Abziehen des Lösungsmittels verbleiben harzige, schmierige Rückstände, in denen die in der Tabelle angegebenen Substanzen identifiziert werden konnten. Die Isomerisierung von (1a) zu (2a) und die Spaltung von (1) in (17) und (18) sind von K. H. Koch³⁾, die Bildung von (15) bei der Zersetzung von (12) von R. Stollie^{6,7,8)} nachgewiesen worden. Das Azid (6) wurde von W. Schmitt-Sody¹⁴⁾ isoliert. Bei der Untersuchung des bei der Zersetzung von (1a) in Äthanol entstehenden Gemisches durch GC/MS-Kopplung erhielten wir eine Fraktion, deren Massenspektrum (Molekül-Peak und Fragmente) für das Vorliegen von (9a) sprechen. Für die thermische Zersetzung der Amino-azimine (1) in Äthanol und Toluol ergeben sich damit folgende Mechanismen (s. dazu das Formel-Schema):

In siedendem Äthanol überlagern sich vier Zerfalls-Mechanismen.⁴⁾

Mechanismus A: Isomerisierung von (1) zum Azid (2). Zersetzung von (2) zum Isocyanat (3), Umsetzung von (2) mit Äthanol zum Derivat (4) bzw. zum Amin (5) und dem Azid (6). Zersetzung von (6) zu (7) sowie Umsetzung mit Äthanol von (7) zu (8) und von (3) zu (9).

Mechanismus B: Alkoholyse vermutlich über (10) zum Amin (5) und Azid (6) und Folge-Reaktionen von (6) zu (7)/(8).

Mechanismus C: Zerfall in Phenylisocyanat (11) und das Azid (12). (11) geht mit Äthanol in das Urethan (13), mit dem Amin (5) in das Harnstoff-Derivat (14), das Azid (12) durch Curtius-Abbau in (15), dieses durch Reaktion mit Äthanol in (16) über.

Mechanismus D: Zerfall in das Amino-nitren (17) und die cyclische Azoverbindung (18) (Umkehrung des Bildungsmechanismus der Amino-azimine (1))^{2,3)}. (18) geht in (21), (17) in die Tetrazene (19) bzw. Hydrazine (20) über.

Tabelle: In den Reaktionsgemischen der thermischen Zersetzung der Aminoazimline (1a), (1b) und (1c) nachgewiesene Substanzen

Substanz	nachgewiesen durch	Vergleichs-Präparat
(5a)	I: G-MS	käuflich
(5b)	II/V: G-MS, DC	käuflich
(5c)	III: DC, G-MS, GC/MS	käuflich
(8)	I/II/III: G-MS, GC/MS	nach Lit. 12
(11)	IV/V/VI: GC/MS	käuflich
(12a)	IV: G-MS	nach Lit. 6
(12b)	V: DC, G-MS, GC/MS	nach Lit. 7
(12c)	VI: DC, IR	nach Lit. 8
(13)	I/II/III: DC, G-MS, GC/MS	käuflich
(14a)	IV: G-MS	nach Lit. 6
(14b)	II: G-MS, V: G-MS, GC/MS	nach Lit. 13
(19b)	II/V: DC, IR	nach Lit. 9
(19c)	III: DC	nach Lit. 10
(20b)	II/V: DC, G-MS, GC/MS	nach Lit. 11
(21)	II/V: IR, G-MS, III: G-MS, IV/VI:IR	nach Lit. 5
(22)	VI: IR	nach Lit. 15
(23)	VI: IR	nach Lit. 8

I, II, III: Zersetzung von (1a), (1b) bzw. (1c) in Äthanol

IV, V, VI: Zersetzung von (1a), (1b) bzw. (1c) in Toluol

IR, DC, GC/MS: Identifizierung der Substanz durch IR-Spektroskopie, Dünnschichtchromatographie bzw. GC/MS-Kopplung mit einem Vergleichspräparat

G-MS: Massenspektrometrische Identifizierung der Substanz im Reaktionsgemisch mittels Molekül-Peak und Fragmente, wobei diese z. T. durch Präzisionsmassenbestimmung erhärtet wurden.

In Toluol kommt es zu einer Überlagerung der Mechanismen (C) und (D). Das sich bei der Zersetzung von (1c) bildende Isocyanat (15c) gibt dabei Sekundärreaktionen wie Isomerisierung zu (23)⁸⁾ und Umsetzung von (23) mit Phenylisocyanat zu (22)^{8,15)}.

Die quantitative Bestimmung der für den Reaktionsablauf repräsentativen Produkte ergab, daß sich in Äthanol der prozentuale Anteil der nach Mechanismus (A) und (B) gebildeten Reaktions-Produkte beim Übergang vom aromatisch- zum aliphatisch-substituierten Amino-azimin zugunsten des Mechanismus (C) verringert. (D) ist beim Amino-azimin (1b) am ausgeprägtesten.

Mechanismus (A) konnte bei der Zersetzung in Toluol nicht nachgewiesen werden. (C) nimmt in Richtung (1c) → (1b) → (1a) ab; bei (1c) erfolgt praktisch ausschließlich Zerfall nach (C). Der Anteil des Reaktionsablaufes nach (D) nimmt in Richtung (1c) → (1b) → (1a) zu. Bei (1a) ist er mit mindestens 25% am Reaktionsgeschehen beteiligt.

Wir danken den Herren Dr. D. Scheutzwow, Dr. E. Büttner und J. Stindl für die Ausarbeitung von Rechenprogrammen, dem Fonds der Chemischen Industrie für die Förderung der Untersuchungen.

Literatur

- 1) 7. Mittlg. über α -Carbonyl-azo-Verbindungen; 6. Mittlg. J.E. Weidenborner, E. Fahr, M.J. Richter und K.-H. Koch, *Angew. Chem.* **85**, 229 (1973); *Angew. Chem. intern. Edit.* **12**, 236 (1973).
- 2) K.-H. Koch und E. Fahr, *Angew. Chem.* **82**, 636 (1970); *Angew. Chem. intern. Edit.* **9**, 634 (1970).
- 3) K.-H. Koch, Dissertation Universität Würzburg (1969).
- 4) M.J. Richter, Dissertation Universität Würzburg (1973).
- 5) R. Stollé, *Ber. dtsh. chem. Ges.* **45**, 273 (1912), u. zw. S. 287.
- 6) R. Stollé, *J. prakt. Chem.* **117**, 185 (1927).
- 7) R. Stollé, *J. prakt. Chem.* **116**, 192 (1927).
- 8) R. Stollé, *Ber. dtsh. chem. Ges.* **57**, 1063 (1924).
- 9) E. Fischer, *Liebigs Ann. Chem.* **190**, 67 (1878), u. zw. S. 167.
- 10) E. Fischer, *Liebigs Ann. Chem.* **190**, 67 (1878), u. zw. S. 182.
- 11) D.V. Banthorpe und M. O'Sullivan, *J.C.S. Perkin II*, **1973**, 551.
- 12) M. Busch und C. Heinrichs, *Ber. dtsh. chem. Ges.* **33**, 455 (1900).
- 13) R. Appel, K. Warning und K.D. Ziehn, *Chem. Ber.* **107**, 698 (1974), s. auch W. Gebhardt, *Ber. dtsh. chem. Ges.* **17**, 2088 (1884).
- 14) W. Schmitt-Sody, Dissertation Universität Würzburg (1978).
- 15) M. Kurz und W. Reichen, *Tetrahedron Letters* **1978**, 1433.

(Received in Germany 26 February 1979)