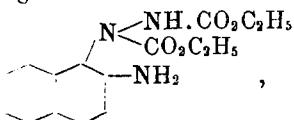


179. Otto Diels: Über die Azo-ester-Reaktion der Amine und Enole. (Vorläufige Mitteilung¹).

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Kiel.]

(Vorgetragen in d. Sitzung am 13. März 1922; eingegangen am 30. März 1922.)

Gemeinschaftlich mit mehreren Mitarbeitern²) habe ich zeigen können, daß sich der Azodicarbonsäure-diäthylester, $C_2H_5O_2C-N:N.CO_2C_2H_5$, mit aromatischen Aminen zu wohlkristallisierten Additionsprodukten zu verbinden vermag, z. B. mit β -Naphthylamin zu der Verbindung



deren Strukturformel sicher begründet worden ist.

Die weitere Untersuchung, die sich auf α -Naphthylamin, naphthionsaures Natrium, *meso*-Anthramin, Anilin, *o*- und *p*-Toluidin, *m*- und *p*-Xylidin, auf *N*-Dimethyl-anilin, *N*-Dimethyl- α - und β -naphthylamin und Kodein erstreckte, hat an einem reichen experimentellen Material gezeigt, daß alle diese — und vermutlich auch sämtliche anderen — Amine der aromatischen Reihe mit Azo-estern, meist sehr leicht und glatt, zu Additionsprodukten zusammenzutreten vermögen.

Allein es hat sich ergeben, daß die Struktur dieser letzteren zweifellos nicht in allen Fällen dem gleichen Typus entspricht. Es gibt vielmehr:

1. solche Additionsprodukte, die dem oben angeführten, aus β -Naphthylamin gewonnenen Typus entsprechen, also den Azo-ester fest in den aromatischen Kern aufgenommen haben: Naphthylamin-Typus;

2. existieren solche Additionsprodukte, die zwar an und für sich gut definiert und beständig sind, die aber von irgend welchen Agentien nur nach vorhergehender Spaltung in die Komponenten — Amin und Azo-ester — angegriffen werden: Anilin-Typus;

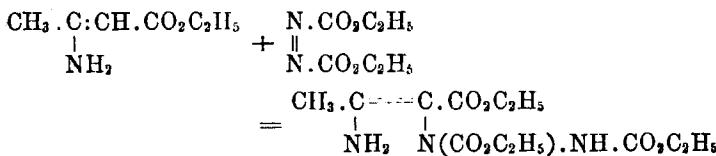
¹) Die ausführliche Abhandlung, die ein sehr umfangreiches experimentelles Material und eine eingehende Diskussion der theoretischen Fragen enthält, wird an anderer Stelle veröffentlicht werden.

²) O. Diels und P. Fritzsche, B. 44, 3018 [1911]; O. Diels und M. Paquin, B. 46, 2000 [1913]; O. Diels und Ernst Fischer, B. 47, 2043 [1914]; O. Diels, B. 54, 213 [1921].

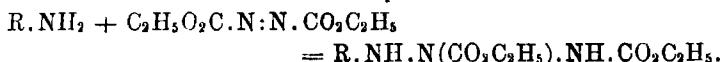
3. treten *N*-Dimethyl-anilin und andere tertäre Amine mit Azo-ester zu Additionsprodukten zusammen, die von Säuren unter Bildung von Formaldehyd, Hydrazo-ester und der entsprechenden sekundären Base gespalten werden: *N*-Dimethyl-anilin-Typus.

Die oben angeführten Amine ordnen sich sämtlich in ihren Azo-ester-Additionsprodukten einem dieser drei Typen unter.

Die zunächst gemachte Annahme, daß die Azo-ester-Reaktion nur mit aromatischen Aminen stattfindet, wird dadurch widerlegt, daß z. B. auch β -Amino-crotonsäure-ester mit Azo-ester sofort zusammentritt:

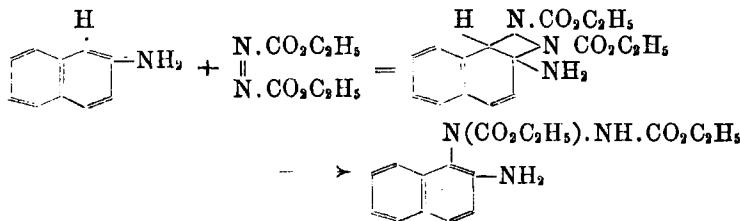


Was den Mechanismus der Azo-ester-Reaktion bei Aminen betrifft, so vermittelt vermutlich in allen Fällen die Aminogruppe die Reaktion, indem zunächst Triazane entstehen:



Beim Anilin-Typus — d. h. bei den Additionsprodukten, die aus Anilin, *o*- und *p*-Toluidin, *m*-Xylidin und anderen Aminen entstehen — hat die Reaktion mit der Bildung solcher Tri-azane ihr Ende erreicht.

Bei den Vertretern des Naphthylamin-Typus befindet sich dagegen im aromatischen Kern offenbar eine genügend »aktive« Doppelbindung¹⁾ resp. ein genügend bewegliches Wasserstoffatom, um den Azo-ester mit dem Kern in Bindung treten zu lassen, z. B.:

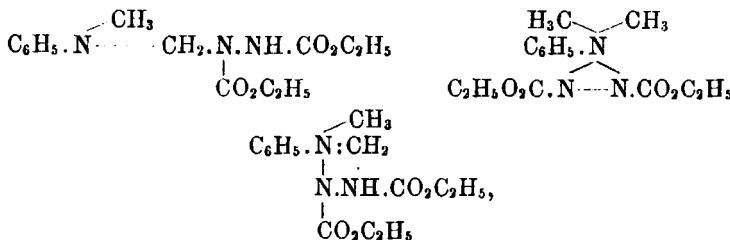


Auch bei der aus β -Amino-crotonsäure-ester entstehenden Verbindung dürfte es wiederum die durch die Aminogruppen

¹⁾ B. 54, 2265 [1921].

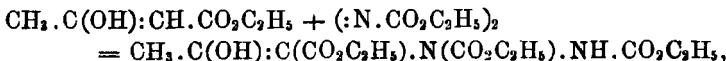
• aktiviert Doppelbindung sein, die zur Anlagerung des Azo-esters befähigt ist, wobei es dahingestellt bleiben möge, ob zunächst eine Bindung des Azo-esters an die Aminogruppe eintritt.

Schwieriger zu deuten ist der Reaktionsmechanismus bei der Bildung der Azo-ester-Additionsprodukte aus tertiären Aminen, und es hat sich bis jetzt nicht entscheiden lassen, welcher der drei folgenden Formeln z. B. das Additionsprodukt aus *N*-Dimethyl-anilin und Azo-ester entspricht:



zumal, da die hauptsächliche, sich unter der Wirkung von Säuren abspielende Spaltung in Formaldehyd, Hydrazo-ester und *N*-Mono-methyl-anilin durch alle drei gleich gut erklärt werden kann.

Die Anschauung, daß die Azo-ester-Reaktion auf die addierende Kraft genügend »aktiver« Doppelbindungen resp. die Beweglichkeit von Wasserstoff zurückzuführen ist, findet eine sehr wertvolle Bestätigung durch die Beobachtung, daß auch die Enole — wie es scheint, ausnahmslos — Azo-ester zu addieren vermögen. So entsteht z. B. aus Acetessigester und Azo-ester nach der Gleichung:



dasselbe Produkt, das durch Hydrolyse des oben erwähnten Anlagerungsproduktes von Azo-ester an β -Amino-croton-säure-ester unter Abspaltung von Ammoniak gebildet wird.

Außerordentlich schnell — und meistens mit quantitativer Ausbeute — verläuft die Azo-ester-Reaktion bei Enolen, wenn man zu dem Gemisch der Komponenten eine ganz kleine Menge Kalium-acetat¹⁾ hinzufügt; so z. B. beim Benzoyl-essigester, Acetyl-aceton und vielen anderen. Auch mit Verbindungen wie Malonester, Cyan-essigester, Malonitril usw. tritt der Azo-ester zusammen, so daß der Geltungsbereich der Azo-ester-Reaktion ein sehr ausgedehnter sein dürfte. Ihr Wert scheint mir nicht bloß darin zu liegen, daß sie uns mit einem neuen, einfachen und bequem zu hand-

¹⁾ vergl. dazu auch B. 49, 2203 [1916].

habenden Mittel zur Charakterisierung von Aminen, Enolen und anderen Körperklassen bekannt macht, auch nicht darin, daß sich unter den zahlreichen neuen Typen vielleicht auch die eine oder andere Verbindung von praktischer Bedeutung befinden dürfte. Ich erblicke vielmehr ihren Hauptwert darin, daß sie uns, wie die systematische Erforschung der Azo-ester-Amin-Additionsprodukte gezeigt hat, die Möglichkeit zu bieten scheint, innerhalb einer großen Gruppe von Verbindungen die Unterschiede im energetischen Gehalt der einzelnen Vertreter, die in den Strukturformeln nicht zum Ausdruck kommen, durch ein Reagens leicht und sicher feststellen zu können. Bei den Aminen ist dies ohne Zweifel möglich, wie die Entstehung der drei gänzlich voneinander verschiedenen Typen von Azo-ester-Additionsprodukten beweist; ob auch bei Enolen und anderen Körperklassen ähnliche Beobachtungen gemacht werden, muß die weitere Untersuchung lehren.

Anlagerung von Azodicarbonsäure-dimethylester an β -Amino-crotonsäure-ester: Bildung von α -[N, N' -Dicarb-methoxyl-hydrazino]- β -amino-crotonsäure-ester,
 $\text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{NH}_2) \cdot \text{C}[\text{N}(\text{CO}_2\text{CH}_3) \cdot \text{NH}(\text{CO}_2\text{CH}_3)] \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$.

Wird eine Lösung von 17.7 g β -Amino-crotonsäure-ester in 40 ccm Äther mit 20 g Azodicarbonsäure-dimethylester versetzt, so erwärmt sich die Flüssigkeit bis zum Sieden des Äthers; die Farbe des Azo-esters verschwindet fast vollständig, und das Additionsprodukt scheidet sich als farblose Krystallmasse ab. Die Ausbeute beträgt 36 g, ist also nahezu quantitativ. Zur Reinigung wurde das Rohprodukt mehrere Male aus siedendem Methylalkohol umkristallisiert und die reine Substanz zur Analyse im Vakuum bei 80° getrocknet.

0.1723 g Sbst.: 0.2748 g CO_2 , 0.0962 g H_2O . — 0.1152 g Sbst.: 15 ccm N (21°, 770 mm).

$\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{O}_6\text{N}_3$. Ber. C 43.64, H 6.18, N 15.27.
 Gef. » 43.51, » 6.25, » 15.04.

Die Verbindung, die bei 140° schmilzt, ist in Methyl- und Äthylalkohol, Aceton und Eisessig reichlich, in Äther, Petroläther und kaltem Benzol schwer löslich. Durch Behandlung mit verd. Schwefelsäure wird Ammoniak abgespalten und die im folgenden Abschnitt beschriebene Verbindung gebildet.

Addition von Azodicarbonsäure-dimethylester an Acetessigester: Bildung von α -[N, N' -Dicarb-methoxyl-hydrazino]-acetessigester, $\text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}[\text{N}(\text{CO}_2\text{CH}_3) \cdot \text{NH}(\text{CO}_2\text{CH}_3)] \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$.

2 g Azodicarbonsäure-dimethylester und 1.76 g Acetessigester werden im Reagensglas solange erhitzt, bis die Reaktion

einsetzt. Diese verläuft ziemlich stürmisch, die Farbe des Azo-esters verschwindet, und nach dem Abkühlen erstarrt die gelbliche Reaktionsflüssigkeit zu einem Brei farbloser, harter Krystalle. Man verreibt diesen mit etwas Methylalkohol und streicht die Masse auf Ton ab. Ausbeute 2.9 g.

Zur Reinigung wurde die Substanz aus heißem Methylalkohol umkristallisiert und zur Analyse im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Schmp. 113°.

0.0962 g Sbst.: 0.1530 g CO₂, 0.0500 g H₂O. — 0.0992 g Sbst.: 8.7 ccm N (20.5°, 769 mm).

C₁₀H₁₆O₇N₂. Ber. C 43.48, H 5.80, N 10.15.

Gef. » 43.39, » 5.81, » 10.14.

Wirkung des Kaliumacetats bei der Anlagerung von Azo-ester an Enole.

Ein Gemisch von Acetyl-aceton und Azodicarbonsäure-diäthylester reagiert nur sehr langsam und erst nach langem Erhitzen in guter Ausbeute miteinander. Ganz anders ist der Verlauf der Umsetzung bei Gegenwart einer geringen Menge von Kaliumacetat: Man fügt zu einem Gemisch von 1 ccm Keton, 1.8 ccm Azo-ester und 2 ccm 95-proz. Alkohol eine Messerspitze krystallisiertes Kaliumacetat hinzu. Die Flüssigkeit erwärmt sich sofort, gerät nach wenigen Augenblicken ins Sieden, und nach einigen Sekunden ist die Reaktion beendet. Die in der Wärme dicklich-flüssige, gelblich gefärbte Masse erstarrt beim Abkühlen zu einem farblosen Krystallbrei, der auf Ton abgepreßt wird. Die Ausbeute an diesem bereits sehr reinen Produkte ist quantitativ. Zur vollständigen Reinigung wurde die Substanz aus siedendem Wasser umkristallisiert und zur Analyse im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

0.2588 g Sbst.: 0.4561 g CO₂, 0.1552 g H₂O. — 0.1460 g Sbst.: 12.8 ccm N (17.7°, 750 mm).

C₁₁H₁₈O₆N₂. Ber. C 48.17, H 6.57, N 10.23.

Gef. » 48.08, » 6.71, » 10.01.

Das γ -[N,N'-Dicarbäthoxyl-hydrazino]-acetylacetone, (CH₃.CO)₂CH.N(CO₂C₂H₅).NH.CO₂C₂H₅, schmilzt bei 123° und bildet schön glänzende, farblose Prismen.