

24. Th. Lieser und Gerhard Beck: Bisdiazio-alkane.

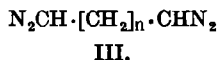
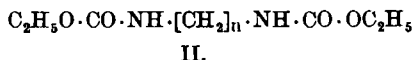
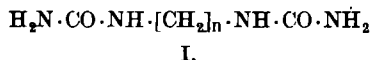
[Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Frankfurt/Main.]

(Eingegangen am 13. September 1949.)

Aus α,ω -Diaminen wurden über die entsprechenden Diharnstoffe bzw. Diurethane α,ω -Bisdiazio-alkane mit 2–8 Kohlenstoffatomen dargestellt. Sie konnten mit Ausnahme des Bisdiazio-äthans als ölige, sehr zersetzliche Substanzen gewonnen werden. Wohldefinierte Umsetzungsprodukte konnten mit allen dargestellten Bisdiazio-Verbindungen erhalten werden.

Im Zuge unserer Bestrebungen, energiereiche, zu spontanen Umsetzungen neigende bifunktionelle Verbindungen zu gewinnen, wurden auch Versuche angestellt, zu Diisotrilen¹⁾ und zu aliphatischen Bisdiazio-Verbindungen zu gelangen. Da wir soeben feststellen, daß auch anderenorts²⁾ über das letztgenannte Problem gearbeitet wird, legen wir bereits heute die bisherigen Ergebnisse unserer Arbeiten dar³⁾.

Zur Darstellung von bifunktionellen Diazo-Verbindungen gingen wir von den α,ω -Diaminen aus, die in die entsprechenden Polymethylen-diharnstoffe (I) bzw. Polymethylen-diurethane (II) übergeführt wurden. Die Nitroso-Derivate dieser Verbindungen lieferten bei der Spaltung mit Alkali die zugehörigen Bisdiazio-alkane (III):



Nach diesen Verfahren wurde die Reihe der Bisdiazio-alkane vom Bisdiazio-äthan bis -octan hergestellt, und es wurden verschiedene, allerdings noch unvollständige Untersuchungen vorgenommen. Da uns das Hexamethyldiamin am reichlichsten zur Verfügung stand, wurde das Bisdiazio-hexan eingehender studiert.

Als bemerkenswerteste Eigenschaft der neuen bifunktionellen Verbindungen sei ihre Unbeständigkeit herausgestellt, und zwar scheint diese in Abhängigkeit von der Verkürzung der Methylenkette zwischen den N_2 -Gruppen sich zu steigern, derart, daß das Bisdiazio-äthan in Substanz nicht isoliert werden konnte. Dieses wird bei der Spaltung der unreinen Dinitroso-Vorstufen mit alkoholischer Kalilauge zwar in Freiheit gesetzt, ist aber in ständiger sofort einsetzender stürmischer Zersetzung begriffen, die sich auf keine Weise aufhalten läßt. Es gelang aber zu zeigen, daß das Bisdiazio-äthan inter-

¹⁾ Hierüber wird später berichtet werden.

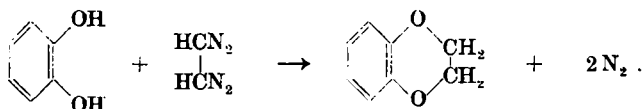
²⁾ H. Lettré u. U. Brose, *Naturwiss.* **36**, 57 [1949].

³⁾ G. Beck, Diplomarbeit Frankfurt/Main 1948.

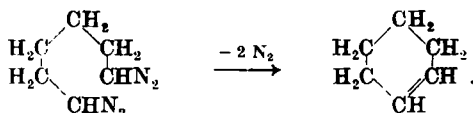
mediär tatsächlich auftritt. Dieser Nachweis bestand einmal in der Identifizierung des bei der Zersetzung entstehenden Acetylens:



als Kupferacetylenid und dann in der Gewinnung des 1.2-Äthylendioxy-benzols:



Auch die isolierbaren Bisdiazio-Verbindungen stellen in Form von gelb bis orangefarbenen Ölen, auch in ätherischer Lösung, unbeständige und der Selbstzersetzung unterliegende Verbindungen dar. Beim Bisdiazio-hexan z.B. verblaßt die Farbe des Öls allmählich, und es hinterbleibt eine hellgelbe viskose Substanz. Alle Untersuchungsergebnisse sprechen dafür, daß sich bei der thermischen Zersetzung des 1.6-Bisdiazio-hexans die unter N₂-Entwicklung freiwerdenden Valenzen zu Doppelbindungen in 1.6-Stellung vereinigen, wobei die Moleküllänge proportional der angewandten Temperatur zunimmt. Als kleinstes Molekül entsteht Cyclohexen, gemäß:



Um beständige, leicht analysenrein zu erhaltende Derivate zu gewinnen, kann man die Bisdiazio-Verbindungen in Diester, Dihalogenide und Diäther überführen; von den letztgenannten sind eine Anzahl im Versuchsteil beschrieben.

Es ist naheliegend, daß die nunmehr zugänglichen Bisdiazio-Verbindungen zu den mannigfachsten Synthesen, z.B. von polymeren Estern und Äthern, dienen können. Aber auch interessante theoretische Fragen dürften mit Hilfe der Bisdiazio-Verbindungen zu erörtern sein.

Versuche, die Hauptvalenzketten der Cellulose mittels Bisdiazio-hexans zu vernetzen⁴⁾, blieben gemäß den bereits bei Diisocyanaten gemachten Erfahrungen ohne Erfolg.

Beschreibung der Versuche.

1.6-Bisdiazio-hexan (III, n=4).

Die Lösung von 1 Mol Hexamethyldiamin-dihydrochlorid in Wasser wurde solange mit Natronlauge versetzt, bis p_H etwa 9 erreicht war, und 2 Mol Kaliumcyanat in wenig Wasser hinzugefügt. Bei gelindem Erwärmen schied sich der bekannte Hexamethylen-diharnstoff vom Schmp. 198° aus. Von diesem wurden 20 g zu einer Mischung von 25 g konz. Schwefelsäure + 100 ccm Wasser gefügt und unter Kühlung in einer Kältemischung unter Turbinieren eine ebenfalls gut gekühlte Lösung von 20 g Natriumnitrit in 40 ccm Wasser eingetroppt, derart, daß die Temperatur stets unter 0° blieb. Unter starker Schaumbildung schieden sich hellgelbe Krystalle der Dinitrosoverbindung ab, die aus Methanol umkrystallisiert den Schmp. 128° zeigten.

⁴⁾ Vergl. Mellands Textilberichte 29, 1/17 [1948].

Zur Nitrosierung mit Äthyl- oder Amylnitrit wurden 1 Mol des Hexamethylen-diharnstoffs oder -diurethans in Alkohol mit 2 Mol des Nitrits behandelt. Dann wurde unter Kühlung Salzsäure eingeleitet, nach Beendigung der Reaktion neutralisiert und der Diharnstoff abfiltriert bzw. beim Diurethan der Alkohol mit Wasser ausgeschüttelt. Der auf diese Weise hergestellte Hexamethylen-dinitroso-diharnstoff war wesentlich reiner und zeigte den Schmp. 130°.

$C_6H_{16}O_4N_2$ (260.2) Ber. N 32.38 Gef. N 32.31.

Zur Spaltung wurden 10 g Hexamethylen-dinitroso-diharnstoff in 20 ccm 40-proz. mit 50 ccm Äther überschichtete und sehr gut gekühlte Kalilauge anteilweise eingetragen. Vor dem Zugeben einer neuen Portion der Nitrosoverbindung wartete man die vollständige Spaltung der vorhergehenden ab und ließ jeweils unter 0° abkühlen; denn schon bei etwa 10° erfolgte unter N_2 -Abspaltung lebhaftere Zersetzung.

Das freigewordene 1.6-Bisdiaz-hexan färbte die äther. Schicht bei kräftigem Schütteln allmählich gelb bis tieforange, wobei sich schon der sehr unangenehme, charakteristische Geruch der Bisdiaz-Verbindung bemerkbar machte. Die äther. Lösung des 1.6-Bisdiaz-hexans wurde abgetrennt und mit geglühtem Natriumsulfat oder besser Kaliumhydroxyd getrocknet. Nach dem Verdunsten des Äthers im Wasserstrahlvak. blieb ein tieforangefarbenes Öl zurück, das sich auch im Hochvak. nicht destillieren ließ, sondern sich beim Erwärmen auf mehr als 10° spontan unter N_2 -Entwicklung zersetzte. Dabei steigerte die auftretende Wärme, wenn nicht schnell und gut gekühlt wurde, die Zersetzungsgeschwindigkeit oft bis zur Verpuffung.

Bei der Destillation des Zersetzungsproduktes ging unter weiterer N_2 -Entwicklung eine geringe Menge Cyclohexen vom Sdp. 82–84° über, wobei die Viscosität des Rückstands mit steigender Destillationstemperatur weiter zunahm; es hinterblieb eine harzige Substanz.

Auf den ungesättigten Charakter des viscosen Zersetzungsrückstandes wies die sofortige Entfärbung von Brom in Eisessig hin. Bei Titration mit 0.1 n Jod trat erst gegen Ende der Titration N_2 -Entwicklung auf.

Hexamethylenglykol-(1.6)-diphenyläther: In die äther. Lösung des 1.6-Bisdiaz-hexans wurde solange Phenol eingebracht, bis die N_2 -Entwicklung aufhörte und die Lösung nahezu farblos war. Nach dem Ausschütteln des überschüss. Phenols mit Natronlauge und Trocknen mit Natriumsulfat wurde der Äther verjagt und der kristalline Rückstand aus Alkohol umgelöst; weiße Nadelchen vom Schmp. 83°.

$C_{18}H_{22}O_2$ (270.2) Ber. C 80.00 H 8.15 Gef. C 79.67 H 8.27.

Hexamethylenglykol-(1.6)-di- β -naphthyläther: Der analog dem Diphenyläther mit β -Naphthol hergestellte, bisher unbekannte Dinaphthyläther ist schwer löslich in Äther und Alkohol, mäßig löslich in Benzol; Schmp. 152.5°.

$C_{26}H_{26}O_2$ (370.2) Ber. C 84.33 H 7.03 Gef. C 84.18 H 6.87.

Tropft man zu reinem 1.6-Bisdiaz-hexan Methanol, so tritt selbst in der Kälte sofort Reaktion ein. Diese flaut allerdings jedesmal nach Entstehung einer gewissen Menge Hexamethylenglykol-(1.6)-dimethyläther ab (hemmende Wirkung von Äthern auf die Reaktion) und endet mit Selbstzersetzung des restlichen 1.6-Bisdiaz-hexans. Diese Reaktionsprodukte enthalten etwa 21% OCH_3 , während sich für den reinen Dimethyläther 42.5% OCH_3 berechnen; Brom in Eisessig wird entfärbt.

1.6-Bisdiaz-hexan in Äther + Methanol (1:1) reagiert in der Kälte nicht merklich. Bei Zugabe von Calciumchlorid tritt auch in diesem Gemisch Reaktion ein. Das Reaktionsgemisch besaß z. B. 24.7% OCH_3 und entfärbte Brom.

Bisdiaz-äthan.

Man löste 14.6 g Äthylen-diharnstoff in Alkohol und fügte 7.5 g Äthylnitrit hinzu. Bis zur völligen Zersetzung des Äthylnitrits wurde Chlorwasserstoff eingeleitet, mit wasserfreiem Natriumcarbonat neutralisiert, abgesaugt und der Alkohol bei möglichst niedriger Temperatur im Wasserstrahlvak. entfernt. Es hinterblieb ein hellgelber amorpher Stoff, der aus Alkohol umkristallisiert unter teilweiser Zersetzung nur einen sehr unreinen Äthylen-dinitroso-diharnstoff ergab vom maximalen Schmp. 170°. Bei weiteren Reinigungsversuchen aus Wasser, Alkohol, Ligroin, trat stets teilweise Zersetzung ein.

Auch in das Äthylen-diurethan ließen sich die Nitrosogruppen nur unvollkommen einführen, weil das gebildete Äthylen-dinitroso-diurethan bereits bei der Nitrosierung teilweise wieder zerfällt.

1.2-Äthylendioxy-benzol: Der Äthylen-dinitroso-diharnstoff wurde nach innigem Verreiben mit Brenzcatechin in tiefgekühlten Äther gebracht und diese Suspension mit gut gekühlter Kalilauge kräftig durchgeschüttelt. Es entstand ein Öl, aus dem mittels Wasserdampfdestillation der Äthylenäther des Brenzcatechins in etwa 1-proz. Ausbeute erhalten wurde. Sdp. 213–217°; löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser.

1.3-Bisdiazo-propan.

Trimethylen-dinitroso-diharnstoff: 17 g Trimethylen-diharnstoff wurden zu einer Mischung von 25 ccm konz. Schwefelsäure und 100 ccm Wasser gefügt und gut gekühlt. Hierzu wurden unter Turbinieren 20 g Natriumnitrit in 40 ccm Wasser getropft. Der Dinitrosoharnstoff schied sich in hellgelber Form ab und zeigte aus Methanol umkristallisiert den Schmp. 123° (Zers.).

Trimethylen-dinitroso-diurethan: 1 Mol des Trimethylen-diurethans, aus Glutarsäurediazid wurde, in Alkohol gelöst, mit 2 Mol Äthylnitrit versetzt. Dann wurde durch Einleiten von Chlorwasserstoff das überschüss. Äthylnitrit zersetzt, mit Natriumcarbonat neutralisiert, der Alkohol durch mehrmaliges Ausschütteln mit Wasser entfernt und die ölige Schicht von der wäbr. abgetrennt. Nach dem Trocknen mit Natriumsulfat hinterblieb die Nitrosoverbindung als gelbes Öl, das schon bei Zimmertemperatur recht zersetzlich war und sich auch i. Hochvak. nicht destillieren ließ.

Die Spaltung erfolgte in üblicher Weise mit alkohol. Kalilauge, bei besonders guter Kühlung und langsamem Zugeben des Trimethylen-dinitroso-diurethans. Nach dem Trocknen der gelben äther. Lösung mit Natriumsulfat ist das Bisdiazo-propan möglichst schnell zur Umsetzung zu verwenden.

Trimethylenglykol-(1.3)-diphenyläther: Zu der gut gekühlten Lösung von Bisdiazo-propan in Äther wurde bis zur Beendigung der N_2 -Entwicklung Phenol gegeben, dann zuerst mit Natronlauge, darauf mit verd. Salzsäure und schließlich mit Wasser gewaschen, getrocknet und der Äther verjagt. Die zurückgebliebenen farblosen Blättchen besaßen den Schmp. 61°.

1.4-Bisdiazo-butan.

Das Tetramethylen-diurethan wurde analog dem Trimethylen-Derivat durch Abbau des Adipinsäurediazids hergestellt. In die Lösung des Diurethans in möglichst wenig Äther wurden gut getrocknete nitrose Gase eingeleitet, oder es wurde ein Mol des Diurethans, in Alkohol gelöst, mit 2 Mol Äthyl- oder Amylnitrit versetzt, unter Kühlung Chlorwasserstoff eingeleitet und weiter wie oben angegeben verfahren. Man erhielt ein gelbes Öl, das sich nicht destillieren ließ, bei Verwendung genügend reiner Ausgangsmaterialien aber sofort zu Umsetzungen verwendet werden konnte. Das Tetramethylen-diurethan ist wesentlich beständiger als seine niedrigeren Homologen und kann längere Zeit unzersetzt aufbewahrt bleiben.

Den Tetramethylen-dinitroso-diharnstoff erhielt man leicht durch Nitrosierung von Tetramethylen-diharnstoff mit Natriumnitrit in wäbr. oder alkohol. Medium. Aus Alkohol hellgelbe Krystalle vom Schmp. 145° (Zers.).

Die Bisdiazo-Verbindung wurde mit alkoholischer oder 40-proz. wäbr. Kalilauge in üblicher Weise aus der Dinitroso-Verbindung erhalten. Die äther. Lösung war nicht haltbar und entwickelte beim Erwärmen auf Zimmertemperatur Stickstoff. Das freie Bisdiazo-butan war ein gelbes, sehr zersetzliches Öl, das bei nicht genügend starker Kühlung mit fortschreitender Geschwindigkeit Stickstoff abspaltete.

Tetramethylenglykol-(1.4)-diphenyläther: Farblose glänzende Blättchen vom Schmp. 98°.

1.5-Bisdiazo-pentan.

Die Darstellung erfolgte aus dem Pentamethylen-diurethan und aus dem Pentamethylen-diharnstoff; das Dinitroso-Derivat der letztgenannten Verbindung schmolz

bei 145°. Das Bisdiazio-pentan zeigte analoge Eigenschaften wie das Bisdiazio-butan; der in üblicher Weise erhaltene Pentamethylenglykol-(1.5)-diphenyläther hatte den Schmp. 48°.

1.7-Bisdiazo-heptan.

Zur Darstellung des bisher noch unbekannten Heptamethylen-diurethans wurde 1 Mol Diaminoheptan mit 2 Mol Chlorameisensäureester allmählich unter Kühlung versetzt, die Mischung mit Lauge alkalisch gemacht und das ölige, bald erstarrende Produkt aus Lignoïn umkrystallisiert. Federartige, sich wie Paraffin anfühlende Krystalle vom Schmp. 57–60°. Das in üblicher Weise bereitete 1.7-Bisdiazo-heptan stellt ein orangegelbes zersetzliches Öl dar.

1.8-Bisdiazo-octan.

Die Darstellung erfolgte aus Sebacinsäuredihydrazid über das Oktamethylen-diurethan wie üblich. Die Eigenschaften der Verbindung waren analog denen des niedrigeren Homologen. Der aus der Diazo-Verbindung gewonnene Oktamethylenglykol-(1.8)-diphenyläther gab aus Alkohol wachsartige Täfelchen vom Schmp. 83°.

25. Herbert Brintzinger und Anneliese Scholz: Die Reaktionsmöglichkeiten von Alkalicyaniden mit halogenhaltigen organischen Verbindungen.

[Aus dem Institut für Technische Chemie der Universität Jena.]

(Eingegangen am 15. September 1949.)

Alkalicyanide können mit halogenhaltigen organischen Verbindungen nicht nur unter Bildung von Alkyl- bzw. Arylnitrilen reagieren, sie können auch als Salze einer sehr schwachen Säure und starken Base die Abspaltung von Halogenwasserstoff, als Reduktionsmittel die Abspaltung von Halogen aus Dihalogenverbindungen und als alkalisch reagierende Stoffe den Austausch von Halogen gegen eine Alkoxygruppe bewirken.

Alkalicyanide reagieren bekanntlich mit organischen Verbindungen, die ein bewegliches Halogenatom besitzen, unter Austausch des Halogens durch die Cyangruppe.

Als Salze einer sehr schwachen Säure mit einer starken Base müssen die Alkalicyanide aber auch, ähnlich wie die Alkaliacetate oder Alkalicarbonate, halogenwasserstoffabspaltend auf die für eine solche Reaktion in Frage kommenden organischen Halogenverbindungen wirken, wodurch je nach den Ausgangsverbindungen eine oder mehr Doppelbindungen gebildet werden müßten.

Ferner wäre denkbar, daß sich die beträchtliche reduzierende Wirkung der Alkalicyanide bzw. des aus diesen entstehenden Cyanwasserstoffs unter Umständen auch auf manche organische Dihalogenide auswirken könnte, wodurch, ebenfalls unter Bildung einer Doppelbindung, zwei an benachbarten Kohlenstoffatomen stehende Halogenatome zur Abspaltung kämen.

Schließlich kann bei Gegenwart von Alkohol unter der Wirkung des Alkalicyanids ein Austausch des Halogens gegen eine Alkoxygruppe möglich sein.