

12. *Versuch einer Dehydrierung des Oxa-cycloheptens-(3) (VII)*: Durch eine 40 cm lange, vertikal stehende, mit 10-proz. Palladium-Asbest beschickte, auf 350° erhitzte Kolonne wurden aus einem darunter befindlichen Kolben mit Hilfe eines schwachen Luftstromes 14 g VII im Laufe von 5 Std. überdestilliert und nach dem Passieren eines langen Kühlers in mehreren, mit flüssiger Luft gekühlten Vorlagen verdichtet. Das zunächst erstarrte Destillat entwickelte beim allmählichen Auftauen eine geringe Menge gasförmiger Produkte. In der ersten Vorlage befanden sich außer 12.5 g einer schwach gelben Flüssigkeit ca. 0.5 ccm Wasser. Die organische Flüssigkeit lieferte bei der Fraktionierung neben einem geringen Vorlauf (Jodzahl 296) hauptsächlich unverändertes Ausgangsmaterial zurück (Jodzahl 250).

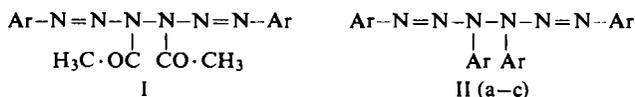
WALTER THEILACKER und ERNST-CHRISTIAN FINTELMANN

1.3.4.6-Tetraaryl-hexazadiene-(1.5)

Aus dem Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Hannover
(Eingegangen am 18. April 1958)

In *p*-Stellung substituierte 1.3-Diaryl-triazene bilden bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in Aceton 1.3.4.6-Tetraaryl-hexazadiene-(1.5), die sich isolieren lassen, wenn die Arylreste negativ substituiert sind.

Die Darstellung eines definierten Hexazadiens ist erstmalig K. A. HOFMANN und H. HOCK¹⁾ durch Einwirkung von Tetrazoldiazoniumchlorid auf Hydrazin geglückt, wobei das 1.6-Di-[tetrazolyl-(5)]-hexazadien-(1.5) entsteht. Nach derselben Methode haben kürzlich J. P. HORWITZ und V. A. GRAKAUSKAS²⁾ eine Reihe von 1.6-Diaryl-3.4-diacetyl-hexazadienen-(1.5) (I) dargestellt.



a: Ar = (4)-Cl·C₆H₄-

b: Ar = (3.4)-Cl₂C₆H₃-

c: Ar = (4)-C₆H₅·C₆H₄-

Definierte Verbindungen lassen sich jedoch nur erhalten, wenn die Arylreste elektronenanziehende Substituenten tragen. Dies gibt uns Veranlassung, über Versuche zur Darstellung von 1.3.4.6-Tetraaryl-hexazadienen-(1.5) (II) zu berichten.

H. WIELAND³⁾ ist es gelungen, durch Dehydrierung von Diarylaminen Tetraarylhydrazine darzustellen, die in Lösung in Diarylstickstoffradikale dissoziieren.

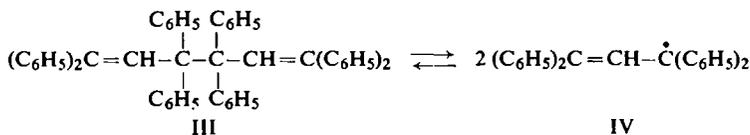
Der Dissoziationsgrad ist allerdings gering. Da bei dem von K. ZIEGLER⁴⁾ dargestellten Oktaphenylhexadien-(1.5) (III) die Dissoziation in 2 Moll. Tetraphenylallyl (IV) im

¹⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. 44, 2946 [1911]. ²⁾ J. Amer. chem. Soc. 79, 1249 [1957].

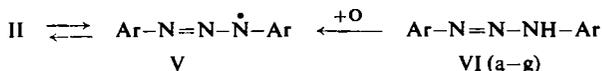
³⁾ H. WIELAND und Mitarbb., Ber. dtsh. chem. Ges. 53, 1313, 1329, 1336 [1920].

⁴⁾ Liebigs Ann. Chem. 434, 77 [1923].

Vergleich zum Hexaphenyläthan sehr viel leichter erfolgt, konnte dies auch bei den analog konstituierten Tetraarylhexazadienen-(1.5) (II) erwartet werden. II bzw. die



Diaryltriazenyl-Radikale (V) müßten sich dann auch in Analogie zu den Tetraarylhydrazinen bzw. den Diarylnstickstoffradikalen durch Dehydrierung der Diazoamino-

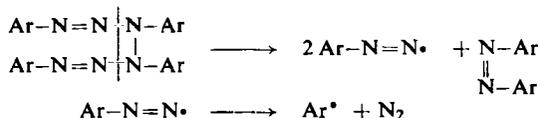


- | | |
|--|---|
| a: Ar = (4)-Cl·C ₆ H ₄ - | e: Ar = (4)-C ₂ H ₅ O·C ₆ H ₄ - |
| b: Ar = (3.4)-Cl ₂ C ₆ H ₃ - | f: Ar = (2.4)-Cl ₂ C ₆ H ₃ - |
| c: Ar = (4)-C ₆ H ₅ ·C ₆ H ₄ - | g: Ar = C ₆ H ₅ |
| d: Ar = (4)-NO ₂ ·C ₆ H ₄ - | |

benzole, der Diaryltriazenen (VI), gewinnen lassen. Für die Dehydrierung von VI erwies sich Kaliumpermanganat in Acetonlösung am brauchbarsten. Man verfuhr dabei so, daß die Lösung von VI in Aceton zu einer acetonischen Lösung der doppelten Menge Kaliumpermanganat, als nach der Theorie erforderlich war, gegeben und bei Zimmertemperatur einige Stunden gerührt wurde. Das erhaltene Dehydrierungsprodukt konnte in den meisten Fällen durch chromatographische Adsorption an Aluminiumoxyd gereinigt werden.

Die so dargestellten 1.3.4.6-Tetraaryl-hexazadiene-(1.5) (II) sind dann stabil, wenn die Arylreste elektronenanziehende Substituenten tragen. Offenbar muß auch die *p*-Stellung substituiert sein, da das Diazoaminobenzol selbst nur Schmier bei der Oxydation liefert.

IIa, IIb und IIc⁵⁾ bilden blaßgelbe Kristallpulver, die sich beim Erhitzen zersetzen, ohne vorher zu schmelzen. Beim Erwärmen oder auch bei längerem Aufbewahren solcher Lösungen in der Kälte tritt *Abspaltung von Stickstoff unter Bildung von Azoverbindungen* ein. Ob diese Zersetzung nach



erfolgt, oder ob zunächst eine Dissoziation zu V eintritt und diese Triazenylradikale sofort weiter zerfallen, läßt sich nicht ohne weiteres entscheiden. Wir halten den ersteren Weg für wahrscheinlicher, zumal auch nur 30–40% Azoverbindung entstehen, was mit dem angenommenen Zerfallschema übereinstimmt. Auf jeden Fall scheinen Diaryltriazenyl-Radikale nicht beständig zu sein.

Die Dehydrierung von VIe ergibt ein Produkt, das bei der Adsorption an Aluminiumoxyd beträchtliche Mengen Gas entwickelt und neben Schmier 4.4'-Diäthoxyazobenzol liefert. Das Hexazadien ist demnach auch in diesem Fall entstanden,

⁵⁾ VI d läßt sich so nicht dehydrieren, da in Aceton viel zu schwer löslich.

aber so zersetzlich, daß es sich schon bei der Reinigung unter Stickstoffentwicklung zersetzt. Eigenartig ist, daß V1f bei der Oxydation nur Schmierien liefert; offenbar ist in diesem Falle die Bildung des Hexazadiens durch das *ortho*-ständige Halogen aus räumlichen Gründen erschwert.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Den FARBENFABRIKEN BAYER A.G., Herrn Prof. Dr. O. BAYER, danken wir für die Überlassung von Chemikalien, der Direktion der BADISCHEN ANLIN- & SODA-FABRIK für finanzielle Unterstützung. Der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT sind wir für die Überlassung von Apparaten zur Mikroanalyse zu Dank verbunden.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

1.3.4.6-Tetrakis-[4-chlor-phenyl]-hexazadien-(1.5) (IIa): Eine Lösung von 2 g 4,4'-Dichlor-diazoaminobenzol (VIa)⁶ vom Schmp. 130° (Zers.) in 150 ccm mit Kaliumcarbonat getrocknetem Aceton wird mit 0.8 g (2 Oxydationsäquivv.) Kaliumpermanganat 2 Stdn. bei Zimmertemperatur gerührt, dann filtriert, mit der gleichen Menge Wasser verdünnt und ausgeäthert. Die äther. Lösung trocknet man mit Natriumsulfat, dampft sie i. Vak. ein, trocknet den Rückstand über Diphosphorpentoxyd und verreibt ihn 2 mal mit Pentan. Das so erhaltene gelbbraune Pulver verpufft bei 105°, ohne vorher zu schmelzen.

Mol.-Gew. ber. 530, gef. 455 (kryoskop. i. Benzol).

Das Rohprodukt löst man in 170 ccm Benzol und reinigt es durch Adsorption an Aluminiumoxyd „Merck“ (standardisiert nach BROCKMANN). Man erhält so eine gelbe Lösung, die beim Eindunsten 0.9 g orangefarbenes Kristallpulver abscheidet, das bei 105° verpufft. Aus Pentan 0.4 g (20% d. Th.) blaßgelbes Kristallpulver mit einem Verpuffungspunkt von 110°, das in Wasser unlöslich, in Petroläther und Pentan wenig, in Benzol, Aceton und Äther leicht löslich ist.

$C_{24}H_{16}Cl_4N_6$ (530.2) Ber. C 54.36 H 3.04 N 15.85 Gef. C 54.64 H 3.08 N 16.18

In Benzollösung zersetzt sich die Substanz langsam unter Stickstoffabspaltung; sofort tritt diese Zersetzung beim Erhitzen der Lösung ein. Aus der Lösung läßt sich dann 4,4'-Dichlorazobenzol in 30–40-proz. Ausb., bez. auf das Hexazadien, isolieren.

1.3.4.6-Tetrakis-[3,4-dichlor-phenyl]-hexazadien-(1.5) (IIb): Das 3,4,3',4'-Tetrachlor-diazoaminobenzol (VIb) wird in üblicher Weise aus 3,4-Dichlor-anilin dargestellt und aus trockenem Äther umkristallisiert. Gelbe Kristalle vom Schmp. 144–145° (Zers.), die in Benzol, Aceton und Äther leicht löslich sind.

2 g VIb werden mit 0.65 g Kaliumpermanganat in 150 ccm trockenem Aceton analog VIa behandelt. Die vom Mangandioxyd abfiltrierte Lösung hinterläßt beim Eindunsten eine gelbe, feste Substanz, die in 200 ccm Benzol gelöst und an der Aluminiumoxydsäule gereinigt wird. Den Rückstand der hellgelben Benzollösung löst man in warmem Petroläther und erhält durch Tiefkühlen ein fast farbloses Kristallpulver, das bei 131° verpufft und unlöslich in Wasser, wenig löslich in Petroläther, Methanol, Äthanol, leicht löslich in Benzol, Aceton und Äther ist.

$C_{24}H_{12}Cl_8N_6$ (668.0) Ber. C 43.15 H 1.81 N 12.58 Gef. C 43.25 H 2.10 N 12.53

1.3.4.6-Tetrakis-[biphenyl-(4)]-hexazadien-(1.5) (IIc): 3 g 4,4'-Diphenyl-diazoaminobenzol (VIc)⁷ vom Schmp. 147° (Zers.) werden mit 0.9 g Kaliumpermanganat in 150 ccm

⁶) R. MELDOLA und F. W. STRETFELD, J. chem. Soc. [London] 53, 670 [1888].

⁷) D. VORLÄNDER, Ber. dtsch. chem. Ges. 58, 1914 [1925].

trockenem Aceton analog VIa behandelt. Das Filtrat vom Mangandioxyd ergibt beim Eindunsten einen braunen Rückstand, der in 300 ccm Benzol gelöst und an Aluminiumoxyd vorgereinigt wird. Man erhält so eine gelbe Lösung, die beim Eindunsten eine hellbraune Substanz liefert. Mol.-Gew. ber. 697, gef. 638 (kryoskop. i. Benzol).

Man löst sie in siedendem Äther, versetzt mit Methanol bis zur beginnenden Trübung und bringt in Eis/Kochsalz zur Kristallisation. Das gelbe Kristallpulver verpufft bei 127° und ist unlöslich in Wasser und Pentan, wenig löslich in Methanol und Äthanol, leicht löslich in Benzol, Äther und chlorierten Kohlenwasserstoffen.

$C_{48}H_{36}N_6$ (696.8) Ber. C 82.73 H 5.21 N 12.06 Gef. C 82.43 H 5.22 N 12.00

Oxydation von 4.4'-Diäthoxy-diazoaminobenzol (VIe): 2.4 g VIe⁸⁾ vom Schmp. 119° (Zers.) in 150 ccm mit Kaliumcarbonat getrocknetem Aceton werden mit 0.88 g (2 Oxydationsäquivv.) Kaliumpermanganat gerührt, wobei sich sofort Mangandioxyd abscheidet. Man filtriert, verdünnt mit Wasser, äthert aus und trocknet den Auszug mit Natriumsulfat. Sein Rückstand, ein mit Kristallen durchsetztes Öl, wird in 200 ccm Benzol an Aluminiumoxyd adsorbiert. Dabei sind 3 Zonen zu beobachten: Oben ein schmaler brauner Ring, der wie auch in den anderen Fällen aus Harzen besteht, darunter eine hellbraune und dann eine gelbe Zone. Während des Adsorptions- und Entwicklungsvorganges bilden sich beträchtliche Mengen Gas. Nur die gelbe Zone liefert eine feste Substanz, die gelbe, goldglänzende Blättchen vom Schmp. 158–160° (aus Petroläther) bildet, die sich auf Grund des Misch-Schmps. als 4.4'-Azophenetol (Schmp. 160°) erweisen.

Nimmt man nur die Hälfte Kaliumpermanganat, so läßt sich neben 4.4'-Azophenetol und Harzen noch unverändertes Ausgangsmaterial isolieren.

Oxydation von 2.4.2'.4'-Tetrachlor-diazoaminobenzol (VI f): 2.5 g VI f⁹⁾ vom Schmp. 127° (Zers.) werden mit 0.8 g (2 Oxydationsäquivv.) Kaliumpermanganat in 150 ccm Aceton analog VIb behandelt. Die aus der Acetonlösung erhaltene dunkelbraune Substanz wird in 250 ccm Benzol gelöst und an Aluminiumoxyd adsorbiert. Dabei gewinnt man eine hellgelbe Lösung und durch deren Eindunsten eine Substanz vom Schmp. 110–112°, welche auf Grund des Misch-Schmps. mit dem Ausgangsmaterial (120°) und auch auf Grund einer Mol.-Gewichtsbestimmung als unreines Ausgangsmaterial anzusehen ist.

Mit 4 Oxydationsäquivv. Kaliumpermanganat erhält man bei Zimmertemperatur wie bei –80° nach der Adsorption an Aluminiumoxyd nur rotbraune Schmierer, aus der keine krist. Substanz zu erhalten war.

Oxydation von Diazoaminobenzol (VIg): Die in üblicher Weise durchgeführte Oxydation mit 2 Oxydationsäquivv. Kaliumpermanganat liefert ein schwarzbraunes Produkt, das an Aluminiumoxyd in benzol. Lösung 4 Fraktionen ergibt, von denen die ersten 3 Ausgangsprodukt, die letzte nur Schmierer enthält.

Die Umsetzung der dunkel gefärbten Benzollösung mit einer Benzollösung von Triphenylmethyl ergab kein *N*-Triphenylmethyl-diazoaminobenzol, das sich auf anderem Wege leicht erhalten läßt.

N-Triphenylmethyl-diazoaminobenzol: Man löst 2 g *Natrium-diazoaminobenzol*¹⁰⁾ in Äther, gibt eine äther. Lösung von 2.4 g *Triphenylchlormethan* zu und erhitzt 1 Stde. zum Sieden. Nach mehrstdg. Stehenlassen in der Kälte filtriert man das abgeschiedene Produkt ab, wäscht mit Äther und Wasser, trocknet und kristallisiert aus Benzol um. Farblose Kristalle vom Schmp. 161°, löslich in heißem Benzol, kaum löslich in Äthanol und Äther.

$C_{31}H_{25}N_3$ (439.5) Ber. N 9.56 Gef. N 9.60

⁸⁾ R. HENRIQUES, Ber. dtsh. chem. Ges. **25**, 3064 [1892].

⁹⁾ P. GRIESS, Liebigs Ann. Chem. **121**, 275 [1862].

¹⁰⁾ W. BECKH und J. TAFEL, Ber. dtsh. chem. Ges. **27**, 2315 [1894].