

Azoalkane durch anodische Oxidation der Anionen von *N,N'*-Dialkylsulfamiden^[**]

Von Reinhold Bauer und Hartmut Wendt^[*]

Die Hypochlorit-Oxidation von Ammoniak, Alkylsulfamiden oder geminalen Diaminen ist eine allgemein anwendbare Synthesemethode für Hydrazin, Alkylhydrazine und Azoalkane^[1]. Die anodische Oxidation von Anionen primärer und sekundärer Amine in aprotischen Lösungsmitteln eröffnet einen weiteren Zugang zu N—N-Kupplungsprodukten^[2]. Dieses elektrochemische Verfahren kann auch auf die Anionen von *N,N'*-Dialkylsulfamiden (1) angewendet werden und bietet so eine Möglichkeit zu anodischen NN-Verknüpfungen in protonischen Lösungsmitteln, wobei man in einer selektiven Reaktion mit ungefähr 90 % Stoffausbeute und attraktiven Stromausbeuten Azoalkane erhält. In Tabelle 1 sind die anodischen Halbstufenpotentiale einiger Sulfamide (1) und ihrer Monoanionen (2) aufgeführt. Die Anionen lassen sich in einem 1e-Schritt bei Potentialen oxidieren, die um 600–800 mV negativer sind als die Halbstufenpotentiale der entsprechenden Sulfamide. Oxidationsprodukte sind die Azoalkane (4). Tabelle 2 gibt Stoff- und Stromausbeuten für die potentiostatische Oxidation von (2) an.

Tabelle 1. Anodische Halbstufenpotentiale von *N,N'*-Dialkylsulfamiden und deren Anionen in Methanol an einer C-Elektrode mit 0.1 M *n*Bu₄BF₄ als Leitsalz ($E_{1/2}$ [mV] gemessen gegen wäßrige gesättigte Kalomelelektrode).

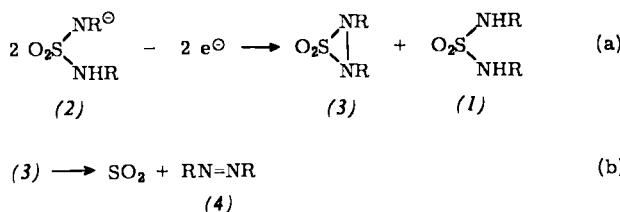
R	RHN—SO ₂ —NHR (1)	RHN—SO ₂ —NR [⊖] Li [⊕] (2)
<i>n</i> -Butyl	1655	850
<i>tert</i> -Butyl	1650	1000
Cyclohexyl	1520	880
Adamantyl	1510	910

Tabelle 2. Stoff- und Stromausbeuten für einige Reaktionen (2) → (4) in Methanol an C- und Pt-Anoden.

RN=NR (4), R	Stoffausbeute [%]		Stromausbeute [%] [a]	
	Kohle	Platin	Kohle	Platin
<i>n</i> -Butyl	88	94	68	72
<i>tert</i> -Butyl	81	84	63	62
Cyclohexyl	90	93	74	77
Adamantyl	78	79	61	60

[a] Berechnet unter Annahme eines Verbrauchs von zwei Elektronen pro Molekül Azoalkan gemäß Reaktionsgleichungen (a) und (b).

Die detaillierte Untersuchung zeigt, daß als primäres Produkt der formalen 1e-Oxidation (in Wirklichkeit handelt es sich um eine Folge von Ladungsübertritt, Deprotonierung und zweitem Ladungsübertritt) ein Thiadiaziridin-1,1-dioxid (3) gebildet wird [Gl. (a)], das im Falle des *N,N'*-Diadamantyl-



[*] Prof. Dr. H. Wendt, Dipl.-Ing. R. Bauer
Institut für Chemische Technologie der Technischen Hochschule
Petersenstraße 20, D-6100 Darmstadt

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.

Derivats in geringem Anteil (10%) neben dem 1,1'-Azoadamantan isoliert werden konnte. Die dreigliedrigen Heterocyclen mit weniger voluminösen *N*-Alkylgruppen zerfallen in bekannter Weise zu SO₂ und den Azoalkanen (4)^[3] [Gl. (b)].

Die anodische Oxidation von *N,N'*-Dialkylsulfamiden ohne Zusatz von Base ergibt nur Spaltungsprodukte und keine intramolekulare NN-Verknüpfung. Da Azoalkane leicht katalytisch zu Hydrazinen hydriert werden können, lassen sich auf diesem Wege auch symmetrisch substituierte Hydrazine darstellen^[4]. Durch die direkte elektrochemische Umsetzung von N-Anionen in protonischen Lösungsmitteln kann auf die Verwendung von Chlor oder Hypochlorit verzichtet werden.

Arbeitsvorschrift

5.20 g (0.02 mol) *N,N'*-Dicyclohexylsulfamid werden in wasserfreiem Methanol gelöst und durch Zugabe einer äquivalenten Menge Li-Methanolat in das Lithiumsalz umgewandelt. Diese Lösung wird bei kontrolliertem Potential in einer geteilten Zelle unter Inertgas an einer Kohleelektrode bei 273 K elektrolysiert. Nach Verbrauch von 0.04 F wird das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand zweimal mit je 50 ml *n*-Pentan extrahiert. Aus den vereinigten Extrakten erhält man nach Trocknen über Natriumsulfat und Abziehen des Solvens 2.73 g Azocyclohexan (90 % Stoffausbeute bei 74 % Stromausbeute), F_p = 307 K (Lit.^[5] 307.5 K). Das Produkt wurde durch Vergleich seiner spektroskopischen Daten (MS, IR, UV, ¹H-NMR) mit denen einer nach Ohme et al.^[6] bereiteten Probe identifiziert.

Eingegangen am 20. Februar 1978 [Z 956]

- [1] R. Ohme, A. Zubek, Z. Chem. 8, 41 (1968); R. Ohme, E. Schmitz, Angew. Chem. 77, 429 (1965); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 4, 433 (1965).
- [2] R. Bauer, H. Wendt, Angew. Chem. 90, 214 (1978); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 17, 202 (1978).
- [3] H. Quast, F. Kees, Chem. Ber. 110, 1780 (1977); J. W. Timberlake, M. L. Hodges, A. W. Garner, Tetrahedron Lett. 1973, 3843; J. W. Timberlake, M. L. Hodges, J. Am. Chem. Soc. 95, 634 (1973).
- [4] J. C. Stowell, J. Org. Chem. 32, 2360 (1967).
- [5] H. H. Harkins, H. L. Lochte, J. Am. Chem. Soc. 46, 450 (1924).
- [6] R. Ohme, H. Preuschhof, Justus Liebigs Ann. Chem. 713, 74 (1968).

Höchste Elektronegativitäten^[**]

Von Dieter Lentz und Konrad Seppelt^[*]

Es erscheint ausgeschlossen, daß einem Atom in einem Molekül eine höhere Elektronegativität als die eines Fluoratoms zukommt. Das Substitutionsverhalten der Liganden —OSeF₅ und —OTeF₅^[1] führte uns nun jedoch zum Schluß, daß diese Gruppen auf einer Elektronegativitätsskala höher als Fluor einzustufen sind, zumindest im Sinne der Elektronenpaarabstreuungs(VSEPR)-Theorie^[2].

IF₅ reagiert mit dem Ligandenüberträger B(OTeF₅)₃ unter Erhaltung des quadratisch-pyramidalen Molekülgerüstes nur bis zu FI(OTeF₅)₄, wobei das Fluoratom in axialer Stellung verbleibt [Gl. (1)]. Der Versuch, vollständige Substitution zu erreichen, schlug fehl [Gl. (2)]. Nur durch Oxidation von I(OTeF₅)₃^[3] ließ sich das zur Gänze substituierte I(OTeF₅)₅ erhalten [Gl. (3)].

[*] Priv.-Doz. Dr. K. Seppelt, Dipl.-Chem. D. Lentz
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg 1

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.