

Die Chemie der α -Carbonyl-Azoverbindungen

VON PRIV.-DOZ. DR. E. FAHR UND DR. H. LIND

CHEMISCHES INSTITUT DER UNIVERSITÄT WÜRZBURG

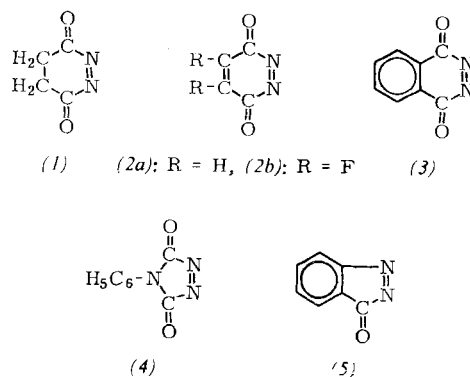
α -Carbonyl-Azoverbindungen wie Azodicarbonsäurediester, Diacyl-Azoverbindungen und Aryl-azo-carbonsäureester sind recht reaktionsfreudige Verbindungen. Sie addieren sich z. B. an Amine, Aromaten, Olefine, CH-acide Substanzen, Grignard- und Diazo-Verbindungen, Aldehyde, Ketone und Ketene. Dabei sind u. a. Triazane, Hydrazone, Oxadiazolin-, Azomethin-imin- und Diazetidin-Derivate zugänglich. α, α' -Dicarbonyl-Azoverbindungen gehören zu den besten Dienophilen.

1. Einleitung

α -Carbonyl-Azoverbindungen tragen neben der Azo-Gruppierung eine Carbonylgruppe ($R-N=N-CO-R'$, $R-N=N-COOR'$) oder zwei Carbonyl-Gruppen ($R-CO-N=N-CO-R'$, $ROOC-N=N-COOR'$). Diese Substanzen zeigen eine Vielzahl von Reaktionen und unterscheiden sich von den aliphatischen und aromatischen Azoverbindungen durch eine ausgeprägte Reaktionsfreudigkeit der $N=N$ -Gruppierung. In der vorliegenden Zusammenfassung wird im besonderen über Arbeiten aus den letzten beiden Jahrzehnten sowie über größtenteils unveröffentlichte Untersuchungen berichtet, die wir zusammen mit den am Ende des Aufsatzes genannten Herren im Chemischen Institut der Universität Würzburg durchgeführt haben.

2. Darstellung

α -Carbonyl-Azoverbindungen werden im allgemeinen durch Oxidation der Hydrazin-Derivate dargestellt. Besonders bewährt haben sich hierbei die Halogene^[1-4], konzentrierte Salpetersäure^[5,6], N-Bromsuccinimid in Pyridin^[7,8] sowie zur Darstellung der Azoaroyl die Überführung der Hydrazin-Derivate mit $HgCl_2$ oder $AgNO_3$ in die Metallverbindungen und deren Behandlung mit Jod oder Brom^[9-15]. Die sehr zersetzlichen cyclischen α -Carbonyl-Azoverbindungen (1) bis (5) wurden durch



Oxidation der Hydrazin-Verbindungen mit Blei(IV)-acetat^[16,17] oder tert.-Butyl-hypochlorit^[18,19] dargestellt. Die Darstellung von Bis-azodicarbonsäure-Verbindungen wie $ROOC-N=N-COO-(CH_2)_n-OCO-N=N-COOR$ und ihre technische Verwendungsmöglichkeit^[21] beschreiben E. Müller und S. Petersen^[20].

Azodicarbonsäurediamide und Phenyl-azo-carbonsäureamide lassen sich am einfachsten durch Umsetzung der Ester mit Ammoniak erhalten. N-substituierte Amide liefert die Reaktion mit primären Aminen (vgl.

[1] M. C. Chaco u. N. Rabjohn, J. org. Chemistry 27, 2765 (1962).

[2] G. W. Kenner u. R. J. Stedman, J. chem. Soc. (London) 1952, 2089.

[3] N. Rabjohn, Org. Syntheses Coll. Vol. III, 375 (1955).

[4] L. Horner u. W. Naumann, Liebigs Ann. Chem. 587, 93 (1954).

[5] S. G. Cohen, R. Zand u. C. Steel, J. Amer. chem. Soc. 83, 2895 (1961).

[6] J. P. Picard u. J. L. Boivin, Canad. J. Chem. 29, 223 (1951).

[7] L. A. Carpino, P. H. Terry u. P. J. Crowley, J. org. Chemistry 26, 4336 (1961).

[8] E. Baltin, Dissertation, Universität München, 1963; H. Bock u. E. Baltin, Chem. Ber. 98, 2054 (1965).

[9] R. Stollé, Ber. dtsh. chem. Ges. 45, 273 (1912).

[10] R. Stollé u. A. Benrath, J. prakt. Chem. 70, 263 (1904).

[11] H. H. Inhoffen, H. Pommer u. F. Bohlmann, Chem. Ber. 81, 507 (1948).

[12] J. E. Leffler u. W. B. Bond, J. Amer. chem. Soc. 78, 335 (1956).

[13] Y. S. Shabarov, N. I. Vasilev, I. S. Levina u. R. Y. Levina, J. allg. Chem. (russ.) 32, 2806 (1962), Chem. Abstr. 58, 9063 (1963).

[14] D. Y. Curtin u. T. C. Miller, J. org. Chemistry 25, 885 (1960).

[15] Azodicarbonsäurediester und Azodicarbonsäurediamide können auch durch Oxidation der Hydrazo-Verbindungen mit anorganischen Nitraten in Eisessig-Lösung unter Zugabe von etwas Kupferacetat dargestellt werden. Brit. Pat. 873 597 (1. Jan. 1960), Wallace and Tiernan, Inc.

[16] R. A. Clement, J. org. Chemistry 27, 1115 (1962); 25, 1724 (1960).

[17] E. F. Ullman u. E. A. Bartkus, Chem. and Ind. 1962, 93.

[18] R. C. Cookson, S. S. H. Gilani u. I. D. R. Stevens, Tetrahedron Letters 1962, 615.

[19] T. J. Kealy, J. Amer. chem. Soc. 84, 966 (1962).

[19a] J. Sauer u. B. Schröder, Angew. Chem. 77, 736 (1965), Angew. Chem. internat. Edit. 4, 711 (1965).

[20] E. Müller u. S. Petersen, Angew. Chem. 63, 18 (1951).

[21] Zur technischen Verwendung von α -Carbonyl-Azoverbindungen siehe S. S. Ivanov, N. A. Yuzefovich, A. V. Sidorovich u. E. F. Fedorova, Kolloid-J. (russ.) 18, 285 (1956); Chem. Abstr. 51, 1637 (1957); P. J. Flory, N. Rabjohn u. M. C. Shaffer, J. Polymer Sci. 4, 225, 435 (1949); Chem. Abstr. 43, 8730 (1949); DBP 930 655 (21. Juli 1955) und 939 536 (23. Febr. 1956), beide Phönix Gummiwerke, Erf.: W. Stegemann u. G. Reuter; DBP 919 128 (14. Okt. 1954), Farbenfabriken Bayer, Erf.: H. Stephan; US-Pat. 2 507 718 (16. Mai 1950), du Pont, Erf.: R. M. Joyce.

Abschnitt 4.2.1 [22]). Eine interessante Darstellungsweise für α -Carbonyl-Azoverbindungen der Struktur $\text{Ar}-\text{N}=\text{N}-\text{CO}-\text{R}$ ($\text{R} = \text{Aryl}$ oder Alkyl) fanden *Hünig* und *Eicher* [23], die diese Verbindungen bei der Umsetzung der Alkoxy-diazenium-Salze (6) mit Carboxylat-Ionen bei Raumtemperatur in Ausbeuten zwischen 75 und 100% erhielten. ($\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_5$ und substituiertes Phenyl, $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$, substituiertes Phenyl und Alkyl, $\text{R}^1 = \text{H}$, C_6H_5 und Alkyl, $\text{R}^2 = \text{CH}_3$, C_2H_5).

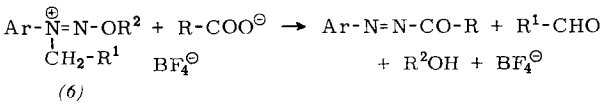


Tabelle 1. α -Carbonyl-Azoverbindungen: Lage der Carbonyl-Valenzschwingungsbande; Maximum und molare Extinktion der Bande des $n \rightarrow \pi^*$ - und des $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergangs.

α -Carbonyl-Azoverbindung	Carbonyl-Valenzschwingungsbande [cm ⁻¹] [35]	$n \rightarrow \pi^*$ [34]		$\pi \rightarrow \pi^*$ [34]	
		ν_{max} [cm ⁻¹]	ϵ_{mol}	ν_{max} [cm ⁻¹] [38]	ϵ_{mol} [38]
$\text{C}_6\text{H}_5\text{OOC}-\text{N}=\text{N}-\text{COOC}_6\text{H}_5$	1789 [c] [37]	24 500	40 [37]	(40 000)	(2 000)
$\text{CH}_3\text{OOC}-\text{N}=\text{N}-\text{COOCH}_3$	1786 [a] [32]	24 690	56 [33]		
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OOC}-\text{N}=\text{N}-\text{COOC}_2\text{H}_5$ [36]	1786 [a] [32], 1783 [e] [25b]	24 700	47 [8]		
$(\text{CH}_3)_2\text{CHOOC}-\text{N}=\text{N}-\text{COOCH}(\text{CH}_3)_2$	1780 [e] [25b]				
$\text{NH}_2-\text{CO}-\text{N}=\text{N}-\text{CO}-\text{NH}_2$	1721 [c] [37]				
Pip.-CO-N=N-CO-Pip. [h]	1704 [f] [37]	23 100	44 [37]	(37 000)	(1 500)
$(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{CO}-\text{N}=\text{N}-\text{CO}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$	1701 [c] [37]	23 050	39 [37]	(38 000)	(1 600)
$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CO}-\text{N}=\text{N}-\text{COOC}_2\text{H}_5$	1783/1733 [e] [37]	23 000	37 [37]	(41 900)	(13 700)
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OOC}-\text{N}=\text{N}-\text{CO}-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	1770/1707 [e] [37]	(23 400)	(43) [37]	(35 000)	(1 000)
$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CO}-\text{N}=\text{N}-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_5$	1740 [a] [32], 1730 [g] [14]				
$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CO}-\text{N}=\text{N}-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{p}-\text{Cl}$	1727 [c] [37]	21 000	49 [37]	(40 800)	(24 800)
$\text{p}-\text{Cl}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-\text{N}=\text{N}-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{p}-\text{Cl}$	1709 [c] [37]	20 850	50 [37]	(39 400)	(32 800)
$\text{p}-\text{CH}_3-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-\text{N}=\text{N}-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{p}-\text{CH}_3$	1718 [c] [37]	21 100	50 [37]	(39 500)	(27 700)
$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CO}-\text{N}=\text{N}-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{p}-\text{NO}_2$	1721 [c] [37]	21 000	50 [37]	(39 050)	(25 200)
$\text{CH}_3-\text{CO}-\text{N}=\text{N}-\text{CO}-\text{CH}_3$	1770 [a] [14]				
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{N}=\text{N}-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	1780 [g] [14]				
$\text{C}_6\text{H}_5-\text{N}=\text{N}-\text{COOCH}_3$	1757 [e] [8]	23 800	131 [8]	34 850	10 000
$\text{C}_6\text{H}_5-\text{N}=\text{N}-\text{COOC}_2\text{H}_5$	1765 [a] [32]	23 900	146 [8]	34 800	10 200
$\text{C}_6\text{H}_5-\text{N}=\text{N}-\text{COOC}_6\text{H}_5$	1770 [c] [8]	23 700	133 [8]	34 350	12 400
$\text{C}_6\text{H}_5-\text{N}=\text{N}-\text{CO}-\text{CH}_3$	1742 [e] [8]	22 800	88 [8]	34 850	10 800
$\text{C}_6\text{H}_5-\text{N}=\text{N}-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_5$	1719 [c] [8]	22 500	121 [8]	34 700	13 400
$\text{C}_6\text{H}_5-\text{N}=\text{N}-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{p}-\text{Cl}$	1707 [c] [37]	22 300	126 [37]	34 600	19 600
$\text{p}-\text{Cl}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}=\text{N}-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_5$	1712 [c] [37]	22 450	138 [37]	33 900	17 900
$\text{p}-\text{Cl}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}=\text{N}-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{p}-\text{Cl}$	1701 [c] [37]	22 600	135 [37]	33 600	13 700
$\text{p}-\text{NO}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}=\text{N}-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_5$	1704 [c] [37]	21 800	141 [37]	35 100	24 300
$\text{C}_6\text{H}_5-\text{N}=\text{N}-\text{CO}-\text{NH}_2$	1704 [c] [37]	23 500	124 [8]	35 530	10 200
$\text{C}_6\text{H}_5-\text{N}=\text{N}-\text{CO}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$	1690 [c] [8]	23 100	129 [8]	35 250	10 700
$\text{C}_6\text{H}_5-\text{N}=\text{N}-\text{COOK}$	1664 [c] [8]	23 900 [b]	98 [8]	37 700	10 600
(4)	1780/1760 [c] [18]				
(5)	1792 [d] [17]				

[a] in CCl_4 ; [b] in Äthanol; [c] in Nujol oder Hostaflon-Öl; [d] in Acetonitril; [e] kapillar; [f] KBr-Methode; [g] in CHCl_3 ; [h] Pip. = Piperidino.

3. Die Struktur der α -Carbonyl-Azoverbindungen und ihr spektroskopisches Verhalten

Während *Hartley* [24] bereits 1937 nachweisen konnte, daß Azobenzol in der trans-Struktur vorliegt und sich durch UV-Bestrahlung in die labile cis-Form überführen läßt, war die Frage, in welcher Form α -Carbonyl-

[22] Phenyl-azo-carbonsäureamide entstehen auch durch Oxidation der Phenylsemicarbazide mit NaNO_2 in Eisessig [141a, 141d], bei der Verseifung von Phenyl-azo-cyaniden (*A. Hantzsch* u. *O. W. Schultze*, Ber. dtsh. chem. Ges. 28, 2073 (1895)), bei der Umsetzung von Phenylhydrazinhydroxamsäuren mit Acetanhydrid [141b] und aus N-Nitroso-phenylhydrazin-carbonsäureamiden (*O. Widman*, Ber. dtsh. chem. Ges. 28, 1925 (1895); vgl. auch *J. H. Boyer* u. *J. A. Hernandez*, J. Amer. chem. Soc. 78, 5124 (1956)).

[23] Persönliche Mitteilung von *S. Hünig* u. *T. Eicher*.

[24] *G. S. Hartley*, Nature (London) 140, 281 (1937).

Azoverbindungen vorliegen, lange Zeit offen. Die Mehrzahl der Autoren vertrat die Ansicht, daß den Azodicarbonsäurediestern die trans-Struktur zukomme [25a-27]. Kürzlich gelang es nun *Schenck* und *Kopp* [28, 29], Azodicarbonsäure-diäthylester durch Belichtung unter Verwendung eines Filters (durchlässig für Licht zwischen 300 und 370 m μ) in ein photostationäres System umzuwandeln, in dem etwa 30% cis-Azodicarbonsäure-diäthylester vorliegen. Diese cis-Verbindung ist wesentlich reaktiver als die trans-Form (vgl. Abschnitt 4.8), läßt sich aber im Dunkeln längere Zeit halten (Halbwertszeit bei Raumtemperatur: 14·10³ min) und wird durch Licht oder katalytisch leicht in die trans-Form umgewandelt.

Aus den in Tab. 1 zusammengefaßten IR-spektroskopischen Daten geht hervor, daß die Frequenz der Carbonyl-Valenzschwingung von α -Carbonyl-Azoverbindungen unter dem Einfluß der N=N-Gruppierung – verglichen mit ihrem „Normalwert“ von 1750–1735 bzw. 1725 bis 1705 cm⁻¹ in gesättigten Estern bzw. Ketonen –

[25] a) *C. G. Le Fèvre*, R. J. W. Le Fèvre u. W. T. Oh, Austral. J. Chem. 10, 218 (1957); b) *R. J. W. Le Fèvre*, W. T. Oh, I. H. Reece, R. Roper u. R. L. Werner, ibid. 11, 92 (1958); c) *R. S. Armstrong*, M. J. Aroney u. R. J. W. Le Fèvre, ibid. 15, 703 (1962).

[26] *A. Simon* u. *H. Wagner*, Naturwissenschaften 47, 540 (1960).

[27] Siehe dazu die Dipol- und Parachormmessungen von *P. R. Frey* u. *E. C. Gilbert*, J. Amer. chem. Soc. 59, 1344 (1937); *H. Lumbroso* u. *J. Barassin*, Bull. Soc. chim. France 1964, 3194; *A. I. Vogel*, W. T. Cresswell, G. H. Jeffery u. J. Leicester, J. chem. Soc. (London) 1952, 514 sowie [25a] und [25c].

[28] *G. O. Schenck*, *H. R. Kopp*, *B. Kim* u. *E. Koerner v. Gustorf*, Z. Naturforsch. 20b, 637 (1965).

[29] *H.-R. Kopp*, Dissertation, Universität Göttingen, 1962.

deutlich erhöht wird. Die Azo-Gruppierung wirkt also ähnlich auf die C=O-Frequenz wie ein α -ständiges Halogenatom. Bei Azodibenzoyl (1740 cm^{-1}) und Phenyl-azo-benzoyl (1719 cm^{-1}) wird die durch die Azo-Gruppierung bewirkte Erhöhung der C=O-Frequenz durch den negativierenden Einfluß des Phenylkerns zum Teil wieder ausgeglichen. Die Phenyl-azo-carbonsäureester nehmen, der theoretischen Erwartung entsprechend, eine Zwischenstellung zwischen den Azodicarbonsäurediestern und den Azodiaroylen ein, während Phenyl-azo-carbonsäure-dimethylamid infolge der Negativierung durch das zur Carbonyl-Gruppe benachbarte Amid-Stickstoffatom eine besonders niedrige CO-Frequenz (1690 cm^{-1}) zeigt.

Die Lage der N=N-Valenzschwingungsbande der α -Carbonyl-Azoverbindungen ist dagegen ungeklärt. *Le Fèvre* und Mitarbeiter^[25b] vermuten, daß die relativ breite Bande im IR-Spektrum der Azodicarbonsäurediester um 1780 cm^{-1} eine Überlagerung der Carbonyl- und Azo-Valenzschwingungsbande darstellt^[30]. *Chaco* und *Rabjohn*^[1] dagegen sind der Auffassung, daß die von ihnen bei 1610 cm^{-1} (Azodicarbonsäure-diäthylester) und 1635 cm^{-1} (tert.-Butyl-azo-carbonsäure-äthylester) gefundene Bande der N=N-Valenzschwingung zuzuordnen ist. *Simon* und *Wagner*^[26] sowie *Dubov* und *Ginsburg*^[31] ordnen die von ihnen im Raman-Spektrum bei 1555 cm^{-1} (Azodicarbonsäure-diäthylester^[26]), 1562 cm^{-1} (K-Salz der Azodicarbonsäure^[26]) und 1553 cm^{-1} (Azodicarbonsäure-diisopropylester^[31]) gefundene Bande der N=N-Valenzschwingung zu.

α,α' -Dicarbonyl-Azoverbindungen zeigen im Absorptionsspektrum (Tabelle 1) die Bande des $n \rightarrow \pi^*$ -Übergangs zwischen 20850 und 24700 cm^{-1} mit molaren Extinktionen zwischen 37 und 56 sowie, mit Ausnahme des Azodicarbonsäuredimethyl-, -diäthyl- und -diisopropylesters^[39], die Bande des $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergangs, die schlecht zuzuordnen ist, zwischen 35000 und 41900 cm^{-1} (ϵ_{mol} zwischen 1000 und 32800). Bei den Phenyl-azo-carbonyl-Verbindungen liegt die Bande des $n \rightarrow \pi^*$ -Übergangs zwischen 21800 und 23900 cm^{-1} (ϵ_{mol} zwischen 88 und 146) und die des $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergangs zwischen 33600 und 37700 cm^{-1} (ϵ_{mol} zwischen 10000

und 24300)^[40]. Die Bande des $n \rightarrow \pi^*$ -Übergangs eignet sich in vielen Fällen vorzüglich zur quantitativen Bestimmung sowie zur spektralphotometrischen Verfolgung der Umsetzungen von α -Carbonyl-Azoverbindungen.

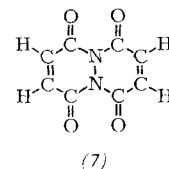
4. Die Reaktionen der α -Carbonyl-Azoverbindungen

Die Reaktionen der α -Carbonyl-Azoverbindungen lassen sich nur bedingt klassifizieren, da in einer ganzen Anzahl Fälle – besonders bei älteren Arbeiten – nicht nur der von den Autoren angegebene Reaktionsverlauf, sondern auch die Struktur der Umsetzungsprodukte überprüft werden müßte.

4.1. Thermische und photochemische Zersetzungen

Azodicarbonsäurediester sind thermisch und photochemisch recht stabil. Erst oberhalb 100°C zerfallen sie, zum Teil explosionsartig^[41]. Mehrstündige UV-Bestrahlung mit einer Quecksilber-Hochdrucklampe führt bei Raumtemperatur nur zu geringen Veränderungen^[29,42].

Wesentlich instabiler sind dagegen die Diacyl-Azoverbindungen und die cyclischen α -Carbonyl-Azoverbindungen (1) bis (5). Letztere verändern sich bereits unterhalb 0°C ^[16–19]; zum Teil polymerisieren sie. (2a) geht schon bei -30°C unter N_2 -Verlust in (7) über.



Die Beständigkeit der Azodiaroyle hängt vom Aroyl-Rest ab^[43]. Negativierende Substituenten im Phenylrest erhöhen die Beständigkeit, positivierende setzen sie herab^[4]. Beim Erwärmen zerfallen die Azodiaroyle in Stickstoff und die Radikale $\text{R}-\text{CO}\cdot$, die Sekundärreaktionen auslösen^[14,44–47a]. So liefert Azodibenzoyl in siedendem Xylol nur 37% der möglichen Stickstoffmenge sowie Tribenzoylhydrazin, Benzoesäure, 2,5-

[40] Vgl. dazu die eingehende Diskussion der Absorptionsspektren von Azoverbindungen bei *H. Bock*, *Angew. Chem.* 77, 469 (1965); *Angew. Chem. internat. Edit.* 4, 457 (1965); *E. Baltin* [8]; *E. Kinzel*, Dissertation, Universität München, 1964.

[41] Den Zerfall des Azodicarbonsäure-dimethylesters zwischen 90 und 360°C untersuchten *E. I. Fedotova*, *R. Y. Khvilivitskii* u. *I. I. Zmachinskaya*, *Uchenye Zapiski Gor'kovsk. Univ.* 1953, Nr. 24, 183, *Chem. Abstr.* 50, 8461 (1956).

[42] *H. Lind*, Dissertation, Universität Würzburg, 1964.

[43] Azodibenzoyl wandelt sich schon beim Stehen an der Luft langsam in Dibenzoylhydrazin um.

[44] *L. Horner* u. *W. Naumann*, *Liebigs Ann. Chem.* 587, 81 (1954).

[45] *R. Cramer*, *J. Amer. chem. Soc.* 79, 6215 (1957).

[46] *R. Stollé* u. *W. Reichert*, *J. prakt. Chem.* 123, 82 (1929).

[47] *D. Mackay*, *U. F. Marx* u. *W. A. Waters*, *J. chem. Soc. (London)* 1964, 4793.

[47a] *C. G. Pitt*, *J. org. Chemistry* 30, 3242 (1965).

[30] Unter Verwendung einer Gitteroptik konnten wir die bei 1786 cm^{-1} liegende Bande des Azodicarbonsäure-diäthylesters, gelöst in Tetrachlorkohlenstoff, in die Hauptbande bei 1786 cm^{-1} und eine Schulter geringerer Intensität bei 1779 cm^{-1} auflösen^[32].

[31] *S. S. Dubov* u. *V. A. Ginsburg*, *J. chem. Allunions-Mendelejew-Ges. (russ.)* 7, 583 (1962); *Chem. Abstr.* 58, 4041 (1963).

[32] *H. D. Rupp*, Diplomarbeit, Universität Würzburg, 1963.

[33] *A. Rodgman* u. *G. F. Wright*, *J. org. Chemistry* 18, 465 (1953).

[34] Alle Messungen mit Ausnahme der des K-Salzes der Phenyl-azo-carbonsäure (Äthanol) in Dioxan. Weitere Werte findet man bei *P. Grammaticakis*, *Bull. Soc. chim. France* 1953, 86; *R. Andriano*, *A. Bellotti* u. *T. Vitali*, *Ricerca sci.* 30, 2142 (1961); *Chem. Abstr.* 55, 19474 (1961).

[35] Nach *L. A. Carpino*, *P. H. Terry* u. *P. J. Crowley* [7] liegt die Carbonyl-Valenzschwingungsbande von Azodicarbonsäure-di-tert.-butylester und Phenyl-azo-carbonsäure-tert.-butylester zwischen 1748 und 1770 cm^{-1} .

[36] ν_{max} des cis-Azodicarbonsäure-diäthylesters: 22990 cm^{-1} [29].

[37] Unveröffentlichte Messungen von *H. Bock*, *G. Rudolph*, *E. Baltin* u. *J. Kroner*. Wir danken Dr. *H. Bock*, München, für die Überlassung der Meßwerte.

[38] Die eingeklammerten Werte bezeichnen schlecht abgesetzte Maxima oder Wendepunktkurven, die zum Teil durch Gaußkurvenanalyse berechnet wurden.

[39] Azodicarbonsäure-diäthylester besitzt bis 42500 cm^{-1} kein weiteres Maximum [8].

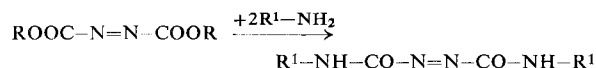
Diphenyl-1,3,4-oxadiazol und etwas Benzil^[46]. Die Kinetik des Zerfalls wurde von *Leffler* und *Bond*^[12] eingehend untersucht. Die Zersetzung der aliphatischen Diacyl-Azoverbindungen an Kupferoxid läßt sich zur Darstellung von 1,2-Diketonen heranziehen^[11]. Bei der photochemischen Zersetzung des Azodibenzoyls in Benzol entstehen die gleichen Produkte wie beim thermischen Zerfall^[4].

Die durch Verseifung der Ester darstellbaren Salze der Azodicarbonsäure zerfallen beim Ansäuern in Kohlendioxid und Diimin^[48]. Analog liefert Phenyl-azo-carbonsäure Phenyl-diimin, dessen intermediäres Auftreten durch Abfangen mit Aldehyden zu Hydraziden wahrscheinlich gemacht werden konnte^[49–50a]. Die Alkalisalze der Aryl-azo-carbonsäuren (dargestellt durch Verseifen der Amide oder Ester) lassen sich zu Arylierungsreaktionen (Darstellung von quecksilber-, arsen- und antimonorganischen Verbindungen) verwenden^[51].

4.2. Elektrophile Addition

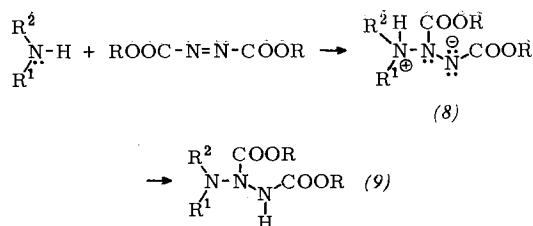
4.2.1. Die substituierende elektrophile Addition an Amine

Die Umsetzungen der Azodicarbonsäurediester mit Aminen gehören zu den am längsten bekannten Reaktionen der α -Carbonyl-Azoverbindungen. Sie führen bei Verwendung aliphatischer primärer Amine zu Azodicarbonsäurediamiden^[52–54]. Analog verhalten sich Piperidin^[54] und β -Amino-pyridin^[55].

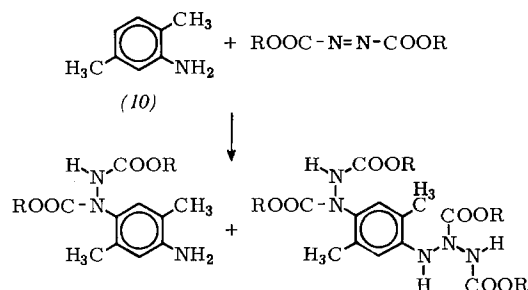


Völlig anders verläuft die Reaktion mit sekundären aliphatischen Aminen. Hier erfolgt bei der Zugabe des Amins zu einer siedenden ätherischen Lösung des Azodicarbonsäureesters elektrophiler Angriff der Azoverbindung – wahrscheinlich unter primärer Bildung der Betaine (8) – und Bildung der Triazane (9).

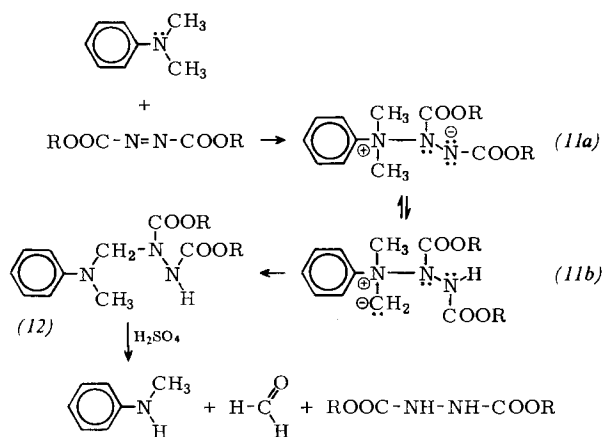
Eine Sonderstellung nehmen aromatische Amine ein, bei denen in Abhängigkeit vom verwendeten Amin entweder Bildung des Triazan-Derivates (9) (z. B. mit Anilin,



o- und p-Toluidin) oder Kernsubstitution (z. B. mit α - und β -Naphthylamin) eintritt^[52, 54, 56, 57]. Beim 2,5-Dimethylanilin (10) wurden beide Reaktionsmöglichkeiten nebeneinander beobachtet^[52].



Auch tertiäre Amine wie N,N-Dimethylanilin addieren sich schon unter schonenden Bedingungen an Azodicarbonsäurediester. Hier entstehen – vermutlich durch Ylid-Umlagerung des Zwischenproduktes (11b)^[2, 58] – die Hydrazindicarbonsäurediester-Derivate (12), die beim Behandeln mit kochender 2N Schwefelsäure in die sekundären Amine, Aldehyd und Hydrazindicarbonsäurediester zerfallen^[2, 59]. *Diels* schlug diese Umsetzung als Methode zur Entalkylierung tertiärer Amine vor^[59, 60].



Daß der Azodicarbonsäurediester das tertiäre Amin elektrophil angreift, konnten *Huisgen* und *Jakob*^[58] nachweisen. Sie beobachteten, daß die Geschwindigkeit dieser Reaktion mit der Basizität des Amins wächst.

[56] K. E. Cooper u. E. H. Ingold, J. chem. Soc. (London) 1926, 1894.

[57] G. S. Misra u. S. B. Srivastava, J. Indian chem. Soc. 37, 177 (1960), Chem. Abstr. 55, 22249 (1961).

[58] R. Huisgen u. F. Jakob, Liebigs Ann. Chem. 590, 37 (1954).

[59] O. Diels, Ber. dtsch. chem. Ges. 54, 213 (1921); O. Diels u. H. Wackermann, ibid. 55, 2443 (1922).

[60] O. Diels u. E. Fischer, Ber. dtsch. chem. Ges. 47, 2043 (1914).

[48] Siehe dazu die Zusammenfassung über die Reaktionen des Diimins von S. Hünig, H. R. Müller u. W. Thier, Angew. Chem. 77, 368 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 271 (1965).

[49] A. Angeli, Gazz. chim. ital. 47, 220 (1917).

[50] A. Pieroni u. G. Giannini, Gazz. chim. ital. 54, 162 (1924).

[50a] Vgl. dazu A. Nagasaka u. R. Oda, J. chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect. 58, 48 (1955); Chem. Abstr. 50, 4903 (1956).

[51] A. N. Nesmeyanov u. O. A. Reutov, Nachr. Akad. Wiss. UdSSR. Abt. chem. Wiss. 1949, 611; Chem. Abstr. 44, 7791 (1950); 1948, 316, Chem. Abstr. 43, 171 (1949); O. A. Reutov u. Y. G. Bundel, ibid. 1952, 1041, Chem. Abstr. 48, 623 (1954); O. A. Reutov u. O. A. Plitsyna, ibid. 1952, 93, Chem. Abstr. 47, 1631 (1953).

[52] O. Diels, Liebigs Ann. Chem. 429, 1 (1922).

[53] O. Diels u. M. Paquin, Ber. dtsch. chem. Ges. 46, 2000 (1913).

[54] O. Diels u. P. Fritzsche, Ber. dtsch. chem. Ges. 44, 3018 (1911).

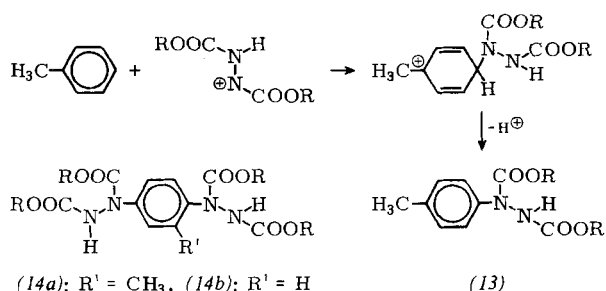
[55] O. Diels u. G. Behnen, Ber. dtsch. chem. Ges. 56, 561 (1923).

Wie die Azodicarbonsäurediester verhalten sich auch Azodicarbonsäure-bis(methyl)- und -bis(äthyl)amid [52].

Azodibenzoyl liefert mit N,N-Dimethylanilin in einer ähnlichen Reaktion schon bei Raumtemperatur in Benzol unter Entalkylierung Methylanilin, Dibenzoylhydrazin, Formaldehyd und durch Kernsubstitution p-(1,2-Dibenzoyl-hydrazino)-dimethylanilin [44, 61, 63].

4.2.2. Die substituierende elektrophile Addition an Aromate

Ein weiterer Typ der elektrophilen Addition ist die Umsetzung von α, α' -Dicarbonyl-Azoverbindungen mit Aromaten (z.B. Kohlenwasserstoffen und Äthern), die unter Kernsubstitution zu Hydrazindicarbonsäurediester-Derivaten wie (13) führt [62–65]. Sie verläuft in Abhängigkeit vom aromatischen System zum Teil bereits beim bloßen Erwärmen der Reaktionspartner in einem inerten Lösungsmittel, im allgemeinen jedoch erst nach Zugabe katalytischer Mengen Säure.



So liefert Toluol auf Zusatz von etwas konzentrierter Schwefelsäure mit Azodicarbonsäure-diäthylester bei Raumtemperatur unter Selbsterwärmung ein Gemisch der 1:1- und 1:2-Addukte (13) und (14a). Aus Benzol erhält man unter analogen Bedingungen auch bei Verwendung des Azodicarbonsäure-diäthylesters im Unterschuß das 1:2-Addukt (14b) [62].

Die Umsetzung von Mesitylen mit Azodicarbonsäurediester unter Verwendung von BF_3 beschrieben Carlin und Moores [66].

4.2.3. Die substituierende elektrophile Addition an Olefine

Azodicarbonsäurediester addieren sich elektrophil an Vinyläther wie (15) unter Bildung von Hydrazin-Derivaten [67, 68].

[61] Siehe dazu die Umsetzung von Anilin und N,N-Dimethylanilin mit Azodibenzoyl: R. Stollé, Ber. dtsch. chem. Ges. 45, 2680 (1912).

[62] R. Huisgen, F. Jakob, W. Siegel u. A. Cadus, Liebigs Ann. Chem. 590, 1 (1954); siehe auch R. Huisgen, Österr. Chemiker-Ztg. 55, 237 (1954).

[63] R. Stollé u. K. Leffler, Ber. dtsch. chem. Ges. 57, 1061 (1924).

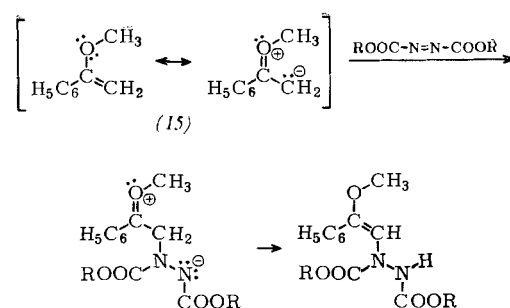
[64] R. Stollé u. G. Adam, J. prakt. Chem. 111, 167 (1925); R. Stollé u. W. Reichert, ibid. 123, 74 (1929).

[65] O. Diels, S. Schmidt u. W. Witte, Ber. dtsch. chem. Ges. 71, 1186 (1938).

[66] R. B. Carlin u. W. S. Moores, J. Amer. chem. Soc. 84, 4107 (1962).

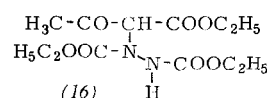
[67] R. Huisgen u. H. Pohl, Chem. Ber. 93, 527 (1960).

[68] K. Alder u. H. Niklas, Liebigs Ann. Chem. 585, 97 (1954).

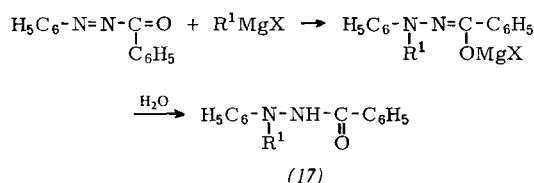


4.2.4. Die elektrophile Addition an CH-acide Substanzen und Grignard-Verbindungen

Azodicarbonsäure-diäthylester und Phenyl-azo-carbonsäureester reagieren mit Natriumverbindungen von CH-aciden Substanzen wie Acetessigester, Cyanessigester und Acetylaceton zu substituierten Hydrazinen [69, 70]; z.B. gibt Azodicarbonsäure-diäthylester mit Na-Acetessigester die Verbindung (16).



Mit Grignard-Reagens setzen sich α -Carbonyl-Azoverbindungen wie Benzoylazobenzol, Azodibenzoyl und Azodicarbonsäurediester im Sinne einer 1,4-Addition zu substituierten Hydraziden um, z.B. zu (17) [7, 71].



4.2.5. Die elektrophile Addition an Diazoverbindungen

α, α' -Dicarbonyl-Azoverbindungen wie Azodicarbonsäurediester, Azodibenzoyl und Azodiacetyl setzen sich mit Diazoalkanen und Diazoessigestern leicht unter Stickstoffentwicklung um. Dabei bilden sich jedoch nicht, wie längere Zeit vermutet wurde [72–75], Derivate des Diaziridin-Systems (18) [76], sondern in Abhängig-

[69] T. N. Ghosh u. P. C. Guha, J. Indian Inst. Sci. 16, 103 (1933), Chem. Abstr. 28, 2691 (1934).

[70] Vgl. O. Diels u. H. Behncke, Ber. dtsch. chem. Ges. 57, 653 (1924).

[71] R. Stollé u. W. Reichert, J. prakt. Chem. 122, 344 (1929).

[72] E. Müller, Ber. dtsch. chem. Ges. 47, 3001 (1914).

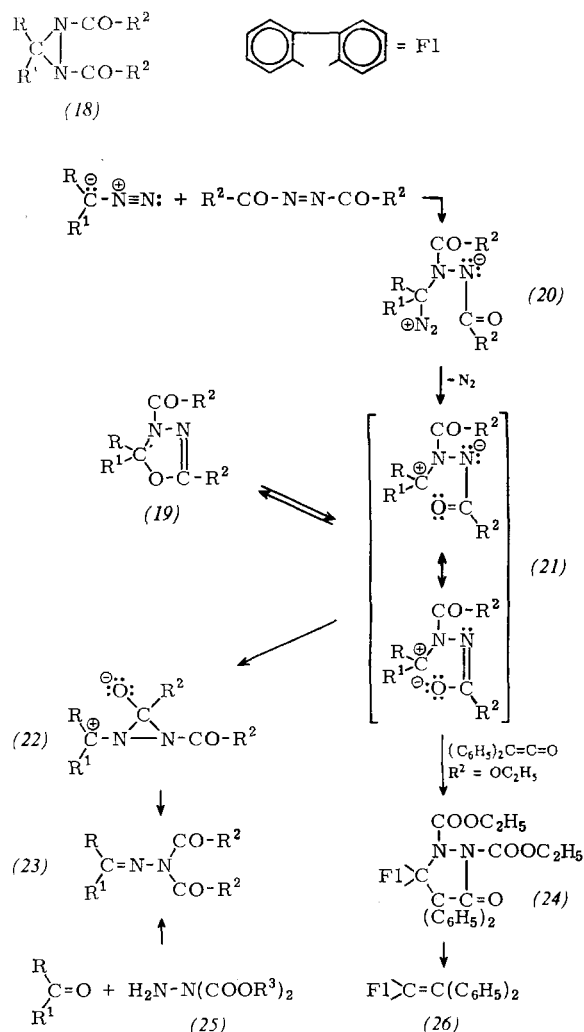
[73] H. Staudinger u. A. Gaule, Ber. dtsch. chem. Ges. 49, 1961 (1916).

[74] O. Diels u. H. König, Ber. dtsch. chem. Ges. 71, 1179 (1938).

[75] L. Horner u. E. Lingnau, Liebigs Ann. Chem. 591, 21 (1955).

[76] Auch für die Produkte der Umsetzung von Azopyridin- und Azochinolin-Derivaten sowie Chinolyl-azo-carbonsäureester mit Diazomethan und Diphenyldiazomethan wurde eine Diaziridin- bzw. Diazetidin-Struktur diskutiert; M. Colonna u. A. Risaliti, [158] sowie Gazz. chim. ital. 87, 923 (1957), 89, 2493 (1959); M. Colonna, Atti Accad. naz. Lincei, Rend., Sci. fisice, mat. natur 26, 248 (1959), Chem. Abstr. 54, 3420 (1960); A. Risaliti u. A. Monti, Gazz. chim. ital. 90, 397 (1960); vgl. auch E. Jolles, M. Ridi u. G. Long, ibid. 68, 496 (1938).

keit von den Reaktionsbedingungen entweder Hydrazone (23) oder Oxadiazoline (19) [77–81c]. Die α,α' -Dicarbonyl-Azoverbindung greift dabei elektrophil an der Diazoverbindung an und bildet wahrscheinlich primär die Diazoniumverbindung (20), die dann unter Stickstoffentwicklung in (21) zerfällt.



- (19a): R/R' = FI; R² = OR³
 (19b): R/R' = FI; R² = OC₂H₅
 (19c): R = H; R' = COOR⁴; R² = OR³
 (19d): R/R' = FI; R² = CH₃
 (19e): R = H; R' = COOR³; R² = C₆H₅
 (19f): R = R' = H; R² = C₆H₅
 (23a): R/R' = FI; R² = OR³
 (23b): R = H; R' = COOR⁴; R² = OR³
 (23c): R = H; R' = CO-R⁴; R² = OR³
 (23d): R/R' = FI; R² = C₆H₅
 (23e): R = R' = R² = C₆H₅
 (23f): R = H; R' = CO-R⁴; R² = C₆H₅
 (23g): R/R' = FI; R² = CH₃

- [77] F. Scheckenbach, Dissertation, Universität Würzburg, 1961.
 [78] K. Döppert, Dissertation, Universität Würzburg, 1965.
 [79] K. Königsdorfer, Dissertation, Universität Würzburg, 1965.
 [80] E. Fahr, K. Döppert u. F. Scheckenbach, Angew. Chem. 75, 670 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 2, 480 (1963).
 [81] R. Breslow, C. Yaroslavsky u. S. Yaroslavsky, Chem. and Ind. 1961, 1961.
 [81a] G. F. Bettinetti u. L. Capretti, Gazz. chim. ital. 95, 33 (1965).
 [81b] G. F. Bettinetti u. P. Grünanger, Tetrahedron Letters 1965, 2553.

Das weitere Verhalten von (21) hängt von den Resten R, R¹ und R² sowie den Reaktionsbedingungen ab. So beobachteten wir bei den aus Diazofluoren und Azodicarbonsäurediestern entstehenden Produkten eine neuartige Form der Ring/Ketten-Isomerie. Die Produkte liegen im festen Zustand als Oxadiazoline (19a) vor, in Lösung stehen sie dagegen mit der isomeren Azomethin-imin-Form (21) [82] im Gleichgewicht [80]. So zeigt das Oxadiazolin (19b) in Lösungsmittel-Gemischen isosbestische Punkte bei 242 und 263 m μ (gemessen in Dichlormethan/n-Heptan). Außerdem läßt sich die Azomethin-imin-Form (21b) [mit R/R' = Biphenylylen („FI“), R² = OC₂H₅] in einer 1,3-dipolaren Addition mit Diphenylketen unter Bildung von (24) abfangen, dessen Struktur u. a. durch Abbau zum Olefin (26) bewiesen wurde. Mit zunehmender Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels und steigender Temperatur verschiebt sich das Gleichgewicht (19) \rightleftharpoons (21) zugunsten der Azomethin-imin-Form (21). Oberhalb 50 °C beginnt die irreversible Isomerisierung von (21) zum Hydrazondicarbonsäureester (23a) [mit R² = OC₂H₅], die vermutlich über den Zwischenstoff (22) abläuft. Die Struktur von (23) läßt sich durch Vergleich mit den Produkten der Umsetzung von Fluorenol mit asym. Hydrazindicarbonsäurediestern beweisen.

Diphenyl-diazomethan reagiert mit Azodicarbonsäure-diäthylester ebenfalls zum Azomethin-imin (21) [mit R = R' = C₆H₅, R² = OC₂H₅], das mit Acetyldicarbonsäuredimethylester und Phenylisocyanat 1,3-dipolare Reaktionen gibt [81a, 81b].

Die Umsetzung von Diazoessigsäureestern mit Azodicarbonsäurediestern führt unterhalb 80–100 °C zu den Oxadiazolinen (19c), die weder in Lösung noch durch Erhitzen der Substanzen selbst zu isomerisieren sind [83]. Oberhalb 80 bis 100 °C entstehen die zu (19c) isomeren Hydrazondicarbonsäureester (23b).

Auch die Nucleophilie der Diazoketone reicht noch zur Umsetzung mit Azodicarbonsäurediestern aus. Allerdings bedarf es hier einer Reaktionstemperatur von über 100 °C. Dabei entstehen die Hydrazondicarbonsäureester (23c), die sehr leicht in die α -Oxo-aldehyde (Ausbeuten zwischen 75 und 93 %, bestimmt als Osazone) gespalten werden können. Die Reaktion läßt sich auch in der Zuckerreihe durchführen [84].

Die Umsetzung von Diazofluoren, Diphenyl-diazomethan oder Diazoketonen mit Azodibenzoyl liefert die Dibenzoylhydrazone (23d), (23e) [81a] bzw. (23f). (23d) gibt mit Diphenylketen das Azetidinon (27), dessen Struktur durch die Synthese aus dem Monobenzoylhydrazon (28) bewiesen wurde [79].

(28) setzt sich mit Diphenylketen zum Azetidinon (29) um, das mit Natriumhydrid das Anion (30) liefert. (30) geht bei der Benzoylierung in (27) über.

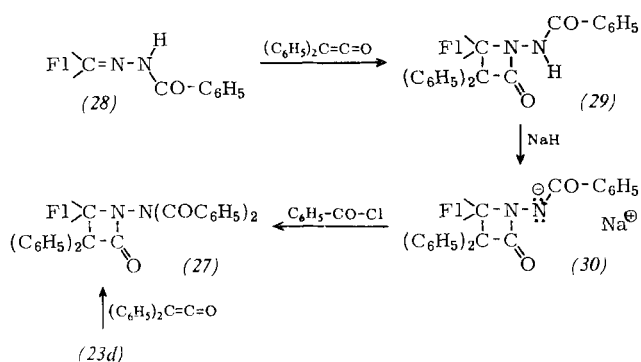
Der naheliegende Beweis der Dibenzoylhydrazon-Struktur [(23d), (23e), (23f)] durch Umsetzen des Monobenzoylhydrazons mit metallischem Natrium oder Kalium oder mit Natriumhydrid zum Anion (28a) ist nicht zuverlässig, da es

[81c] Bettinetti und Capretti [81a] diskutierten für das Umsetzungsprodukt von Diphenyl-diazomethan mit Azodibenzoyl eine Oxadiazolin-Struktur. Wir konnten jedoch zeigen, daß dem Umsetzungsprodukt die Dibenzoylhydrazon-Struktur (23e) zukommt [79].

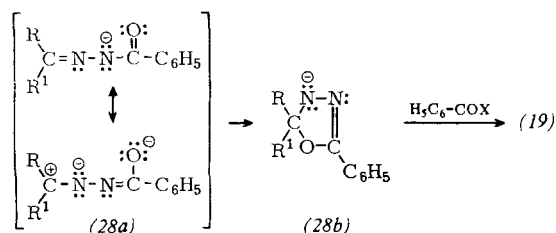
[82] Zur Benennung siehe R. Huisgen u. A. Eckell, Tetrahedron Letters 1960, 5; R. Huisgen, R. Grashey, P. Laur u. H. Leitermann, Angew. Chem. 72, 416 (1960).

[83] Eine Ausnahme bildet das aus Diazoessigsäure-äthylester und Azodicarbonsäure-dibenzylester entstehende Oxadiazolin, das beim Erhitzen auf Schmelztemperatur zum Hydrazondicarbonsäurediester isomerisiert [77].

[84] E. Fahr u. F. Scheckenbach, Liebigs Ann. Chem. 655, 86 (1962).

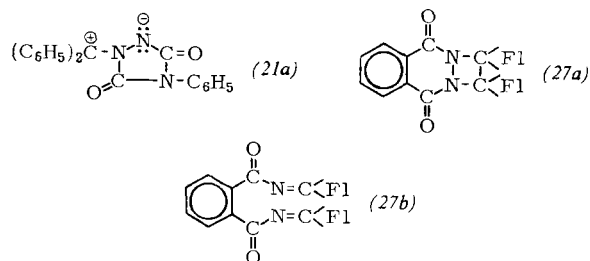


hier über (28b) auch zur Bildung des Oxadiazolins (19) kommen kann. Die in (29) gegebene Fixierung der C=N-Bindung durch Diphenylketen schließt diese Möglichkeit aus.



Mit Hilfe der durch die Synthese aus (28) [85] gesicherten Struktur des Dibenzoylhydrazons (23d) konnte IR-spektroskopisch auch die Dibenzoylhydrazon-Struktur der Umsetzungsprodukte von Diazoketonen mit Azodibenzoyl bewiesen werden.

Die Umsetzung von Diazofluoren mit Azodiacetyl führt dagegen zum Oxadiazolin (19d). Aus Diazofluoren und Azodicarbonsäurediamid entsteht Fluorenon-semicarbazon [77]. (19d) lagert sich beim Erwärmen in das Diacetylhydrazon (23g) um. Bei der Einwirkung von Diazoessigsäureestern oder von Diazomethan [79, 81] auf Azodibenzoyl entstehen die Oxadiazoline (19e) bzw. (19f). α, α' -Dicarbonyl-Diazoverbindungen der Struktur $\text{R} \text{---} \text{CO} \text{---} \text{CN}_2 \text{---} \text{CO} \text{---} \text{R}'$ wie Benzoyldiazoessigsäuremethylester, Benzoyldiazoacetone, Dibenzoyldiazomethan und Diazodimedon, ferner auch Azibenzil (1-Diazo-2-oxo-1,2-diphenyläthan) reagieren nicht mehr mit α, α' -Dicarbonyl-Azoverbindungen. Die Nucleophilie dieser Verbindungen reicht nicht mehr zur Umsetzung mit der α, α' -Dicarbonyl-Azoverbindung aus. Versucht man die Reaktion durch Temperaturerhöhung zu erzwingen, so zerfällt die Diazoverbindung in Stickstoff und in ein Carben, das sich zum Keten umlagert,



[85] Der etwas umständliche Strukturbeweis von (23d) und (27) erwies sich als nötig, da bei der Umsetzung von Diazoessigsäureester und Diazomethan mit Azodibenzoyl nach [81] Oxadiazolin-Derivate gebildet werden, so daß wir anfänglich auch dem Produkt aus Diazofluoren und Azodibenzoyl eine Oxadiazolin-Struktur zuordneten (vgl. [80]).

welches nun entweder die Azoverbindung addiert oder dimerisiert und verharzt (vgl. Abschnitt 4.8.).

Cyclische α, α' -Dicarbonyl-Azoverbindungen reagieren mit Diazoverbindungen verschiedenartig. So bildet (4) mit Diphenyl-diazomethan das cyclische Azomethinimin (21a) [81a, 81b], dagegen entsteht aus (3) und Diazofluoren das instabile tricyclische Diazetidin-Derivat (27a), das beim Erwärmen zu (27b) isomerisiert [79].

4.3. Substituierende Addition nach einem Radikalketten-Mechanismus

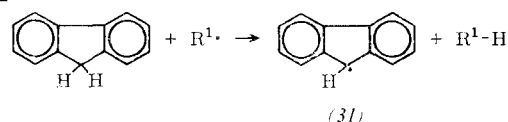
4.3.1. Addition an Seitenketten von Aromaten oder cyclischen Monoolefinen

In einer umfangreichen Untersuchung konnten *Huisgen, Jakob, Siegel und Cadus* [62] nachweisen, daß die Umsetzung von Aromaten mit Azodicarbonsäurediestern formal denselben Gesetzmäßigkeiten folgt wie deren Halogenierung. So erhält man in polaren Medien elektrophile Kernsubstitution, bei Zugabe von Radikalketten-Initiatoren dagegen radikalische Seitenketten-Addition [86].

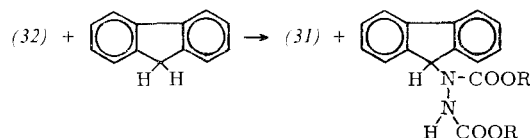
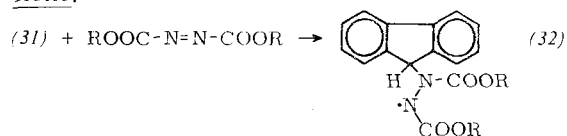
Um eine derartige radikalische Reaktion einzuleiten, bedarf es nicht unbedingt der Zugabe von Radikalketten-Initiatoren, denn bei hinreichender Erwärmung des Reaktionsgemisches bilden sich durch den Eigenzerfall der Azodicarbonsäurediester nach $\text{ROOC} \text{---} \text{N} \text{=N} \text{---} \text{COOR} \rightarrow 2 \text{ROOC} \cdot + \text{N}_2$ Radikale, welche die Umsetzung initiieren können.

Man kann also durch die Wahl der Reaktionsbedingungen die Addition entweder in den Kern oder in die Seitenkette dirigieren [62].

Start:



Kette:



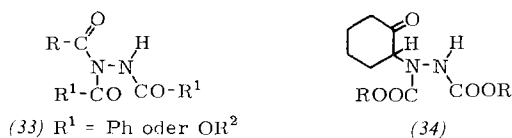
Analog verläuft auch die Substitution der Allyl-Stellung einiger cyclischer Monoolefine mit Azodicarbonsäurediestern [58, 67]. Jedoch kann hier die radikalische Substitution mit dem Ablauf über einen cyclischen Übergangszustand in Konkurrenz treten (vgl. Abschnitt 4.4.).

4.3.2. Addition an Aldehyde und Ketone

Aldehyde setzen sich mit Azodicarbonsäurediestern und Azodibenzoyl leicht zum Hydrazin-Derivat (33) um. Die Reaktion läuft nach einem Radikalketten-Mechanismus ab.

[86] Ein radikalischer Mechanismus wurde auch von *L. Horner u. W. Naumann* [44] für die substituierende Addition von Azodicarbonsäurediester an Tetralin angenommen.

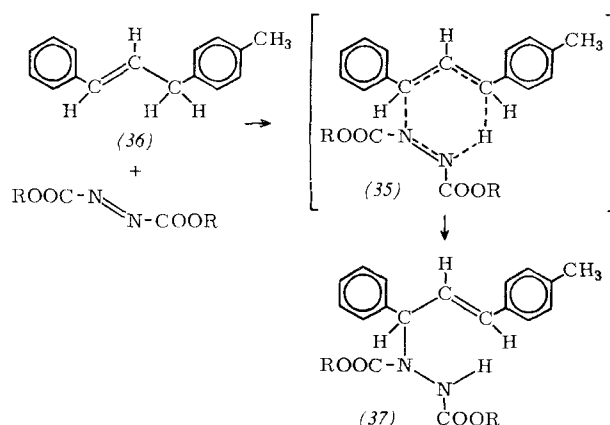
nismus ab^[58,44,87]. Wie *Huisgen* und *Jakob*^[58] nachweisen konnten, konkurrieren bei der Umsetzung von Cyclohexanon mit Azodicarbonsäureester radikalischer und ionischer Mechanismus miteinander, die aber beide zum gleichen Produkt (34) führen.



4.4. Die substituierende, einen cyclischen Übergangszustand durchlaufende Addition an Olefine

Olefine verhalten sich gegenüber Azodicarbonsäurediester recht verschiedenartig. Vinyläther addieren Azodicarbonsäurediester nach einem ionischen Mechanismus am β -C-Atom, während bei cyclischen Monoolefinen substituierende Addition nach einem Radikalketten-Mechanismus erfolgt. Sterisch ungehinderte 1,3-Diene geben Dien-Reaktionen (Abschn. 4.4). Die weiterhin beobachtete Fähigkeit der Olefine, Azodicarbonsäurediester in Allyl-Stellung unter Verschiebung der Doppelbindung zu addieren^[88], verläuft in vielen Fällen nach einem Mechanismus^[67], der weder durch Radikalketten-Initiatoren noch -Inhibitoren oder polare Katalysatoren beeinflusst werden kann. Die Umsetzung durchläuft in einem einstufigen cyclischen Prozeß den Übergangszustand (35) [formuliert für die von *Huisgen* und *Pohl*^[67] untersuchte Umsetzung des Olefins (36) mit Azodicarbonsäurediester zu (37)]. Ein analoger Übergangszustand^[89] wird für die Umsetzung von nicht-cyclischen aliphatischen Olefinen und 1,3- sowie 1,4-Cyclohexadien diskutiert^[90-94].

Bei der Umsetzung von 1,2- oder 1,4-Dihydronaphthalin ist in geringem Maß neben dem cyclischen Übergangszustand auch eine Radikal-Kette an der Reaktion beteiligt^[67]. Auch



[87] K. Alder u. T. Noble, Ber. dtsch. chem. Ges. 76, 54 (1943).

[88] K. Alder, F. Pascher u. A. Schmitz, Ber. dtsch. chem. Ges. 76, 27 (1943).

[89] Vgl. H. P. Koch, J. chem. Soc. (London) 1948, 1111.

[90] W. A. Thaler u. B. Franzus, J. org. Chemistry 29, 2226 (1964).

[91] B. Franzus u. J. H. Surridge, J. org. Chemistry 27, 1951 (1962).

[92] B. Franzus, J. org. Chemistry 28, 2954 (1963).

[93] B. T. Gillis u. P. E. Beck, J. org. Chemistry 27, 1947 (1962).

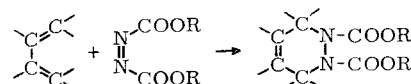
[94] B. T. Gillis u. P. E. Beck, J. org. Chemistry 28, 3177 (1963).

die Umsetzung von Cycloheptatrien mit Azodicarbonsäurediester dürfte einen cyclischen Übergangszustand durchlaufen^[95,96].

Einige Umsetzungen von Olefinen mit α -Carbonyl-Azoverbindungen lassen sich hinsichtlich ihres Reaktionsablaufes nicht sicher einordnen (siehe dazu^[97]).

4.5. Dien-Reaktionen

α,α' -Dicarbonyl-Azoverbindungen gehören zu den besten dienophilen Agentien. Diese Reaktion beobachteten zuerst *Diels*, *Blom* und *Koll*^[98] bei der Umsetzung von Azodicarbonsäure-diäthylester mit Cyclopentadien.



Als Dienkomponente können außer Cyclopentadien^[5,98,99,105] auch Butadien, Isopren, substituierte Butadiene sowie cyclische Diene verwendet werden^[100-109,93,94]. Während die Umsetzung von 2,3-Dimethylbutadien noch zum Dien-Addukt führt, unterbleibt sie aus sterischen Gründen beim 2,5-Dimethylhexa-2,4-dien und 2,4-Dimethylpenta-1,3-dien^[93,13,94]. Hier tritt substituierende Addition ein. Auch Anthracen läßt sich zu dem allerdings labilen Addukt (38) umsetzen^[65,101],

[95] G. O. Schenck, E. Koerner v. Gustorf, B. Kim, G. v. Büna u. G. Pfundt, Angew. Chem. 74, 510 (1962); Angew. Chem. internat. Edit. 1, 516 (1962).

[96] J. M. Cinnamon u. K. Weiss, J. org. Chemistry 26, 2644 (1961).

[97] O. Diels, Ber. dtsch. chem. Ges. 55, 1524 (1922) (vgl. auch [52]); A. Risaliti, Boll. sci. Fac. Chim. ind. Bologna 20, 75 (1962), Chem. Abstr. 58, 4519 (1963); A. Risaliti u. P. Bruni, Ann. Chimica 53, 595 (1963), Chem. Abstr. 59, 9865 (1963); O. Achmatowicz u. O. Achmatowicz jr., Roczniki Chem. 37, 317 (1963), Chem. Abstr. 59, 12655 (1963); T. Suzuki u. R. Oda, Bull. Inst. chem. Res., Kyoto Univ. 30, 48 (1952), Chem. Abstr. 47, 5357 (1953); R. Y. Levina, Y. S. Shabarov u. M. G. Kuzmin, Ber. Akad. Wiss. UdSSR 131, 1080 (1960), Chem. Abstr. 54, 20838 (1960); V. R. Skvarchenko, M. G. Kuzmin u. R. Y. Levina, Nachr. Moskauer Univ., Ser. Mat., Mechan., Astronom. Physik, Chem. 12, Nr. 3, 169 (1957), Chem. Abstr. 52, 6358 (1958); siehe dazu auch [20, 68, 88].

[98] O. Diels, J. H. Blom u. W. Koll, Liebigs Ann. Chem. 443, 242 (1925).

[99] J. G. Kuderna, J. W. Sims, J. F. Wikstrom u. S. B. Soloway, J. Amer. chem. Soc. 81, 382 (1959).

[100] O. Diels u. K. Alder, Liebigs Ann. Chem. 450, 237 (1926).

[101] K. Alder, H. Niklas, R. Aumüller u. B. Olsen, Liebigs Ann. Chem. 585, 81 (1953).

[102] L. E. Gast, E. W. Bell u. H. M. Teeter, J. Amer. Oil Chemists' Soc. 33, 278 (1956), Chem. Abstr. 50, 10426 (1956).

[103] J. Harley-Mason u. J. C. W. Tims, Proc. chem. Soc. (London) 1963, 335.

[104] S. G. Cohen u. R. Zand, J. Amer. chem. Soc. 84, 586 (1962).

[104a] Siehe dazu auch R. Askani, Chem. Ber. 98, 2551 (1965).

[105] N. I. Vasilev, I. S. Levina, Y. S. Shabarov u. R. Y. Levina, J. allg. Chem. (russ.) 33, 734 (1963), Chem. Abstr. 59, 8165 (1963).

[106] P. Baranger, J. Levisalles u. M. Viudart, C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 236, 1365 (1953), Chem. Abstr. 48, 2715 (1954).

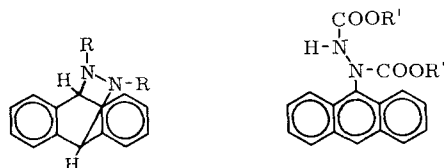
[107] P. Baranger u. J. Levisalles, Bull. Soc. chim. France 1957, 704.

[108] S. G. Cohen, S. Hsiao, E. Saklad u. C. H. Wang, J. Amer. chem. Soc. 79, 4400 (1957).

[109] Y. K. Yurev u. N. S. Zefirov, J. allg. Chem. (russ.) 29, 2954 (1959), Chem. Abstr. 54, 12093 (1960).

103, 110], das beim Behandeln mit Säure in das kernsubstituierte Derivat (39) übergeht [101, 111].

Das Verhalten von 1,3-Cyclohexadien als Dienkomponente hängt von den Reaktionsbedingungen ab. *Cohen* und *Zand* [104, 104a] erhielten ein Dien-Addukt, dagegen beobachteten *Gillis* und *Beck* [93] substituierende Addition zum Hydrazindicarbonsäurediester-Derivat. *Franzus* [91, 92] konnte zeigen, daß Dien-Reaktion und substituierende Addition nebeneinander ablaufen. Diaroyl-Azoverbindungen gehen gleichfalls Dien-Reaktionen ein [105, 13, 106, 112]. Auch die Umsetzung von Styrol mit Azodicarbonsäurediestern kann als Dien-Reaktion gedeutet werden [100, 68, 113, 119].



(38): R = COOR'

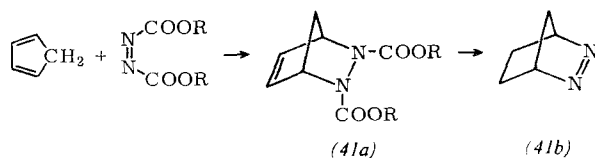
(40): R = H

Eingehende kinetische Untersuchungen [33, 102, 94] haben ergeben, daß die Dien-Reaktion der Azodicarbonsäurediester in polaren Lösungsmitteln schneller abläuft als in nicht-polaren und daß die Zugabe von Säure in nicht-polaren Lösungsmitteln die Reaktion beschleunigt. Weiterhin nimmt die Reaktivität der Azodicarbonsäurediester mit zunehmender Größe der Alkoxy-carbonyl-Gruppe ab. So reagiert der Dimethylester 5- bis 6-mal schneller als der Diäthylester [33], während der Di-tert.-butylester nur mehr mit den aktiveren Dien-Komponenten zur Reaktion zu bringen ist [7]. Die Umsetzung von Cyclopentadien mit substituierten Azodibenzoyl-derivaten wird durch elektronenziehende Substituenten im Phenylkern beschleunigt [105].

Besonders gute dienophile Komponenten sind ausschließlich in der cis-Form vorliegende α, α' -Dicarbonyl-Azoverbindungen wie der cis-Azodicarbonsäure-diäthylester, der ca. 30-mal schneller reagiert als der „normale“ Azodicarbonsäure-diäthylester [29, 28, 104a]. Die cyclischen Azoverbindungen (1) bis (4) setzen sich bereits weit unterhalb 0 °C um [116, 18, 19, 19a].

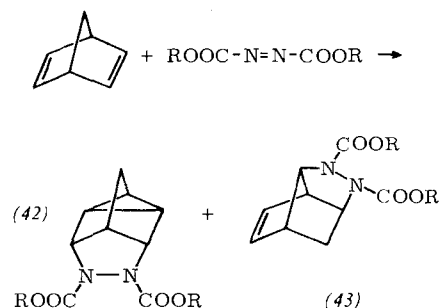
Dien-Reaktionen mit Azodicarbonsäurediester und anschließender decarboxylierender Verseifung und Oxidation des Dien-Addukts eignen sich vorzüglich zur Darstellung cyclischer Azoverbindungen [98, 5, 108, 104, 94, 114, 115]. So erhielten schon *Diels* und Mitarbeiter [98] die bicyclische Azoverbindung (41a), die sie durch Hydrie-

rung, Verseifung, Decarboxylierung und Oxidation in (41b) überführten.



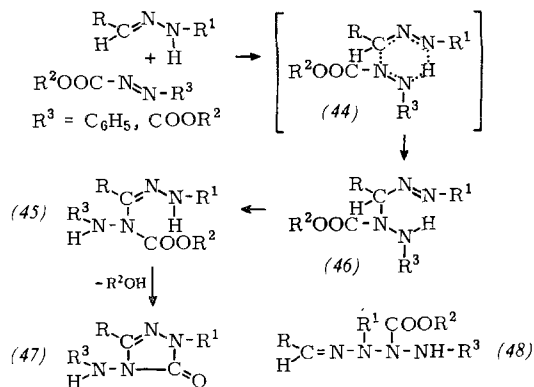
Die decarboxylierende Verseifung des aus Anthracen und Azodicarbonsäurediester erhaltenen Adduktes (38) führt nach *Corey* und *Mock* [116] zum Produkt (40), das sich beim Erwärmen in Anthracen und Diimin spaltet. Monocarbonyl-Azoverbindungen geben keine Dien-Reaktionen. Eine Ausnahme bilden die cyclische Verbindung (5) und der Cyan-azo-carbonsäure-äthylester [103].

Norbornadien setzt sich mit Azodicarbonsäurediester in einer als „homokonjugierte Diels-Alder-Addition“ bezeichneten Reaktion zu einem Gemisch von (42) und (43) um [117, 118].



4.6. Die Addition an Aldehyd-phenylhydrazone

Die Umsetzung von Aldehyd-phenylhydrazonen mit Azodicarbonsäurediestern oder Phenyl-azo-carbonsäureestern führt zu 1:1-Addukten, für die *Busch*, *Müller* und *Schwarz* [120] die Tetrazan-Struktur (48), *Gillis* und *Daniher* [121] dagegen die isomere Hydrazidin-Struktur (45) vorschlugen. Die Addukte gehen beim Erwärmen sowie beim Behandeln mit Säure oder Lauge leicht in die Triazolin-Derivate (47) über.



[110] Siehe C. W. Huffman, Canad. J. Chem. 41, 1018 (1963), Chem. Abstr. 59, 3847 (1963).

[111] Die saure Spaltung des aus Azodicarbonsäurediester und Cyclopentadien entstehenden Dien-Addukts untersuchten J. K. Stille u. T. Anyos, J. org. Chemistry 27, 3352 (1962).

[112] Y. S. Shabarov, N. I. Vasilev u. R. Y. Levina, Ber. Akad. Wiss. UdSSR 129, 600 (1959), Chem. Abstr. 54, 14259 (1960).

[113] N. Rabjohn u. H. M. Molotsky, J. Amer. chem. Soc. 77, 2907 (1955).

[114] R. Criegee u. A. Rimmelin, Chem. Ber. 90, 414 (1957).

[115] J. Pirsch u. J. Jörgl, Ber. dtsch. chem. Ges. 68, 1324 (1935).

[116] E. J. Corey u. W. L. Mock, J. Amer. chem. Soc. 84, 685 (1962).

[117] S. J. Cristol, E. L. Allred u. D. L. Wetzel, J. org. Chemistry 27, 4058 (1962).

[118] R. M. Moriarty, J. org. Chemistry 28, 2385 (1963).

[119] C. K. Ingold u. S. D. Weaver, J. chem. Soc. (London) 127, 378 (1925).

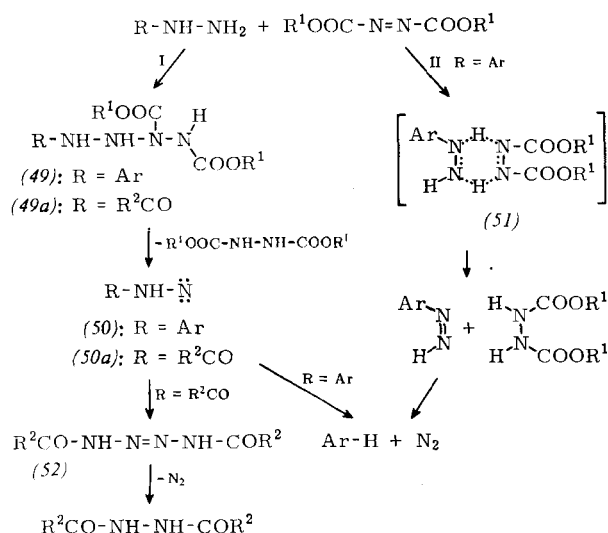
[120] M. Busch, H. Müller u. E. Schwarz, Ber. dtsch. chem. Ges. 56, 1600 (1923).

[121] B. T. Gillis u. F. A. Daniher, J. org. Chemistry 27, 4001 (1962).

Die von uns ausgeführte UV-, NMR- und IR-spektroskopische Überprüfung ergab jedoch, daß den Addukten die Azohydrazino-Struktur (46) zukommt [122, 123]. Beim vorsichtigen Lösen in Pyridin isomerisieren sie zu den sehr labilen Hydrazidinen (45), die dann unter Alkohol-Abspaltung in (47) übergehen. Wir vermuten, daß auch in diesem Fall die Reaktion einen cyclischen Übergangszustand (44) durchläuft.

4.7. Umsetzungen von Azodicarbonsäurediestern mit Hydrazinen, Hydraziden und Hydrazonen

Phenylhydrazin und o-Tolylhydrazin reagieren mit Azodicarbonsäure-diäthylester schon bei Raumtemperatur sehr heftig. Wir erhielten neben Hydrazindicarbonsäure-diäthylester Benzol (43% Ausbeute) bzw. Toluol (63% Ausbeute). Benzoylhydrazin oder Acetylhydrazin liefert mit Azodicarbonsäure-diäthylester unter heftiger Stickstoff-Entwicklung sym. Dibenzoyl- bzw. Diacetylhydrazin (73 bzw. 41% Ausbeute) [123].



Die Umsetzung der Aryl- und Acylhydrazine mit Azodicarbonsäurediestern läßt sich entweder wie die der Amine als elektrophile Addition (Weg I) der Ester unter Bildung der Tetrazane (49) bzw. (49a), die dann in Hydrazindicarbonsäurediester und die Spaltstücke (50) bzw. (50a) zerfallen, oder als unmittelbare Dehydrierung – bei den Arylhydrazinen möglicherweise über den Übergangszustand (51) [124] – deuten (Weg II). (50) geht dann unter N₂-Abspaltung in den Kohlenwasserstoff, (50a) unter intermediärer Bildung des Tetrazens (52) in das Diacylhydrazin über [125].

[122] E. Fahr u. H. D. Rupp, Angew. Chem. 76, 684 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 693 (1964).

[123] H. D. Rupp, Dissertation, Universität Würzburg, 1964.

[124] Zur Formulierung des Übergangszustandes siehe S. Hünig, H. R. Müller u. W. Thier, Tetrahedron Letters 1961, 353; S. Hünig u. H. R. Müller, Angew. Chem. 74, 215 (1962); Angew. Chem. internat. Edit. 1, 213 (1962).

[125] Zur Tetrazen-Bildung siehe O. Diels [126]; W. R. McBride u. H. W. Kruse, J. Amer. chem. Soc. 79, 572 (1957); E. Kinzel, Dissertation, Universität München, 1964. Die Oxidation von Hydraziden zu sym. Diacylhydrazinen mit den verschiedensten Oxidationsmitteln beschrieben Y. Wolman, P. M. Gallop, A. Pat-chornik u. A. Berger, J. Amer. chem. Soc. 84, 1889 (1962).

Versuche, die Tetrazan-Derivate (49) und (49a) sowie die Tetrazene (52) zu isolieren oder die Spaltstücke (50) und (50a) abzufangen, verliefen negativ [123].

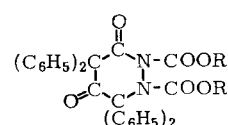
Asymmetrische Dialkyl- und Diarylhydrazine liefern mit Azodicarbonsäurediestern Tetrazene [126]. Die Reaktion dürfte der Umsetzung von Acylhydrazinen entsprechen.

Die Einwirkung von Azodicarbonsäure-diäthylester auf Hydrazone (untersucht wurden Benzaldehyd-, Benzophenon- und Fluorenonhydrazon) führt – wohl über die Diazoverbindung – zu Azinen (Ausbeute: 30, 41 bzw. 33%) [123]. Auch hier kann der Ablauf der Reaktion über ein (49) entsprechendes Tetrazan, das dann in die Diazoverbindung und Hydrazindicarbonsäurediester zerfällt, gedeutet werden.

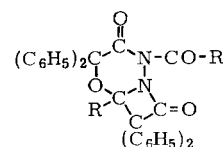
4.8. Cycloadditionen von α -Carbonyl-Azoverbindungen an Ketene und Olefine

Die Umsetzung eines Ketens mit einer α -Carbonyl-Azoverbindung untersuchten zuerst Ingold und Weaver [119]. Beim Zusammengeben von Azodicarbonsäure-diäthylester und Diphenylketen erhielten sie ein 1:2-Addukt, für das sie die Struktur (53) diskutierten. Wir konnten nachweisen, daß diesem Addukt die Struktur (54) zukommt [127–129].

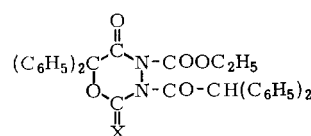
(54) geht schon beim Erwärmen mit Äthanol in (55) über; (55) gibt mit Alkali Diphenylelessigsäure und (56), mit verdünnten Säuren dagegen (57). Weiter bildet (54) beim Kochen mit Wasser oder besser mit verdünnten Säuren (57), das bei der Alkali-Behandlung in Benzilsäure-diphenylelessigsäurehydrazid (59) übergeht. (56) gibt mit verdünnten Säuren Verbindung (58), die sich mit Diphenylelessigsäurechlorid zu (57) umsetzen läßt. Beim Erwärmen spaltet (54) irreversibel



(53)

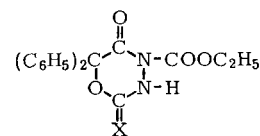


(54): R = OC₂H₅



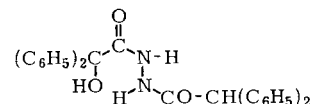
(55): X = (OC₂H₅)₂

(57): X = O

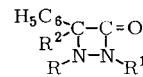


(56): X = (OC₂H₅)₂

(58): X = O



(59)



(60a): R = R¹ = COOC₂H₅; R² = C₆H₅

(60b): R = R¹ = CO-C₆H₅; R² = C₆H₅

(60c): R = R¹ = COOC₂H₅; R² = COOCH₃

(60d): R = R² = C₆H₅; R¹ = COOC₂H₅

(60e): R¹ = R² = C₆H₅; R = COOC₂H₅

[126] O. Diels, Ber. dtsch. chem. Ges. 56, 1933 (1923).

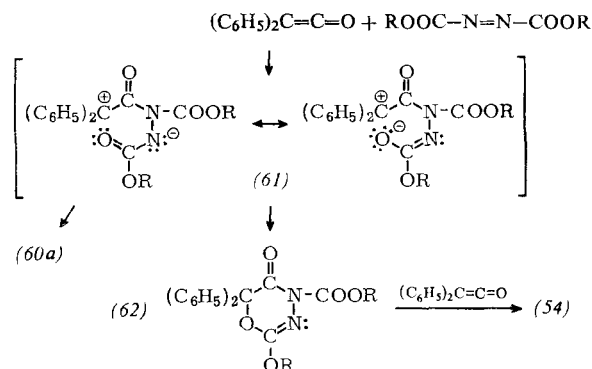
[127] K. H. Keil, Dissertation, Universität Würzburg, 1963.

[128] E. Fahr, K. H. Keil, F. Scheckenbach u. A. Jung, Angew. Chem. 76, 579 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 646 (1964).

[129] E. Fahr, Angew. Chem. 76, 505 (1964).

Diphenylketen ab und geht in ein 1:1-Addukt^[130] über, das auch bei der Umsetzung von Diphenylketen mit Azodicarbonsäure-diäthylester neben (54) erhalten wird. Seine Struktur konnte bisher nicht mit völliger Sicherheit geklärt werden^[131].

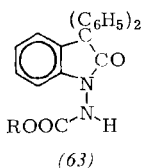
Die Bildung der bicyclischen Substanz (54) ist vermutlich so zu deuten, daß sich zuerst die durch die Amid-Resonanz begünstigte $-\text{CO}-\text{N}(\text{COOC}_2\text{H}_5)-$ Bindung schließt (61). Dann tritt entweder Ringschluß zum Diazetidinon (60a) oder zum instabilen 1,3,4-Oxadiazin-Derivat (62) ein, das sich durch Addition von Diphenylketen zu (54) stabilisiert.



Azodibenzoyl liefert mit Diphenylketen gleichfalls ein 1:2- und ein 1:1-Addukt^[132]. Dem ersten kommt, wie der IR-spektroskopische Vergleich mit (54) und der alkalische Abbau zu (59) zeigen, die bicyclische Struktur (54) mit $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$ zu^[133]. Das 1:1-Addukt ist das Diazetidinon (60b)^[132].

Wie im Abschnitt 4.2.5. bereits erwähnt wurde, reagieren α, α' -Dicarbonyl-Diazoverbindungen nicht mit α, α' -Dicarbonyl-Azoverbindungen, sondern bei genügend hoher Temperatur zerfällt die Diazoverbindung in ein α -Keto-carben, das sich zum Keten umlagert. Bei der thermischen und auch photochemischen Zersetzung von Acetyl-, Propionyl- und Benzoyldiazoessigsäureester sowie von Benzoyldiazoacetone, Dibenzoyldiazomethan, Diazodimedon und 3-Diazo-2-oxo-bernsteinsäureester in Gegenwart von Azodicarbonsäure-diäthylester beobachteten wir jedoch nur bei Benzoyl- und Propionyldiazoessigsäureester eine Addition der Azoverbindung an das entstehende Keten. Der Benzoyldiazoessigsäuremethylester liefert das Diazetidinon (60c), der Propionyldiazoessigsäureester ein nicht zu reinigendes zähes Öl^[142, 133].

Die Struktur des bei der Umsetzung von Phenyl-azocarbonsäureester mit Diphenylketen entstehenden 1:1-Addukts konnte Bird^[134] sicherstellen. Es entsteht nicht



[130] Außer dem so erhaltenen 1:1-Addukt vom Fp = 233 bis 234 °C isolierten wir in einigen Fällen bei der Umsetzung von Azibenzil mit Azodicarbonsäure-diäthylester sehr geringe Mengen eines weiteren 1:1-Addukts vom Fp = 162–164 °C.

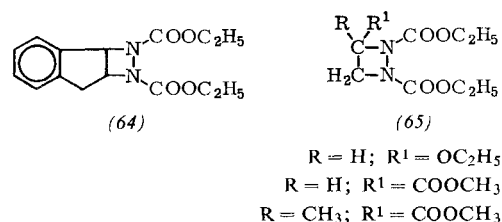
[131] Vermutlich ist es das Diazetidinon (60a). Beim Erwärmen mit Säuren geht es in (58) über.

[132] L. Horner u. E. Spietschka, Chem. Ber. 89, 2765 (1956).

[133] A. Jung, Diplomarbeit, Universität Würzburg, 1963.

das Diazetidinon (60d)^[119], sondern das Diazetidinon (60e). Mit Salzsäure/Äthanol isomerisiert (60e) zu (63).

Auch die Addition von Azodicarbonsäurediestern an die olefinische Doppelbindung zu Derivaten des Diazetidin-Systems ist beobachtet worden. So liefert Azodicarbonsäure-diäthylester mit Inden die Verbindung (64)^[135]. Mit Vinyläthern und Vinylestern entstehen die Diazetidine (65). Die cis-Form des Azodicarbonsäure-diäthylesters reagiert dabei wesentlich schneller als die trans-Form^[136].



Analog verläuft die Addition von Azodicarbonsäure-diäthylester an Tetramethoxy- und Tetrafluor-äthylen^[137, 138] sowie Difluorallen^[139].

4.9. Die Umsetzung von Aryl-azo-carbonyl-Verbindungen mit konzentrierter Chlor- oder Bromwasserstoffsäure

Aryl-azo-carbonsäureamide^[140] liefern mit konzentrierter Salzsäure schon bei Raumtemperatur im Kern halogensubstituierte Arylhydrazo-carbonsäureamide^[141b] bis^[141d]. So gibt Phenyl-azo-carbonsäureamid (66) die Verbindung (67). Ist die 4-Stellung besetzt, so tritt das Chloratom in 2-, danach in 6-Stellung ein. Ein β -Naphthyl-Rest in α -Stellung zur Azogruppe wird zuerst in 1-, dann in 6-Stellung substituiert^[141a]. Eine analoge Umsetzung wurde auch mit Bromwasserstoffsäure beobachtet^[141a]. Wir vermuten in Anlehnung an Untersuchungen von Kniese^[142], daß es sich nicht (wie Quilico und Justoni^[141c] vermuten) um eine primäre Addition der Halogenwasserstoffsäure an die Azo-

[134] C. W. Bird, J. chem. Soc. (London) 1963, 674.

[135] Das Diazetidin (64) beschrieben bereits K. Alder und H. Niklas [68], jedoch unter Annahme einer anderen Struktur.

[136] E. Koerner v. Gustorf u. B. Kim, Angew. Chem. 76, 592 (1964).

[137] R. W. Hoffmann u. H. Häuser, Angew. Chem. 76, 346 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 380 (1964).

[138] US-Pat. 2456176 (14. Dez. 1948), du Pont, Erf.: R. D. Cramer; US-Pat. 2860154 (11. Nov. 1958) du Pont, Erf.: J. C. Kauer.

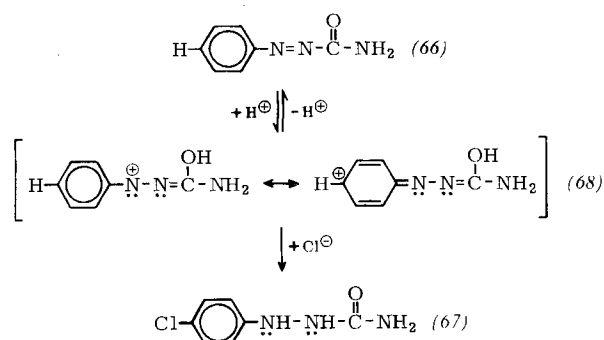
[139] W. H. Knoth u. D. D. Coffman, J. Amer. chem. Soc. 82, 3873 (1960).

[140] Auch Aryl-azo-formamidoxime, Aryl-azo-hydroxamsäuren sowie Aryl-azo-aldoxime und Aryl-azo-amidine zeigen diese Reaktion: E. Bamberger, Ber. dtsch. chem. Ges. 35, 54 (1902); M. Busch u. H. Brandt, ibid. 39, 1395 (1906); A. Quilico, Atti Congr. naz. Chim. pura appl. V. Congr. Roma 1935, 514 (1936), Chem. Abstr. 31, 3886 (1937); [141b, 141c].

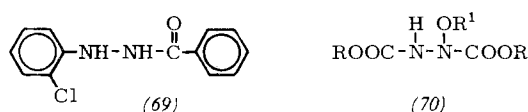
[141] a) R. Justoni, Gazz. chim. ital. 66, 375 (1936); b) A. Quilico u. R. Justoni, ibid. 65, 201 (1935); c) A. Quilico u. R. Justoni, ibid. 66, 19 (1936); d) R. Justoni, Atti Congr. naz. Chim. pura appl., V. Congr., Roma 1953, 370 (1956), Chem. Abstr. 31, 3887 (1957).

[142] W. Kniese, Dissertation, Universität Marburg, 1963, untersuchte die Umsetzung heterocyclischer Phenyl-azo-quartärsalze mit Halogenwasserstoffsäuren; siehe dazu S. Hünig, Chimia 18, 399 (1964).

bindung mit anschließender Umlagerung zum Hydrazo-Derivat handelt, sondern daß die Reaktion im Sinne einer nucleophilen Substitution durch Chlorid-Ionen über das mesomere Ion (68) abläuft.



Phenyl-azo-benzoyl liefert bei der Umsetzung mit konzentrierter Salzsäure auffälligerweise das o-substituierte Produkt (69) [143]. Möglicherweise verläuft hier die Reaktion über die primäre Addition des HCl-Moleküls an die N=N-Bindung.



4.10. Zersetzungen mit Basen

α -Carbonyl-Azoverbindungen zersetzen sich in alkoholischer Lösung auf Zusatz von Basen zum Teil recht heftig. So liefert Azodicarbonsäure-diäthylester in Äthanol bei Zugabe von Kaliumacetat oder -äthanolat schon in der Kälte stürmisch Stickstoff, Kohlensäure-diäthylester und Hydrazindicarbonsäure-diäthylester [144, 123]. Wird der Azodicarbonsäure-diäthylester in Methanol zersetzt, so bildet sich der gemischte Kohlensäureester. Analoge Zerfallsprodukte liefern die sehr zersetzlichen 1:1-Addukte von Alkoholen an Azodicarbonsäurediester, die sich beim Stehen der alkoholischen Lösungen bilden. Den Addukten kommt vermutlich die Struktur (70) zu [123].

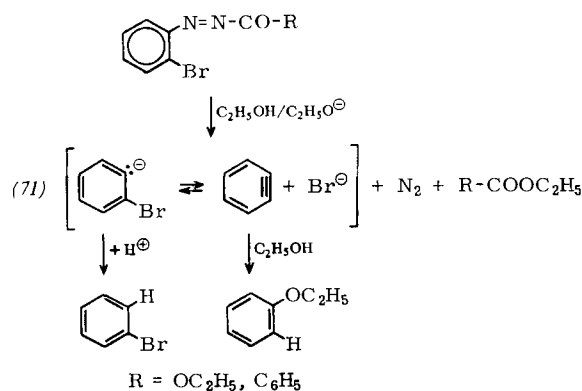
Die Zersetzung von 2-Brom-phenyl-azo-carbonsäure-äthylester und 2-Brom-phenyl-azo-benzoyl in äthanolischer Lösung unter der Einwirkung von Äthanolat untersuchte Hoffmann [145]. Er erhielt Reaktionsprodukte, für die er einen Ablauf im Sinne einer Fragmentierungs-Reaktion über Phenylanionen (71) und Dehydrobenzol diskutiert. Cohen und Nicholson [145a] konnten allerdings nachweisen, daß bei der Zersetzung von Phenyl-azo-benzoyl mit Methanol in saurer oder alkalischer Lösung Phenyl-Radikale gebildet werden.

[143] A. Hantzsch u. M. Singer, Ber. dtsch. chem. Ges. 30, 319 (1897).

[144] O. Diels u. C. Wulff, Liebigs Ann. Chem. 437, 309 (1924).

[145] R. W. Hoffmann, Chem. Ber. 97, 2763, 2772 (1964); 98, 222 (1965); Angew. Chem. 75, 168, 677 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 2, 153, 553 (1963).

[145a] S. G. Cohen u. J. Nicholson, J. org. Chemistry 30, 1162 (1965).

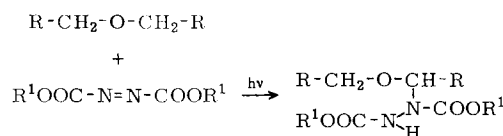


Die oxidative Abspaltung von Phenylhydrazid-Schutzgruppen aus Peptiden dürfte ebenfalls als Fragmentierung der intermediär entstehenden Phenyl-azo-carbonyl-Verbindung ablaufen [146a]. Die Umsetzung von Phenyl-azo-carbonyl-Verbindungen der Struktur $\text{H}_5\text{C}_6\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-\text{NH}-\text{CHR}-\text{CO}-\text{N}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_5$ mit Aminosäureestern in Gegenwart von Triäthylamin läßt sich zur Peptidsynthese heranziehen [146b]. Die Phenyl-azo-carbonyl-Verbindungen werden durch Oxidation der Hydrazo-Verbindungen mit N-Bromsuccinimid erhalten.

Phenyl-azo-benzoyl liefert in methanolischer Lösung bei der Zersetzung mit Lauge oder Säure Stickstoff, Benzoesäure-methylester, Benzol sowie 2-Benzoyl-1,1-diphenylhydrazin und 1-Benzoyl-1,2-diphenylhydrazin. Die Bearbeiter [147] diskutieren einen radikalischen Mechanismus mit primärer Bildung von Phenyl-diimin.

4.11. Photochemische Reaktionen

Im Abschnitt 3 wurde bereits darauf hingewiesen, daß sich der „normale“ Azodicarbonsäure-diäthylester unter Bestrahlung in die sehr reaktive cis-Form umwandelt. Wenn der Ester in Gegenwart von Äthern bestrahlt wird, so beobachtet man substituierende Addition in α -Stellung [104a, 148, 148a].



Bei einer Bestrahlung in Isopropanol bildet sich neben Hydrazindicarbonsäurediester und Aceton das Tetrazan (72), das sich beim Erwärmen auf 80 °C in die Radikale (73) spaltet [148, 29].



[146] a) R. B. Kelly, J. org. Chemistry 28, 453 (1963); b) H. B. Milne u. W. D. Kilday, J. org. Chemistry 30, 64, 67 (1965).

[147] S. G. Cohen u. J. Nicholson, J. Amer. chem. Soc. 86, 3892 (1964).

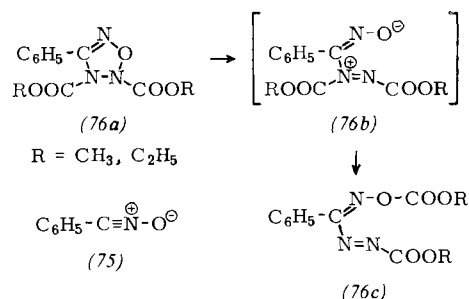
[148] G. O. Schenck u. H. Formanek, Angew. Chem. 70, 505 (1958).

[148a] R. C. Cookson, I. D. R. Stevens u. C. T. Watts, Chem. Commun. 1965, 259.

Beim Bestrahlen eines Gemisches von Azodicarbonsäurediester und Acetaldehyd entstehen Diacetyl und Hydrazindicarbonsäurediester [148]. Versuche zur Umsetzung von Nitrenen mit Azodicarbonsäurediester unter gleichzeitiger Bestrahlung mit UV-Strahlung beschrieben Lwowski und Mitarbeiter [149], Hancock [150] sowie Jung [133] und Königsdorfer [79].

4.12. Sonstige Reaktionen

Azodicarbonsäurediester sind recht gute Wasserstoff-Acceptoren [9]. Sie können mit Natriumjodid in Eisessig titrimetrisch bestimmt werden [9, 58]. Azodibenzoyl liefert mit Isopropanol Aceton und Dibenzoylhydrazin [47]. Mit Trifluor-nitrosomethan setzt sich Azodicarbonsäure-diäthylester zum Oxatriazetidinderivat (74) um [151]. Mit Benzonitroxid (75) entsteht (76a), das sich über (76b) in (76c) umwandelt [152a, 152b]. Diäthylphosphit liefert (77) [153]. Die Umsetzung von Azodicarbonsäure-diäthylester mit metallischem Kalium führt zum Salz (78), das mit Halogenalkanen den Ester (79), mit 1,4-Dibrombutan den Pyrazolidindicarbonsäurediester (80) bildet [154]. Mit HBr reagiert Benzoyl-



[149] W. Lwowski, T. W. Mattingly jr. u. T. J. Maricich, Tetrahedron Letters 1964, 1591.

[150] J. Hancock, Tetrahedron Letters 1964, 1585.

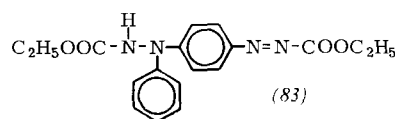
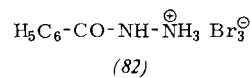
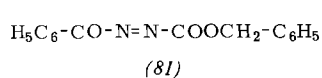
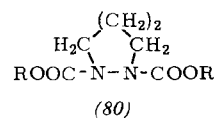
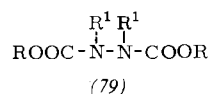
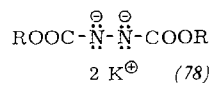
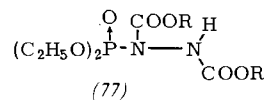
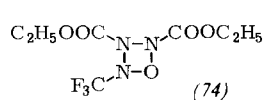
[151] S. P. Makarov, V. A. Shpanskij, V. A. Ginsburg, A. I. Shchekotikhin, A. S. Filatov, L. L. Martynova, I. V. Pavlovskaya, A. F. Golovanova u. A. Y. Yakubovich, Ber. Akad. Wiss. UdSSR 142, 596 (1962), Chem. Abstr. 57, 4527 (1962).

[152a] R. Huisgen, H. Blaschke u. E. Brunn, Tetrahedron Letters 1966, 405.

[152b] P. Rajagopalan, Tetrahedron Letters 1964, 887.

[153] D. C. Morrison, J. org. Chemistry 23, 1072 (1958).

[154] A. Zweig u. A. K. Hoffmann, J. Amer. chem. Soc. 85, 2736 (1963).



azocarbonsäure-benzylester (81) unter Bildung des Salzes (82) [155].

Die Umsetzung von α -Carbonyl-Azoverbindungen mit Stickstoffwasserstoffsäure oder Aziden wurde wiederholt untersucht [156–158]. Unseres Erachtens bedarf jedoch sowohl der Ablauf der Reaktion als auch die Struktur der Reaktionsprodukte neuer Bearbeitung. Mit Bortrifluorid geben α -Carbonyl-Azoverbindungen sehr instabile Addukte. Das des Phenyl-azo-carbonsäure-äthylesters bildet beim Zerfall das Dimere (83), das auch beim Lösen des Esters in gekühlter konzentrierter Schwefelsäure bei -5°C entsteht [159].

An unseren Untersuchungen waren die folgenden Herren beteiligt: Dr. K. Döppert, W. Fischer, Dr. A. Jung, Dr. K. H. Keil, Dr. K. Königsdorfer, Dr. H. D. Rupp und Dr. F. Schekkenbach. Wir danken diesen für ihre fleißige Mitarbeit, Herrn Prof. Dr. S. Hünig für seine freundliche Hilfe bei der Diskussion auftretender Probleme und dem Fonds der Chemie für Sachbeihilfen.

Eingegangen am 31. März 1965 [A 506]

[155] L. A. Carpino, J. Amer. chem. Soc. 79, 96 (1957).

[156] R. Stollé u. G. Adam, Ber. dtsh. chem. Ges. 57, 1656 (1924).

[157] T. Curtius u. W. Sieber, J. prakt. Chem. 125, 444 (1930).

[158] M. Colonna u. A. Risaliti, Gazz. chim. ital. 91, 204 (1961).

[159] W. Fischer, Diplomarbeit, Universität Würzburg, 1965.

ZUSCHRIFTEN

Eine neue Synthese von Adipinsäure aus Acetylen und Essigsäure

Von Dr. J. DiPietro und Dr. W. J. Roberts

Research Laboratories of Celanese Corporation of America, Summit, New Jersey (USA)

Es ist bekannt, daß bei der radikalischen Reaktion von Essigsäure mit Olefinen Carbonsäuren entstehen [1, 2].

Wir fanden, daß man bei der Umsetzung von Acetylen mit Essigsäure in Gegenwart katalytischer Mengen Di-tert.-butylperoxid Adipinsäure erhält. Ein Schüttelautoklav wird mit 1,8 kg Eisessig und 3,3 g (0,02 Mol) Di-tert.-butylperoxid

beschickt. Nach dem Verschließen wird der Autoklav mit Stickstoff gespült und auf 110°C erhitzt. Sobald die Lösung im Autoklaven diese Temperatur erreicht hat, leitet man langsam 4,94 g wasserfreies Acetylen ein. Anschließend wird der Autoklav 18 Std. auf $120 \pm 5^\circ\text{C}$ erhitzt und geschüttelt. Nach dem Abkühlen destilliert man aus dem flüssigen Autoklaveninhalt unter Stickstoff die Essigsäure ab und gibt zum Destillationsrückstand kaltes Wasser, woraufhin sich die Adipinsäure in Form wasserklarer Kristalle von einem öligen Produkt trennt, dessen Molgewicht etwa 300 beträgt, das einen Carboxylgehalt von 36 % hat, im IR-Spektrum aber keine Unsatigung erkennen läßt. Bezogen auf eingesetztes Acetylen beträgt die Ausbeute an Adipinsäure 10 %. Nicht umgesetztes Acetylen (64 %) kann zurückgewonnen werden.