

Synthese und Zerfall von Azoinitiatoren, I

Dietrich Braun* und Rolf Jakobi

Deutsches Kunststoff-Institut,
D-6100 Darmstadt, Bundesrepublik Deutschland

(Eingegangen 14. April 1982. Angenommen 14. Mai 1982)

Synthesis and Decomposition of Azo-Initiators, I

Azoesters of the type $PhR^1R^2CN=NCR^2R^1Ph$ (R^1 = alkyl, R^2 = rest of carboxylic acids) were synthesized; their 10 h-half-life-temperatures and energies of activation of the decomposition were determined. The decomposition of the azo compounds follows a law of first order. The variation of the substituents R^1 and R^2 gives information about the effect on the decomposition of the azo compounds. The azoesters of acetic acid are outstanding by low temperatures of decomposition and are situated in the range of azoisobutyronitrile.

(Keywords: Azoesters, synthesis, decomposition; Azoisobutyronitrile)

Einleitung

Thermisch instabile Azoverbindungen sind schon seit dem Ende des letzten Jahrhunderts bekannt. Jedoch erst mit den Fortschritten auf dem Gebiet der Polymerchemie wurde ihre Bedeutung als radikalische Starter für Polymerisationen erkannt. Einer der bedeutendsten Azostarter ist das Azoisobutyronitril (*AIBN*). In neuerer Zeit stößt jedoch die Verwendung nitrilgruppenhaltiger Initiatoren wegen der bei ihrer Zersetzung auftretenden toxischen Verbindungen auf Vorbehalte¹. Die Suche nach Ersatzsubstanzen ist daher ein vordringliches Problem.

Ergebnisse und Diskussion

Synthesen

Die Azoester sind in einer dreistufigen Synthese darstellbar. Als Ausgangssubstanzen dienen Ketazine aus aromatischen Ketonen, welche bei -70°C mit flüssigem Chlor zur Chlorazoverbindung umgesetzt

werden². Die reaktiven Chlorazoverbindungen lassen sich mit der Lösung des Natriumsalzes einer Carbonsäure in der betreffenden Carbonsäure zum Azoester umsetzen³:

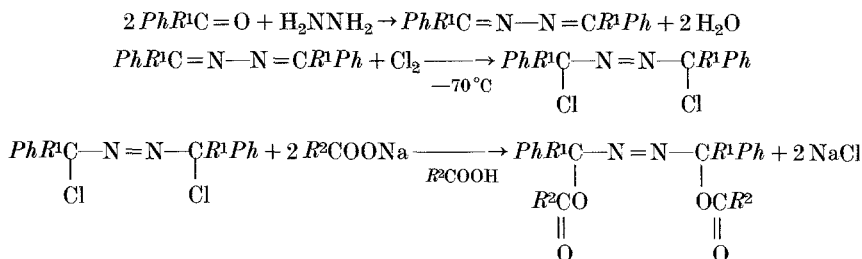


Tabelle 1. Dargestellte Azoverbindungen $\text{PhR}^1\text{R}^2\text{C}=\text{N}=\text{N}-\text{C}(\text{R}^2)\text{R}^1\text{Ph}$

	R^1	R^2		R^1	R^2
1 a	CH_3	Cl	2 a	C_2H_5	Cl
1 b	CH_3	O_2CH	2 b	C_2H_5	O_2CH
1 c	CH_3	O_2CCH_3	2 c	C_2H_5	O_2CCH_3
1 d	CH_3	$\text{O}_2\text{CC}_2\text{H}_5$	2 d	C_2H_5	$\text{O}_2\text{CC}_2\text{H}_5$
1 e	CH_3	$\text{O}_2\text{CC}_3\text{H}_7$	2 e	C_2H_5	$\text{O}_2\text{CC}_3\text{H}_7$
1 f	CH_3	$\text{O}_2\text{CCH}(\text{CH}_3)_2$	2 f	C_2H_5	$\text{O}_2\text{CCH}(\text{CH}_3)_2$
1 g	CH_3	$\text{O}_2\text{CC}(\text{CH}_3)_3$	2 g	C_2H_5	$\text{O}_2\text{CC}(\text{CH}_3)_3$
3 a	C_3H_7	Cl	4 a	C_4H_9	Cl
3 b	C_3H_7	O_2CH	4 b	C_4H_9	O_2CH
3 c	C_3H_7	O_2CCH_3	4 c	C_4H_9	O_2CCH_3
3 d	C_3H_7	$\text{O}_2\text{CC}_2\text{H}_5$	4 d	C_4H_9	$\text{O}_2\text{CC}_2\text{H}_5$
3 e	C_3H_7	$\text{O}_2\text{CC}_3\text{H}_7$	4 e	C_4H_9	$\text{O}_2\text{CC}_3\text{H}_7$
3 f	C_3H_7	$\text{O}_2\text{CCH}(\text{CH}_3)_2$			
3 g	C_3H_7	$\text{O}_2\text{CC}(\text{CH}_3)_3$			
5 a	CH_2Ph	Cl			
5 b	CH_2Ph	O_2CH			
5 c	CH_2Ph	O_2CCH_3			
5 d	CH_2Ph	$\text{O}_2\text{CC}_2\text{H}_5$			
5 e	CH_2Ph	$\text{O}_2\text{CC}_3\text{H}_7$			

Die auf diesem Weg synthetisierten Azoester sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Die Ketazine als Ausgangsverbindungen werden durch Kondensation von 2 mol Keton mit einem mol 100% Hydrazinhydrat nach in der Literatur⁴ beschriebenen Verfahren hergestellt. Zur Synthese der Verbindungen **1 a**, **2 a** und **5 a** wird das Ketazin in einem Kolben auf -70°C abgekühlt und unter Rühren Chlor einkondensiert. Nach 1–2 h Reaktionszeit ist die Umsetzung beendet, und die Chlorazoverbindung wird nach Absaugen des Chlors isoliert

und sofort aus *n*-Hexan umkristallisiert. Zur Darstellung der Verbindungen **3a** und **4a** wird flüssiges Chlor vorgelegt und eine Mischung von Ketazin/Methylenchlorid (50:50) zugetropft. Die Aufarbeitung erfolgt in gleicher Weise, nachdem Chlor und Methylenchlorid abgesaugt sind. Die Chlorazoverbindungen sind thermisch recht instabil sowie lichtempfindlich. Bei der Lagerung an Tageslicht bei Raumtemperatur tritt innerhalb weniger Tage völlige Zersetzung ein.

Analoge Chlorazoverbindungen aus Benzophenonketazin bzw. Fluorenonketazin konnten nicht erhalten werden, da sich diese Verbindungen schon weit unter 0 °C zersetzen. Wäßrige Aceton-Lösungen sowie Alkohole zersetzen alle Chlorazoverbindungen sofort unter Stickstoffentwicklung.

Während die ersten Vertreter der Azoester durch Umsetzung der Chlorazoverbindungen mit Silbersalzen der Carbonsäuren erhalten wurden², stellt die Umsetzung mit einer Lösung des Natriumsalzes der Carbonsäure in der entsprechenden Carbonsäure ein wirtschaftlicheres Verfahren dar³. Zumindest die einfachen Carbonsäuren (Ameisen-, Essig- und Propionsäure) ergeben mit diesem Verfahren bei den dargestellten Verbindungen gute Ausbeuten bei Reaktionszeiten von einigen Stunden. Höhere Carbonsäure, insbesondere stark verzweigte, erfordern jedoch schon Reaktionszeiten von bis zu 14 d bei merklich verschlechterten Ausbeuten. Da die gebildeten Azoester bei Raumtemperatur — wenn auch langsam — zerfallen, ist in diesem Fall trotzdem der Einsatz von Silbersalzen der Carbonsäuren erwägenswert.

Entsprechend der Reaktionsgleichung tropft man unter Rühren die Lösung der Chlorazoverbindung in trockenem Aceton zu einer Mischung des Natriumsalzes der Carbonsäure und der freien Säure. Bei Ameisen- und Essigsäure ist Eiskühlung erforderlich, ansonsten genügt Raumtemperatur. Der Reaktionsverlauf läßt sich anhand der auftretenden Trübung durch Natriumchlorid verfolgen. Nach Beendigung der Reaktion wird die Mischung auf Eis gegeben und der Niederschlag abfiltriert bzw. das entstandene Öl mit Ether extrahiert. Die Azoester werden über Phosphorpentoxid getrocknet bzw. die Extrakte mit Magnesiumsulfat entwässert. Basische Trockenmittel haben sich nicht bewährt, da Zersetzungserscheinungen beobachtet werden. Die Azoester werden mehrmals aus *n*-Hexan umkristallisiert, wobei die Temperatur 40 °C nicht übersteigen soll. Die zweite und weitere Kristallisationsphasen erfolgen im Kühlschrank. Die Azoester werden danach bei —25 °C unter Lichtausschluß gelagert.

Die Massenspektren der dargestellten Verbindungen zeigen keine Molekülpeaks, sondern ein für die Azoester jeweils charakteristisches Signal der Masse $m/e = (M-28)/2$ sowie Signale für die entsprechende Carbonsäure und das Grundketon. Die ¹H-NMR Spektren zeigen als Besonderheit bei Azoestern mit sterischer Gruppengruppenhäufung (z. B. **1g**,

2 g, 3 g) eine Aufspaltung der Phenylprotonen im Verhältnis 3:2, was darauf hindeutet, daß die *ortho*-ständigen Wasserstoffatome der Phenylgruppe in Wechselwirkung mit den voluminösen Substituenten treten. Diese Wechselwirkung tritt auch bei allen Azoestern aus Essigsäure auf, deren Protonen aus der CH₃-Gruppe, wie Kalottenmodelle zeigen, stärkeren sterischen Einfluß ausüben als beispielsweise die CH₂-Protonen aus einem C₂H₅-Rest der Propionsäure.

Zerfallsmessungen

Zur Auslösung von Polyreaktionen ist es wichtig, die Zerfallskonstante eines Initiators zu kennen sowie die Temperatur, bei welcher eine ausreichende Konzentration von freien Radikalen zur Polymerisation zur Verfügung steht. Üblicherweise gibt man hierzu die 10-h-Halbwertstemperatur an — die Temperatur, bei welcher der Initiator nach 10 h zur Hälfte zerfallen ist. Der in der Technik hauptsächlich gefragte Einsatzbereich für radikalische Initiatoren liegt zwischen 60 °C und 160 °C.

Die Zerfallsgeschwindigkeit eines Initiators ist, sofern kein induzierter Zerfall vorliegt, vorrangig abhängig von seiner Struktur, von der Temperatur und dem Druck. Nur in geringerem Maß spielt die Polarität des Lösungsmittels eine Rolle⁵. Die Zerfallskonstanten der dargestellten Azoverbindungen wurden in 1-Methylnaphthalin bei verschiedenen Temperaturen gemessen. Hierbei wurde das volumetrische Verfahren angewandt, wobei die Menge des beim Zerfall der Azoverbindung entstehenden Stickstoffs pro Zeit verfolgt wird^{8b}.

Es wird nach der Gleichung $V_{\infty}/(V_{\infty} - V_t) = e^{k_z t}$ (V_{∞} = Stickstoffendvolumen, V_t = Volumen zur Zeit t , k_z = Zerfallskonstante) ausgewertet, wobei $\ln V_{\infty}/(V_{\infty} - V_t)$ gegen t aufgetragen wird. Bei allen dargestellten Azoestern erhält man Geraden, woraus sich ergibt, daß der Zerfall einem Zeitgesetz erster Ordnung folgt. Der Anstieg ergibt die Zerfallskonstante bei der entsprechenden Temperatur.

Zur Bestimmung der Halbwertstemperatur werden Zerfallsmessungen bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt. Entsprechend dem beschriebenen Verfahren werden die den gewählten Temperaturen zugehörigen Zerfallskonstanten k_z ermittelt und als $\ln k_z$ gegen $1/T$ im Arrheniusdiagramm nach der Gleichung $d \ln k/dT = A/RT^2$ aufgetragen. Der Anstieg der Geraden liefert die Aktivierungsenergie des Zerfalls. Da die Halbwertszeit gegeben ist durch die Formel $\ln 2/k_z = t_{1/2}$, ergibt sich beim Einsetzen von 36 000 s (10 h) für die Halbwertszeit eine Zerfallskonstante von $1,925 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$. Durch die Zerfallsmessungen stehen entsprechende Wertepaare $k_z f(T)$ zur Ver-

fügung, und somit kann durch Umformen der *Arrhenius*-Gleichung und Einsetzen eines Wertepaares k_1 und T_1 , der Aktivierungsenergie E_a und der Zerfallskonstanten k_2 (dies ist hier die Zerfallskonstante, bei welcher nach 10 h der Initiator zur Hälfte zerfallen ist, also $1,925 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$; $\lg k_2 = -4,7156$) die gesuchte Temperatur $T_2 = T_{10h}$ (10 h-Halbwertstemperatur) berechnet werden:

$$\frac{1}{T_{10h}} = \frac{1}{T_1} - \frac{E_a [\lg k_1 - (-4,71567)]}{4,573}$$

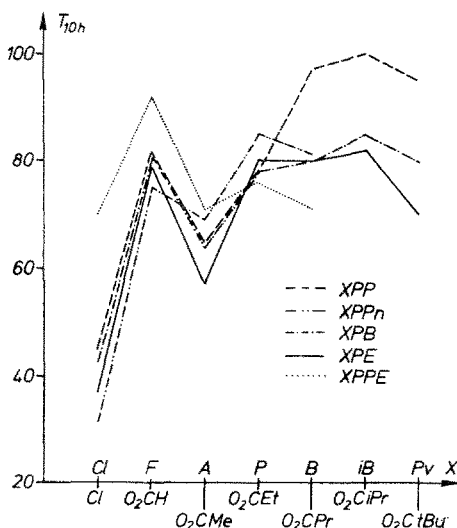


Abb. 1. 10 h-Halbwertstemperatur als Funktion der Strukturelemente von Azo-Verbindungen. $XPE = 1a-g$; $XPP = 2a-g$; $XPB = 3a-g$; $XPPn = 4a-e$; $XPPE = 5a-e$

Die erhaltenen Werte für die Aktivierungsenergien und 10 h-Halbwertstemperaturen sind in Tabelle 2 zusammengestellt. Abb. 1 zeigt die ermittelten Werte für die 10 h-Halbwertstemperaturen in Abhängigkeit von der Struktur der Azoester. Es ist deutlich zu erkennen, daß der Verlauf bei den homologen Reihen der Azoester ähnlich ist. Aus Gründen der Vollständigkeit wurden die Chlorazoverbindungen, welche als Ausgangsverbindungen für die Synthese der Azoester dienten, ebenfalls im Diagramm aufgenommen. Die Azoester aus Ameisensäure zeichnen sich alle durch große Stabilität aus, gefolgt von einem drastischen Abfall der 10 h-Halbwertstemperaturen bei den Azoestern aus Essigsäure. Diese liegen genau in dem Zerfallsbereich von *AIBN*, welches eine 10 h-Halbwertstemperatur von 63°C hat. Mit der Ver-

Tabelle 2. Aktivierungsenergien und 10 h-Halbwertstemperaturen von Azoestern

Ver- bindung	Aktivierungs- energie (kJ/mol)	10 h-Halbwerts- temperatur °C	Ver- bindung	Aktivierungs- energie (kJ/mol)	10 h-Halbwerts- temperatur °C
1 a	61,5	37	4 a	58,2	31
1 b	112,6	79	4 b	90,0	75
1 c	85,4	57	4 c	81,2	69
1 d	116,8	80	4 d	121,8	85
1 e	117,6	80	4 e	85,8	81
1 f	116,8	82	5 a	106,3	70
1 g	72,8	70	5 b	143,6	92
2 a	66,6	45	5 c	100,0	71
2 b	89,6	82	5 d	104,2	76
2 c	70,7	65	5 e	97,9	71
2 d	87,5	78			
2 e	158,2	97			
2 f	172,9	100			
2 g	116,8	95			
3 a	70,7	43			
3 b	118,9	81			
3 c	74,1	64			
3 d	106,4	78			
3 e	104,2	80			
3 f	93,8	85			
3 g	102,1	80			

bindung **1 c** wurden bereits früher Polymerisationsversuche unternommen⁶⁻⁸, wobei sich bezüglich der Initiatorwirksamkeit eine deutliche Überlegenheit gegenüber *AIBN* zeigte.

Innerhalb der einzelnen homologen Reihen der Azoester aus Propion-, Butter- und Isobuttersäure differieren die 10 h-Halbwertstemperaturen nur um ca. 5 °C. Eine Ausnahme bildet jedoch die Verbindung **2 d**, welche bei wesentlich niedrigerer Temperatur zerfällt. Gemeinsames Kennzeichen aller homologen Reihen ist der deutliche Abfall der Zerfallstemperaturen bei den Azoestern aus Trimethylessigsäure (**1 g**, **2 g**, **3 g**). Dies steht im Einklang mit der Literatur⁹, wonach Azoverbindungen mit zunehmender sterischer Hinderung leichter zerfallen. Ein Vergleich von Azoestern verschiedener Serien, aber mit gleichem Carbonsäurerest (z. B. **1 b**—**2 b**—**3 b**—**4 b**) läßt ferner erkennen, daß der Einfluß der Alkylketten der Ausgangsketazine auf die Zerfallstemperaturen gering ist. Selbst eine Benzylgruppe (vgl. **5 b**, **5 c**, **5 d**) hat keine große Auswirkungen auf die 10 h-Halbwertstemperaturen. Diese Gruppe verhält sich wegen der fehlenden Resonanzstabilisierung wie eine Alkylgruppe. Die Zerfalleigenschaften werden

wesentlich dadurch geprägt, welche aromatischen Gruppen sich am α -C-Atom der Azogruppe befinden. Die mesomere Stabilisierungsmöglichkeit des entstehenden Radikals sowie die sterische Spannung der Verbindung im Grundzustand¹⁰ sind wesentliche Faktoren. Die Unmöglichkeit, eine stabile Fluorenonchlorazoverbindung herzustellen, und die Beobachtung, daß die Chlorazoverbindung von Benzophenonketazin schon unter 0 °C zerfällt, bestätigt die Wichtigkeit des Einflusses aromatischer Gruppierungen. Substituenten am aromatischen Kern, mit Ausnahme *ortho*-ständiger voluminöser Gruppen, welche eine coplanare Einstellung und damit die Resonanzmöglichkeit beeinträchtigen, haben laut Literaturberichten¹¹ keinen großen Einfluß auf den Zerfall.

Wir danken der Arbeitsgemeinschaft Industrieller Forschungsvereinigungen E. V. für die Förderung dieser Untersuchungen.

Experimenteller Teil

Chlorierung der Ketazine

a) Kristalline Ketazine (zur Darstellung der Verbindungen **1 a**, **2 a**, **5 a**)

Herstellungsverfahren CA

Eine aliquote Menge des Ketazins wird in einen 3-Hals-Kolben mit Rührer, Gaseinleitungsrohr und Gasabzug gegeben, in einem Kältebad aus Trockeneis/Methanol auf -70 °C abgekühlt und sodann unter Rühren mit flüssigem Chlor überschichtet. Nach ca. 1 h Reaktionszeit wird das Kältebad entfernt und das Chlor abgesaugt. Hat der Kolben Raumtemperatur angenommen und ist alles Chlor entwichen, wird sofort in *n*-Hexan umkristallisiert, wobei die Temperatur 40 °C nicht übersteigen darf.

b) Flüssige Ketazine (zur Darstellung der Verbindungen **3 a**, **4 a**)

Herstellungsverfahren CB

In diesem Fall wird flüssiges Chlor vorgelegt und unter Rühren langsam eine Mischung Ketazin/Methylenchlorid (50:50; Vol.%) zugetropft. Nach 1 h Reaktionszeit wird die entstandene Chlorazoverbindung wie unter a) beschrieben aufgearbeitet. Bei der Chlorierung ist wegen des zusätzlichen Lösungsmittels auf ausreichende Kühlung zu achten.

Darstellung der Azoester

Die Umsetzungen der Chlorazoverbindungen zu den Azoestern sind in vier allgemeinen Vorschriften A—D zusammengefaßt.

Verfahren A

0,02 mol der Chlorazoverbindung werden in wasserfreiem Aceton gelöst und unter Eiskühlung bei ständigem Rühren zu einer Lösung von 0,05 mol Natriumsalz in einer aliquoten Menge der entsprechenden Carbonsäure getropft.

Nach Ende der Zugabe wird noch 2 h unter Kühlung gerührt, anschließend auf Eis gegeben, der Niederschlag abgesaugt und über Phosphorpentoxid im Vak. bei Raumtemperatur getrocknet. Der trockene Niederschlag wird aus *n*-Hexan umkristallisiert, wobei die Temperatur 40 °C nicht übersteigen darf.

Verfahren B

Wie Verfahren A, jedoch mit 48 h Rühren bei Raumtemperatur.

Verfahren C

Zu 0,05 mol der Lösung des Natriumsalzes der Carbonsäure in einer aliquoten Menge der entsprechenden Säure gibt man 0,02 mol der feinpulverisierten Chlorazoverbindung und rührt 7 d bei Raumtemperatur. Anschließend wird der Ansatz auf eine Mischung Eis/Kaliumcarbonat gegeben, gerührt und solange Carbonat zugefügt, bis die Lösung neutral bzw. schwach alkalisch ist. Danach wird dreimal mit Ether extrahiert, zweimal mit Wasser gewaschen und die Lösung über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Einengen im Vak. läßt man auskristallisieren.

Verfahren D

Wie Verfahren C, jedoch mit 14 d Rühren bei Raumtemperatur.

Die C,H,N-Analysenwerte aller im folgenden angeführten Verbindungen waren in bester Übereinstimmung mit den errechneten Werten.

1,1'-Dichlor-1,1'-diphenyl-1,1'-azoethan (**1a**)

Herst. CA, Ausb. 81,8%, Schmp. 123 °C; $C_{16}H_{16}N_2Cl_2$ (307).

1H -NMR ($CDCl_3$): 7,7—7,5 (m, 2 H), 7,5—7,3 (m, 3 H), 2,1 (s, 3 H).

1,1'-Diformoxy-1,1'-diphenyl-1,1'-azoethan (**1b**)

Herst. A, Ausb. 57,5%, Schmp. 91 °C; $C_{18}H_{18}N_2O_4$ (322).

1H -NMR ($CDCl_3$): 8,05 (s; 1 H), 7,2—7,6 (m, 5 H), 1,9 (s, 3 H).

1,1'-Diacetoxy-1,1'-diphenyl-1,1'-azoethan (**1c**)

Herst. A, Ausb. 67,3%, Schmp. 115 °C; $C_{20}H_{18}N_2O_4$ (350).

1H -NMR ($CDCl_3$): 7,6—7,5 (m, 2 H), 7,4—7,3 (m, 3 H), 2,1 (s, 3 H), 1,8 (s, 3 H).

1,1'-Dipropionyloxy-1,1'-diphenyl-1,1'-azoethan (**1d**)

Herst. B, Ausb. 70,7%, Schmp. 78 °C; $C_{22}H_{26}N_2O_4$ (382).

1H -NMR ($CDCl_3$): 7,7—7,2 (m, 5 H), 2,4 (q, 2 H), 1,8 (s, 3 H), 1,1 (t, 3 H).

1,1'-Dibutoxy-1,1'-diphenyl-1,1'-azoethan (**1e**)

Herst. C, Ausb. 37,4%, Schmp. 73 °C; 1 °C; $C_{24}H_{30}N_2O_4$ (410).

1H -NMR ($CDCl_3$): 7,7—7,2 (m, 5 H), 2,4 (t, 2 H), 1,9—1,4 (m, 5 H), 0,9 (t, 3 H).

1,1'-Diisobutoxy-1,1'-diphenyl-1,1'-azoethan (1f)

Herst. D, Ausb. 41,2%, Schmp. 88 °C; $C_{24}H_{30}N_2O_4$ (410).

1H -NMR ($CDCl_3$): 7,6—7,5 (m, 2 H), 7,5—7,3 (m, 3 H), 2,6 (sept. 1 H), 1,8 (s, 3 H), 1,2 (d, 2×3 H).

1,1'-Dipivaloxy-1,1'-diphenyl-1,1'-azoethan (1g)

Herst. D, Ausb. 35,9%, Schmp. 102 °C; $C_{26}H_{34}N_2O_4$ (438).

1H -NMR ($CDCl_3$): 8,1—7,9 (m, 2 H), 7,6—7,3 (m, 3 H), 2,6 (s, 3 H), 1,2 (q, 9 H).

1,1'-Dichlor-1,1'-diphenyl-1,1'-azopropan (2a)

Herst. CA, Ausb. 86,3%, Schmp. 61 °C; $C_{18}H_{20}N_2Cl_2$ (335).

1H -NMR: ($CDCl_3$): 7,7—7,5 (m, 2 H), 7,5—7,2 (m, 3 H), 2,4 (q, 2 H), 0,8 (t, 3 H).

1,1'-Diformoxy-1,1'-diphenyl-1,1'-azopropan (2b)

Herst. A, Ausb. 77,4%, Schmp. 98 °C; $C_{20}H_{22}N_2O_4$ (354).

1H -NMR: ($CDCl_3$): 8,2 (s, 1 H), 7,6—7,3 (m, 5 H), 2,2 (q, 2 H), 0,8 (t, 3 H).

1,1'-Diacetoxy-1,1'-diphenyl-1,1'-azopropan (2c)

Herst. A, Ausb. 71,0%, Schmp. 87 °C; $C_{22}H_{26}N_2O_4$ (382).

1H -NMR ($CDCl_3$): 7,7—7,5 (m, 2 H), 7,5—7,3 (m, 3 H), 2,2—2,0 (m, 5 H), 0,8 (t, 3 H).

1,1'-Dipropionoxy-1,1'-diphenyl-1,1'-azopropan (2d)

Herst. B, Ausb. 67,0%, Schmp. 148 °C; $C_{24}H_{30}N_2O_4$ (410).

1H -NMR ($CDCl_3$): 7,6—7,2 (m, 5 H), 2,7—1,8 (m, 2×3 H), 1,2—0,6 (m, 2×2 H).

1,1'-Dibutoxy-1,1'-diphenyl-1,1'-azopropan (2e)

Herst. D, Ausb. 48,8%, Schmp. 90 °C; $C_{26}H_{34}N_2O_4$ (438).

1H -NMR ($CDCl_3$): 7,7—7,5 (m, 2 H), 7,5—7,3 (m, 3 H), 2,4 (t, 2 H), 2,1 (q, 2 H), 1,7 (m, 2 H), 1,0 (t, 3 H), 0,8 (t, 3 H).

1,1'-Diisobutoxy-1,1'-diphenyl-1,1'-azopropan (2f)

Herst. D, Ausb. 46,2%, Schmp. 122 °C; $C_{26}H_{34}N_2O_4$ (438).

1H -NMR ($CDCl_3$): 7,7—7,5 (m, 2 H), 7,5—7,3 (m, 3 H), 2,7 (sept. 1 H), 2,1 (q, 2 H), 1,3 (d, 3 H), 1,2 (d, 3 H), 0,8 (t, 3 H).

1,1'-Dipivaloxy-1,1'-diphenyl-1,1'-azopropan (2g)

Herst. D, Ausb. 41,1%, Schmp. 87 °C; $C_{28}H_{38}N_2O_4$ (466).

1H -NMR ($CDCl_3$): 7,6—7,5 (m, 2 H), 7,5—7,3 (m, 3 H), 2,2—1,9 (m, 5 H), 1,4—1,0 (m, 6 H), 0,9—0,6 (m, 3 H).

1,1'-Dichlor-1,1'-diphenyl-1,1'-azobutan (3a)

Herst. CB, Ausb. 82,9%, Schmp. 87 °C; $C_{20}H_{24}N_2Cl_2$ (363).

1H -NMR ($CDCl_3$): 7,8—7,6 (m, 2 H), 7,5—7,3 (m, 3 H), 2,5 (m, 2 H), 1,3 (m, 2 H), 0,8 (t, 3 H).

1,1'-Diформoxy-1,1'-diphenyl-1,1'-azobutan (3b)

Herst. B, Ausb. 56,6%, Schmp. 93 °C; $C_{22}H_{26}N_2O_4$ (382).

1H -NMR ($CDCl_3$): 8,1 (s, 1 H), 7,6—7,3 (m, 5 H), 2,2 (t, 2 H), 1,2 (m, 2 H), 0,8 (t, 3 H).

1,1'-Diacetoxy-1,1'-diphenyl-1,1'-azobutan (3c)

Herst. B, Ausb. 42,7%, Schmp. 109 °C; $C_{24}H_{30}N_2O_4$ (410).

1H -NMR ($CDCl_3$): 7,7—7,5 (m, 2 H), 7,4—7,2 (m, 3 H), 2,2—1,9 (m, 2 + 3 H), 1,4—1,2 (m, 2 H), 0,8 (t, 3 H).

1,1'-Dipropionyloxy-1,1'-diphenyl-1,1'-azobutan (3d)

Herst. B, Ausb. 38,1%, Schmp. 87 °C; $C_{26}H_{34}N_2O_4$ (438).

1H -NMR ($CDCl_3$): 7,7—7,5 (m, 2 H), 7,4—7,2 (m, 3 H), 2,5 (q, 2 H), 2,1—1,9 (m, 2 H), 1,4—1,0 (m, 5 H), 0,8 (t, 3 H).

1,1'-Dibutoxy-1,1'-diphenyl-1,1'-azobutan (3e)

Herst. D, Ausb. 39,7%, Schmp. 85 °C; $C_{28}H_{38}N_2O_4$ (466).

1H -NMR ($CDCl_3$): 7,6—7,5 (m, 2 H), 7,4—7,2 (m, 3 H), 2,4 (t, 2 H), 2,1—1,9 (m, 2 H), 1,8—1,4 (m, 2 H), 1,4—1,1 (m, 2 H), 1,0—0,7 (m, 6 H).

1,1'-Disobutoxy-1,1'-diphenyl-1,1'-azobutan (3f)

Herst. D, Ausb. 33,7%, Schmp. 105 °C; $C_{28}H_{38}N_2O_4$ (466).

1H -NMR ($CDCl_3$): 7,7—7,5 (m, 2 H), 7,5—7,2 (m, 3 H), 2,9—2,5 (m, 1 H), 2,1—1,9 (m, 2 H), 1,4—1,1 (m, 8 H), 0,8 (t, 3 H).

1,1'-Dipivaloxy-1,1'-diphenyl-1,1'-azobutan (3g)

Herst. D, Ausb. 29,1%, Schmp. 111 °C; $C_{30}H_{42}N_2O_4$ (494).

1H -NMR ($CDCl_3$): 7,7—7,5 (m, 2 H), 7,4—7,2 (m, 3 H), 2,2—1,9 (m, 2 H), 1,3 (s, 1 H), 0,8 (t, 3 H).

1,1'-Dichlor-1,1'-diphenyl-1,1'-azopentan (4a)

Herst. CB, Ausb. 82,1%, Schmp. 78 °C; $C_{22}H_{28}N_2Cl_2$ (391).

1H -NMR ($CDCl_3$): 7,8—7,6 (m, 2 H), 7,5—7,3 (m, 3 H), 2,7—2,3 (m, 2 H), 1,5—1,1 (m, 4 H), 1,0—0,7 (m, 3 H).

1,1'-Diформoxy-1,1'-diphenyl-1,1'-azopentan (4b)

Herst. A, Ausb. 56,8%, Schmp. 75 °C; $C_{24}H_{30}N_2O_4$ (410).

1H -NMR ($CDCl_3$): 8,1 (s, 1 H), 7,6—7,3 (m, 5 H), 2,3—2,1 (m, 2 H), 1,3—1,1 (m, 4 H), 0,9—0,7 (m, 3 H).

1,1'-Diacetoxy-1,1'-diphenyl-1,1'-azopentan (4c)

Herst. B, Ausb. 59,5%, Schmp. 103 °C; $C_{26}H_{34}N_2O_4$ (438).

1H -NMR ($CDCl_3$): 7,7—7,5 (m, 2 H), 7,4—7,2 (m, 3 H), 2,2—1,9 (m, 5 H), 1,3—1,0 (m, 4 H), 0,9—0,7 (m, 3 H).

1,1'-Dipropionyloxy-1,1'-diphenyl-1,1'-azopentan (4d)

Herst. C, Ausb. 58,1%, Schmp. 71 °C; $C_{28}H_{38}N_2O_4$ (466).

1H -NMR ($CDCl_3$): 7,6—7,5 (m, 2 H), 7,4—7,2 (m, 3 H), 2,6—2,3 (m, 2 H), 2,2—1,9 (m, 2 H), 1,3—1,0 (m, 7 H), 0,8—0,6 (m, 3 H).

1,1'-Dibutoxy-1,1'-diphenyl-1,1'-azopentan (4e)

Herst. D, Ausb. 39,4%, Schmp. 66 °C; $C_{30}H_{42}N_2O_4$ (494).

1H -NMR ($CDCl_3$): 7,6—7,5 (m, 2 H), 7,5—7,3 (m, 3 H), 2,4 (t, 2 H), 2,2—1,9 (m, 2 H), 1,9—1,5 (m, 2 H), 1,3—0,7 (m, 10 H).

1,1'-Dichlor-1,1',2,2'-tetraphenyl-1,1'-azoethan (5a)

Herst. CA, Ausb. 85,6%, Schmp. 144 °C; $C_{28}H_{24}N_2Cl_2$ (459).

1H -NMR ($CDCl_3$): 7,3 (s, 5 H), 7,0 (s, 5 H), 3,8 (q, 2 H).

1,1'-Diiformoxy-1,1',2,2'-tetraphenyl-1,1'-azoethan (5b)

Herst. C, Ausb. 74,0%, Schmp. 135 °C; $C_{30}H_{26}N_2O_4$ (478).

1H -NMR ($CDCl_3$): 7,4—7,2 (m, 5 H), 7,2—7,0 (m, 3 H), 7,0—6,8 (m, 2 H), 7,0—6,8 (m, 2 H), 7,9 (s, 1 H), 3,5 (q, 2 H).

1,1'-Diacetoxy-1,1',2,2'-tetraphenyl-1,1'-azoethan (5c)

Herst. C, Ausb. 48,3%, Schmp. 153 °C; $C_{32}H_{30}N_2O_4$ (506).

1H -NMR: 7,3 (s, 5 H), 7,2—7,0 (m, 3 H), 6,9—6,7 (m, 2 H), 3,3 (s, 2 H), 2,2 (s, 3 H).

1,1'-Dipropionyloxy-1,1',2,2'-tetraphenyl-1,1'-azoethan (5d)

Herst. D, Ausb. 46,2%, Schmp. 111 °C; $C_{34}H_{34}N_2O_4$ (534).

1H -NMR ($CDCl_3$): 7,3 (s, 5 H), 7,2—7,0 (m, 3 H), 6,9—6,8 (m, 2 H), 3,3 (s, 2 H), 2,5 (q, 2 H), 1,1 (t, 3 H).

1,1'-Dibutoxy-1,1',2,2'-tetraphenyl-1,1'-azoethan (5e)

Herst. D, Ausb. 40,2%, Schmp. 110 °C; $C_{36}H_{38}N_2O_4$ (562).

1H -NMR ($CDCl_3$): 7,3 (s, 5 H), 7,2—7,0 (m, 3 H), 6,9—6,7 (m, 2 H), 3,4 (s, 2 H), 2,3 (t, 2 H), 1,6 (sept. 2 H), 1,0 (t, 3 H).

Literatur

- 1 Grant D. H., Grassie N., J. Polym. Sci. **42**, 587 (1960).
- 2 Goldschmidt St., Acksteiner B., Liebigs Ann. Chem. **618**, 173 (1958).
- 3 Benzing E., Liebigs Ann. Chem. **631**, 1 (1960).
- 4 a) Blout E. R., Gofstein R. M., Eager V. W., J. Amer. Chem. Soc. **68**, 1983 (1946); b) Scheppele St. E., Rapp W. H., Miller D. W., Wright D., Mariott T., J. Amer. Chem. Soc. **94**, 539 (1972); c) Kauffmann T., Berger D., Chem. Ber. **101**, 3022 (1968); d) Spiro V., Gazz. chim. ital. **85**, 569 (1955); CA **50**, 4910 d; e) Biehl J. H., Drukker A. E., Mitchell T. F., Sprengeler E. P., Nuhfer P. A., Conway A. C., Horita A., J. Amer. Chem. Soc. **81**, 2805 (1959).

- ⁵ *Henrici-Olive G., Olive S.*, Makromol. Chem. **58**, 180 (1962).
- ⁶ *Henrici-Olive G., Olive S.*, Makromol. Chem. **58**, 188 (1962).
- ⁷ *Moze A., Vizovisek I., Lapanje S.*, Makromol. Chem. **178**, 3051 (1977).
- ⁸ a) *Braun D., Quella F.*, Kunststoffe **69**, 100 (1979); b) *Braun D., Brendlein W., Quella F.*, Monatsh. Chem. **110**, 699 (1979).
- ⁹ *Overberger C. G., Hale W. F., Berenbaum M. B.*, J. Amer. Chem. Soc. **73**, 2618 (1951).
- ¹⁰ *Rüchardt Ch.*, Angew. Chem. **82**, 845 (1970).
- ¹¹ *Hegarty A. F., Kearney J. A.*, J. Org. Chem. **40**, 3529 (1975).