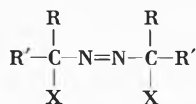


KURZE MITTEILUNG

Bis am 20. des Monats bei der Redaktion eingehende kurze Mitteilungen werden in der Regel am 15. des folgenden Monats veröffentlicht

Über α,α' -disubstituierte Azoalkane*

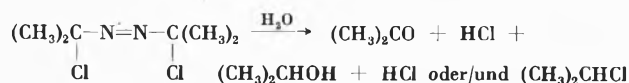
Kürzlich berichteten ST. GOLDSCHMIDT und B. ACKSTEINER über die Darstellung von α,α' -Dichlor-azoalkanen (I) durch Anlagerung von Chlor an aliphatische Ketazine in Petroläther bei -60° und über einige Eigenschaften dieser Verbindungen¹.

 α,α' -Disubstituierte Azoalkane

Bez.	R	R'	X	Fp. oder Kp.
Ia	CH ₂	CH ₂	Cl	Fp. 59°
b	-(CH ₂) ₅	-	„	Fp. 64°
c	CH ₃	C ₂ H ₅	„	Kp. 40–42°/5 × 10 ⁻³ mm
d	CH ₃	<i>i</i> -C ₄ H ₉	„	Kp. 90–92°/5 × 10 ⁻³ mm
e	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	„	Kp. 55–60°/2 × 10 ⁻³ mm
f	-(CH ₂) ₄	-	„	Fp. 44°
IIa	CH ₃	CH ₃	-OCOCH ₃	Fp. 103°
b	-(CH ₂) ₅	-	„	Fp. 95°
c	CH ₃	C ₂ H ₅	„	Kp. 118°/12 mm
d	CH ₃	<i>i</i> -C ₄ H ₉	„	Kp. 92°/0,3 mm
e	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	„	Kp. 136°/12 mm
f	-(CH ₂) ₄	-	„	Fp. 95°
IIIa	CH ₃	CH ₃	-SCN	Fp. 98°
b	-(CH ₂) ₅	-	-SCN	Fp. 76°
IVa	CH ₃	CH ₃	-SC ₆ H ₅	Fp. 89–90°
Va	CH ₃	CH ₃	-CN	Fp. 104° ²

Wir haben unabhängig dasselbe Gebiet bearbeitet und sind zu ähnlichen Ergebnissen gekommen. Bei der Chlorierung aliphatischer Ketazine in Petroläther, Tetrachlorkohlenstoff oder Benzol bei 0 bis 10° erhielten wir, außer den auch von GOLDSCHMIDT und ACKSTEINER dargestellten Ia und Ib, noch Ic–f. Aus Ia und Ib erhielten GOLDSCHMIDT und ACKSTEINER mit Silberacetat in Petroläther IIa und IIb. Dieselben Verbindungen und außerdem IIc–f gewannen wir aus Ia–f mit Natriumacetat in Eisessig in Ausbeuten bis zu 96% der Theorie. Aus Ia bzw. Ib und NH₄SCN, NaSC₆H₅ und NaCN in wässrigem Aceton ließen sich ferner IIIa, IIIb, IVa und Va darstellen.

Wir haben besonders die Zersetzung von Ia in 85% wässrigem Aceton durch Messung des entstehenden Stickstoffs kinetisch verfolgt. Die im wesentlichen nach

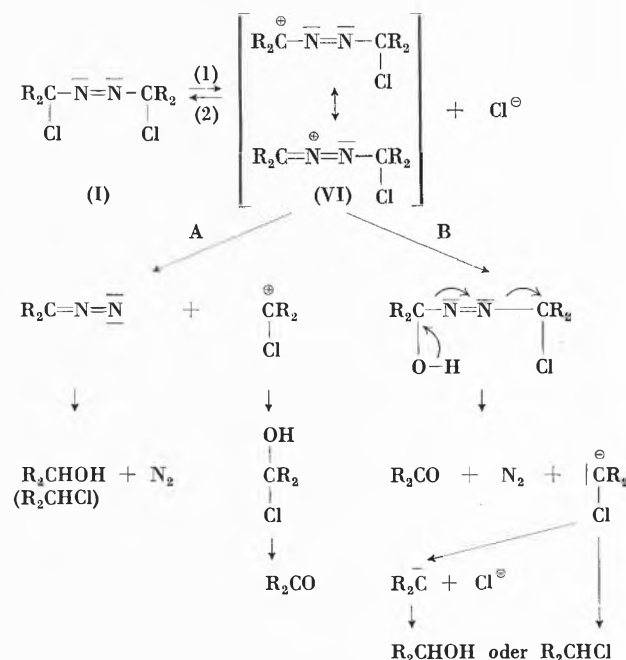


* Vorläufige Mitteilung. Eingegangen am 21. Januar 1959.

¹ ST. GOLDSCHMIDT und B. ACKSTEINER, *Liebigs Ann. Chem.* 618 (1958) 173; vgl. auch dieselben, *Chem. Ber.* 91 (1958) 502.

² Von J. THIELE und K. HEUSER, *Liebigs Ann. Chem.* 290 (1896) 1, erstmalig dargestellt.

verlaufende Reaktion ist 1. Ordnung. Der Wert der Geschwindigkeits-«Konstanten» sinkt jedoch mit fortschreitender Reaktion langsam ab, z. B. bei 20°C und einer Anfangskonzentration von $5,6 \times 10^{-2}$ Mol/l von $6,7 \times 10^{-4}$ auf $4,5 \times 10^{-4}$ sec⁻¹ bei 85% Umsatz. Dies ließ sich auf den Einfluß der gebildeten Chloridionen zurückführen, da Zusätze von HCl oder LiCl die Reaktion verlangsamen (*Common-ion-Effekt*), Zusätze von HNO₃ oder LiClO₄ sie jedoch beschleunigen (positiver Salzeffekt). Dieses Verhalten gleicht völlig dem für die Hydrolyse von *p,p'*-Dimethyl-benzhydrylchlorid gefundenen³. Im Gegensatz zu GOLDSCHMIDT und ACKSTEINER¹ nehmen wir daher an, daß die Hydrolyse der α,α' -Dichlorazoalkane (I) über eine teilweise reversible Dissoziation (I) erfolgt, was angesichts der Resonanzstabilisierung im Kation VI verständlich erscheint. Die weitere Reaktion könnte nach A oder B erfolgen.



Eine eindeutige Entscheidung zwischen A und B sollte möglich sein, wenn man die Endprodukte der Hydrolyse einer unsymmetrischen α,α' -Dichlorazoverbindung mit stark verschiedener S_N1-Reaktivität der beiden Cl-Atome untersucht.

Eine ausführlichere Veröffentlichung unserer Ergebnisse soll an anderer Stelle erfolgen.

³ L. C. BATEMAN, E. D. HUGHES und C. K. INGOLD, *J. Chem. Soc.* 1940, 974. Vgl. auch C. K. INGOLD, *Structure and Mechanism in Organic Chemistry*, G. Bell & Sons Ltd., London 1953.

E. BENZING

Monsanto Research S. A., Zürich 3/45 (Schweiz)