

UMSETZUNG VON AMINO-AZIMINEN MIT BASEN¹⁾

Egon Fahr^{*}, Monika J. Richter, Wolfgang Schmitt-Sody und Rainer Elbert,
Institut für Organische Chemie der Johannes Gutenberg-Universität,
Johann-Joachim-Becher-Weg 18 - 20, D-6500 Mainz

Summary: Amino-azimines of type (1) react at room temperature with bases (ammonia, aliphatic amines, hydrazine and methyl-hydrazine, aqueous/ethanolic sodium hydroxide) by cleavage of the N-N-N-N -system to the N -(amine) and the N=N=N - moieties (azide).

Amino-azimine vom Typ (1) entstehen durch Addition von Amino-nitrenen an Azoverbindungen.²⁾ Beim Erwärmen zerfallen sie nach verschiedenen sich überlagernden Reaktionsmechanismen.³⁾ Mit Basen (Ammoniak, Dimethylamin, Isopropylamin, Hydrazin und Methylhydrazin sowie wäßrig/äthanolischer Natronlauge) reagieren sie bereits bei Raum-Temperatur unter Entfärbung. Aus den bei diesen Umsetzungen nachgewiesenen Reaktionsprodukten (s. Tab. 1 und 2) ergeben sich folgende Reaktionsmechanismen (s. Formelschema):

In äthanolischer Lösung liegt ein Gleichgewicht zwischen dem Amino-azimin (1) und dem Addukt (2) vor, für dessen Bildung die Veränderung des IR-Spektrums von (1) (in CCl_4) bei Zugabe von Äthanol spricht. (2) zerfällt bei Zugabe der Base entweder unter intermediärer Bildung des Tetrazen-Derivates (3) oder direkt in Diphenylamin (4) und das Azid (5), dessen weiteres Verhalten von der Konzentration und der Art der verwandten Base abhängt. Mit Ammoniak, Dimethylamin und Isopropylamin entstehen die Verbindungen (6a), (6b) bzw. (6c). Mit Hydrazin und Methylhydrazin bilden sich (6d) oder (6e), die unter Ringschluß in Phenylurazol (8a) bzw. Methyl-phenylurazol (8b) übergehen und als Hydrazin- bzw. Methylhydrazin-Salz anfallen. Die Umsetzung mit Natronlauge führt zur Carbaminsäure (6f), die unter Decarboxylierung Phenylurethan (7) bildet.

Mit dem Gleichgewicht (1)/(2) konkurriert in Abhängigkeit von der Basen-Konzentration das Gleichgewicht (1)/(9), wobei (9) vermutlich über das Tetrazen-Derivat (10) in Diphenylamin (4) und das Azid (11) zerfällt. Nur beim mol. Verhältnis (1)/ NH_3 von 1:1 konnten beide

Azide (5) und (11a) nebeneinander nachgewiesen werden.

Wir danken dem Verband der Chemischen Industrie - Fonds der Chemie - für die großzügige Förderung dieser Untersuchungen.

Literatur:

- 1) 10. Mitteilung über " α -Carbonyl-azo-Verbindungen"; 9. Mitteilung E. Fahr und K.-H. Koch, Liebigs Ann. Chem. 1980, 219.
Teil folgender Dissertationen: M.J. Richter, Univ. Würzburg 1973, W. Schmitt-Sody, Univ. Würzburg 1979, R. Elbert, in Arbeit befindliche Dissertation Univ. Mainz.
- 2) K.-H. Koch und E. Fahr, Angew. Chem. 82, 636 (1970); Angew. Chem. Intern. Edit. 9, 634 (1970).
- 3) E. Fahr, M.J. Richter und N. Pelz, Tetrahedron Letters 1979, 1741.
- 4) H. Biltz und A. Jeltsch, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56, 1917 (1923).
- 5) Organic Synthesis 51, 121 (1971).
- 6) G. Zinner und U. Gebhardt, Arch. Pharm. 304, 706 (1971).
- 7) Th. Curtius und O. Hamsch, J. Prakt. Chem. 125, 152 (1930); u. zw. S. 187.

Tab. 1: Bei der Umsetzung des Amino-azimins (1) mit Basen in Äthanol nachgewiesene Reaktionsprodukte

Base	mol. Verhältnis (1):Base	Reaktionsprodukte und ihre Ausbeuten [% d. Th.]						
		(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(11a)	(12)
NH ₃	1 : 0.5	18						
	1 : 1	37	15	40(6a)			16	
	1 : 2	50		+ (6a)				20(12a)
	1 : 10	79		51(6a)				36(12a)
	1 : 20	77		53(6a)				37(12a)
	1 : 150	65		14(6a)				58(12a)
(CH ₃) ₂ NH	1 : 10	57	+	11(6b)				
	1 : 20	53	+	13(6b)				
(CH ₃) ₂ CH-NH ₂	1 : 10	72		28(6c)				10(12c)
NH ₂ -NH ₂	1 : 4	45	+				+(8a)	
	1 : 10	65	+				72(8a)	
	1 : 40	47	+				44(8a)	
CH ₃ -NH-NH ₂	1 : 10	49	+				65(8b)	
NaOH	1 : 20	65	+			+	und NaN ₃ , Na ₂ CO ₃ (+)	

+ = Ausb. nicht bestimmt

Tab. 2: Strukturbeweise für die bei der Umsetzung des Amino-azimins (1) mit Basen entstehenden unbekannteten Verbindungen^{*})

Substanz	Beweise für die Struktur
(5) ^{**})	IR (KBr): 2130(N ₃), 1790 und 1780(C=O)
Schmp. 98°	NMR (CD ₂ Cl ₂): Aromat(~7.4, M, 5H), COOCH ₂ -CH ₃ (4.20, Q, 2H), COOCH ₂ -CH ₃ (1.20, T, 3H) MS: 234(M ⁺), 165(Ph-NH-COOC ₂ H ₅), 119(PhNCO) mit NH ₃ →(6a), mit NH ₂ -NH ₂ →Phenyl-urazol (8a) (als Hydrazin-Salz)
(6b) ^{***})	IR (KBr): 1710(C=O)
Schmp. 76°	NMR (DMSO-d ₆): Aromat(~7.3, M, 5H), (CH ₃) ₂ N(3.00, S, 6H), COOCH ₂ -CH ₃ (4.23, Q, 2H), COOCH ₂ -CH ₃ (1.27, T, 3H) MS: 236(M ⁺), 119(PhNCO), 72(CH ₃) ₂ NCO
(6c) ^{***})	IR (KBr): 3340(NH), 1710(C=O)
Schmp. 82°	NMR (CDCl ₃): NH(~8.5, S, 1H), Aromat(~7.2, M, 5H), COOCH ₂ -CH ₃ (4.13, Q, 2H), CH(CH ₃) ₂ (4.04, Hp, 1H), CH(CH ₃) ₂ (1.24, D, 6H), COOCH ₂ -CH ₃ (1.14, T, 3H) MS: 250(M ⁺), 165(Ph-NH-COOEt), 119(PhNCO)
Hydrazin-Salz ^{***})	IR (KBr): 1690 und 1600(C=O)
von (8a)	NMR (DMSO-d ₆): Aromat(~7.3, M, 5H), NH(6.40, S, 6H) Die Verbindung entsteht auch durch Umsetzung von (8a) mit Hydrazin
Methylhydrazin-Salz ^{**})	NMR (DMSO-d ₆): Aromat(~7.3, M, 5H), NH(5.6, S, 4H), CH ₃ -NH(2.55, S, 3H), CH ₃ -N(3.11, S, 3H)
von (8b)	Die Verbindung entsteht auch durch Umsetzen von (8b) mit Methylhydrazin
(11a) ^{**})	IR (KBr): 3400(NH), 2170/2130(N ₃), 1745 und 1710(C=O)
Schmp. 110°	NMR (CD ₂ Cl ₂): NH ₂ (~8.3, S, 2H), Aromat(~7.2, M, 5H) MS: 205(M ⁺), 163(M ⁺ -N ₃), 119(PhNCO) mit NH ₃ →(12a)

*) Die bei den Umsetzungen entstehenden bekannten Substanzen wurden IR-spektroskopisch mit den nach der angegebenen Literatur dargestellten Vergleichspräparaten identifiziert:
(4), (7), (12a) käuflich, (6a) nach Lit. 4, (8a) nach Lit. 5, (8b) nach Lit. 6, (12c) nach Lit. 7.

**) Die Azide (5) und (11a) sind sehr zersetzlich, das Methylhydrazin-Salz von (8b) ist sehr hygroskopisch. Von allen konnten deshalb keine zutreffenden Elementaranalysen erhalten werden.

***) Die Substanzen gaben stimmende Elementaranalysen.

Verwandte Abkürzungen: S=Singlett, D=Dublett, T=Triplet, Q=Quartett, Hp=Heptett, M=Multipllett; M⁺=Molekül-Ion