

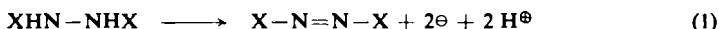
HANS BOCK, GÜNTER RUDOLPH und EBERHARD BALTIN

Notiz zur Oxydation 1.2-disubstituierter Hydrazine mit *N*-Brom-succinimid¹⁾

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität München

(Eingegangen am 21. Dezember 1964)

Nichtaromatische Azo-Verbindungen werden meist durch Oxydation 1.2-disubstituierter Hydrazine gewonnen.



Für hydrolyseempfindliche Substanzen, bei denen gebräuchliche Oxydationsmittel, wie Salpetersäure²⁾, Hypohalogenit³⁾, Kaliumdichromat⁴⁾ oder Quecksilberoxid⁵⁾, versagen, erwies sich das formal (+1)-wertige Brom des *N*-Brom-succinimids⁶⁾ als geeignetes Agens zur spezifischen Hydrazin/Azo-Oxydation in inerten Lösungsmitteln⁷⁾. Reduktionsprodukt ist elementares Brom; bei Pyridin-Zusatz wird zur (–1)-Stufe des Bromwasserstoffs reduziert.



In Methylenchlorid fanden wir ein günstiges Lösungsmittel. Von den Reduktionsprodukten ist Brom flüchtig, während sich Succinimid und Pyridiniumbromid durch rasches Ausschütteln (Beispiel 1) oder fraktionierte Fällung (Beispiel 2) entfernen lassen.

Die für hydrolysierbare Azo-bis(phosphorsäure)-Derivate $\text{Y}_2\text{OP}-\text{N}=\text{N}-\text{POY}_2$ ⁸⁾ ausgearbeitete *N*-Brom-succinimid-Methode bewährte sich auch bei solvolysenbeständigen Phenylazo-phosphorsäure- $\text{C}_6\text{H}_5-\text{N}=\text{N}-\text{POY}_2$, Azo-dicarbonsäure- $\text{YOC}-\text{N}=\text{N}-\text{COY}$, Phenylazo-carbonsäure- $\text{C}_6\text{H}_5-\text{N}=\text{N}-\text{COY}$ sowie Phenylazo-schwefelsäure-Derivaten $\text{C}_6\text{H}_5-\text{N}=\text{N}-\text{SO}_2\text{Y}$ ⁹⁾: Da die Oxydationsprodukte vielfach analysenrein anfallen, über treffen die Ausbeuten oft die nach herkömmlichen Syntheseverfahren erzielbaren (Beispiele 3a und 3b).

Herrn Prof. Dr. Dr. E. WIBERG danken wir für wohlwollende Förderung.

¹⁾ VI. Mitteil. zur Chemie des Hydrazins; V. Mitteil.: H. BOCK, Z. Naturforsch. **17b**, 429 [1962].

²⁾ T. CURTIUS und K. HEIDENREICH, Ber. dtsch. chem. Ges. **27**, 773 [1894].

³⁾ Org. Syntheses, Coll. Vol. **III**, 375 [1955].

⁴⁾ J. THIELE, Liebigs Ann. Chem. **271**, 127 [1892].

⁵⁾ Vgl. z. B. W. KÖNIGS, Ber. dtsch. chem. Ges. **10**, 1532 [1877].

⁶⁾ Bekannte Reaktionen von *N*-Brom-succinimid, das vorwiegend zur Bromierung in Allylstellung verwendet wird, referieren L. HORNER und E. H. WINKELMANN, Angew. Chem. **71**, 349 [1959] sowie R. FILLER, Chem. Reviews **63**, 21 [1963].

⁷⁾ Als weitere Methode, Hydrazin-Verbindungen unter Ausschluß solvolysierender Agenzien zu Azo-Verbindungen zu oxydieren, ist die Umsetzung der Hydrazin-Metallsalze $\text{X}(\text{Me})\text{N}-\text{N}(\text{Me})\text{X}$ mit Halogenen beschrieben: Vgl. z. B. R. STOLLE, Ber. dtsch. chem. Ges. **45**, 273 [1912]; H. H. INHOFFEN, H. POMMER und F. BOHLMANN, Chem. Ber. **81**, 507 [1948], oder U. WANNAGAT und C. KRÜGER, Z. anorg. allg. Chem. **326**, 288 [1964].

⁸⁾ H. BOCK und G. RUDOLPH, Chem. Ber., im Druck; vgl. auch H. BOCK und G. RUDOLPH, Chem. Ber. **94**, 1458 [1961].

⁹⁾ H. BOCK, E. BALTIN und J. KRONER, unveröffentlicht; vgl. H. BOCK, E. BALTIN, J. KRONER und G. RUDOLPH, Angew. Chem. **76**, 575 [1964]; Angew. Chem. internat. Edit. **3**, 645 [1964].

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Beispiel 1: *Oxydation von 1,2-Dibenzoyl-hydrazin mit N-Brom-succinimid zu Azodibenzoyl:* Eine Aufschlammung von 4.8 g 1,2-Dibenzoyl-hydrazin¹⁰⁾ (20 mMol) in 100 ccm Methylenchlorid wird mit 7.1 g *N*-Brom-succinimid (40 mMol) unter Eiskühlung 1 Stde. gerührt (bei Nichtanspringen hilft ein Tropfen Pyridin). Die filtrierte braune Reaktionslösung schüttelt man rasch mit wäbr. Natriumthiosulfat-Lösung und zweimal mit Wasser aus, trocknet über Natriumsulfat und destilliert das Lösungsmittel ab. Die Lösung des Rückstandes in Äther wird auf -78° gekühlt und das auskristallisierte Reaktionsprodukt kalt abgenutscht. Ausb. 3.3 g Azodibenzoyl (69%) mit Schmp. 118° (Lit.¹¹⁾: 119°).

$C_{14}H_{10}N_2O_2$ (238.3) Ber. C 70.58 H 4.23 N 11.76 Gef. C 70.44 H 4.33 N 11.44

Beispiel 2: *Oxydation von Hydrazin-1,2-bis(diphenylphosphinsulfid) mit N-Brom-succinimid zu Azo-bis(diphenylphosphinsulfid):* Man tropft zu einer Lösung von 2.32 g $(C_6H_5)_2SP-NH-NH-PS(C_6H_5)_2$ ⁸⁾ (5.0 mMol) in 50 ccm Methylenchlorid und 2 ccm Pyridin bei -20° unter Rühren langsam eine Lösung von 0.89 g *N*-Brom-succinimid (5.0 mMol) in Methylenchlorid. Bei -30° wird mit dem gleichen Vol. Petroläther versetzt, rasch zentrifugiert und vom abgesetzten Succinimid/Pyridiniumbromid-Gemisch dekantiert. Bei -78° fällt als ziegelrotes Pulver $(C_6H_5)_2SP-N=N-PS(C_6H_5)_2$ aus der violetten Lösung. Es muß bei tiefen Temperaturen isoliert und getrocknet werden; oberhalb von -20° erfolgt schlagartig Zersetzung. Die analytische Charakterisierung war daher nur über eine gasvolumetrische Bestimmung des Zersetzungs-Stickstoffs in der Hochvakuumapparatur möglich.

$C_{24}H_{20}N_2P_2S_2$ (462.5) Ber. N 6.06 Gef. N 5.75

Beispiel 3: *Darstellung von Phenylazo-diphenyl-phosphinoxid $C_6H_5-N=N-PO(C_6H_5)_2$*

a) *Aus Benzoldiazonium-tetrafluorborat und Diphenylphosphinoxid*¹²⁾: Eine Suspension von 1.92 g Benzoldiazonium-tetrafluorborat (10 mMol), 2.02 g Diphenylphosphinoxid (10 mMol), 2 g Kaliumhydrogencarbonat und 4 g wasserfreiem Natriumsulfat in 100 ccm Benzol wird bei 0° 22 Stdn. gerührt. Nach Filtrieren und Abziehen des Lösungsmittels i. Vak. hinterbleiben 2.6 g dunkelroter, zähflüssiger Rückstand, dessen äther. Lösung — bei Raumtemp. bis zur beginnenden Kristallisation eingeengt — langsam 0.67 g (22%) dunkelrotes Phenylazo-diphenyl-phosphinoxid mit Schmp. $105-106^{\circ}$ abscheidet. Misch-Schmp. mit der Substanz aus 3 b) ohne Depression.

b) *Durch Oxydation von Phenylhydrazin-2-diphenylphosphinoxid mit N-Brom-succinimid:* Zu 4.62 g $C_6H_5-NH-NH-PO(C_6H_5)_2$ ⁹⁾ (15 mMol) fügt man bei -20° innerhalb von 10 Min. 2.67 g *N*-Brom-succinimid (15 mMol). Nach 10 Min. Rühren bei 20° wird die abfiltrierte Lösung je zweimal mit 5-proz. Natriumthiosulfat-Lösung, Wasser, 0.1 *n* HCl, Wasser, verd. Kaliumhydrogencarbonat-Lösung und Wasser ausgeschüttelt. Die über Natriumsulfat getrocknete Methylenchlorid-Lösung scheidet — bei Raumtemp. bis zur beginnenden Kristallisation eingeengt — 4.1 g (90%!) dunkelrotes Phenylazo-diphenyl-phosphinoxid mit Schmp. $105-106^{\circ}$ ab.

$C_{18}H_{15}N_2OP$ (306.3) Ber. C 70.58 H 4.94 N 9.15

Gef. C 70.68 H 5.07 N 8.99 Mol.-Gew. 311 (kryoskop. in Benzol)

[578/64]

¹⁰⁾ Org. Syntheses, Coll. Vol. II, 208 [1943].

¹¹⁾ YU. S. SHABAROV, N. I. VASILEV und R. YA. LEVINA, Doklady Akademii Nauk SSSR **129**, 600 [1959], C. A. **54**, 14259 [1960].

¹²⁾ Phenylazo-phosphorsäure-Derivate synthetisierten erstmals F. SUCKFÜLL und H. HAUBRICH (Angew. Chem. **70**, 238 [1958]) auf dem angegebenen Wege; das zugrundeliegende Reaktionsprinzip der Diazosulfonat-Methode nach E. FISCHER (Liebigs Ann. Chem. **190**, 67 [1878]) konnten wir mit dem Anion Tetrafluorborat in nichtwäßrige Lösungsmittel übertragen.