

Bildung von Diimid durch Aminierungsreaktionen

Von E. SCHMITZ, R. OHME und G. KOZAKIEWICZ

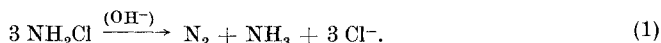
Inhaltsübersicht

Diimid wird als Zwischenstufe der alkalischen Zersetzung von Chloramin bzw. Hydroxylamin-O-sulfonsäure durch seine hydrierende Wirkung auf Mehrfachbindungen nachgewiesen. Seine Bildung wird als Folge von Aminierungsreaktionen verständlich, in deren Verlauf Hydroxylion, Hydroxylamin und Hydrazin aminiert werden. Hydrazin wird durch Hydroxylamin-O-sulfonsäure zu Triazan aminiert, das in zwei Richtungen zu Ammoniak und Diimid zerfallen kann, wie Versuche mit ^{15}N -Markierung zeigen.

Summary

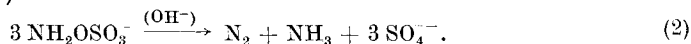
Diimide, $\text{HN}=\text{NH}$, has been identified as an intermediate in the alkaline hydrolysis of chloramine and hydroxylamine O-sulfonic acid (I) by means of its hydrogenating action on multiple bonds. Its formation appears to occur as a continuation of amination reactions in the course of which the hydroxide ion, hydroxylamine and hydrazine are aminated. Hydrazine is aminated by I to the instable triazane, decomposing to ammonia and diimide via two reaction paths which have been demonstrated by ^{15}N experiments.

Nach RASCHIG¹⁾ verläuft der alkalische Zerfall des Chloramins gemäß der Bruttogleichung



Über die Einzelvorgänge ist noch nicht viel bekannt, obwohl im Zusammenhang mit der RASCHIG'schen Hydrazinsynthese viel über Chloramin gearbeitet wurde²⁾. Als erster Schritt ist die Bildung von Hydroxylamin schon lange in der Diskussion und durch ANBAR und YAGIL³⁾ gesichert.

Der alkalische Zerfall der Hydroxylamin-O-sulfonsäure (HOS) verläuft weitgehend analog⁴⁾.



¹⁾ F. RASCHIG, Schwefel- und Stickstoffstudien, Leipzig-Berlin, S. 76 (1924).

²⁾ Zusammenfassung bei J. JANDER u. J. FISCHER, Z. anorg. allg. Chem. **313**, 14–36 (1961).

³⁾ R. E. MCCOY, J. Amer. chem. Soc. **76**, 1447 (1954); M. ANBAR u. G. YAGIL, J. Amer. chem. Soc. **84**, 1790 (1962).

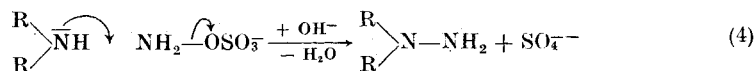
⁴⁾ F. SOMMER, O. F. SCHULZ u. M. NASSAU, Z. anorg. allg. Chem. **147**, 146 (1925).

Wir kamen mit dem Problem bei Untersuchungen der Reaktionen organischer Moleküle mit Chloramin bzw. HOS in Berührung⁵⁾. Es hatte sich gezeigt, daß alle Reaktionen auf den Typus einer Aminierung zurückzuführen sind:



Y = Aminierungspartner X = -Cl bzw. -OSO₃⁻

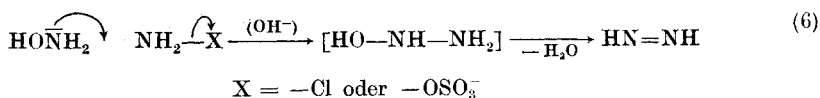
Beispielsweise lassen sich sekundäre Amine mit HOS zu Dialkylhydrazinen aminieren⁶⁾.



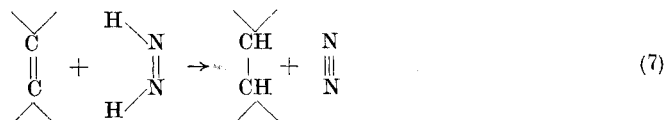
Es zeigte sich, daß die alkalische Zersetzung der HOS als eine Folge von derartigen Aminierungen verläuft. Die Bildung von Hydroxylamin aus Chloramin bzw. HOS ist bereits eine Aminierung: Aminierungspartner ist das Hydroxylion.



Formuliert man die Weiterreaktion des Hydroxylamins wieder als Aminierung (Gl. 6), so erhält man über das sicher instabile Hydroxyhydrazin Diimid.



An dieser Gleichung läßt sich experimentell ansetzen, weil Diimid als kurzlebige Verbindung bekannt und leicht nachzuweisen ist. Es ist ein außerordentlich wirksames und spezifisches Hydrierungsmittel für symmetrische Mehrfachbindungen.



Wir konnten zeigen, daß alkalische Lösungen von HOS bzw. Chloramin die typischen Hydrieeigenschaften des Diimids aufweisen⁷⁾.

⁵⁾ E. SCHMITZ, Angew. Chem. **76**, 197 (1964).

⁶⁾ R. GÖSL u. A. MEUWSEN, Chem. Ber. **92**, 2521 (1959).

⁷⁾ Vorläufige Mitteilung E. SCHMITZ u. R. OHME, Angew. Chem. **73**, 807 (1961).

Wie Tab. 1 zeigt, verlaufen diese Hydrierungen sogar mit ausgezeichneten Ausbeuten. Das Olefin — aus Löslichkeitsgründen wurden ungesättigte Carbonsäuren verwendet — wird einfach in wäßrig-alkalischer Lösung mit

Tabelle 1
Hydrierung ungesättigter Verbindungen mit alkalischer HOS- bzw. Chloraminlösung

Ungesättigte Verbindung	Ausbeute an isoliertem Hydrierungsprodukt (%) bei Verwendung von	
	HOS	Chloramin
Zimtsäure	99	85
Fumarsäure	82	49
Undecensäure	83	55
Azobenzol	78	
Butindiol	33	

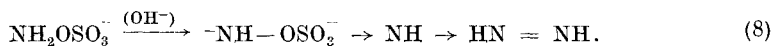
HOS versetzt. Nach eintägigem Stehen bei Raumtemperatur ist die HOS zersetzt. Die Olefine sind dann in den angegebenen Ausbeuten hydriert. Azobenzol wurde zu Hydrazobenzol, Butindiol zu Butandiol hydriert.

Grundsätzlich gleichartig verlaufen die Hydrierungen bei Verwendung von Chloramin. Die Ausbeuten sind etwas schlechter.

Diese neue Bildungsweise des Diimids unterscheidet sich wesentlich von den bisher bekannten¹⁰⁾.

Bisher gingen alle Darstellungsweisen von Verbindungen aus, die bereits eine N—N-Bindung enthielten (Hydrazinderivate oder Azoverbindungen). In unserem Falle wurden beide N—N-Bindungen des Diimids neu geknüpft.

Die Ergebnisse der Hydrierung mit HOS decken sich mit inzwischen bekannt gewordenen Beobachtungen von APPEL und BÜCHNER⁸⁾). Die Autoren diskutieren für die Diimidbildung einen Zerfall der HOS in Imen, das dimerisieren oder HOS angreifen soll⁹⁾.



Von anderen Autoren ist aber schon festgestellt worden, daß Reaktionen der HOS in Lösung nicht über Imen verlaufen³⁾¹¹⁾. Damit wird auch die Reaktion von Imen mit HOS unwahrscheinlich; die Dimerisierung des Imens würde die geringe Wahrscheinlichkeit seines Auftretens zum Quadrat erheben und kann daher außer Betracht bleiben.

Die in Gl. (6) formulierte Diimidbildung durch Aminierung von Hydroxylamin läßt sich durch einige Versuche stützen. Man kann nämlich den alkalischen Zerfall der HOS durch Zusatz von einem Mol Hydroxylamin um mehr als eine Zehnerpotenz beschleunigen. Nach 7 Minuten sind in Gegenwart von Hydroxylamin 40% der HOS zersetzt, was in Abwesenheit von Hydroxylamin 300 Minuten erfordert. Dabei geht der Stickstoff beider Verbindungen in Diimid über: Azobenzol wird bei Umsetzung mit 1 Mol HOS und 1 Mol Hydroxylamin zu 78% hydriert. Wenn nur die HOS Diimid geben

⁸⁾ R. APPEL u. W. BÜCHNER, Angew. Chem. **73**, 807 (1961).

⁹⁾ R. APPEL u. W. BÜCHNER, Liebigs Ann. Chem. **654**, 1 (1962).

¹⁰⁾ Übersicht bei S. HÜNIG u. W. ECKARDT, Chem. Ber. **95**, 2498 (1962).

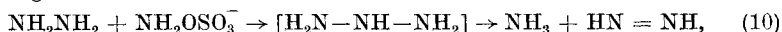
¹¹⁾ L. HORNER u. A. CHRISTMANN, Angew. Chem. **75**, 707 (1963).

würde, dürfte die Ausbeute nicht über 50% liegen. Da die Ausbeute dieser Hydrierung das entscheidende Argument für die Diimidbildung aus HOS und Hydroxylamin ist, haben wir den Versuch mit einem anderen Wasserstoffacceptor wiederholt. Undecensäure wird mit 2 Mol HOS in 72proz. Ausbeute hydriert, mit je 1 Mol Hydroxylamin und HOS in 70proz. Ausbeute. Bei der Diimidbildung kann also die Hälfte der HOS durch Hydroxylamin ersetzt werden, wie es Gl. (6) verlangt.

In Abwesenheit eines Wasserstoffacceptors hydriert Diimid sich selbst¹²).



Damit ist ein Produkt des beobachteten Bruttoumsatzes (Gl. (2)), der Stickstoff, bereits erklärt. Das Auftreten von Hydrazin in Gl. (9) an Stelle des im Versuch (Gl. (2)) beobachteten Ammoniaks zeigt, daß die Reaktionsfolge weitergehen muß. Schreibt man die Reaktion von Hydrazin mit HOS wieder als Aminierung,



so sollte man über das sicher instabile, noch unbekannte Triazan äquivalente Mengen Ammoniak und Diimid erwarten. Über die Möglichkeit, mit Hydrazin und HOS die für Diimid typischen Hydrierungen durchzuführen, hat bereits APPEL⁹) berichtet. Es ließ sich leicht zeigen, daß je Mol HOS 1 Mol Ammoniak entsteht. Damit ist auch das Ammoniak der Bruttogleichung erklärt.

Addition der Gln. (5), (6) (9) und (10)



liefert den beobachteten Bruttoumsatz (Gl. (2)), der sich damit als Summe von drei im Typ gleichen Aminierungsreaktionen und einer Disproportionierung darstellt.

Der entscheidende Schritt der von uns durchgeführten Hydrierungsreaktionen, die Aminierung des Hydroxylamins (Gl. (6)) ist mit allen Versuchsergebnissen in Einklang; für einen direkten Nachweis des aminierten Hydroxylamins ($\text{HO}-\text{NH}-\text{NH}_2$) sehen wir jedoch keine Möglichkeit.

Anders liegt der Fall jedoch bei der Aminierung des Hydrazins (Gl. (10)). Auch Triazan ist sicher nicht stabil. Bei seinem Zerfall kann aber mit gleicher Wahrscheinlichkeit die neugeknüpfte N—N-Bindung oder die N—N—

¹²) S. HÜNIG, H.-R. MÜLLER u. W. THIER, Angew. Chem. **75**, 298 (1963).

Bindung des ursprünglichen Hydrazins gespalten werden. Bei Einsatz von ^{15}N -markiertem Hydrazin sollte daher ^{15}N -Ammoniak nachweisbar sein. Tatsächlich ließ sich bei der Umsetzung von ^{14}N -HOS mit ^{15}N -Hydrazin markiertes Ammoniak nachweisen¹³); die gefundenen Werte (25% in Gegenwart von Natronlauge, 10% bzw. 12% in Gegenwart von Hydrogencarbonatlösung) liegen jedoch unterhalb der bei völliger Äquivalenz zu erwartenden 50%. Damit ist Triazan zumindest für einen Teil des gebildeten Ammoniaks Zwischenstufe.

Es kann noch nicht entschieden werden, ob eine Parallelreaktion zwischen Hydrazin und HOS nach einem anderen Mechanismus zu unmarkiertem Ammoniak führt oder Triazan so instabil ist, daß sein Zerfall schon einsetzt, bevor die Gleichwertigkeit der beiden äußeren N-Atome voll realisiert ist.

Wie komplex eine quantitative Untersuchung der HOS-Zersetzung wäre, zeigt folgende Überlegung: Die Reaktionen (5), (6) und (10) verbrauchen nicht nur Aminierungsmittel, sondern erzeugen wieder neue aminierbare Verbindungen. Die drei Reaktionen sind also so miteinander verzahnt, daß sie sich nicht unabhängig voneinander untersuchen lassen.

Den Mitarbeitern des Instituts für stabile Isotope der Deutschen Akademie der Wissenschaften in Leipzig, insbesondere Herrn Dr. HÜBNER, danken wir für die Durchführung der massenspektrometrischen Analysen.

Experimenteller Teil

1. Hydrierungen mit Hydroxylamin O-sulfonsäure (HOS)

Die ungesättigte Verbindung wurde in 2n KOH bzw. NaOH gelöst und bei 0° unter Umrühren portionsweise mit HOS⁶) versetzt. Der Ansatz blieb eine Nacht im Kühlschrank und einen Tag bei Zimmertemperatur stehen. Dann wurde er angesäuert und das Hydrierungsprodukt abgetrennt.

a) Zimtsäure. Ansatz: 1,5 g Zimtsäure (10,1 mMol), 50 cm³ 2n KOH, 4,9 g 92,6proz. HOS (40 mMol). Mit konz. HCl wurde ein Öl gefällt, das beim Stehenlassen kristallisierte. Rohprodukt 1,5 g Hydrozimtsäure (99% d. Th.), Schmp. 46–48° (aus verd. HCl), Lit.¹⁴): 48°.

b) Fumarsäure. Ansatz: 1,2 g Fumarsäure (10,3 mMol), 50 cm³ 2n NaOH, 4,6 g 98proz. HOS (40 mMol). Die mit 2n H₂SO₄ angesäuerte Reaktionsmischung wurde 8 Stunden mit Äther extrahiert. Aus der Ätherlösung konnten 1,0 g Bernsteinsäure (82% d. Th.) isoliert werden; Schmp. 182,5–183,5° (BEILSTEIN 185°).

c) Undecensäure. Ansatz: 1,8 g Undecensäure (9,8 mMol), 60 cm³ 2n KOH, 4,7 g 96proz. HOS (40 mMol). Nach dem Ansäuern mit 2n H₂SO₄ wurde mit Tetra ausgeschüttelt, der Säuregehalt mit Natronlauge und der Gehalt an Doppelbindung durch Bromtitra-

¹³) J. W. CAHN u. R. E. POWELL, J. Amer. chem. Soc. **76**, 2565 (1954) erwähnen einen nicht näher erläuterten Versuch mit ^{15}N -markiertem Hydrazin, der über das intermediäre Auftreten von Triazan bei der Umsetzung von Hydrazin mit Chloramin entscheiden sollte, er ergab keinen Hinweis auf das Auftreten von Triazan. Chloramin zersetzt Hydrazin offensichtlich nach einem anderen Mechanismus, wahrscheinlich über eine N-Chlorierung.

¹⁴) R. L. SHRINER u. R. C. FUSON, Identification of organic compounds, 1948, 223.

tion bestimmt. Ausbeute: 83% d. Th. Ansatz: 1,8 g Undecensäure (9,8 mMol), 50 cm³ 2n KOH, 2,4 g 95proz. HOS (20 mMol). Ausbeute: 72% d. Th.

d) Butindiol. 8,6 g Butindiol (0,1 Mol) wurden in 240 cm³ 2 n NaOH gelöst. Bei 5° wurde eine gesättigte wäßrige Lösung von 30 g 70proz. HOS (0,2 Mol) zugesetzt. Der Ansatz blieb 12 Stunden bei Raumtemperatur stehen und wurde dann im Vakuum auf dem Wasserbad zur Trockne eingengt. Der Rückstand wurde mit Äthanol extrahiert. Der Äthanol-extrakt wurde im Vakuum fraktioniert. Nach einem Vorlauf von Butindiol gingen bei 136–142°/12 mm 4,5 g einer Mischung von Butandiol und Butendiol im Verhältnis 65:35 über (durch Bromtitration bestimmt). Ausbeute an Butandiol 33% d. Th.

2. Hydrierungen mit HOS und Hydroxylamin

a) Azobenzol. Eine Mischung von 91 mg Azobenzol in 10 cm³ Dioxan (0,5 mMol), 2,1 cm³ Wasser, 1 cm³ 2n NaOH, 1,4 cm³ wäßriger HOS-Lösung (0,5 mMol) und 1 cm³ wäßriger Hydroxylaminhydrochloridlösung (0,5 mMol) blieb 16 Stunden bei Zimmertemperatur stehen. Azobenzol und Hydrazobenzol wurden ausgeäthert¹⁵⁾, die Ätherschicht mit 2n H₂SO₄ gewaschen und mit 10 cm³ n/10 Jod 3 Minuten durchgeschüttelt. Das Azobenzol wurde mit Wasser und 2n H₂SO₄ ausgefällt und das überschüssige Jod mit 2,17 cm n/10 Thiosulfat gegen Stärke zurücktitriert. Hydrierausbeute 78,3% d. Th. Das Ergebnis wurde durch Extinktionsmessungen (PULFRICH-Photometer) bestätigt.

b) Undecensäure. 1,8 g Undecensäure (9,8 mMol) wurden in 50 cm³ 2n KOH gelöst und mit 0,7 g Hydroxylammoniumchlorid (10 mMol) versetzt. Bei 0° fügte man in 10 Minuten 1,2 g 95proz. HOS (10 mMol) zu. Die stark schäumende Lösung blieb 16 Stunden im Kühlschrank stehen. Dann wurde sie unter Eiskühlung mit 50 cm³ 2n H₂SO₄ angesäuert, wobei sich aus der farblosen Lösung weiße Kristalle abschieden. Die Lösung wurde mit Tetra ausgeschüttelt und der Gehalt an hydrierter Säure wie bei 1c) bestimmt. Ausbeute: 70%.

In einem gesonderten Versuch wurden die ausgeschiedenen Kristalle abgetrennt und die Undecensäure (Schmp.¹⁴⁾ 29°) als p-Bromphenacyl-ester charakterisiert (Schmp. 65–67°, Lit.¹⁴⁾: 68°).

3. Hydrierungen mit Chloramin

Die ungesättigte Säure wurde in 2n KOH bzw. NaOH gelöst, die Lösung auf –5° abgekühlt und mit einer frisch hergestellten wäßrigen Chloraminlösung¹⁶⁾ versetzt. Die Reaktionsmischung blieb 16 Stunden im Kühlschrank und noch einen Tag bei Zimmertemperatur stehen. Nach dem Ansäuern mit konz. HCl wurden die hydrierten Säuren abgetrennt.

a) Zimtsäure. Ansatz: 1,5 g Zimtsäure (10,1 mMol), 50 cm³ 2n KOH, 80 cm³ Chloraminlösung (40 mMol). Nach dem Ansäuern kristallisierten 1,3 g Rohprodukt (85,5% d. Th.), Schmp. 45–48° (aus verd. HCl), Lit.¹⁴⁾: 48°.

b) Fumarsäure. Ansatz: 1,2 g Fumarsäure (10,3 mMol), 50 cm³ 2n NaOH, 95 cm³ Chloraminlösung (40 mMol). Nach dem Ansäuern wurden durch 5stündiger Extraktion mit Äther 600 mg Bernsteinsäure isoliert (49% d. Th.), Schmp. 184–185° (BEILSTEIN 185°).

c) Undecensäure. Ansatz: 1,8 g Undecensäure (9,8 mMol), 75 cm³ 2n KOH, 50 cm³ Chloraminlösung (21,2 mMol). Durch Ansäuern wurde ein gelbes Öl gefällt, das mit CCl₄ ausgeschüttelt wurde. Hydrierausbeute 55% (durch Bestimmung der Säuerzahl und Bromtitration).

¹⁵⁾ Nach G. O. CURME, jr., J. Amer. chem. Soc. **35**, 1154 (1913).

¹⁶⁾ G. H. COLEMAN u. C. B. YAGER, J. Amer. chem. Soc. **51**, 567 (1929).

4. Zersetzung von HOS

a) In 0,5 n NaOH. 572 mg 98,7proz. HOS (5 mMol) wurden in 10 cm³ Wasser gelöst und mit 0,5 n NaOH auf 100 cm³ aufgefüllt. Je 10 cm³ wurden in eine Kaliumjodid-Schwefelsäure-Lösung einpipettiert und das ausgeschiedene Jod mit n/10 Thiosulfat titriert. Die Temperatur betrug 20°.

Zeit Min.	Verbrauch n/10 Thiosulfat, cm ³	mMol HOS/100 cm ³
0	-	5,00
3	9,74	4,87
7	9,67	4,84
11	9,62	4,81
20,5	9,42	4,71
30	9,16	4,58
90	8,33	4,12
193	7,08	3,54
287	5,96	2,98
390	5,13	2,56

b) Mit Hydroxylamin in 0,2 n NaOH. 345 mg Hydroxylammoniumchlorid (5 mMol) in 5 cm³ Wasser und 572 mg 98,7proz. HOS (5 mMol) in 5 cm³ Wasser wurden mit 0,5 n NaOH auf 200 cm³ aufgefüllt. Bei 20° wurden Proben von 20 cm³ entnommen und jodometrisch bestimmt.

Zeit Min.	Verbrauch n/10 Thiosulfat, cm ³	mMol HOS/200 cm ³
0	-	5,00
3	7,54	3,77
9	5,42	2,71
14	4,62	2,33
20	3,60	1,80
31	2,54	1,27
38,5	2,07	1,04

5. Reaktion von HOS mit markiertem Hydrazin¹³⁾

520 mg Hydrazinsulfat (4 mMol, 4,91% ¹⁵N; 4,55% über dem natürlichen Gehalt) löste man in 4 cm³ 2n NaOH (8 mMol). Dazu fügte man 5 cm³ 2n KHCO₃ (10 mMol) und 57,3 mg 98,5proz. HOS (0,5 mMol) in 3 cm³ Wasser. Der Ansatz blieb 16 Stunden bei 25° stehen und wurde dann zur Abtrennung des Hydrazins mit 0,5 cm³ 1n NaOH, 3 g Soda und 5,5 cm³ Cyclohexanon versetzt und 2 Stunden geschüttelt. Nach viermaligem Ausäthern war kein Hydrazin mehr nachzuweisen. Das Ammoniak wurde in einer KJELDAHL-Apparatur in 10 cm³ 1n HCl überdestilliert¹⁷⁾ und die salzsaure Lösung unter dem IR-Strahler eingedampft. Als Rückstand blieben 23 mg Ammoniumchlorid (0,44 mMol). Das

¹⁷⁾ Bei einem Versuch mit unmarkiertem Hydrazin wurden aus 0,5 mMol HOS nach Einleiten in n/10 HCl durch Titration 0,5 mMol Ammoniak gefunden, daneben 0,26 mMol Stickstoff.

Salz wirkte auf Jod nicht reduzierend. Es enthielt 0,83% ^{15}N (Überschußmarkierung nach Abzug des natürlichen Gehaltes 0,47%). Das sind 10,3% der eingesetzten Markierung (20,6% der bei völliger Äquivalenz zu erwartenden Markierung).

Der Versuch wurde bei 50° wiederholt. Im Ammoniak waren 12% der eingesetzten Markierung enthalten (24% d. Th.).

In Gegenwart von Natronlauge (Zimmertemperatur) wurden 25% der eingesetzten Markierung gefunden (50% d. Th.).

Berlin-Adlershof, Institut für Organische Chemie der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin.

Bei der Redaktion eingegangen am 27. Januar 1965.