

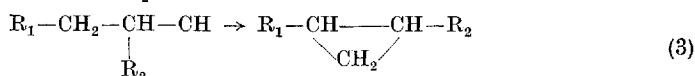
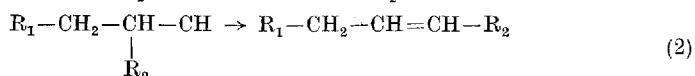
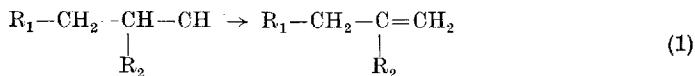
Reaktionen mit organischen Aziden. III¹⁾**Über die Gasphasepyrolyse von Alkylaziden^{*)}**Von W. PRITZKOW und D. TIMM²⁾**Inhaltsübersicht**

Acht verschiedene Alkylazide wurden bei Temperaturen zwischen 350 und 410 °C im Argonstrom zersetzt; die mittlere Verweilzeit betrug 5–10 sec. Die primär gebildeten Alkylnitrene stabilisieren sich vorzugsweise unter 1,2-Hydridverschiebung, daneben treten in geringerem Ausmaß 1,2-Umlagerungen unter Wanderung einer Alkylgruppe auf. Bei der Zersetzung von tert.-Butylazid, wo eine 1,2-Hydridverschiebung nicht möglich ist, wird die nucleophile 1,2-Umlagerung unter Wanderung einer Methylgruppe zur Hauptreaktion. Intramolekulare C—H-Einschiebungsreaktionen unter Bildung von Pyrrolidinderivaten konnten nicht nachgewiesen werden. Intramolekulare C—H-Einschiebungen unter Bildung von Aziridinen traten in geringem Umfang bei der Zersetzung von Isobutyl- und tert.-Butylazid, in beträchtlichem Maße bei der Zersetzung von Äthylazid auf.

Bei der Gasphasepyrolyse in Gegenwart von Cyclohexan wurden dieselben Produkte erhalten wie bei der reinen Azid-Pyrolyse. Eine intermolekulare C—H-Einschiebung unter Bildung der entsprechenden Cyclohexylamine ließ sich bei Einsatz von Stickstoffwasserstoffssäure, von Methylazid und von n-Butylazid nachweisen.

Das bei der Autoklav-Pyrolyse von p-Toluolsulfonylazid in Cyclohexan entstehende Nitren reagiert zu 20% unter intermolekularer C—H-Einschiebung zu N-Cyclohexyl-p-toluolsulfonamid.

Carbene können sich in unimolekularer Reaktion unter 1,2-Hydridverschiebung (1), nucleophiler 1,2-Umlagerung (2) oder intramolekularer C—H-Einschiebung (Bildung von Cyclopropanderivaten) (3) stabilisieren:

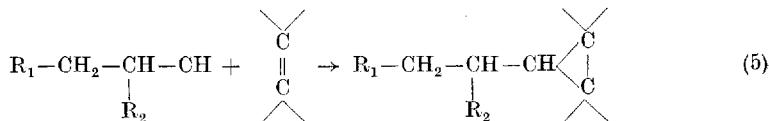
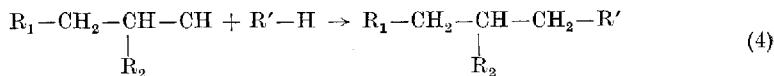


^{*)} Anm. bei der Korrektur: Photolyse von Alkylaziden siehe R. M. MORJARTY u. M. RAHMAN, Tetrahedron **21**, 2877 (1865).

¹⁾ II. Mitteilung: W. PRITZKOW u. G. POHL, J. prakt. Chem. [4], **20**, 132 (1963).

²⁾ Dissertation D. TIMM, TH Merseburg 1965.

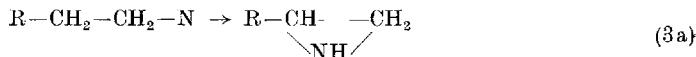
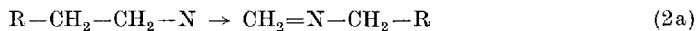
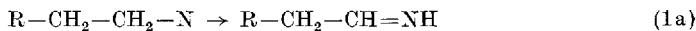
Neben diesen unimolekularen Reaktionen treten bei Anwesenheit geeigneter Reaktionspartner bimolekulare Umsetzungen ein, vor allem die C—H-Einschiebung (4) und die Addition an C=C-Doppelbindungen (5):



Prinzipiell sollte man dieselben uni- und bimolekularen Reaktionen, wie sie von Carbenen bekannt sind, auch bei der elektronisch gleichartigen Nitrenen³⁾ erwarten, welche bei der Photolyse oder Pyrolyse von Aziden entstehen. Allerdings läßt sich voraussagen, daß bei Nitrenen die unimolekularen Reaktionen gegenüber den bimolekularen bevorzugt sind, weil wegen der höheren Elektronenaffinität des Stickstoffs die Lebensdauer der Nitrene gegenüber denjenigen der Carbene kleiner sein muß.

Entsprechende Verhältnisse findet man auch beim Vergleich von Nitrenium- und Carbeniumionen. Während Carbeniumionen mit Aromaten glatt unter FRIEDEL-CRAFTS-Alkylierung reagieren, ist eine FRIEDEL-CRAFTS-Aminierung mit Nitreniumionen nur in ganz seltenen Fällen und mit schlechten Ausbeuten möglich⁴⁾.

Während Reaktionen von „starren“ (nicht umlagerungsfähigen) Nitrenen, bei denen die Reaktionen (1a) und (2) [in vielen Fällen auch (3a)] nicht möglich sind, in den letzten Jahren häufig untersucht worden sind, gibt es über das Reaktionsverhalten von einfachen Alkylnitrenen nur eine neuere Arbeit.



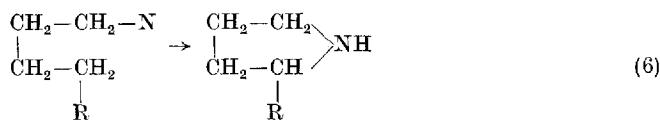
BARTON und MORGAN⁵⁾ konnten bei der Photolyse von Alkylaziden in organischen Lösungsmitteln neben den Reaktionen (1a) und (2a) nur in einem Falle (ausgehend von tert-Butylazid) die Reaktion (3a) nachweisen,

³⁾ Übersicht über Nitrenreaktionen: L. HORNER u. A. CHRISTMANN, Angew. Chem. **75**, 707 (1963). R. A. ABRAMOVITCH u. B. A. DAVIS, Chem. Reviews **64**, 149 (1964).

⁴⁾ P. KOVACIC u. J. L. FOOTE, J. Amer. chem. Soc. **83**, 743 (1961); W. LAUTERBACH, Diplomarbeit, TH Merseburg 1962; P. KOVACIC, R. L. RUSSEL u. R. P. BENNETT, J. Amer. chem. Soc. **86**, 1588 (1964).

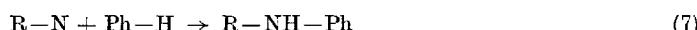
⁵⁾ D. H. R. BARTON u. L. R. MORGAN, Proc. chem. Soc. (London) **1961**, 206; J. chem. Soc. (London) **1962**, 622.

bei längerkettigen Alkylnitrenen trat Reaktion (6) in den Vordergrund, für die es aus der Chemie der Carbene kein Vorbild gibt.



Derartige Fünfring-Bildungsreaktionen sind von starren Nitrenen her lange bekannt⁶, scheinen auch wegen der Analogie zur HOFMAN-LÖFFLER-Reaktion⁷) zum mindesten für Triplett-Nitrene⁸) (welche ja als Biradikale reagieren) plausibel, doch konnten gerade in dieser Hinsicht die Angaben von BARTON und MORGAN nicht bestätigt werden⁹).

Die bimolekularen Reaktionen (4a) und (5a) wurden bisher nur bei „starren“ Nitrenen nachgewiesen, BARTON und MORGAN⁵) isolierten aber aus den Produkten der Photolyse von Alkylaziden in Benzol die entsprechenden Alkyylaniline (7).



Bei der aromatischen Substitution nach (7) handelt es sich um die am längsten bekannte Nitrenreaktion; schon CURTIUS isolierte bei der Pyrolyse von Sulfonylaziden in Aromaten die entsprechenden Anilinderivate¹⁰). Die Substitutionsregelmäßigkeiten bei dieser Reaktion deuten auf einen radikalischen Charakter, das Nitren reagiert offenbar hier wie in den meisten anderen Fällen im Triplett-Zustand¹¹). Während Reaktion (7) also bei „starren“

⁶) K. H. SAUNDERS, J. chem. Soc. (London) **1955**, 3275; G. SMOLINSKY, J. Amer. chem. Soc. **83**, 2489 (1961); J. org. Chemistry **26**, 4108 (1961); G. SMOLINSKY u. B. I. FEUER, J. Amer. chem. Soc. **86**, 3085 (1964); R. KREHER u. D. KÜHLING, Angew. Chem. **77**, 42 (1965).

⁷) S. WAWZONEK u. T. P. CULBERTSON, J. Amer. chem. Soc. **82**, 441 (1960); E. J. COREY u. W. R. HERTLER, J. Amer. chem. Soc. **82**, 1657 (1960); M. E. WOLFF, Chem. Reviews **63**, 55 (1963).

⁸) Bei der Photolyse und der Pyrolyse von Aziden entstehen zunächst Singulett-Nitrene (die intramolekulare C—H-Einschiebung bei starren Nitrenen erfolgt stereospezifisch unter Konfigurationserhaltung), doch gehen die Nitrene schnell in den Triplett-Zustand über: G. SMOLINSKY u. Mitarb., J. Amer. chem. Soc. **84**, 3213 (1962); **86**, 3085 (1964) u. **86**, 3166 (1964).

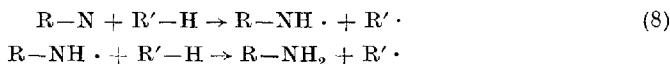
⁹) G. SMOLINSKY u. B. I. FEUER, J. Amer. chem. Soc. **86**, 3085 (1964); Fußnote 6; D. TIMM, Dissertation, TH Merseburg 1965.

¹⁰) TH. CURTIUS, J. prakt. Chem. [2], **125**, 303 (1930).

¹¹) O. C. DERMER u. M. T. EDMISON, J. Amer. chem. Soc. **77**, 70 (1955); Chem. Reviews **57**, 77 (1957); J. F. HEACOK u. M. T. EDMISON, J. Amer. chem. Soc. **82**, 3460 (1960).

Nitrenen häufig beobachtet wurde, konnte die aromatische Aminierung mit Alkylintrenen nach BARTON und MORGAN nicht reproduziert werden¹²⁾.

Eine Nebenreaktion, die sich aus dem Triplett-Charakter der Nitrene ergibt, ist ihre Umsetzung nach (8), die von BARTON und MORGAN in einigen Fällen beobachtet wurde und die auch von starren Nitrenen her bekannt ist¹³⁾:



Nach einigen Vorversuchen über die Photolyse von Aziden, die wir einerseits wegen der geringen Leistungsfähigkeit der zur Verfügung stehenden UV-Strahler, andererseits wegen der kurzen Originalmitteilung von BARTON und MORGAN⁵⁾ abbrachen, wandten wir uns der Gasphasenpyrolyse von Alkylaziden zu. Alkylazide werden in 5—10 sec Verweilzeit bei 380—400 °C nahezu vollständig zersetzt, bei Anwendung einer Strömungsapparatur (Argon als Trägergas) kann man innerhalb weniger Stunden präparative Mengen von Azid durchsetzen. Die Aufarbeitung der Reaktionsprodukte erfolgte nach Verseifung der gebildeten Imine durch Trennung der Carbonyl- und der Aminanteile und getrennte maßanalytische und papierchromatographische Bestimmung. Tab. 1 gibt die Ergebnisse unserer Untersuchungen wieder. Man erkennt, daß in allen Fällen die 1,2-Hydridverschiebung (1a) im Vordergrund steht. Nucleophile 1,2-Alkylumlagerungen (2a) treten zu 4—20% auf, nur beim tert.-Butylazid, wo eine 1,2-Hydridverschiebung nicht möglich ist, wird die 1,2-Umlagerung unter Wanderung einer Methylgruppe zur Hauptreaktion.

Die Reduktion nach (8) ist unter den angewandten Bedingungen (bei denen unimolekulare Reaktionen vor bimolekularen bevorzugt sind) zu vernachlässigen (maximal 1% Anteil an der Gesamtreaktion). Als Ringschlußprodukte konnten bei Isobutyl- und bei tert.-Butylazid geringe Mengen an 1,1-Dimethyläthylenimin nachgewiesen werden (nach Verseifung zum Aminoalkohol), aus Äthylazid entstand überraschenderweise, aber in Übereinstimmung mit Untersuchungen von LEERMAKERS¹⁴⁾ und von GEISELER und KÖNIG¹⁵⁾, in beträchtlichen Mengen Äthylenimin (nachgewiesen nach Verseifung zu Aminoäthanol).

¹²⁾ W. LAUTERBACH, Diplomarbeit, TH Merseburg 1962; D. TIMM, Dissertation, TH Merseburg 1965; s. auch Th. CURTIUS u. G. EHRHARDT, Ber. dtsch. chem. Ges. **55**, 1559 (1922).

¹³⁾ A. BERTHO, Ber. dtsch. chem. Ges. **57**, 1138 (1924); Th. CURTIUS, J. prakt. Chem. [2], **125**, 303 (1930); P. WALKER u. W. A. WATERS, J. chem. Soc. (London) **1962**, 1632; G. SMOLINSKY u. B. I. FEUER, J. org. Chemistry **29**, 3097 (1964).

¹⁴⁾ J. A. LEERMAKERS, J. Amer. chem. Soc. **55**, 2721 (1933).

¹⁵⁾ W. KÖNIG, Dissertation, Univ. Leipzig 1963; G. GEISELER u. W. KÖNIG, Z. physik. Chem. **227**, 81 (1964).

Tabelle 1
Gasphasepyrolyse von Alkylaziden bei 380—400°C im Argonstrom

| Azid | 1,2-Hydridverschiebung | 1,2-Alkylderschiebung | Reaktionsprodukte in mMol/Mol Azid | Reduktion | Ringschluss ^{a)} |
|----------------------|---|---|---|-----------|---------------------------|
| Methylazid | 1000 NH ₃ 840 CH ₂ O | — | 10 MeNH ₂ | — | — |
| Äthyazid | 550 NH ₃ 200 MeCHO | 40 MeNH ₂ 15 CH ₂ O | — | — | 350 Aminoäthanol |
| n-Butyazid | 820 NH ₃ 500 n-PrCHO | 70 n-PrNH ₂ 90 CH ₂ O | 10 n-BuNH ₂ | — | — |
| n-Octyazid | 750 NH ₃ 700 Octanal | 150 n-C ₇ H ₁₅ NH ₂ 180 CH ₂ O | 10 n-C ₈ H ₁₇ NH ₂ | — | — |
| Isobutyazid | 850 NH ₃ 800 i-PrCHO | 45 i-PrNH ₂ 50 CH ₂ O | 30 i-BuNH ₂ | — | 2 α-Hydroxyisobutylamin |
| 4-Methylpentylazid | 800 NH ₃ | 100 3-Methylbutyl- amin | 10 4-Methylpentyl- amin | — | — |
| 3,3-Dimethylbutyazid | 700 4-Methylpentanal 800 NH ₃ 820 3,3-Dimethyl- butanal | 90 CH ₂ O 160 neo-C ₃ H ₁₁ NH ₂ 140 CH ₂ O | — | — | — |
| tert-Butyazid | — | — | 600 MeNH ₂ 700 Aceton | — | 10 α-Hydroxyisobutylamin |

^{a)} nach saurer Hydrolyse nachgewiesene Produkte.

Tabelle 2
Anteil der intermolekularen Reaktionen bei der Pyrolyse von organischen Aziden in Gegenwart von
Kohlenwasserstoffen

| Azid | Kohlen- wasserstoff | Mol- verhältnis | Rk.-Bedingungen | Reaktionsprodukte in mMol/Mol Azid | |
|----------------|------------------------|--------------------|---------------------------------|------------------------------------|----------------------------|
| | | | | C—H-Einschiebung | Reduktion |
| HN_3 | Cyclohexan | 1: 14 | 395 °C | 1 Cyclohexyamin | 1000 Ammoniak |
| | Benzol | 1: 8 | 385 °C | 1 Anilin | 1000 Ammoniak |
| | Cyclohexen | 1: 9 | 395 °C | a) | 950 Ammoniak |
| | Cyclohexan | 1: 7 | 400 °C | 4 N-Methylcyclohexyamin | 1 MeNH ₂ |
| | Benzol | 1: 7 | 405 °C | 1 N-Methylanilin | 1 MeNH ₂ |
| | Cyclohexan | 1: 1 | 395 °C | — | 1 n-BuNH ₂ |
| MeN_3 | Cyclohexan | 1: 4 | 365 °C | 6 n-Butylcyclohexyamin | 1 n-BuNH ₂ |
| | Cyclohexan | 1: 10 | 395 °C | 6 n-Butylcyclohexyamin | 1 n-BuNH ₂ |
| | Cyclohexan | 1: 20 | 220 °C/ 6 Stunden ^{b)} | 1 n-Butylcyclohexyamin | 11 n-BuNH ₂ |
| | Cyclohexan | 1: 20 | 120 °C/11 Stunden ^{b)} | 170 Cyclohexyamin ^{c)} | 400 Ammoniak ^{c)} |
| | Cyclohexan | 1: 20 | 120 °C/11 Stunden ^{b)} | 170 Cyclohexyamin ^{c)} | 400 Ammoniak ^{c)} |
| | Cyclohexan | 1: 20 | 120 °C/11 Stunden ^{b)} | 170 Cyclohexyamin ^{c)} | 400 Ammoniak ^{c)} |

a) Als Produkt der Addition an die C=C-Doppelbindung entstanden 15 mMol/Mol Cyclohexenimin, nachgewiesen nach saurer Verseifung als trans-2-Aminocyclohexanol.

b) Versuch wurde im Autoklaven ausgeführt.

c) nach Verseifung.

Pyrrolidinderivate, die bei unserer Aufarbeitungs- und Analysenmethode auch in kleinen Mengen hätten erfaßt werden müssen, wurden nicht mit Sicherheit nachgewiesen, obwohl in den meisten Fällen authentische Vergleichssubstanzen vorhanden waren bzw. hergestellt wurden.

Wurde die Gasphasepyrolyse der Azide in Gegenwart von Cyclohexan vorgenommen, so konnten maximal 0,6% Produkte der intermolekularen C—H-Einschiebung nachgewiesen werden (Tab. 2), die unimolekularen Reaktionen standen auch bei Anwendung eines 10fachen Cyclohexanüberschusses im Vordergrund, und die Gesamtbilanz blieb innerhalb der Fehlergrenzen dieselbe, wie sie in Tab. 2 angegeben ist. Auch bei der Pyrolyse von Methylazid in Gegenwart von Benzol konnte nur in Spuren N-Methylanilin nachgewiesen werden, Reaktion (7) ist also bei der Gasphasepyrolyse von Alkylaziden bedeutungslos.

Auch bei der Gasphasepyrolyse von Stickstoffwasserstoffsäurelösungen in Cyclohexan oder in Benzol konnten nur Spuren ($\sim 0,1\%$) Cyclohexylamin bzw. Anilin nachgewiesen werden, auch der „starre“ Grundkörper der Nitrene NH reagiert also unter diesen Bedingungen nur in ganz untergeordnetem Maße mit C—H-Bindungen oder aromatischen Systemen (als Hauptprodukt entsteht Ammoniak). Lösungen von HN_3 in Cyclohexen lieferten 1,5% Cyclohexenimin (das nach Verseifung als trans-2-Aminocyclohexanol nachgewiesen wurde), hier trat also Reaktion (5a) in merklichem Ausmaß ein.

Wurde die Pyrolyse von n-Butylazid/Cyclohexan-Lösungen im Autoklaven vorgenommen, dann war die Zersetzung nach etwa 5 Stunden bei 220°C vollständig. Bei der Aufarbeitung wurden neben den Verbindungen, die bei der Gasphasepyrolyse anfielen, große Mengen an nichtidentifizierten basischen Kondensationsprodukten gefunden, die wahrscheinlich während der langen Reaktionszeit aus den Iminen entstanden waren. Theoretisch erwarteten wir bei der Druckpyrolyse eine Begünstigung der bimolekularen Reaktionen (4a) und (8). Tatsächlich wurden etwa 10% n-Butylamin gebildet, n-Butylcyclohexylamin konnte aber nicht sicher nachgewiesen werden.

Wurde bei $120-130^\circ\text{C}$ und 11 Stunden Verweilzeit eine p-Toluolsulfonylazid/Cyclohexan-Lösung im Autoklaven zersetzt, dann ließen sich nach Verseifung der Reaktionsprodukte 15–20% Cyclohexylamin (neben 40% Ammoniak) nachweisen. Das starre p-Toluolsulfonylnitren reagiert also erwartungsgemäß entsprechend den bimolekularen Reaktionen (4a) und (8).

Beschreibung der Versuche

Herstellung der Azide

Methylazid¹⁶⁾ und Äthylazid¹⁷⁾ wurden durch Umsetzung der entsprechenden Dialkylsulfate mit Natriumazid erhalten. n-Butylazid wurde aus dem Bromid und NaN_3 in wäßriger methanolischer Lösung hergestellt¹⁾ analog wurden Isobutylazid¹⁸⁾, 4-Methylpentylazid

¹⁶⁾ O. DIMROTH u. W. WISLICENUS, Ber. dtsch. chem. Ges. **38**, 1573 (1905).

¹⁷⁾ H. STAUDINGER u. E. HAUSER, Helv. chim. Acta **4**, 861 (1921).

¹⁸⁾ P. A. S. SMITH, J. M. CLEGG u. J. LACKRITZ, J. org. Chemistry **23**, 1595 (1958).

und n-Octylazid¹⁹⁾ gewonnen. 3,3-Dimethylbutylazid wurde durch 60stündiges Kochen einer Mischung aus 1 Mol Neohexylchlorid²⁰⁾, 2 Mol Natriumazid, 1000 ml Methanol und 200 ml Wasser gewonnen und durch Fraktionierung über eine 50-cm-Vigreux-Kolonne (Rücklaufverhältnis 3:1) gereinigt. tert-Butylazid konnte weder aus tert-Butylechlorid noch aus tert-Butylbromid und Natriumazid in reiner Form gewonnen werden, auch die Umsetzung von tert.-Butanol oder Isobutylethen mit Stickstoffwasserstoffssäure in Gegenwart von Schwefelsäure oder Trichloressigsäure führte nicht zu einem reinen Produkt. Immer war das Azid mit dem Ausgangsprodukt, mit dem Lösungsmittel, mit tert.-Butanol und mit tert-Butyläthern verunreinigt, der Gehalt der gewonnenen Fraktionen an tert.-Butylazid lag bestenfalls bei etwa 60%. Schließlich wurde auf die Isolierung von reinem tert.-Butylazid verzichtet, es wurde eine Lösung von tert.-Butylazid in Cyclohexan hergestellt. Ein Gemisch aus 6 Mol tert.-Butylechlorid, 12 Mol Natriumazid, 1400 ml Wasser und 900 ml Methanol wurde 60 Stunden lang am Rückfluß gekocht. Das Reaktionsgemisch wurde mit 400 ml Cyclohexen ausgeschüttelt, die organische Phase dreimal mit je 200 ml Wasser gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Die Destillation bei 300 Torr über eine 60-cm-Raschigkolonne lieferte 200 g einer Fraktion vom $K_p = 50-53^\circ\text{C}/300$ Torr, die nach gaschromatographischer Analyse 18% tert.-Butylazid enthielt. In den niedriger siedenden Fraktionen waren noch tert.-Butanol und tert.-Butylechlorid enthalten. p-Toluolsulfonylazid wurde aus p-Toluolsulfochlorid und Natriumazid gewonnen²¹⁾.

In Tab. 3 sind die physikalischen Daten der gewonnenen Azide zusammengestellt. Tab. 4 enthält die Analysenwerte der noch nicht vorbeschriebenen Verbindungen.

Tabelle 3
Physikalische Daten der dargestellten Azide

| Azid | Ausbeute % d. Th. | Kp. $^\circ\text{C}/\text{Torr}$ | $n_D/20^\circ\text{C}$ | F. $^\circ\text{C}$ | Lit. |
|-----------------------|-------------------|----------------------------------|------------------------|---------------------|----------------|
| Methylazid | 41 | 21-23/760 | — | — | ¹⁶⁾ |
| Äthylazid | 42 | 47-49/750 | — | — | ¹⁷⁾ |
| n-Butylazid | 80 | 51-52/100 | — | — | ¹⁾ |
| Isobutylazid | | 43/100 | 1,4179 | — | ¹⁸⁾ |
| 4-Methylpentylazid | 65 | 66-68/40 | 1,4295 | — | — |
| 3,3-Dimethylbutylazid | 76 | 42-43/15 | 1,4292 | — | — |
| n-Octylazid | 76 | 63/3 | 1,4398 | — | ¹⁹⁾ |
| p-Toluolsulfonylazid | 92 | — | — | 21-22 | ²¹⁾ |

Tabelle 4
Analysenwerte der neu dargestellten (bisher nicht beschriebenen) Azide

| Azid | Bruttoformel (Molgewicht) | $D/20^\circ\text{C}$ | $n_D/20^\circ\text{C}$ | Analysenwerte % | | |
|-----------------------|-------------------------------------|----------------------|------------------------|-----------------|-------|-------|
| | | | | C | H | N |
| 4-Methylpentylazid | $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{N}_3$ | 0,7694 | 1,4295 | gef.: 56,65 | 10,14 | 33,25 |
| | | | | ber.: 56,66 | 10,30 | 33,04 |
| 3,3-Dimethylbutylazid | $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{N}_3$ | 0,7685 | 1,4292 | gef.: 56,70 | 10,19 | 31,78 |
| | | | | ber.: 56,66 | 10,30 | 33,04 |

¹⁹⁾ E. LIEBER, T. S. CHAO u. C. N. R. RAO, J. org. Chemistry **22**, 238 (1957).

²⁰⁾ L. SCHMERLING, J. Amer. chem. Soc. **67**, 1152 (1945).

²¹⁾ TH. CURTIUS u. H. CRAEMER, J. prakt. Chem. [2], **125**, 323 (1930).

Tabelle 5
Papierchromatographie von Aminoverbindungen
 R_F -Werte auf S u. S 2043 b

| Aminoverbindung | a) | Formiat b) | c) | 3,5-Dinitro- benzamid ^{d)} |
|--|------|---------------|------|--|
| NH ₃ | 0,18 | 0,14 | — | 0,05 |
| MeNH ₂ | 0,21 | 0,22 | — | 0,18 |
| EtNH ₂ | 0,33 | 0,26 | — | 0,29 |
| n-PrNH ₂ | 0,40 | — | — | 0,49 |
| i-PrNH ₂ | 0,40 | — | — | 0,42 |
| n-BuNH ₂ | 0,53 | — | — | 0,55 |
| i-BuNH ₂ | 0,50 | — | — | 0,51 |
| tert.-BuNH ₂ | 0,51 | — | — | 0,60 |
| n-AmNH ₂ | — | — | — | 0,62 |
| i-Bu-CH ₂ -NH ₂ | 0,63 | — | — | — |
| neo-C ₅ H ₁₁ NH ₂ | 0,57 | — | 0,10 | 0,59 |
| i-Bu-CH ₂ -CH ₂ -NH ₂ | 0,67 | — | — | — |
| tert.-Bu-CH ₂ -CH ₂ -NH ₂ | 0,65 | — | 0,20 | 0,65 |
| cyclo-C ₆ H ₁₁ NH ₂ | 0,63 | — | — | — |
| PhNH ₂ | 0,86 | — | — | — |
| n-C ₇ H ₁₅ NH ₂ | 0,78 | — | 0,36 | 0,78 |
| n-C ₈ H ₁₇ NH ₂ | 0,86 | — | 0,50 | 0,82 |
| Aminoäthanol | — | 0,19 | — | — |
| 2-Hydroxy-n-butylamin | 0,33 | — | — | — |
| 2-Hydroxy-isobutylamin | 0,33 | — | — | — |
| 2-Amino-isobutanol | 0,32 | — | — | — |
| trans-2-aminocyclohexanol | 0,30 | — | — | — |
| Äthylenimin | — | — | — | 0,47 |
| 3,3-Dimethyläthylenimin | — | — | — | 0,75 |
| Pyrrolidin | 0,25 | — | — | 0,64 |
| 2,2-Dimethylpyrrolidin | 0,40 | — | — | — |
| 2-n-Butylpyrrolidin | 0,68 | — | 0,12 | — |
| N-Methylcyclohexylamin | 0,64 | — | — | 0,59 |
| N-Äthylcyclohexylamin | 0,73 | — | — | — |
| N-n-Propylcyclohexylamin | 0,75 | — | — | — |
| N-n-Butylcyclohexylamin | 0,79 | — | — | 0,92 |
| N-n-Amylcyclohexylamin | 0,92 | — | — | — |
| N-Methylanilin | 0,90 | — | — | — |

a) Isobutanol/Ameisensäure/Wasser (4:1:5),

b) n-Butanol/Ameisensäure/Wasser (4:1:5),

c) 2-Äthylhexanol/Ameisensäure/Wasser (4:1:5),

d) Äthylbenzol/Monomethylformamid/Wasser (80:18:2)¹⁾.

Gasphasepyrolyse

Die Pyrolyse wurde in einem mit Quarzscherben gefüllten, von außen elektrisch beheizten Glasrohr ausgeführt, in dessen Inneres eine Thermoelementenhülse aus Glas eingeführt war. Die Azide wurden entweder bei konstanter Temperatur im Argonstrom verdampft und

Tabelle 6
Derivate der Hauptreaktionsprodukte

| Reaktionsprodukt | gewonnen aus | Bruttoformel (Mol-Gew.) | Smp. °C | Analysenwerte | | | % N | Lit. |
|--|--|---|-------------|----------------------------|----------------|----------------|--------|------|
| | | | | C | H | C | | |
| Formaldehyd | MeN ₃ | DNP ₂ H C ₇ H ₈ N ₂ O ₄ (210,2) | 163—164 | gef.: 41,87 ber.: 40,00 | 3,04 2,88 | 26,36 26,66 | 22) | |
| n-Butyraldehyd | n-BuN ₃ | DNP ₂ H C ₁₀ H ₁₂ N ₂ O ₂ (252,2) | 119—120 | gef.: 48,04 ber.: 47,62 | 4,69 4,80 | 22,19 22,22 | 22) | |
| Isobutyraldehyd | i-BuN ₃ | DNP ₂ H C ₁₀ H ₁₂ N ₂ O ₂ (252,2) | 184 | gef.: 47,95 ber.: 47,62 | 4,84 4,80 | 22,54 22,22 | 22) | |
| Aceton | tert-BuN ₃ | DNP ₂ H C ₉ H ₁₀ N ₂ O ₄ (238,2) | 128—129 | gef.: 45,63 ber.: 45,38 | 4,33 4,23 | 23,62 23,52 | 22) | |
| 3,3-Dimethylbutyraldehyd | tert-Bu—CH ₂ —CH ₂ —N ₃ | DNP ₂ H C ₁₂ H ₁₇ N ₂ O ₄ (280,3) | 144—145 | gef.: 51,28 ber.: 51,42 | 5,45 5,75 | 20,26 19,99 | 22) | |
| Octanal | n-C ₈ H ₁₇ N ₃ | DNP ₂ H C ₁₄ H ₂₀ N ₂ O ₄ (308,3) | 102—103 | gef.: 54,60 ber.: 54,54 | 6,44 6,54 | 18,49 18,17 | 22) | |
| NH ₃ | HN ₃ , MeN ₃ , EtN ₃ | Pikrat C ₆ H ₆ N ₄ O ₇ (246,1) | 200 (Zers.) | gef.: 29,33 ber.: 29,28 | 1,82 2,46 | 22,39 22,76 | 22) | |
| Aminoäthanol | EtN ₃ | Pikrat C ₈ H ₁₀ N ₄ O ₈ (290,2) | 158 | gef.: 33,54 ber.: 33,11 | 3,35 3,47 | 19,31 19,31 | 22) | |
| n-PrNH ₂ | n-BuN ₃ | Phenylharnstoff C ₁₀ H ₁₄ N ₂ O (178,2) | 115—116 | gef.: 67,05 ber.: 67,38 | 7,58 7,92 | 15,58 15,72 | 24) | |
| i-PrNH ₂ | i-BuN ₃ | Pikrat C ₉ H ₁₂ N ₄ O ₇ (288,2) | 155—156 | gef.: 37,79 ber.: 37,50 | 4,03 4,20 | 19,90 19,44 | 27) | |
| i-Bu—CH ₂ —NH ₂ | i-Bu—CH ₂ —CH ₂ —N ₃ | Hydrochlorid C ₅ H ₁₄ CIN (123,6) | 218 | gef.: 49,12 ber.: 48,58 | 11,48 11,41 | 10,99 11,33 | 25) | |
| neo-C ₈ H ₁₁ NH ₂ | tert-Bu—CH ₂ —CH ₂ —N ₃ | Phenylharnstoff C ₁₂ H ₁₅ N ₂ O (206,3) | 163—164 | gef.: 70,31 ber.: 69,87 | 8,64 8,80 | 12,94 13,58 | 28) | |

Tabelle 6 (Fortsetzung)

| Reaktionsprodukt | gewonnen aus | Derivat | Bruitotformel (M. G.) | Smp. °C | C | H | N | Lit. |
|--|---|---|-----------------------|----------------------------|----------------|----------------|---|----------------|
| n-C ₇ H ₁₅ NH ₂ | n-C ₈ H ₁₇ N ₃ | Phenylharnstoff C ₁₄ H ₂₂ N ₂ O (234,3) | 56—58 | gef.: 71,89 ber.: 71,75 | 9,47 9,46 | 12,11 11,96 | | ²⁹⁾ |
| cyclo-C ₈ H ₁₁ NH ₂ | TsN ₃ + Cyclohexan | Hydrochlorid C ₆ H ₁₄ CIN (135,6) | 206—208 | gef.: 53,16 ber.: 53,13 | 10,34 10,40 | 10,40 10,33 | | ²²⁾ |

so in die Pyrolysezone geführt, oder sie wurden mit Hilfe einer Kolbenpumpe eindosiert. Bei den Versuchen mit Azid-Lösungen wurde stets mit einer Dosierpumpe gearbeitet. Das den Pyrolyeofen verlassende Reaktionsgemisch wurde über einen Schlangenkühler in eine Kühlfalle geleitet, welche auf —60°C gehalten wurde; hinter die Kühlfalle wurden noch zwei Waschflaschen mit 2 n H₂SO₄ geschaltet.

Aufarbeitung der Reaktionsprodukte

Der Inhalt der Kühlfalle wurde mit dem der beiden Waschflaschen vereinigt. Nach Zusatz von 250 ml 2 n H₂SO₄ wurden die Carbonylverbindungen mit Wasserdampf abdestilliert. Unter Eiskühlung wurden mehrere Fraktionen aufgefangen, die mit Methanol auf 100 ml aufgefüllt wurden. Ein aliquoter Anteil wurde jeweils nach Zugabe einer 0,5 m Hydroxymlainchlorhydrat-Lösung mit 0,5 n NaOH gegen Bromphenolblau titriert³⁰⁾, die Destillation wurde abgebrochen, sobald kein merklicher Carbonylgehalt mehr im Destillat nachweisbar war. Die Gesamtausbeute an Carbonylverbindungen wurde durch Summierung der Titrationsergebnisse in den einzelnen Fraktionen erhalten. Der nach Abtreiben der Carbonylverbindungen verbleibende Rückstand wurde mit 3proz. Natronlauge versetzt und einer Wasserdampfdestillation unterworfen, wobei der Vorstoß in vorgelegte 0,5 n HCl eintauchte. Durch Rücktitration der unverbrauchten Säure gegen Methylrot wurde die Ausbeute an Aminen + Ammoniak bestimmt.

Wie Tab. 2 zeigt, war die Amin-Ausbeute stets ungefähr quantitativ, während die Ausbeute an Carbonylverbindungen nur zwischen 50—80% lag. Offenbar findet unter den Reaktions- und Aufarbeitungsbedingungen teilweise eine Kondensation der Carbonylverbindungen statt. Die Carbonylverbindungen wurden als 2,4-Dinitrophenylhydrazone³¹⁾, die Amine

²²⁾ S. M. McELVAIN, The Characterization of Organic Compounds, New York 1953.

²³⁾ F. C. WHITMORE u. A. H. HOMEYER, J. Amer. chem. Soc. **55**, 4555 (1933).

²⁴⁾ Beilsteins Handbuch der org. Chemie, 1. Eg.-Werk, **12**, 231.

²⁵⁾ J. HEILBRON u. Mitarb., Dictionary of Organic Compounds, New York 1953.

²⁶⁾ Beilsteins Handbuch der org. Chemie, Hauptw. **6**, 276.

²⁷⁾ Beilsteins Handbuch der org. Chemie, 2. Eg.-Werk, **4**, 629.

²⁸⁾ Beilsteins Handbuch der org. Chemie, Hauptw. **12**, 349.

²⁹⁾ Beilsteins Handbuch der org. Chemie, Hauptw. **12**, 350.

³⁰⁾ J. MITCHELL, Org. Analyses **1**, 245 (1953).

³¹⁾ W. PRITZKOW u. Mitarb., Chem. Ber. **93**, 2151 u. 2156 (1960).

als 3,5-Dinitrobenzamide³¹) oder als Formiate³²) getrennt, identifiziert und halbquantitativ bestimmt. Die Hauptprodukte wurden außerdem in Derivate überführt und so identifiziert (Tab. 6).

Darstellung der Vergleichssubstanzen

3,3-Dimethyläthylenimin wurde aus 2-Aminoisobutanol³³), α -Hydroxyisobutylamin wurde durch Hydrierung von α -Hydroxyisobutyraldoxim dargestellt³⁴).

2,2-Dimethylpyrrolidin wurde durch Lithiumalanat-Reduktion aus 2,2-Dimethylpyrrolidon³⁵), 2-n-Butylpyrrolidin wurde durch hydrierende Spaltung von Pyrrolidin³⁶) erhalten. α -Hydroxy-n-butylamin erhielten wir durch Lithiumalanat-Reduktion von Propionaldehyd-cyanhydrin³⁷).

Für ihre Mithilfe bei der Darstellung der Azide und bei der Aufarbeitung der Zersetzungspprodukte danken wir Frau G. LAUTERBACH.

³²) W. PRITZKOW u. A. SCHUBERTH, Chem. Ber. **93**, 1725 (1960).

³³) T. L. CAIRNS, J. Amer. chem. Soc. **63**, 871 (1941).

³⁴) K. A. OGLEBLIN, J. allg. Chem. (russ.) **22**, 2121 (1952).

³⁵) Org. Syntheses, Coll. Vol. 4, 354 (1963).

³⁶) W. REPPE u. Mitarb., Liebigs Ann. Chem. **596**, 154 (1955).

³⁷) R. F. NYSTRÖM u. W. G. BROWN, J. Amer. chem. Soc. **70**, 3338 (1948).

Merseburg, Institut für Chemie und Technologie der organischen Grund- und Zwischenprodukte der TH für Chemie „Carl Schorlemmer“, Merseburg.

Bei der Redaktion eingegangen am 27. März 1965.