

EUGEN MÜLLER und WOLFGANG RUNDEL

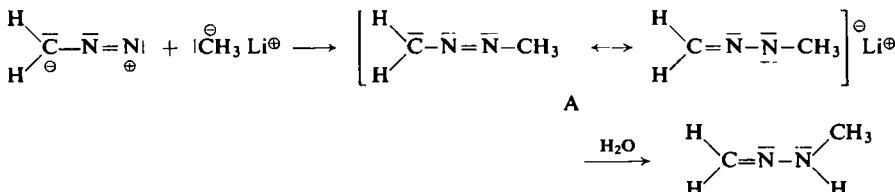
„Tautomerie“ aliphatischer Azoverbindungen, I

ÜBER AZOMETHAN \rightleftharpoons FORMALDEHYD-METHYLHYDRAZON

Aus dem Institut für Angewandte Chemie der Universität Tübingen
(Eingegangen am 21. März 1957)

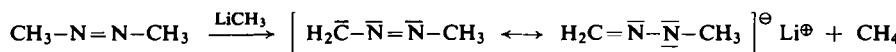
Gegenüber dem stark nucleophilen Methyl-Anion des Methylolithiums reagiert Azomethan in der tautomeren Hydrazonform unter Entwicklung von Methan und Bildung einer Lithiumverbindung des Formaldehyd-methylhydrazons. Diese Reaktion wird offenbar durch eine hyperkonjugierte Form des Azomethans ermöglicht.

Die Bildung des Formaldehyd-methylhydrazons bei der Einwirkung von Methylolithium auf Diazomethan¹⁾, die sich über das mesomere Anion A vollzieht:



legt den Gedanken nahe, die Einwirkung des Methylolithiums auch auf das Azomethan selbst zu untersuchen.

Versetzt man eine absolut. ätherische Azomethanolösung mit einer ätherischen Methylolithiumlösung, so wird nicht augenblicklich und stürmisch, wie bei der Diazomethylolithium-Darstellung, sondern langsam, stetig und schließlich nahezu quantitativ die der Reaktion:

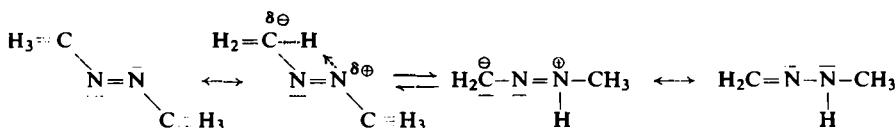


entsprechende Menge Methan in Freiheit gesetzt. Man erhält ferner eine nur leicht getrübte, farblose Lösung, aber keinen Niederschlag. Diese Lösung zersetzt sich an der Luft rasch unter Braunfärbung, genau wie die ätherischen Lösungen, die man bei der Einwirkung von Methylolithium auf Diazomethan neben dem Diazomethylolithium erhält.

Nach alkalischer Hydrolyse dieser Ätherlösung bekommt man daraus mit *m*-Nitrobenzoësäure das in der voranstehenden Mitteil. beschriebene Salz, also letzthin Formaldehyd-methylhydrazone. Damit ist eine Protonaktivität auch des Azomethans gegenüber dem stark nucleophil wirksamen Methyl-Anion im Lithiummethyl erwiesen. Diese Protonaktivität des Azomethans war nicht ohne weiteres vorauszusehen. Möglicherweise ist als Ursache ein Hyperkonjugationseffekt²⁾ anzusehen der Art:

¹⁾ Vgl. die voranstehende Mitteil.: E. MÜLLER und W. RUNDEL, Chem. Ber. 90, 1302 [1957].

²⁾ Siehe hierzu F. BECKER, Fortschr. chem. Forsch. 3, 187 [1955].



Die langsam einsetzende und stetig verlaufende Methanentwicklung bei der Einwirkung von Methylolithium auf Azomethan macht es wahrscheinlich, daß die einseitige „Umlagerung“ in die acidere Hydrazonform — eine Reaktion, die unter Säurekatalyse³⁾ schon längst bekannt ist — der eigentlichen Reaktion mit dem Methylolithium geschwindigkeitsbestimmend vorgelagert ist. Im Hinblick auf die „Tautomerie“ $\text{Azomethan} \rightleftharpoons \text{Formaldehyd-methylhydrazon}$ wäre eine genauere Untersuchung der Spektren sowie der Atomabstände dieser Verbindung, die man bisher stets als reine „Azoverbindung“ ansah, nicht ohne Interesse.

Der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT und dem FONDS DER CHEMIE, insbesondere Herrn Prof. Dr. O. BAYER, danken wir für die Unterstützung unserer Arbeit. Herrn Prof. Dr. W. HÜCKEL danken wir herzlich für die Gastfreundschaft in seinem Institut.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die *Azomethanolösung* wurde dargestellt durch Oxydation von *N,N'*-Dimethyl-hydrazinhydrochlorid mit Kaliumchromatlösung⁴⁾. Das entweichende Azomethan wurde mit Calciumchlorid und Bariumoxyd getrocknet und in absol. Äther bei -80° aufgefangen. Die Ausbeute wurde durch die Gewichtszunahme der Ätherlösung bestimmt (40—45% d. Th.).

Einwirkung von Methylolithium: Man ließ zu obiger Azomethanolösung (ca. 0.6 m) unter Eiskühlung äther. Methylolithiumlösung (ca. 1.3 m) in geringem Überschuß oder in stöchiometr. Menge zutropfen. Dabei entwickelte sich in langsamem stetigem Strome Methan, das mit konz. Schwefelsäure von mitgerissenem Ätherdampf befreit und in einer Gasbürette aufgefangen wurde.

3.0; 15.0 mMol Azomethan, CH_4 gef. 63.5; 300 ccm (red.), ber. 67; 335 ccm

Die Reaktionslösung ist, falls die verwendete Azomethanolösung wasserfrei war, nur ganz schwach getrübt. An die Luft gebracht, trübt sie sich sehr schnell unter anschließender Braunkärbung und Verbreiten eines isonitrilartigen Geruchs⁵⁾. Hydrolysiert man die Lösung mit wenig Wasser, trennt die Ätherphase (Ae) ab, so gibt diese nach *m*-Nitrobenzoësäure-Zusatz die früher¹⁾ beschriebene kristalline Fällung von Formaldehyd-methylhydrazon-*m*-nitrobenzoat vom Schmp. 104° (Zers.) in etwa 25% Ausbeute, bezogen auf eingesetztes Azomethan. Durch mehrmaliges Ausäthern der wäßr. Phase läßt sich die Ausbeute noch um ein geringes erhöhen.

Beim Destillieren der äther. Lösung (Ae) vor dem Zusatz von *m*-Nitrobenzoësäure hinterblieb, allerdings in schlechter Ausbeute, neben etwas Öl das Formaldehyd-methylhydrazon vom Schmp. 121—123°. Der Misch-Schmp. mit dem Originalpräparat zeigte keine Depression.

3) E. FISCHER, Ber. dtsch. chem. Ges. **29**, 793 [1896]; E. FISCHER und W. EHRHARD, Liebigs Ann. Chem. **199**, 326 [1879]; J. THIELE, Ber. dtsch. chem. Ges. **42**, 2580 [1909].

4) J. THIELE, Ber. dtsch. chem. Ges. **42**, 2578 [1909].

5) Der charakteristische Geruch weist möglicherweise auf die Bildung von Isodiazomethan hin, das durch Zerfall des Formaldehyd-methylhydrazon-lithiums in Diazomethan und Methylolithium und anschließende Umsetzung in bekannter Weise entstehen könnte.

Versetzt man eine *absol. äther. Azomethanlösung direkt mit einer Ätherlösung von m-Nitrobenzoësäure*, so erhält man erst auf Zugabe einer Spur Mineralsäure (Chlorwasserstoff) im Laufe mehrerer Stunden eine kristalline Fällung, die sich mit der oben erhaltenen vom Zers.-P. 104° als identisch erweist. Ohne Zugabe von Mineralsäure setzt eine Kristallisation erst nach ca. 24 Stdn. allmählich ein.

WALTER FUCHS, KARL SCHMITT und ELISABETH SANDER

DIE AUTOXYDATION DES SEKUNDÄREN BUTYLBENZOLS¹⁾

Aus dem Institut für Chemische Technologie, Aachen, und dem Forschungslaboratorium
der Bergwerksgesellschaft Hibernia AG., Wanne-Eickel

(Eingegangen am 25. März 1957)

Es wurde die Kinetik der Reaktion untersucht und ein mit der Reaktionsgeschwindigkeitsgleichung übereinstimmender Radikalkettenmechanismus formuliert.

Die zur Bildung von Hydroperoxyden führende Autoxydation von Kohlenwasserstoffen



erfolgt besonders leicht bei Stoffen mit einem tertiär gebundenen Wasserstoffatom, das durch einen Substituenten oder eine am α-C-Atom befindliche Doppelbindung zusätzlich aktiviert ist. So hat z. B. die Oxydation des Isopropylbenzols zur Herstellung von Phenol und Aceton erhebliche technische Bedeutung erlangt. Die Autoxydation seines nächsten Homologen, des sek.-Butylbenzols, wurde erstmals von K. I. IWANOW²⁾ beschrieben, der den Kohlenwasserstoff unter UV-Bestrahlung bei 85° mit reinem Sauerstoff oxydierte und 1% Hydroperoxyd isolierte. Wesentlich bessere Ausbeuten erhielt E. G. E. HAWKINS³⁾ bei Anwendung heterogener Oxydationsmischungen, bestehend aus dem Kohlenwasserstoff, einer wäßrigen Natriumcarbonatlösung zum Abfangen der entstehenden Säuren und einem Emulgator. Weitere Ergebnisse über die Autoxydation des sek.-Butylbenzols findet man vereinzelt in der Patentliteratur bei den entsprechenden Vorschriften für das Isopropylbenzol.

Autoxydationen von Kohlenwasserstoffen verlaufen bekanntlich über einen radikalischen Mechanismus. Die für Radikalkettenreaktionen typischen Anzeichen, wie das Auftreten einer Induktionsperiode, Beeinflussung der Reaktion durch die Wandfläche, positive und negative Katalyse, konnten sämtlich bei entsprechenden Oxydationsversuchen am sek.-Butylbenzol festgestellt werden: es wurde Sauerstoff durch den auf konstante Temperatur erhitzten Kohlenwasserstoff geleitet, in Abständen von ca. 8 Stdn. Proben entnommen und mit KJ und Thiosulfat nach C. H. D. WAGNER, R. H. SMITH und E. D. PETERS⁴⁾ die Hydroperoxydkonzentrationen bestimmt. Den typischen Reaktionsverlauf zeigt Abbild. I.

¹⁾ Vgl. Dissertat. E. SANDER, T. H. Aachen 1956.

²⁾ K. I. IWANOW, W. K. SAWINOWA und W. P. SHACHOWSKAJA, Ber. Akad. Wiss. UdSSR 59, 905 [1948]. ³⁾ J. chem. Soc. [London] 1949, 2076. ⁴⁾ Analytic. Chem. 19, 976 [1947].