

LEOPOLD HORNER und JÜRGEN DEHNERT¹⁾
Azo-aryle und Phenazine aus primären Arylamin-anionen durch Autoxydation

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Mainz
 (Eingegangen am 17. September 1962)

Primäre Arylamine mit Substituenten erster Ordnung sind in Gegenwart von Alkaliakoholaten, vornehmlich Kalium-tert.-butylat, autoxydabel und werden in Azo-aryle übergeführt. Substituenten zweiter Ordnung in *o*- und *p*-Stellung unterdrücken die Autoxydation, *m*-substituierte Amine sind wieder autoxydabel; es entstehen jedoch keine definierten Verbindungen. — Bei der Autoxydation eines Gemisches von Arylaminen mit Substituenten erster Ordnung unter Standard-Bedingungen entstehen *symm.* und *unsymm.* Azo-aryle. — Aus α - und β -Naphthylaminen bilden sich unter den gleichen Bedingungen in z. T. guten Ausbeuten Phenazine. — Es wird gezeigt, daß an der dehydrierenden Dimerisierung Radikale beteiligt sind.

In der vorliegenden Veröffentlichung setzen wir unsere Untersuchung über die Autoxydation von Verbindungen mit Heteroatomen fort²⁾.

Es ist bekannt, daß sich aromatische Amine an der Luft dunkel färben. Über die Natur der Autoxydationsprodukte und ihre Bildung weiß man jedoch nur wenig. R. ANSCHÜRTZ und G. SCHULZ³⁾ berichten erstmalig, daß aus Anilin Azobenzol entsteht, und daß die Autoxydation durch vorausgehende Überführung des Arylamins in die *N*-Kalium-Verbindung stark beschleunigt wird. Den fördernden Einfluß von starken Basen, z. B. Ätzalkali, auf die Autoxydation von Anilin zu Azobenzol bzw. 2-Hydroxy-azobenzol bestätigt auch A. BACOVESCU⁴⁾. Für das Verständnis der am Reaktionsablauf beteiligten Elementarprozesse hat sich das Studium der Autoxydation von Hydrazobenzol als fruchtbar erwiesen. Dieses wird nach W. MANCHOT und J. HERZOG⁵⁾ in Anwesenheit von Alkaliakoholaten in Azobenzol und Alkaliperoxyd übergeführt. C. HINSHELWOOD und D. A. BLAKADDER⁶⁾ haben diese Reaktion kinetisch untersucht und mechanistisch gedeutet. Aus dem Dianion des Hydrazobenzols sollen nach (1) in einer Einstufenreaktion zwei Elektronen auf den Sauerstoff übertragen werden:



¹⁾ Auszug aus der Dissertation, J. DEHNERT, Univ. Mainz 1961.

²⁾ Vgl. hierzu den Beitrag in: Autoxydation and Antioxidants, Bd. 1, herausgegeben durch W. O. LUNDBERG, Interscience Publishers, A Division of John Wiley & Sons, New York, London 1961, S. 171. In der Zwischenzeit erschien eine Kurzmitteilung von G. A. RUSSEL, E. G. JANZEN, H.-D. BECKER und FR. J. SMENTOWSKI, J. Amer. chem. Soc. **84**, 2653 [1962], über das gleiche Thema.

³⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. **10**, 1803 [1877].

⁴⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. **42**, 2938 [1909].

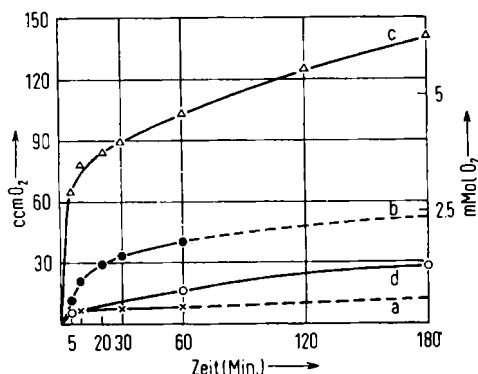
⁵⁾ Liebigs Ann. Chem. **314**, 177; **316**, 331 [1901]. Hierauf gründet sich ein technisches Verfahren zur Darstellung hochproz. Wasserstoffsuperoxyds. Franz. Pat. 790497, C. A. **30**, 3175 [1936], Amer. Pat. 2908552, C. **132**, 2063 [1961].

⁶⁾ J. chem. Soc. [London] **1957**, 2898.

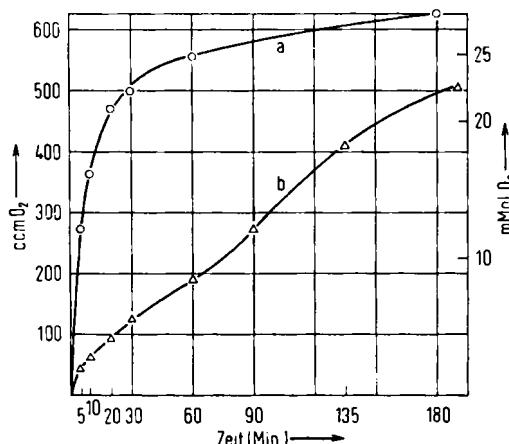
Da Alkalialkoholate mit Ausnahme der tertiären Vertreter selbst autoxydabel sind⁷⁾, haben wir fast ausschließlich Kalium-tert.-butylat verwendet, welches sich vorher bei Autoxydationen wiederholt bewährt hatte^{8,9)}.

AUTOXYDATION VON ARYLAMINEN IN GEGENWART VON KALIUM-TERT.-BUTYLAT

Wenn man die Lösung von *p*-Toluidin in Toluol bei Anwesenheit von Alkali-tert.-butylaten unter Sauerstoff schüttelt, werden in Abhängigkeit vom Kation wechselnde Mengen an Sauerstoff aufgenommen und neben Verbindungen unbekannter Struktur 4,4'-Dimethyl-azobenzol gebildet. Einen quantitativen Vergleich der Sauerstoffaufnahme erlaubt Abbild. 1. Einen Überblick über die Autoxydation einiger Anilinderivate vermittelt Tab. 1. Das Beispiel des 4,4'-Dimethyl-azobenzols lehrt, daß die gebildeten Azobenzolderivate unter den gegebenen Reaktionsbedingungen weiteroxydiert werden können.



Abbild. 1
O₂-Aufnahme von *p*-Toluidin mit
a) Lithium-tert.-butylat,
b) Natrium-tert.-butylat,
c) Kalium-tert.-butylat,
d) Kaliummethylat. Mol-
Verhältnis 1 : 1



Abbild. 2
O₂-Aufnahme von
a) 20 mMol *m*-Nitranilin und 43 mMol Kalium-tert.-butylat;
b) 20 mMol *m*-Aminoacetophenon und 38 mMol Kalium-tert.-butylat

7) A. LE BERRE, Bull. Soc. chim. France 1961, 1198.

8) W. v. E. DOERING, J. Amer. chem. Soc. 76, 482 [1954].

9) L. HORNER, H. HOFFMANN, G. KLAHRE, V. G. TOSCANO und H. ERTEL, Chem. Ber. 94, 1987 [1961].

p-Nitranilin und *p*-Amino-benzoësäure sind unter Standardbedingungen nicht autoxydabel, wohl aber *m*-Nitranilin und *m*-Amino-acetophenon, die aber, wie Abbild. 2 zeigt, sehr viel mehr Sauerstoff aufnehmen, als zur Bildung der Azoverbindung notwendig ist; definierte Oxydationsprodukte konnten nicht isoliert werden.

Tab. 1. Autoxydation von Anilin und Anilinderivaten mit Kalium-tert.-butylat in Toluol zu Azoverbindungen

| Amin | Menge in g (mMol) | Aufnahme O ₂ ccm (mMol) | Azoverbindung | Ausb. (bez. auf Amin) % |
|---------------------------------|-------------------------|---|----------------------------------|----------------------------------|
| Anilin | 1.86 (20) | 224 (10) | Azobenzol | 20 |
| <i>p</i> -Toluidin | 1.07 (10) | 314 (14) | 4.4'-Dimethyl-azobenzol | 52 |
| <i>p</i> -Chlor-anilin | 1.27 (10) | 204 (9.1) | 4.4'-Dichlor-azobenzol | 37 |
| <i>p</i> -Methoxy-anilin | 1.23 (10) | 296 (13.2) | 4.4'-Dimethoxy-azobenzol | 56 |
| <i>p</i> -Dimethyl-amino-anilin | 1.31 (10) | 400 (17.9) | 4.4'-Bis-dimethylamino-azobenzol | 45 |
| <i>o</i> -Toluidin | 2.14 (20) | 423 (18.9) | 2.2'-Dimethyl-azobenzol | 27 |
| <i>o</i> -Methoxy-anilin | 2.46 (20) | 602 (26.9) | 2.2'-Dimethoxy-azobenzol | 43 |
| <i>o</i> -Chlor-anilin | 2.55 (20) | 405 (18) | 2.2'-Dichlor-azobenzol | 32 |
| <i>m</i> -Methoxy-anilin | 2.46 (20) | 431 (19.2) | 3.3'-Dimethoxy-azobenzol | 37 |
| Mesidin | 1.35 (10) | 267 (11.9) | Azomesitylen | 11 |
| <i>p</i> -Amino-phenol | 2.18 (20) | — | — | — |
| <i>p</i> -Amino-acetanilid | 3.0 (20) | — | — | — |
| 4.4'-Dimethyl-azobenzol | 1.51 (7.2) | 106 (4.7) | zurückerhalten | 49.5 |
| 4.4'-Dichlor-azobenzol | 0.75 (3) | — | zurückerhalten | 99 |

UNSYMMETRISCHE AZOVERBINDUNGEN DURCH GEMEINSAME AUTOXYDATION
VERSCHIEDENER ARYLAMINE

Autoxydiert man in der üblichen Weise äquimolare Mengen an *p*-Toluidin und *p*-Anisidin bzw. *p*-Anisidin und *p*-Chlor-anilin, so entstehen wie erwartet, die beiden symmetrischen neben der unsymmetrischen Azoverbindung. Über die gebildeten Mengen orientiert Tab. 2. Bei der gemeinsamen Autoxydation von *p*-Nitranilin und *p*-Toluidin findet man nur 4.4'-Dimethyl-azobenzol neben unverändertem *p*-Nitranilin.

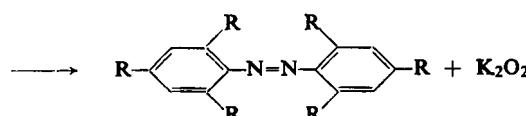
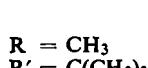
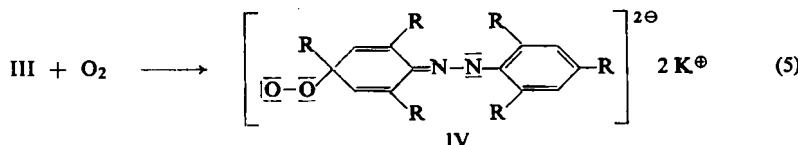
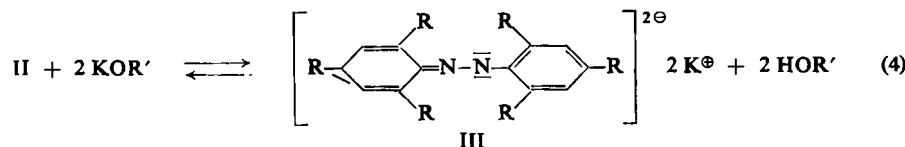
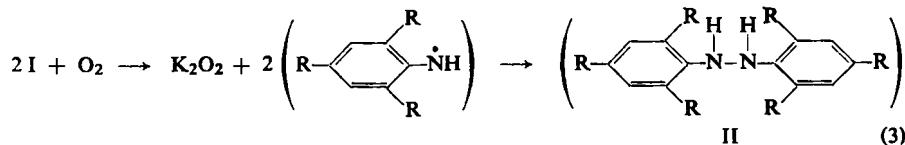
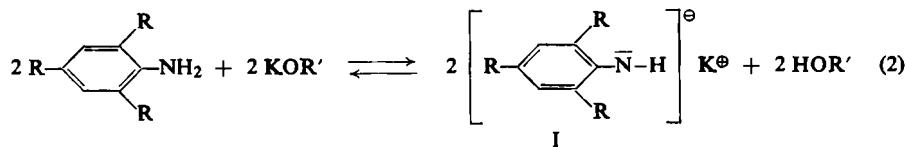
Tab. 2. Gemeinsame Autoxydation von 2 verschiedenen Anilinderivaten mit Substituenten erster Ordnung

| | Amin 1 | Amin 2 | K-t.Bu | Azoverb. 1 | Azoverb. 2 | Azoverb. 3 |
|-------------|---|---|---------------------|------------------------------------|--|--|
| 1. Beispiel | 1.07 g (10 mMol) <i>p</i> -Toluidin | 1.23 g (10 mMol) <i>p</i> -Anisidin | 2.25 g (20 mMol) | 0.12 g (0.57 mMol) Azotoluol | 0.18 g (0.8 mMol) 4-Methoxy- 4'-methoxy- azobenzol | 0.17 g (0.7 mMol) 4.4'-Di- methoxy- azobenzol |
| 2. Beispiel | 1.27 g (10 mMol) <i>p</i> -Chlor- anilin | 1.23 g (10 mMol) <i>p</i> -Anisidin | 2.66 g (24 mMol) | — | 1.27 g (5.5 mMol) 4-Chlor- 4'-methoxy- azobenzol | 0.23 g (0.95 mMol) 4.4'-Di- methoxy- azobenzol |

DER REAKTIONSMECHANISMUS

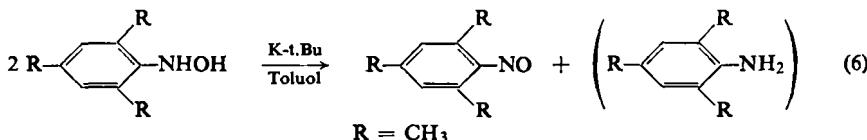
Für das Verständnis des Reaktionsverlaufes war das Ergebnis der Autoxydation von Mesidin wichtig, obwohl dieses Amin nur 11% an Azomesitylen liefert. Da man weiß, daß Azomesitylen nur über Radikale gebildet wird¹⁰⁾, ziehen wir den Schluß, daß auch die übrigen Azoverbindungen über radikalische Zwischenstufen entstanden sind.

Folgender Reaktionsverlauf wird daher zur Diskussion gestellt:

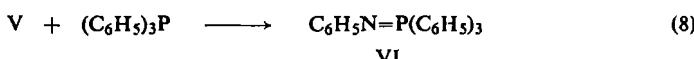
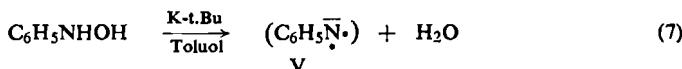


¹⁰⁾ L. HORNER und W. KIRMSE, Liebigs Ann. Chem. 597, 66 [1955].

Verwendet man weniger als 2 Mol Kalium-tert.-butylat, so sinkt in Übereinstimmung mit dem gegebenen Reaktionsbild die Ausbeute an Azomesitylen auf 2% ab. Wir meinen daher, daß auch die übrigen Azoverbindungen über Radikale entstanden sind, obwohl unter den gegebenen Reaktionsbedingungen sowohl aus *p*-Nitroso-toluol und *p*-Toluidin, als auch aus *p*-Tolylhydroxylamin allein Azotoluol gebildet werden kann. Wie ein Kontrollversuch zeigt, wandelt sich *p*-Tolylhydroxylamin in Toluol in Gegenwart von Kalium-tert.-butylat auch in Abwesenheit von Sauerstoff in Azotoluol um. E. BAMBERGER und Mitarb.¹¹⁾ haben gezeigt, daß der Bildung von Azoaryl die Disproportionierung vorausgeht, an die sich dann die Kondensation zum Azoaryl bzw. mit noch vorhandenem Arylhydroxylamin zum Azoxyaryl anschließt. Zur Rückversicherung haben wir Mesityl-hydroxylamin in Toluol mit Kalium-tert.-butylat in der Wärme umgesetzt. Schon nach kurzer Zeit färbt sich die Reaktionslösung grün, und das gebildete Nitrosomesitylen kann mit Wasserdampf abgeblasen werden. Das nach (6) noch zu erwartende Mesidin entzog sich jedoch dem Nachweis.



Schließlich sollte noch die, wenn auch wenig wahrscheinliche, Möglichkeit der Bildung von Azoarylen über Arylimene¹²⁾ durch Wasserabspaltung aus den Arylhydroxylaminen ausgeschlossen werden. Wir haben daher Phenylhydroxylamin mit Kalium-tert.-butylat in Gegenwart von Triphenylphosphin unter Stickstoff umgesetzt. Das nach (7) gebildete Arylimen V wäre sicher von Triphenylphosphin unter Bildung von Triphenylphosphin-phenylimin VI nach (8) abgefangen worden. Triphenylphosphin konnte jedoch quantitativ zurückerhalten werden.



Schließlich sollte noch geprüft werden, ob intermediär Peroxyde, vielleicht der Struktur IV, an der Reaktion beteiligt sind. Wir haben daher dem Autoxydationsansatz von *p*-Toluidin Triphenylphosphin zugesetzt und tatsächlich Triphenylphosphin-oxyd und *p*-Azotoluol erhalten¹³⁾. Die Sauerstoffaufnahme ist gegenüber dem phosphinfreien Ansatz verlangsamt. Ein verbindlicher Rückschluß auf die Bildung einer Zwischenstufe IV kann jedoch aus diesem Befund nicht gezogen werden, da ein erheblicher Teil an *p*-Toluidin durch Nebenreaktionen in noch unbekannter Weise, vielleicht ebenfalls über Peroxyde, verbraucht wird.

In besonderen Versuchen haben wir uns davon überzeugt, daß Hydrazobenzol und Anilin als Anion etwa mit gleicher Geschwindigkeit autoxydiert werden. Wir haben auch festgestellt, daß Hydrazobenzol bei unterschüssigem Kalium-tert.-butylat

¹¹⁾ E. BAMBERGER und FR. BRADY, Ber. dtsch. chem. Ges. 33, 272 [1900].

¹²⁾ L. HORNER und A. CHRISTMANN, Chem. Ber. 96, 388 [1963].

¹³⁾ L. HORNER und W. JURGELEIT, Liebigs Ann. Chem. 591, 138 [1954].

mehr Azobenzol liefert, als der aufgenommenen Menge an Sauerstoff entspricht. Dies bedeutet, und wurde auch durch Kontrollversuche bestätigt, daß gebildetes Kalium-peroxyd Hydrazobenzol dehydrieren kann. Die Disproportionierung von Hydrazobenzol zu Azobenzol und Anilin, die in Gegenwart von Kalium-tert.-butylat ebenfalls, wenn auch langsam abläuft, spielt dagegen keine Rolle.

Als weitere Stütze für einen radikalischen Verlauf der Autoxydation von Arylamin-Anionen kann die Bildung von Dibenzo[*a,h*]phenazin bei der Autoxydation von α - bzw. β -Naphthylamin in Gegenwart von Kalium-tert.-butylat gelten.

DIE AUTOXYDATION VON α - BZW. β -NAPHTHYLAMINDERIVATEN ALS ANION

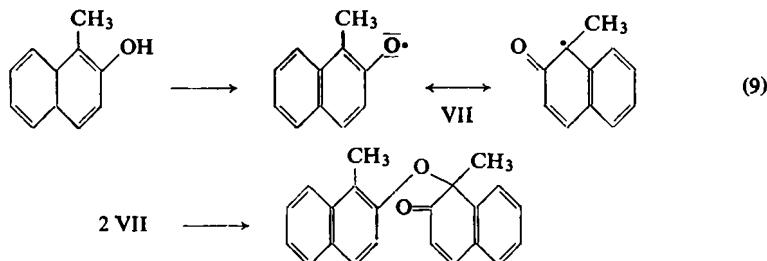
α - bzw. β -Naphthylamin nehmen unter Standardbedingungen lebhaft Sauerstoff (ca. 2 Mol. pro Amin) auf und liefern Dibenzo[*a,h*]phenazin (XIII). Im Dünnschicht-chromatogramm ist noch eine zweite Substanz, wahrscheinlich die Azoverbindung, erkennbar. Über die durchgeführten Versuche auch mit substituierten α - bzw. β -Naphthylaminen orientiert Tab. 3.

Tab. 3. Autoxydation von α - und β -Naphthylaminderivaten zu Dibenzo[*a,h*]phenazinen (DBPh)

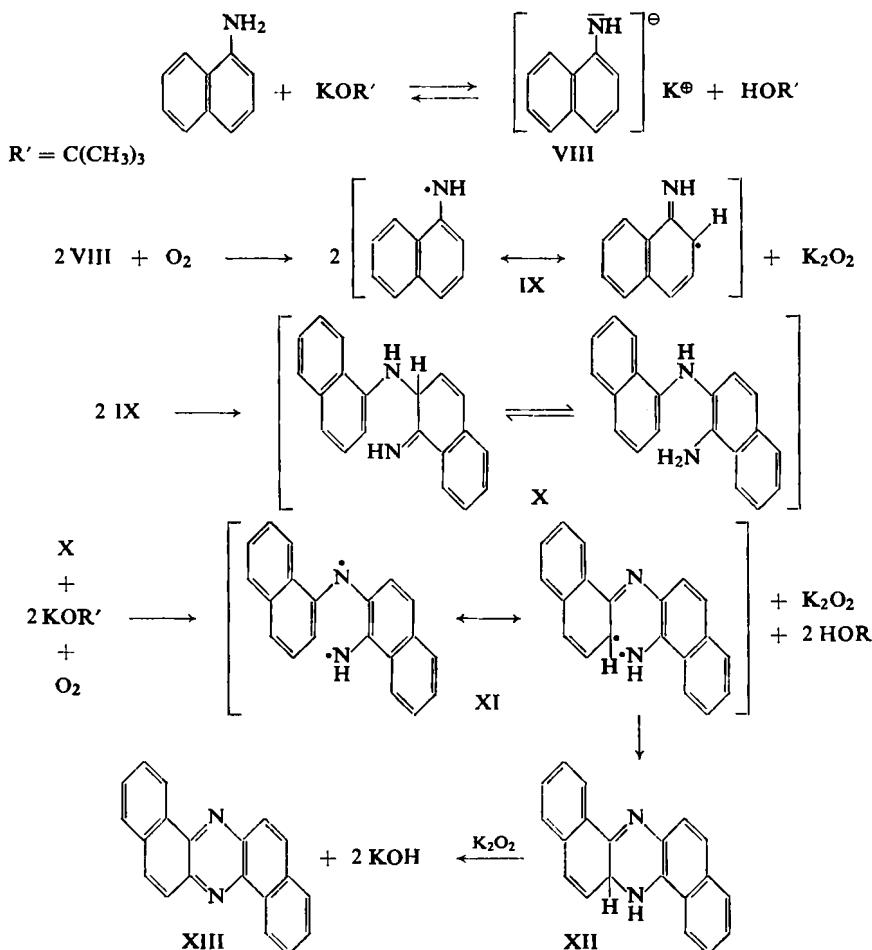
| Nr. | Naphthylamin in g (mMol) | Sauerstoff- verbrauch in mMol | Struktur der Autoxydations- produkte | Ausb. an Autoxy- dations- produkten g | Ausb. an Autoxy- dations- produkten % | Schmp. °C | Farbe in konz. H_2SO_4 nach Verdünnen mit H_2O |
|-----|---|-------------------------------------|--|---|---|--------------|--|
| 1 | Naphthylamin-(1) 1.43 (10) | 20 | DBPh | 1.1 | 79 | 285 | gelb-orange |
| 2 | Naphthylamin-(2) 0.766 (5.3) | 9 | DBPh | 0.58 | 77 | 285 | gelb-orange |
| 3 | 3-Methoxy- naphthylamin-(2) 0.865 (5) | 10 | 6.13-Dimethoxy- DBPh | 0.75 | 87 | 327 | rubinrot |
| 4 | 5-Methoxy- naphthylamin-(1) 0.867 (5) | 10 | 4.11-Dimethoxy- DBPh | 0.61 | 72 | 335 – 336 | violett |
| 5 | 4-Methoxy- naphthylamin-(1) 0.69 (4) | 8 | – | 0.37 | 52 | – | – |
| 6 | <i>N</i> -Acetyl-4-amino- naphthylamin-(1) 1.0 (5) | 11 | – | 0.22 | 10 | – | – |
| 7 | <i>N</i> -Acetyl-5-amino- naphthylamin-(1) 1.0 (5) | – | – | – | – | – | – |
| 8 | 4-Nitro- naphthylamin-(1) 0.94 (5) | – | – | – | – | – | – |
| 9 | 5-Nitro- naphthylamin-(1) 1.88 (10) | 14.5 | – | 1.44 | 78 | – | – |
| 10 | 8-Methoxy- naphthylamin-(2) 0.96 (5.5) | 10 | – | 0.85 | 90 | – | – |

Wie bei den entsprechenden Arylaminen verhindern Nitrogruppen bzw. *N*-acetylierte Aminogruppen entweder die Sauerstoffaufnahme oder führen zu einem schwer auftrennbaren Stoffgemisch.

Der Reaktionsverlauf folgt dem von R. PUMMERER und Mitarb.¹⁴⁾ gegebenen Schema für substituierte Naphthole (9).



Für α -Naphthylamin sollen die einzelnen Reaktionsstufen in gebotener Kürze formuliert werden:



¹⁴⁾ R. PUMMERER und I. VEIT, Chem. Ber. 86, 412 [1953], XII. Mitteil.

Bei den Naphthylaminen ist die Aromatizität im Kern mit der Aminogruppe soweit geschwächt (IX), daß im Gegensatz zu den Anilinderivaten, die Azoverbindungen liefern, überwiegend Phenazine entstehen.

ANDERE AMINE

In orientierenden Versuchen wurde festgestellt, daß Di-n-butylamin, Dicyclohexylamin und Benzaldehyd-phenylhydrazon in Anwesenheit von Kalium-tert.-butylat Sauerstoff verbrauchen, der wenigstens teilweise in Gestalt von Peroxyden titrimetrisch erfaßt werden kann. Piperidin, Dimethylanilin, Phenylhydrazin und Diazoaminobenzol nehmen unter den gleichen Bedingungen keinen Sauerstoff auf.

Unser Dank gilt dem FONDS DER CHEMIE, der FARBWERKE HOECHST AG und der BADISCHEN ANILIN- & SODA-FABRIK AG, die unsere Versuche finanziell und durch Chemikalienspenden gefördert haben.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Allgemeine Vorschrift

In einer Schüttelente¹⁵⁾ wird Kalium-tert.-butylat (K-t.Bu) in 40 ccm Toluol vorgelegt und die zu autoxydierende Substanz in die Einfüllvorrichtung eingebracht. Nach zweimaligem Evakuieren und Nachfüllen mit Bombensauerstoff und nach Druckkonstanz wird durch Drehen des Einfüllstutzens die zu autoxydierende Substanz in die Suspension des K-t.Bu in Toluol gebracht und mit dem Schütteln begonnen. Der Sauerstoff-Verbrauch wird an einer Bürette abgelesen. Toluol nimmt unter diesen Bedingungen keinen Sauerstoff auf.

Aufarbeitung

Die Ansätze werden aus der Emulsion mit Toluol, Benzol oder Äther herausgespült und mehrere Male mit verd. Schwefelsäure durchgeschüttelt. Die über Natriumsulfat getrocknete organische Phase wird eingeeengt. Im währ. Auszug wird auf evtl. gebildete Peroxydverbindungen geprüft.

Bei der Aufarbeitung der Autoxydationansätze von Verbindungen mit Substituenten zweiter Ordnung und von α - bzw. β -Naphthylaminen wird mit Vorteil zunächst mit verd. Schwefelsäure angesäuert, dann das Toluol mit Wasserdampf abgetrieben und der im Destillationskolben verbleibende Rückstand abgesaugt. Dieser wird mit Wasser gut ausgewaschen und getrocknet. Man vermeidet hiermit die Bildung schwer trennbarer Emulsionen beim Ausschütteln der Ansätze mit Säure. Einen orientierenden Überblick über die stoffliche Zusammensetzung des Reaktionsgemisches vermittelt die Dünnschichtchromatographie nach E. STAHL¹⁶⁾.

Autoxydationen von Azo-Verbindungen in Gegenwart von Kalium-tert.-butylat

1.51 g (7.2 mMol) 4,4'-Dimethyl-azobenzol werden zu 1.87 g (16.2 mMol) K-t.Bu in 40 ccm Toluol gegeben und bei 30° unter Sauerstoff geschüttelt. Nach 180 Min. werden 106 ccm (4.7 mMol) Sauerstoff aufgenommen. Die mit 40 ccm Toluol versetzte Reaktionslösung wird mit verd. Schwefelsäure durchgeschüttelt. Eine schwer abzutrennende Zwischenschicht eines polymeren Stoffes, der in keinem der üblichen Lösungsmittel löslich ist, wird abgesaugt und verworfen. In der währ. Phase befand sich eine geringe Menge einer Substanz, die Jod frei macht und titrimetrisch erfaßt wurde. Die abgeschiedene Menge an Jod entspricht 1.25 mMol H₂O₂. Aus der organischen Phase können 0.75 g (3.58 mMol) = 49.5% d. Th. der Ausgangssubstanz zurückgewonnen werden. Schmp. und Misch-Schmp. 143°.

¹⁵⁾ Vgl. hierzu Abbild. 15, S. 124 der Veröffentlichung von L. HORNER und O. H. BASEDOW, Liebigs Ann. Chem. 612, 108 [1958].

¹⁶⁾ Z. analyt. Chem. 181, 303 [1961].

0.75 g (3 mMol) 4,4'-Dichlor-azobenzol werden zu 0.78 g (7 mMol) *K-t.Bu* in 40 ccm Toluol gegeben und 6 Stdn. bei 30° unter Sauerstoff geschüttelt. Es wird kein Sauerstoff aufgenommen. Es können 0.747 g (99%) an unverändertem 4,4'-Dichlor-azobenzol isoliert werden. Schmp. 185°.

Gemeinsame Autoxydation von zwei verschiedenen substituierten Anilinen mit Kalium-tert.-butylat in Toluol

Autoxydation von p-Anisidin und p-Chlor-anilin: 1.23 g (10 mMol) *p-Anisidin* und 1.27 g (10 mMol) *p-Chlor-anilin* werden zu 2.66 g (24 mMol) *K-t.Bu* in 40 ccm Toluol gegeben und bei 30° unter Sauerstoff geschüttelt. In 600 Min. werden 438 ccm (19.5 mMol) Sauerstoff aufgenommen. Das Reaktionsgemisch wird mit 50 ccm Äther aus der Schüttelente herausgespült und mit verd. Schwefelsäure durchgeschüttelt. Zur Entfernung der harzigen Anteile passiert der Rückstand der organischen Phase in Methylenchlorid eine neutrale Aluminiumoxydsäule. Es erscheinen zwei Zonen, die als Fraktion a und b aufgefangen werden.

Frakt. a: Auf einer Dünnsschichtplatte sind noch vier verschiedene Substanzen in Methylenchlorid zu erkennen. Die Frakt. a wird in Methylenchlorid durch eine Kieselgelsäule geschickt, wobei man vier Fraktionen abnimmt. Der Rückstand der 1. Frakt., 1.27 g, schmilzt aus Äthanol bei 121—122° und ist dünnsschichtchromatographisch einheitlich. Zwei Begleitsubstanzen, die sich als schwache Flecken hinter der Hauptzone andeuten, können auch durch eine nochmalige Chromatographie an einer Kieselgelsäule und weiteres Umkristallisieren nicht entfernt werden. Die Verbindung ist mit 4-Chlor-4'-methoxy-azobenzol identisch.



Die Verbindungen der Fraktt. 2—4 konnten durch vergleichende Dünnsschichtchromatographie weder 4,4'-Dichlor-azobenzol noch 4,4'-Dimethoxy-azobenzol zugeordnet werden.

Frakt. b: Auf einem Dünnsschichtchromatogramm kann man vier verschiedene Flecken erkennen. Die Frakt. b wird in Methylenchlorid über eine Kieselgelsäule wieder in vier Fraktionen aufgetrennt. Die 1. und 2. Frakt. enthalten 0.23 g (0.95 mMol) 19% d. Th. 4,4'-Dimethoxy-azobenzol. Die Rückstände der Fraktt. 3 und 4 (0.16 g) konnten nicht identifiziert werden.

Autoxydation von p-Toluidin und p-Anisidin: 1.07 g (10 mMol) *p-Toluidin* und 1.23 g (10 mMol) *p-Anisidin* werden zu 2.25 g (20 mMol) *K-t.Bu* gegeben und bei 30° unter Sauerstoff geschüttelt. In 420 Min. werden 572 ccm (25.6 mMol) Sauerstoff aufgenommen. Die konzentrierte Methylenchloridlösung wird durch Passieren einer neutralen Aluminiumoxydsäule von Harzen und Aminanteilen befreit. Dann zieht man das Methylenchlorid ab und überprüft die Zusammensetzung des Reaktionsproduktes im Dünnsschichtchromatogramm. Mit Petroläther/Methylenchlorid (3:1) erscheinen drei Flecken. Hierauf wird die Lösung des Rückstandes in Petroläther/Methylenchlorid (3:1) an einer Aluminiumoxydsäule in 5 Fraktionen aufgetrennt.

In der ersten, sehr scharfen Zone befinden sich 0.12 g 4,4'-Dimethyl-azobenzol, identifiziert durch Schmp. und Misch-Schmp. Auf der Dünnsschichtplatte erweist sich die Substanz als einheitlich.

Die 2. Zone enthält nur noch eine geringe Menge 4,4'-Dimethyl-azobenzol, von welchem sich auf der Dünnsschichtplatte nichts weiter abtrennen lässt. Sie wird mit der 1. Frakt. vereinigt.

Die 3. Zone enthält nach dem Dünnsschichtchromatogramm noch geringe Mengen an 4,4'-Dimethyl-azobenzol. Die Methylenchlorid/Petrolätherlösung lässt man daher erneut eine neutrale Aluminiumoxydsäule mit Petroläther/Methylenchlorid passieren und trennt die schneller laufenden Anteile an 4,4'-Dimethyl-azobenzol ab. In der Hauptzone befinden sich

0.18 g einer Substanz, die aus Äthanol umkristallisiert bei 112–113° schmilzt. Für 4-Methyl-4'-methoxy-azobenzol wird der Schmp. 110–111° angegeben¹⁷⁾.

Aus der 4. Zone können 0.05 g einer Substanz isoliert werden, die sich auf der Dünnschichtplatte noch als ein Gemisch zweier Substanzen erweist. Wegen der geringen Menge wurde auf eine préparative Trennung verzichtet.

Die 5. Zone haftet an der Säule ziemlich fest. Mit Methylenechlorid allein kann man noch 0.17 g dünnschichtchromatographisch einheitliches 4.4'-Dimethoxy-azobenzol abtrennen.

Autoxydation von p-Nitranilin und p-Toluidin: 1.38 g (10 mMol) *p*-Nitranilin und 1.07 g (10 mMol) *p*-Toluidin werden zusammen mit 2.77 g (24 mMol) *K-t.Bu* in 40 ccm Toluol bei 30° unter Sauerstoff geschüttelt. In 480 Min. werden 194 ccm (8.65 mMol) *Sauerstoff* aufgenommen. Man arbeitet wie üblich auf und schickt die Methylenchloridlösung durch eine Säule von neutralem Aluminiumoxyd, an der zwei Zonen erscheinen, die mit Methylenchlorid eluiert werden. Die erste enthält 0.21 g (1 mMol) 4.4'-Dimethyl-azobenzol (Schmp. 142°), die zweite 1.22 g (8.9 mMol) *p*-Nitranilin. Die Identität wird durch die Mischproben nachgewiesen.

Autoxydation von Mesidin

a) 1.35 g (10 mMol) *Mesidin* werden mit 2.49 g (22 mMol) *K-t.Bu* in 40 ccm Toluol bei 30° unter Sauerstoff geschüttelt. Nach 240 Min. sind 267 ccm (11.9 mMol) *Sauerstoff* aufgenommen worden. Nach Reinigung an einer Säule von neutralem Aluminiumoxyd werden 0.147 g *Azomesitylen* vom Schmp. 77–78° erhalten (aus Äthanol).

$C_{18}H_{22}N_2$ (266.0) Ber. C 81.2 H 8.28 N 10.54 Gef. C 81.27 H 8.4 N 9.93

Die Substanz ist dünnschichtchromatographisch einheitlich.

b) Bei einem Ansatz mit 2.7 g (20 mMol) *Mesidin*, 2.84 g (25 mMol) *K-t.Bu* in 60 ccm Toluol werden nach einer *Sauerstoffaufnahme* von 223 ccm (9.9 mMol) 0.069 g (2.6 % d. Th.) *Azomesitylen* vom Schmp. 77° erhalten.

Autoxydation von p-Toluidin und Kalium-tert.-butylat in Toluol in Gegenwart von Triphenylphosphin: 1.07 g (10 mMol) *p*-Toluidin werden zusammen mit 1.15 g (10 mMol) *K-t.Bu* und 2.62 g (10 mMol) *Triphenylphosphin* in 40 ccm Toluol autoxydiert. (In einem Testversuch wurde festgestellt, daß *Triphenylphosphin* mit *K-t.Bu* in Toluol allein keinen Sauerstoff verbraucht). Nach 210 Min. sind 131 ccm (5.85 mMol) *Sauerstoff* aufgenommen worden. Mit halbkonz. Salzsäure werden die Amine, mit einer Mischung von je 50 ccm konz. Salzsäure und Formalinlösung wird *Triphenylphosphin* (2.33 g) entfernt¹⁸⁾.

Aus der organischen Phase können durch Adsorption an neutralem Aluminiumoxyd 0.16 g (0.76 mMol) 4.4'-Dimethyl-azobenzol herausgearbeitet werden. Nachdem man die Azo-Verbindung eluiert hat, extrahiert man die Säule mit Methylenchlorid und schließlich mit Äthanol von 40–50°. Man dampft die Säulenauszüge ein und erhitzt den Rückstand 30 Min. mit Zinn und zweimal je 5 ccm konz. Salzsäure auf dem Wasserbad. Der schwach gefärbten, wäbr. Lösung kann man mit Benzol 0.24 g (0.86 mMol) *Triphenylphosphin* entziehen. Schmp. und Misch-Schmp. 155–156°.

Kondensationsversuche von Nitroso- und Hydroxylaminverbindung mit Aminen

Nitrosomesitylen und Mesidin: Zur Gesamtlösung von 0.118 g (0.79 mMol) *Nitrosomesitylen* bzw. 1.24 g (9.2 mMol) *Mesidin* in jeweils 25 ccm Toluol werden 1.32 g (11 mMol) *K-t.Bu* gegeben. Die Reaktionsmischung wird 3 Stdn. unter Stickstoff bei 30° intensiv gerührt. Nach üblicher Aufarbeitung kann dünnschichtchromatographisch kein *Azomesitylen* entdeckt werden.

p-Nitroso-toluol mit p-Toluidin: Eine Lösung von 1.14 g (9.4 mMol) *p*-Nitroso-toluol in 52 ccm Toluol wird zu einer Mischung aus 1.07 g (10 mMol) *p*-Toluidin und 1.85 g (16 mMol)

¹⁷⁾ H. WIELAND, Ber. dtsch. chem. Ges. 48, 1107 [1915].

¹⁸⁾ H. HOFFMANN, Angew. Chem. 72, 77 [1960].

K-t.Bu in 25 ccm Toluol innerhalb von 30 Min. zugefügt. Man arbeitet bei 30° unter Stickstoff, röhrt während 180 Min. gut durch und erwärmt das Reaktionsgemisch schließlich 10 Min. auf 60°. Nach üblicher Aufarbeitung und Reinigung der Methylen-chloridlösung an einer neutralen Aluminiumoxydsäule erhält man 0.57 g (2.7 mMol) *4.4'-Dimethyl-azobenzol* vom Schmp. und Misch-Schmp. 143°.

p-Tolylhydroxylamin und p-Toluidin: Eine Lösung von 1.23 g (10 mMol) *p-Tolylhydroxylamin* in 25 ccm Toluol wird zu einer Mischung aus 1.07 g (10 mMol) *p-Toluidin* und 1.52 g (13 mMol) *K-t.Bu* in 30 Min. zugetropft und bei 30° 180 Min. unter Stickstoff geröhrt. Die hellgelbe Lösung färbt sich dunkelbraun und sondert einen schleimigen Bodensatz ab. Im Dünnenschichtchromatogramm findet man *4.4'-Dimethyl-azobenzol* und *p-Toluidin*. Bei der präparativen Aufarbeitung erhält man 0.9 g *4.4'-Dimethyl-azobenzol* vom Schmp. und Misch-Schmp. 143°, Ausb. (bez. auf *p-Tolylhydroxylamin*) 85% d. Th. Daneben sind noch 0.57 g unverändertes *p-Toluidin* vorhanden.

p-Tolylhydroxylamin und Kalium-tert.-butylat: Zur einer Lösung von 1.23 g (10 mMol) *p-Tolylhydroxylamin* in 40 ccm Toluol gibt man 1.5 g (13 mMol) *K-t.Bu* und röhrt bei 30° 3 Stdn. unter Stickstoff. Nach sinngemäßer Aufarbeitung erhält man 0.91 g (86% d. Th.) *4.4'-Dimethyl-azobenzol*.

Umsetzung von Phenylhydroxylamin mit Kalium-tert.-butylat und Triphenylphosphin: Eine Lösung von 1.09 g (10 mMol) *Phenylhydroxylamin* und 2.62 g (10 mMol) *Triphenylphosphin* in 50 ccm absol. Toluol wird mit 1.6 g (14 mMol) *K-t.Bu* 2 Stdn. auf dem siedenden Wasserbad erhitzt. Man füllt den Ansatz mit Toluol auf 100 ccm auf und schüttelt dreimal mit je 50 ccm 2n HCl durch. Aus den vereinigten sauren Auszügen fällt nach Zugabe von 10 ccm gesätt. Kaliumjodidlösung auch nach längerem Stehenlassen kein Niederschlag aus, woraus auf Abwesenheit von *Triphenylphosphin-phenylimin* geschlossen wird. Aus der organischen Phase können mit Formalin/konz. Salzsäure¹⁸⁾ 1.94 g (74% d. Th.) *Triphenylphosphin* abgetrennt werden. Im Dünnenschichtchromatogramm ist *Azobenzol* neben einer zweiten, gelben noch unbekannten Verbindung zu erkennen.

Bei einem zweiten, gleichen Ansatz wird die Reaktionslösung unmittelbar mit Formalin/konz. Salzsäure ausgeschüttelt und hierbei das eingesetzte *Triphenylphosphin* wieder quantitativ zurückgewonnen.

Disproportionierung von Mesitylhydroxylamin durch Kalium-tert.-butylat in Toluol: Wenn man eine Lösung von 1.51 g (10 mMol) *Mesitylhydroxylamin* in 100 ccm Toluol mit 1.7 g (15 mMol) *K-t.Bu* 3 Stdn. auf dem siedenden Wasserbad unter Röhren erhitzt, so färbt sich das Reaktionsgemisch blaugrün. Bei der Wasserdampfdestillation der angesäuerten Lösung gehen zusammen mit Toluol 0.1 g (14% d. Th.) an *Nitrosomesitylen* vom Schmp. und Misch-Schmp. 122° über. Im sauren Rückstand konnte kein *Mesidin* nachgewiesen werden.

Die Autoxydation von Naphthylaminen mit Kalium-tert.-butylat in Toluol

Dibenzo[a,h]phenazin aus α-Naphthylamin: 1.43 g (10 mMol) *α-Naphthylamin* werden mit 2.3 g (20 mMol) *K-t.Bu* in 50 ccm absol. Toluol unter Sauerstoff geschüttelt. Die O₂-Aufnahme beträgt 450 ccm (20 mMol).

Der Ansatz wird mit 2n H₂SO₄ und Wasser versetzt und das Toluol mit Wasserdampf abblasen. Hierbei scheidet sich in der wäsr. Phase ein Niederschlag ab, der abfiltriert und getrocknet wird. 1.1 g (79% d. Th.). Zur Vorreinigung kocht man mit Petroläther (30–60°) aus und kristallisiert dreimal aus Dimethylformamid um. Nach der Vak.-Sublimation schmilzt die Substanz bei 285° (Lit.¹⁹⁾: 284–286°.

C₂₀H₁₂N₂ (280.0) Ber. C 85.72 H 4.28 N 10.00 Gef. C 85.59 H 4.53 N 9.84

¹⁹⁾ O. N. WITT, Ber. dtsch. chem. Ges. 19, 2794 [1886].

Dibenzo[a,h]phenazin aus β -Naphthylamin: 0.766 g (5.3 mMol) β -Naphthylamin und 1.61 g (14.4 mMol) *K-t.Bu* werden in 30 ccm absol. Toluol unter O_2 geschüttelt. Die O_2 -Aufnahme beträgt 205 ccm (9 mMol). Es wurde wie im voranstehenden Versuch aufgearbeitet. Schmp. 286–287°, Ausb. 0.58 g (77% d. Th.).

Gef. C 85.97 H 4.66 N 10.18

Die Oxydationsprodukte aus α - und β -Naphthylamin geben keine Schmp.-Depressionen.

6.13-Dimethoxy-dibenzo[a,h]phenazin aus 3-Methoxy-naphthylamin-(2): 0.865 g (5 mMol) 3-Methoxy-naphthylamin-(2) und 1.45 g (13 mMol) *K-t.Bu* werden in 30 ccm absol. Toluol autoxydiert. Die O_2 -Aufnahme beträgt 220 ccm (10 mMol). Aufarbeitung wie oben liefert 0.75 g (87% d. Th.). Dreimal aus Dimethylformamid umkristallisiert, kommen rote Kristallblättchen mit metallischem Glanz, Schmp. 327°. Die Verbindung erweist sich im Dünnschichtchromatogramm (Petroläther/Aceton 3:1) als einheitlich.

$C_{22}H_{16}N_2O_2$ (340.0) Ber. C 77.64 H 4.71 N 8.23 Gef. C 77.39 H 4.87 N 8.25

Die Lösung in konz. Schwefelsäure färbt sich nach dem Verdünnen mit Wasser rubinrot.

4.11-Dimethoxy-dibenzo[a,h]phenazin aus 5-Methoxy-naphthylamin-(1): 0.867 g (5 mMol) 5-Methoxy-naphthylamin-(1) und 1.85 g (17 mMol) *K-t.Bu* werden in 50 ccm absol. Toluol autoxydiert. Die O_2 -Aufnahme beträgt 225 ccm (10 mMol). Es wird wie oben aufgearbeitet. Ausb. 0.61 g (72% d. Th.).

Nach einmaligem Umkristallisieren aus Dimethylformamid und Sublimation gelbe Kristalle vom Schmp. 335–336°.

$C_{22}H_{16}N_2O_2$ (340.0) Ber. C 77.64 H 4.71 N 8.23 Gef. C 77.57 H 4.89 N 8.33

Die Lösung der Substanz in konz. Schwefelsäure färbt sich nach dem Verdünnen mit Wasser violett.

Autoxydation von 4-Methoxy-naphthylamin-(1): 0.69 g (4 mMol) 4-Methoxy-naphthylamin-(1) und 2.55 g (22.8 mMol) *K-t.Bu* werden in 30 ccm absol. Toluol autoxydiert. O_2 -Aufnahme 185 ccm (ca. 8 mMol). Bei Aufarbeitung wie oben wurden 0.37 g Oxydationsprodukte isoliert. Im Dünnschichtchromatogramm (Petroläther/Aceton 3:1) (30–60°) sind 7 verschiedene Substanzen zu erkennen. Das Gemisch konnte weder durch Umkristallisieren noch Sublimation noch Chromatographie aufgetrennt werden.

Die Autoxydationsversuche von *N*-Acetyl-4-amino-naphthylamin-(1) (Nr. 6 der Tab. 3), 5-Nitro-naphthylamin-(1) (Nr. 9) und 8-Methoxy-naphthylamin-(2) (Nr. 10) verliefen unübersichtlich und führten immer zu Substanzgemischen.

Autoxydation verschiedener anderer Aminoverbindungen

Autoxydation von Phenylhydrazin: 2.16 g (20 mMol) frisch dest. *Phenylhydrazin* werden zu 3.36 g (30 mMol) *K-t.Bu* in 40 ccm Toluol gegeben und bei 30° unter Sauerstoff geschüttelt. Die Reaktionsmischung nimmt innerhalb von 3 Stdn. keinen Sauerstoff auf.

Autoxydation von Di-n-butylamin: 2.58 g (20 mMol) *Di-n-butylamin* werden mit 2.0 g (18 mMol) *K-t.Bu* in 40 ccm Toluol bei 30° unter Sauerstoff geschüttelt. Die zunächst farblose schleimige Lösung wird mit fortschreitender Reaktion tief gelb und klar, beginnt sich aber nach 4 Stdn. zu trüben. Der *Sauerstoffverbrauch* beträgt 322 ccm (14.4 mMol). Man füllt mit Toluol auf 100 ccm auf und titriert einen aliquoten Teil iodometrisch. Es wird eine Menge Jod frei gemacht, die 124.6 mg H_2O_2 (3.67 mMol) oder 25.5% der aufgenommenen Menge Sauerstoff entspricht. *Dicyclohexylamin* verbraucht unter analogen Bedingungen im Laufe von 2 Stdn. 59 ccm (2.5 mMol) *Sauerstoff*; *Piperidin* nimmt dagegen innerhalb 3 Stdn. keinen Sauerstoff auf.