

Alle Verbindungen, die den Pikrylrest enthalten, verpuffen bei starkem Erhitzen, weshalb gute C- und H-Analysen nur schwierig zu erhalten waren. Die Analysen von I, III und IX wurden nach dem Halbmikroverfahren in der Analytischen Abteilung des VEB Leuna-Werke unter Leitung von Fräulein Doktor KURPJUN, die übrigen Bestimmungen von Herrn R. MARTIN in der mikroanalytischen Abteilung unseres Institutes ausgeführt.

GEORG WITTIG und JOHANN EUGEN GROLIG

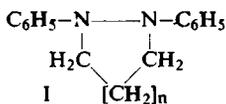
## Zur Benzidin-Umlagerung von cyclischen Hydrazobenzol-Derivaten, II<sup>1)</sup>

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Heidelberg

(Eingegangen am 6. Februar 1961)

In Fortführung der Untersuchungen über die säurekatalysierte Umlagerung von Hydrazobenzol-Derivaten, deren beide N-Atome durch eine Polymethylenkette verbunden sind, wurden Hexamethylen-(VI) und Decamethylen-hydrazobenzol (VII) synthetisiert. Mit Salzsäure ging VI zu 77% in *N,N'*-Hexamethylen-diphenylin über, während VII neben Harzen 4% Decamethylen-*p*-benzidin lieferte. Abschließend werden die bislang erzielten Resultate mit bekannten Anschauungen über den Chemismus der Isomerisation verglichen.

„Das Ziel unserer Bemühungen ist darauf gerichtet, Derivate des Hydrazobenzols vom Typus I umzulagern, um aus den Abwandlungsprodukten Rückschlüsse auf den sterischen Verlauf des Vorganges zu ziehen. Da die „angeketteten“ N-Atome den mit ihnen verbundenen Benzolkernen nur wenig Bewegungsfreiheit lassen, kann die Erwartung ausgesprochen werden, daß die von einer bestimmten Länge der Polymethylenkette an sich vollziehende *para*-Benzidin-Umlagerung räumlich definierbar wird“<sup>1)</sup>.



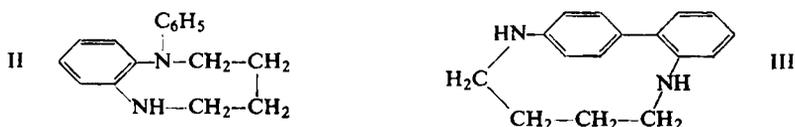
Dieses Vorhaben erscheint namentlich im Hinblick auf die Theorie von M. J. S. DEWAR<sup>2)</sup> wichtig; im Zuge der Umlagerung sollen die beiden Benzolscheiben aufeinander zu liegen kommen und über diese „Drehscheibe“ des  $\pi$ -Komplexes hinweg die beobachteten Benzidin-Derivate gebildet werden.

Ein Polymethylen-hydrazobenzol (I) kann nicht zum Polymethylen-*p*-benzidin durchreagieren, wenn die Polymethylenkette zu kurz ist. In diesem Falle müßten die bei der normalen Benzidin-Umlagerung auftretenden Nebenreaktionen den Vorrang haben; dies konnte bereits in der I. Mitteilung<sup>1)</sup> gezeigt werden. Beim *Trimethylen-hydrazobenzol* (I,  $n = 1$ ) ließ sich als isolierbares Umwandlungsprodukt lediglich *1,3-Dianilino-propan* nachweisen, das Produkt einer Disproportionierung, die bei der normalen Benzidin-Umlagerung nur in geringem Maße beobachtet wird. Hingegen lieferte *Tetramethylen-hydrazobenzol* (I,  $n = 2$ )

<sup>1)</sup> I. Mittel.: G. WITTIG, W. JOOS und P. RATHFELDER, Liebigs Ann. Chem. 610, 180 [1957].

<sup>2)</sup> J. chem. Soc. [London] 1946, 777.

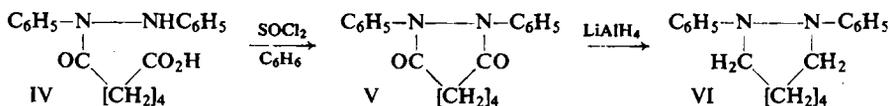
unter der Einwirkung halbkonz. Salzsäure neben 26% 1,4-Dianilino-butan 20% Tetramethylen-*o*-semidin (II) und 16% Tetramethylen-diphenylin (III). Pentamethylen-hydrazobenzol schließlich ging zu 70% in das III analoge *N,N'*-Pentamethylen-diphenylin über:



Die Bildung von III, das bei Umsetzung von I ( $n = 2$ ) mit benzolischem HCl als Hauptprodukt zu 60% anfiel, überrascht. III weist zum Unterschied von II starke Ringspannung auf, auch wenn die beiden Benzolkerne des Diphenyl-Systems stark gegeneinander verdrillt liegen; dies geht aus dem Vergleich der UV-Spektren hervor.

Damit erhebt sich die Frage, wie lang die Polymethylenkette sein muß, um eine *p*-Benzidin-Umlagerung zu ermöglichen. Die experimentelle Bearbeitung des Problems stieß auf beträchtliche Schwierigkeiten. Noch relativ einfach ließ sich die Synthese des Hexamethylen-hydrazobenzols (VI) verwirklichen<sup>3)</sup>.

Dem Verdünnungsprinzip folgend, ließ man Lösungen von *N,N'*-Dilithium-hydrazobenzol in Äther und von Hexandiol-(1.6)-bis-*p*-toluolsulfonat in Benzol getrennt zu siedendem Äther zutropfen. Das gewünschte Hexamethylen-hydrazobenzol (VI) konnte so in 26-proz. Ausbeute gewonnen werden. Zu VI gelangte man auch durch Reduktion des cyclischen Adipinsäure-*N,N'*-diphenylhydrazids (V) mit Lithiumalanat:



Bei Einwirkung halbkonz. Salzsäure auf VI beobachtete man — wie auch bei den oben erwähnten Polymethylen-hydrazobenzolen — vorübergehende intensive Färbungen, die hier nach einem Wechsel von Himmelblau über Grün nach Gelb verschwanden. Man isolierte in 77-proz. Ausbeute *N,N'*-Hexamethylen-diphenylin. Seine Summenformel sowie das IR-Spektrum, das die Banden für *o*- (13.35  $\mu$ , 749/cm) und *p*-disubstituiertes Benzol (12  $\mu$ , 833/cm) erkennen ließ, gaben Hinweise auf die Struktur. Bei der Entalkylierung mit Halogenwasserstoffsäure erhielt man das Diphenylin, das über sein Dibenzoyl-Derivat identifiziert wurde.

Da die Synthese der homologen Polymethylen-hydrazobenzole (I,  $n = 5, 6, 7$ ) zu 9-, 10- und 11-gliedrigen Ringen Schwierigkeiten erwarten ließ, wurde zunächst die Herstellung des Decamethylen-hydrazobenzols (VII) in Angriff genommen. Die Umsetzung von Decandiol-1.10-bis-*p*-toluolsulfonat mit Dilithium-hydrazobenzol führte über umständliche Reinigungsprozesse in geringer Ausbeute zum gewünschten Präparat.

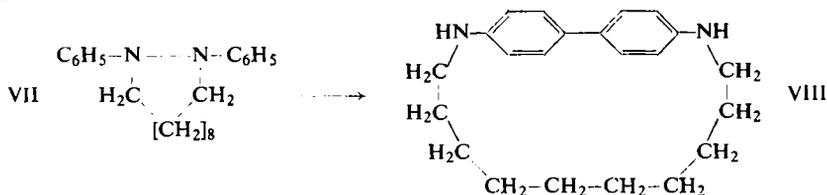
Als ergiebiger erwies sich die cyclisierende Kondensation von Dilithium-hydrazobenzol mit Sebacylchlorid zum Sebacinsäure-*N,N'*-diphenylhydrazid (V,  $[\text{CH}_2]_8$  statt

<sup>3)</sup> Bearbeitet von Dr. PAUL RATHFELDER.

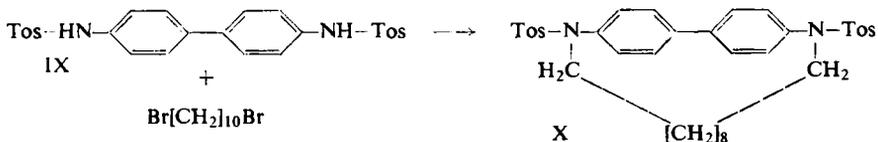
$[\text{CH}_2]_4$ ), das in Ausbeuten bis zu 27% erhältlich war. Eine chromatographische Trennung erübrigte sich bei der Aufbereitung, da das cyclische Sebacinsäure-diphenylhydrazid in der relativ großen Äthermenge löslich ist, während die Polymeren zusammen mit Lithiumchlorid ausfallen. Die Reduktion des cyclischen Hydrazids mit Lithiumalanat lieferte zu 46% das erwartete *N,N'*-Decamethylen-hydrazobenzol (VII), identisch mit dem oben erhaltenen.

Für die Benzidin-Umlagerung am günstigsten erwies sich eine Mischung von Äther und konz. Salzsäure (1:1); unter diesen Bedingungen verläuft die Reaktion weitgehend in homogener Phase. Die zunächst blaugrüne Lösung entfärbte sich über Hellgrün und schied ein feinkristallines Hydrochlorid ab. Während die Ätherlösung lediglich Harze enthielt – die Umlagerung wird offensichtlich stark von einer Polymerisation überdeckt –, konnten aus dem Kristallisat mit Ammoniak 4% einer Base  $\text{C}_{22}\text{H}_{30}\text{N}_2$  vom Schmp. 154–155° isoliert werden. Ihr IR-Spektrum wies neben der NH-Bande (bei 2.97  $\mu$ ) und der für aliphatische CH-Bindung (3.5  $\mu$ ) nur die Bande für *p*-disubstituiertes Benzol (12.3  $\mu$ ) auf. Damit schieden die Möglichkeiten einer Diphenylin- oder Semidin-Struktur aus.

Die Befunde führen zu dem überraschenden Resultat, daß nicht die sicher spannungsfreien Produkte der *o*- und *p*-Semidin-Umlagerung, sondern neben Polymerisaten lediglich das merklich gespannte *N,N'*-Decamethylen-benzidin (VIII) entstanden war:



Die unabhängige Synthese des Vergleichspräparates gelang erst nach vergeblichen Versuchen. Die von H. STETTER<sup>4)</sup> erfolgreich angewandte Methode – in diesem Falle die Kondensation von *N,N'*-Dinatrium-*N,N'*-bis-*p*-toluolsulfonyl-benzidin<sup>5)</sup> mit Decamethylen dibromid – führte nicht zum Ziel. Erst eine Variante des Verfahrens von R. C. FUSON und H. O. HOUSE<sup>6)</sup>, Zutropfen von äquimolaren Dimethylformamid-Lösungen des *Bis-p*-toluolsulfonyl-benzidins (IX) und des *Decamethylen dibromids* zu einer Aufschlammung von Kaliumcarbonat in siedendem Dimethylformamid, lieferte in 6-proz. Ausbeute X; die Tosylreste ließen sich mit Bromwasserstoffsäure in Phenol zu VIII abspalten. VIII erwies sich als identisch mit dem Produkt der Benzidin-Umlagerung.

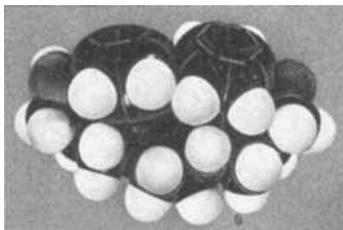


<sup>4)</sup> Chem. Ber. 86, 197 [1953].

<sup>5)</sup> Vgl. R. WILLSTÄTTER und L. KALB, Ber. dtsch. chem. Ges. 37, 3773 [1904].

<sup>6)</sup> J. Amer. chem. Soc. 75, 1327 [1953].

Das Kalottenmodell zeigt, daß in der Molekel VIII eine gewisse Spannung herrscht (Abbild. 1); die Phenylreste sind leicht gegeneinander verdreht und die Polymethylenkette schmiegt sich eng an das Biphenylsystem an<sup>7)</sup>.

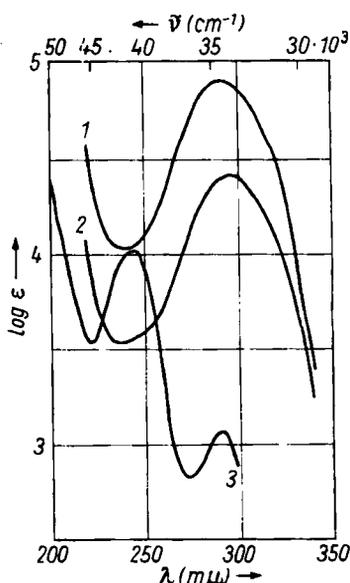


Abbild. 1. Kalottenmodell des *N,N'*-Decamethylen-benzidins

Eine stärkere Mesomeriebehinderung ist nicht zu erwarten, da die beiden Phenyle am Modell in eine Ebene gebracht werden können. Das bestätigt das UV-Spektrum von VIII (Abbild. 2), dessen Absorptionsmaximum bei 290 m $\mu$  mit dem des *N,N'*-Dimethyl-benzidins bei 295 m $\mu$  nahezu zusammenfällt; die Absorptionskurve von *N*-Methyl-anilin ist deutlich verschieden<sup>8)</sup>.

Da jetzt eine Reihe von klaren Resultaten vorliegt, erscheint es angebracht, zu dem *Chemismus* der Hydrazobenzol-Umlagerung Stellung zu nehmen. Eine Interpretation der Vorgänge muß die bereits bekannten Fakten berücksichtigen, daß es sich bei diesem Isomerisationstypus um eine durch Säuren ausgelöste und in polaren Solventien begünstigte Reaktion handelt, bei der die Protonen nach zweiter Ordnung in das Geschehen eingreifen. Fernerhin ist in einigen Fällen gesichert, daß der Prozeß intramolekular abläuft. Es soll nun versucht werden, unter Berücksichtigung der experimentellen Aussagen den Vorgang einer Zeitlupenbetrachtung zu unterwerfen, die sich an bereits vorgetragene Auffassungen<sup>9)</sup> anlehnt, ohne sich mit einer von ihnen zu identifizieren.

In einem polaren Chemismus, der durch Protonaddition an das eine Stickstoffatom des Hydr-



Abbild. 2.

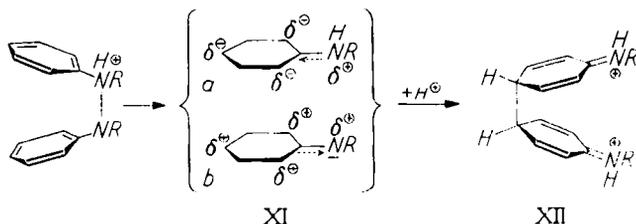
UV-Spektren in Cyclohexan:  
1. *N,N'*-Dimethylbenzidin,  
2. *N,N'*-Decamethylenbenzidin,  
3. *N*-Methylanilin

<sup>7)</sup> Nach A. LÜTTRINGHAUS, Liebigs Ann. Chem. 528, 211 [1937], soll der mit VIII isomere Decamethylenäther des 4,4'-Dihydroxy-biphenyls wegen der Starrheit des Biphenylsystems und der darauf zurückgehenden Ringspannung nicht herstellbar sein. Vielleicht führen drastischere Methoden auch hier zum Ziel. Inzwischen ist auch *N,N'*-Nonamethylen-*p*-benzidin von P. BÖRZEL, Heidelberg, aus Benzidin hergestellt und durch Isomerisation von *N,N'*-Nonamethylen-hydrazobenzol erhalten worden.

<sup>8)</sup> S. dazu H. A. STAAB, „Einführung in die theoretische organische Chemie“, S. 377/8, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr., 1960.

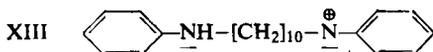
<sup>9)</sup> C. K. INGOLD und H. V. KIDD, J. chem. Soc. [London] 1933, 984; R. ROBINSON, ebenda 1941, 228; G. S. HAMMOND und W. GRUNDEMEIER, J. Amer. chem. Soc. 77, 2444 [1955].

azobenzols eingeleitet wird, kommt es zur Spaltung in ein Azeniumkation (XIb) und Anilin (XIa), ohne daß diese beiden Komponenten ihre ionische Abhängigkeit verlieren. Aus diesem Dewarschen  $\pi$ -Komplex heraus erfolgt nun der elektrophile Angriff des Azeniumkations auf das Anilin, wobei die beiden *para*-C-Atome eine  $\sigma$ -Bindung schließen (XII):



Da die Wasserstoffionen nach zweiter Ordnung am Vorgang beteiligt sind, wird sich das zweite Proton mit dem anderen Stickstoffatom vereinigen (XI), bevor die beiden *para*-Kohlenstoffatome sich verknüpfen, die an ihnen haftenden Wasserstoffatome als Protonen abgestoßen werden und damit die Endstufe des Benzidins erreicht wird.

Die Umlagerung des *Decamethylen-hyrazobenzols* zum *Decamethylen-p-benzidin* ist mit dieser Anschauung vereinbar, da die Polymethylenkette lang genug ist, um das Umklappen aus dem  $\pi$ -Komplex heraus zu VIII auch sterisch zu ermöglichen. Daß diese Isomerisation nur in einer Nebenreaktion (4%) erfolgt und die Harzbildung überwiegt, dürfte irgendwie mit dem intermediär auftretenden Azeniumkation:



und mit den stets beobachteten Farbspielen in Zusammenhang stehen<sup>10)</sup>.

Anders liegen die Verhältnisse bei den Polymethylen-hyrazobenzolen mit kleinerer Aliphatenkette. Im *Trimethylen-hyrazobenzol* verhindert der am Stickstoff sich öffnende heterocyclische Fünfring die Verknüpfung der beiden Benzolgruppen zum Biphenylsystem und fördert die beobachtete Disproportionierung — wohl ebenfalls über das zugehörige Azeniumkation (XIII,  $n = 3$  statt 10); eine Reaktionsweise, die auch beim *Tetramethylen-hyrazobenzol* in kleinerem Ausmaße festzustellen ist.

Der experimentelle Befund, daß bei Umlagerung der letzteren Verbindung mit halbkonz. Salzsäure zu 16% und mit benzolischer Salzsäure sogar zu 60% *Tetramethylen-diphenylin* entsteht, ist nun nicht mit den Vorstellungen von DEWAR vereinbar, wonach diese Isomerisation aus dem  $\pi$ -Komplex heraus durch Drehung der beiden aufeinander liegenden Benzolscheiben um eine senkrechte Zentralachse eingeleitet werden sollte. Wie man sich am Kalottenmodell überzeugen kann, ist eine derartige begrenzte Rotation *sterisch unmöglich*. Dem Modell nach kann die zur Diphenylin-Bildung hinführende *o.p.*-Verknüpfung nur durch eine *lineare Verschiebung* der beiden Benzolscheiben erreicht werden. Analoges gilt für die *o*-Semidin-Bildung, während die beim Tetramethylen-hyrazobenzol nebenher gehende *o*-Benzidin-Umlagerung<sup>1)</sup> ohne Benzolverschiebung erfolgen kann.

<sup>10)</sup> Vgl. dazu H. WIELAND und ST. GAMBARJAN, Ber. dtsch. chem. Ges. 39, 1499 [1906].

Diese Einschränkung speziell der Dewarschen Theorie läßt zu weiteren Untersuchungen ein, die im Gange sind.

Dem FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE ist der eine von uns (J. E. GROLIG) für die Gewährung eines Stipendiums zu Dank verpflichtet.

## BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

### I. Reihe des *N.N'*-Hexamethylen-hydrazobenzols<sup>3)</sup>

#### Synthese des Hexamethylen-hydrazobenzols (VI)

a) Aus *Dilithium-hydrazobenzol* und *Hexandiol-(1.6)-bis-p-toluolsulfonat*: Zu einer Lösung von 33 mMol *Hydrazobenzol* in 100 ccm absol. Äther ließ man (alle Operationen unter Stickstoff) 65 mMol *Methylithium* in 45 ccm Äther zutropfen, wobei unter lebhafter Methan-Entwicklung eine dunkelbraune Lösung von *N.N'*-*Dilithium-hydrazobenzol* entstand.

Diese auf 150 ccm aufgefüllte Lösung wurde getrennt von einer Lösung von 29 mMol *Hexandiol-(1.6)-bis-p-toluolsulfonat* vom Schmp. 76.5–77.5°<sup>11)</sup> in 150 ccm absol. Benzol in 400 ccm siedenden absol. Äther so eingerührt, daß man im Abstand von 5 Min. von jeder Lösung 1 ccm (die Sulfonatlösung jeweilig zuerst) zutropfen ließ. Am anderen Tag wurde die orangefarbene Lösung zusammen mit dem ausgeschiedenen Niederschlag mit Wasser zersetzt und vom ungelösten Anteil (2.1 g) abfiltriert.

Nach Verjagen der Solventien aus der organischen Phase, zuletzt i. Vak., nahm man den Rückstand (6.8 g rotes Öl) in Petroläther auf, filtrierte vom ungelösten Harz (2.2 g), engte auf 100 ccm ein und chromatographierte die Lösung über 500 g Aluminiumoxyd (Brockmann). Von den beim Eluieren mit Petroläther erhaltenen 11 Fraktionen lieferten 9–11 kristalline, aus *Azobenzol* bestehende Anteile. Aus den Fraktionen 1–8 erhielt man durch Umkristallisation aus Methanol 2.3 g (=26% d. Th.) VI vom Schmp. 51.5–53°, das bei weiterer Reinigung analysenrein bei 54–55° schmolz.

$C_{18}H_{22}N_2$  (266.4) Ber. C 81.16 H 8.32 N 10.52

Gef. C 81.37 H 8.06 N 10.75 Mol.-Gew. 240 (nach RAST in Campher)

b) *Adipinsäure-mono-[N.N'-diphenyl-hydrazid]* (IV): 6 g *Hydrazobenzol* wurden mit 5.5 ccm monomerem *Adipinsäureanhydrid*<sup>12)</sup> unter Wasserkühlung behandelt. Nach Erstarren des Reaktionsgutes wurde es mit 30 ccm Wasser ausgekocht und mit etwa 30 ccm Äther verrieben, wobei das entstandene IV ungelöst blieb, das nach nochmaligem Auskochen mit Wasser und nach Umkristallisation aus Benzol bei 135–137° schmolz; Ausb. 81% d. Th. Durch weiteres Umkristallisieren aus Benzol und verd. Äthanol erhielt man die analysenreine Verbindung vom Schmp. 139–140°.

$C_{18}H_{20}N_2O_3$  (312.4) Ber. C 69.21 H 6.45 N 8.97 Gef. C 69.14 H 6.35 N 9.09

*Cyclisches Adipinsäure-[N.N'-diphenyl-hydrazid]* (V): Zu einer siedenden Lösung von 5 ccm *Thionylchlorid* in 200 ccm absol. Benzol ließ man unter Feuchtigkeitsausschluß mittels der Apparatur nach H. HUNSDIECKER und H. ERLBACH<sup>13)</sup> eine Lösung von 1.0 g IV vom Schmp. 139–140° in 1500 ccm absol. Benzol im Laufe von 32 Stdn. zutropfen; nach den ersten 15 Stdn. fügte man noch 1 ccm Thionylchlorid hinzu. Nach beendeter Umsetzung wurden das überschüssige Thionylchlorid sowie das Benzol – zuletzt i. Vak. – abdestilliert. Der Rückstand wurde in 50 ccm Chloroform aufgenommen und von ungelöstem Harz durch Filtration befreit. Chromatographieren der Lösung über 500 g Aluminiumoxyd (Brockmann) und Elu-

<sup>11)</sup> F. DRAHOWZAL und D. KLAMANN, Mh. Chem. **82**, 465 [1951].

<sup>12)</sup> J. W. HILL, J. Amer. chem. Soc. **52**, 4113 [1930].

<sup>13)</sup> Chem. Ber. **80**, 133 [1947].

ieren mit Chloroform lieferten zunächst 25 mg Harz und dann 180 mg rohes V, das nach Behandlung mit Petroläther bei 169–170° (ab 165° Sintern) schmolz; Ausb. 14% d. Th. Nach Sublimation bei 155–160° (Badtemperatur) und 0.8 Torr und nach Umkristallisation aus Cyclohexan schmolzen die farblosen Kristalle (67 mg = 7%) bei 172–173°.

$C_{18}H_{18}N_2O_2$  (294.4) Ber. C 73.45 H 6.16 N 9.52

Gef. C 73.68 H 6.44 N 9.71 Mol.-Gew. 286 (nach RAST in Campher)

*N.N'*-Hexamethylen-hydrazobenzol (VI): 100 mg V in 50 ccm absol. Äther wurden mit überschüss. Lithiumalanat über Nacht geschüttelt. Nach vorsichtiger Zersetzung mit Wasser verjagte man das Solvens der Ätherphase, nahm den Rückstand in Petroläther auf, chromatographierte und eluierte mit Petroläther und erhielt 40 mg rohes VI, das nach Umkristallisation aus Methanol bei 51–53° schmolz (Mischprobe); Ausb. 30 mg.

#### Umlagerung von *N.N'*-Hexamethylen-hydrazobenzol

1 g VI vom Schmp. 54–55° wurden in 10 ccm halbkonz. Salzsäure zerrieben, wobei die Verbindung im Laufe einer Stunde in Lösung ging (Farbspiel von Himmelblau über Grün und Gelb nach Farblos) und ein rosa gefärbter Niederschlag entstand. Nach 3 Tagen saugte man ihn ab, wusch ihn mit Wasser, wobei 50 mg (5%) VI vom Schmp. 50–53° zurückerhalten wurden (Mischprobe). Die in Lösung gegangenen Kristalle, die sich in der salzsauren Mutterlauge wieder abgeschieden hatten, wurden ebenfalls abgesaugt, mit 0.1 *n* HCl gewaschen und getrocknet (577 mg Hydrochlorid). Das daraus mit Ammoniak in Freiheit gesetzte *N.N'*-Hexamethylen-diphenylin schmolz nach Umkristallisation aus Cyclohexan bei 105 bis 106°.

$C_{18}H_{22}N_2$  (266.4) Ber. C 81.16 H 8.32 N 10.52

Gef. C 81.01 H 8.16 N 10.41 Mol.-Gew. 262 (nach RAST in Campher)

Die oben erhaltene salzsaure Mutterlauge wurde mit konz. Ammoniak-Lösung alkalisch gemacht und der Niederschlag in Äther und anschließend in Chloroform aufgenommen. Aus der Ätherlösung isolierte man 140 mg Hexamethylen-diphenylin und aus dem Chloroformextrakt 57 mg der Verbindung; Gesamtausb. 774 mg (77% d. Th.).

Zum Strukturbeweis wurden 250 mg VI in 4 ccm konz. Salzsäure 10 Stdn. auf 250–260° erhitzt. Nach Verdünnen mit Wasser wurde vom Niederschlag filtriert, das Filtrat mit konz. Ammoniak alkalisch gemacht und ausgeäthert. Das nach Verjagen des Solvens verbleibende Öl (127 mg) wurde mit 0.5 ccm Benzoylchlorid 2 Stdn. auf ca. 100° erhitzt, das überschüssige Säurechlorid i. Vak. abgezogen, der Rückstand mit Natronlauge behandelt und abgesaugt. Nach Digerieren mit Methanol erhielt man 110 mg *N.N'*-Dibenzoyl-diphenylin vom Schmp. 240–260°, das nach zweimaligem Umkristallisieren aus Dimethylformamid 40 mg der farblosen Verbindung vom Schmp. 270–273° lieferte (Mischprobe<sup>1)</sup>).

## II. Reihe des *N.N'*-Decamethylen-hydrazobenzols

### Synthese des Decamethylen-hydrazobenzols (VII)

a) Aus *N.N'*-Dilithium-hydrazobenzol und Decandiol-(1.10)-bis-*p*-toluolsulfonat<sup>14)</sup>: 20 g (115 mMol) Decandiol-(1.10) und 50 g (252 mMol) *p*-Toluol-sulfonsäurechlorid wurden in 100 ccm Pyridin 7 Stdn. — zunächst bei –5° bis 0° — gerührt und über Nacht stehengelassen. Nach Verdünnen mit Wasser und nach Zusatz von verd. Salzsäure saugte man das erhaltene Decandiol-(1.10)-bis-*p*-toluolsulfonat ab, wusch mit viel Wasser nach und kristallisierte aus Äthanol um; Ausb. an der bei 109–110° schmelzenden Verbindung 64 g (62.5% d. Th.).

$C_{24}H_{34}O_6S_2$  (482.7) Ber. C 59.72 H 7.10 S 13.29 Gef. C 59.93 H 7.01 S 13.41

<sup>14)</sup> Bearbeitet von K. KOSWIG, Dissertat. Univ. Heidelberg, 1958.

In 200 ccm siedenden absol. Äther ließ man getrennt eine Lösung von 27 mMol *N.N'*-Dilithium-hydrazobenzol in 200 ccm Äther und eine Lösung von 30 mMol Decandiol-(1.10)-bis-p-toluolsulfonat in 400 ccm absol. Benzol im Laufe von 10 Stdn. unter Rühren eintropfen. Nach dem Stehenlassen über Nacht wurde die orangefarbene Lösung samt Niederschlag mit Wasser zersetzt, die organische Phase vom ungelösten Harz filtriert und eingedampft. Der dabei erhaltene Rückstand wurde in viel Petroläther digeriert, der Extrakt ebenfalls eingedampft und das verbliebene orangefarbene Öl (5.3 g) in Petroläther über 250 g Aluminiumoxyd (Brockmann) chromatographiert. Aus dem Eluat mit Petroläther ließen sich 200 mg Azobenzol vom Schmp. 68° isolieren und aus dem Eluat mit Cyclohexan erhielt man 580 mg VII als kristallisierendes Harz, das aus Propanol Kristalle vom Schmp. 133–135° lieferte. VII ließ sich nicht weiter reinigen; Ausb. 7% d. Th.

$C_{22}H_{30}N_2$  (322.5) Ber. C 81.93 H 9.38 N 8.69

Gef. C 82.06 H 9.55 N 8.58 Mol.-Gew. 331 (nach RAST in Campher)

b) Lösungen von 35 mMol *N.N'*-Dilithium-hydrazobenzol in 300 ccm Äther und von 35 mMol Sebacylchlorid in 300 ccm Äther (alle Operationen unter Stickstoff) wurden streng äquimolar gleichzeitig durch eine Präzisions-Tropfvorrichtung<sup>15)</sup> im Laufe von 90 Min. unter starkem Rühren zu 1 l siedendem absol. Äther zugefügt<sup>16)</sup>. Es wurde noch 1 Stde. ausgerührt und die Reaktionsmischung nach 12 Stdn. mit Wasser zersetzt. Nach Dekantieren von zähen Harzen wurde die Ätherphase vom Solvens befreit, wobei 3.38 g (= 27% d. Th.) cyclisches Sebacinsäure-*N.N'*-diphenylhydrazid vom Schmp. 180–183° erhalten wurden, das nach Umkristallisation aus Äthanol bei 186–187° schmolz.

$C_{22}H_{26}N_2O_2$  (350.5) Ber. C 75.40 H 7.48 N 7.99 Gef. C 75.61 H 7.45 N 7.95

5.0 g Sebacinsäure-diphenylhydrazid vom Schmp. 180–183° wurden in 200 ccm absol. Äther suspendiert und unter Stickstoff mit 5.5 g Lithiumalanat 24 Stdn. lang kräftig gerührt. Nach der Hydrolyse unter Eiskühlung dampfte man die Ätherphase ein, digerierte das verbleibende Öl mit wenig siedendem Methanol und kristallisierte VII aus Cyclohexan um; Schmp. 135–136°, Ausb. 46% d. Th.; eine Mischprobe mit dem oben erhaltenen Präparat zeigte keine Schmelzpunktsdepression.

#### Umlagerung des *N.N'*-Decamethylen-hydrazobenzols

Eine Suspension von 3.0 g VII (Schmp. 135–136°) in 150 ccm Äther wurde unter Stickstoff mit 100 ccm konz. Salzsäure umgeschüttelt, wobei unter positiver Wärmetönung in kurzer Zeit eine fast klare, blaugrüne Lösung entstand. Im Laufe von 30 Min. schied sich unter gleichzeitiger Entfärbung der Lösung ein feinkristalliner Niederschlag ab. Dieses in Wasser unlösliche Hydrochlorid wurde nach 2 Tagen abgesaugt und aus ihm in methanol. Suspension das entstandene Decamethylen-benzidin (VIII) mit konz. Ammoniak in Freiheit gesetzt. Die ausgeätherte Rohbase schmolz bei 150–153°; Ausb. 4% d. Th. Nach Umkristallisation aus Äthanol und Cyclohexan schmolz die Verbindung bei 154–155°.

$C_{22}H_{30}N_2$  (322.5) Ber. C 81.93 H 9.38 N 8.69 Gef. C 81.87 H 9.09 N 8.90

Aus dem sauren Filtrat ließen sich mit Wasser und anschließend mit Ammoniak lediglich basische Harze gewinnen (Ausbeute 71% d. Th.), die weder beim Chromatographieren noch über ihre Tosylierungsprodukte definierte Verbindungen abgaben.

<sup>15)</sup> R. W. MOLL CO., Dtsch. Bundes-Pat. 1719 164 [1955].

<sup>16)</sup> Bei Verlängerung der Zutropfzeit auf einige Stunden verminderten sich die Ausbeuten an cyclischem Sebacinsäure-diphenylhydrazid auf ca. 15% d. Th., da offenbar Dilithium-hydrazobenzol hierbei merklich zersetzt wird (Azobenzol).

*Synthese des N.N'-Decamethylen-p-benzidins*

Getrennte Lösungen von 20 mMol *N.N'*-Bis-[*p*-toluol-sulfonyl]-benzidin (Schmp. 245 bis 246°)<sup>5)</sup> und 20 mMol 1.10-Dibrom-decan in jeweilig 500 ccm frisch destilliertem Dimethylformamid ließ man streng äquimolar durch die Verdünnungsapparatur nach MOLL<sup>15)</sup> im Laufe von 6 Stdn. einer stark gerührten Aufschlämmung von 110 g wasserfreiem Kaliumcarbonat in 500 ccm siedendem Dimethylformamid zutropfen. Um ein zu starkes Erhitzen der Präzisionsschleife zu vermeiden, wurden zwischen Reaktionsgefäß und Zutropfapparatur zwei Rückflußkühler eingebaut und mit Preßluft gekühlt.

Nachdem noch 1 Stde. ausgerührt und die Mischung über Nacht stehengelassen war, rührte man diese in 3 l Wasser ein und saugte den Niederschlag (7.2 g) ab. Seine Lösung in 300 ccm Chloroform wurde nach Aufkochen mit Aktivkohle filtriert und vom Solvens befreit. Das verbleibende Öl lieferte bei Umkristallisation aus siedendem Eisessig 2.2 g farbloses Pulver, das bei 150° sinterte und bei 190–210° schmolz. Beim Chromatographieren über 350 g Aluminiumoxyd (Brockmann) und Eluieren mit Chloroform erhielt man 0.8 g (= 6% d. Th.) *N.N'*-Decamethylen-*p*-benzidin-bis-*p*-toluolsulfonat (X) vom Schmp. 205–215°, der sich durch weitere Reinigung der Verbindung in *n*-Butanol nicht mehr verbesserte<sup>17)</sup>.

$C_{36}H_{42}N_2O_4S_2$  (630.9) Ber. C 68.54 H 6.72 N 4.44 Gef. C 68.39 H 6.65 N 4.39

*Entosylierung*: 0.3 g des *Benzidin-Derivates* vom Schmp. 205–215° wurden mit 5 g Phenol und 75 ccm 48-proz. *Bromwasserstoffsäure* unter Rühren gut 4 Stdn. gekocht, anschließend wurde mit 75 ccm Wasser verdünnt und mit 200 ccm Äther ausgeschüttelt. Der ungelöst gebliebene Anteil wurde abfiltriert, gut mit Wasser ausgewaschen und schließlich in methanol. Suspension mit konz. Ammoniak behandelt. Der jetzt in Äther lösliche Anteil (52 mg vom Schmp. 140–150°) schmolz nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Äthanol und Cyclohexan bei 154–155° (20 mg) und gab bei der Mischprobe mit dem oben dargestellten *Decamethylen-p-benzidin* keine Schmelzpunktsdepression (Identität der IR-Spektren).

$C_{22}H_{30}N_2$  (322.5) Mol.-Gew. Gef. 312 (nach RAST in Naphthalin)

<sup>17)</sup> Ob der unscharfe Schmelzpunkt auf geringe Verunreinigung durch Polymere oder auf eine sterische Beeinträchtigung der Kristallbildung durch die Tosylreste zurückzuführen ist, muß dahingestellt bleiben.