

CHEMISCHE BERICHTE

In Fortsetzung der

BERICHTE DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT

herausgegeben von der

GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

101. Jahrg. Nr. 10

S. 3339—3658

Albert Heesing und Karl Hoppe

Über die Umlagerung von Chinon-semicarbazonen in Azophenole

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Münster

(Eingegangen am 6. Mai 1968)

Beim alkalischen Abbau der Chinon-semicarbazone entstehen neben Phenolen auch Azophenole, die sich ohne Spaltung der N—N-Bindung bilden. Sie entstehen auch nicht durch Kupplung des gleichzeitig gebildeten Phenols mit einer Diazonium- oder Diazenium-Komponente, sondern einer der Reaktionspartner ist unverändertes Chinon-semicarbazon. Kreuzversuche mit ^{15}N -markiertem Material zeigen, daß es auf zwei verschiedenen Wegen in das Azophenol übergeführt wird.

Wie schon lange bekannt, geben Chinon-semicarbazone beim alkalischen Abbau in hoher Ausbeute Phenole¹⁾. Andere Produkte dieser Reaktion wurden bisher nicht gefunden. Bei der Alkalibehandlung des Fearon-Farbstoffes (3-Brom-thymochinon-(1.4)-1-[4-butyl-semicarbazon] (1)²⁾ fanden wir neben 2-Brom-thymol (2) als weiteres Produkt 2,2'-Dibrom-4,4'-azothymol (3). Ebenso reagierten andere Chinon-semicarbazone. Da die Ausbeute erheblich von den Reaktionsbedingungen abhängt und die Abtrennung von teerigen Produkten oft schwierig ist, wurden die Azophenole früher nicht gefunden. Dagegen gibt es vereinzelte Angaben über die Bildung von Azobenzol aus den analogen Phenol-azocarbonsäure-amiden und ähnlichen Substanzen³⁾, deren Mechanismus aber nicht untersucht wurde.

Ein plausibler Weg zu den Azophenolen schien eine Kupplungsreaktion des gleichzeitig gebildeten Phenols zu sein. Die Entstehung des letzteren wird wohl — nach Verseifung und Decarboxylierung — über das Hydroxyphenyldiimid verlaufen (vgl. z. B. I. c.⁴⁾). Die Azophenolbildung würde dann der oxydativen Kupplung von Hydra-

¹⁾ J. Thiele und W. Barlow, Liebigs Ann. Chem. **302**, 311 (1898).

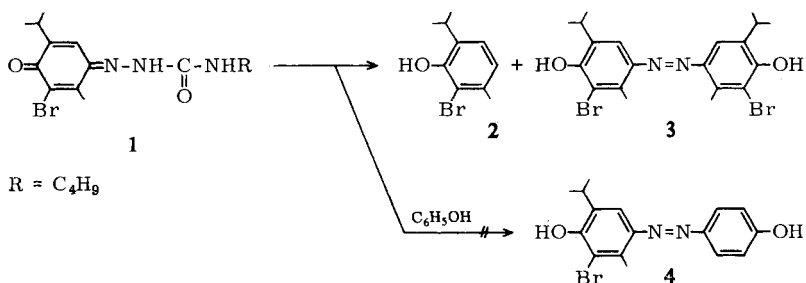
²⁾ A. Heesing und K. Hoppe, Chem. Ber. **100**, 3644, 3649 (1967).

³⁾ J. Thiele, Ber. dtsh. chem. Ges. **28**, 2600 (1895); E. A. Kosower und P. C. Huang, J. Amer. chem. Soc. **87**, 4645 (1965).

⁴⁾ E. A. Kosower und P. C. Huang, J. Amer. chem. Soc. **89**, 3910 (1967); R. W. Hoffmann und G. Guhn, Chem. Ber. **100**, 1474 (1967).

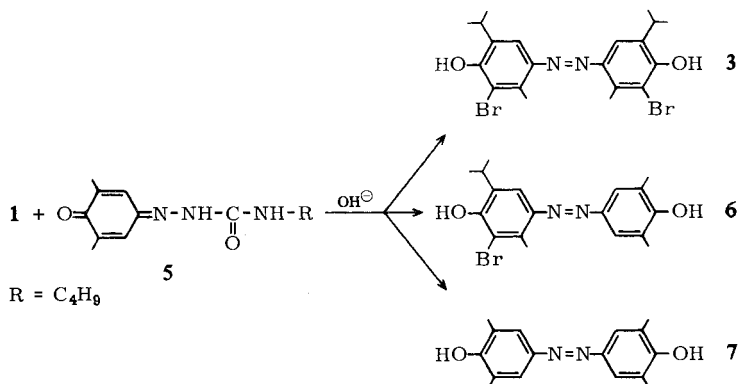
zin-Derivaten⁵⁾ entsprechen oder könnte — analog zum alkalischen Abbau der Sulfonyl-hydrzone⁶⁾ — über ein Diazonium-Ion erfolgen, das seine Entstehung einem Redoxvorgang verdankte.

Um dies aktive Teilchen abzufangen, versuchten wir, das aus **1** gleichzeitig gebildete **2** durch viel Phenol zu verdrängen. Wir fanden aber keine Spur des gemischten Azofarbstoffes **4**, womit **2** als Reaktionspartner entfällt.



Wie zu erwarten, verläuft die Reaktion intermolekular: ein Kreuzversuch mit den beiden Semicarbazonen **1** und **5** führte zur Bildung der drei möglichen Azophenole **3**, **6** und **7**, wobei die Menge an **6** deutlich niedriger lag, als statistisch zu erwarten war.

Als einen Grund hierfür wurde die verschiedene Stabilität von **3**, **6** und **7** unter den Reaktionsbedingungen nachgewiesen*).



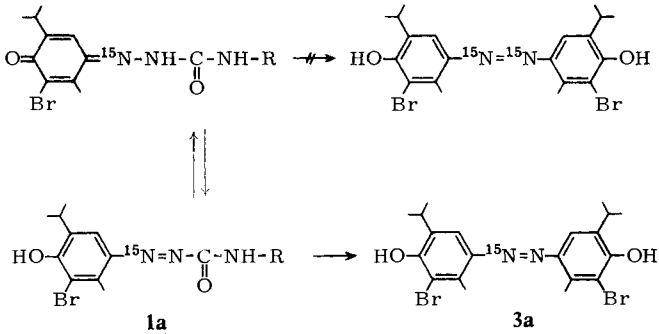
Um sicherzustellen, daß — wie bisher angenommen — die N—N-Bindung bei der Reaktion erhalten bleibt, stellten wir **1** her, dessen kernständiger Stickstoff mit ¹⁵N markiert war (**1a**⁷⁾). Der massenspektrometrisch ermittelte Gehalt an ¹⁵N in **3a** bewies, daß die beiden Stickstoffatome bei der Reaktion zusammenblieben, was aus der tautomeren Azostruktur des Semicarbazons **1a** heraus verständlich wird.

*) K. Hoppe, Dissertat., Univ. Münster 1968.

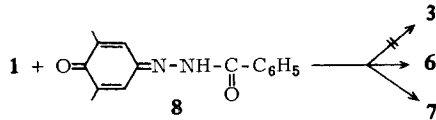
5) S. Hünig, Angew. Chem. **74**, 818 (1962).

6) W. Borsche und R. Frank, Liebigs Ann. Chem. **450**, 75 (1926).

7) A. Heesing und K. Hoppe, Chem. Ber. **101**, 2963 (1968).

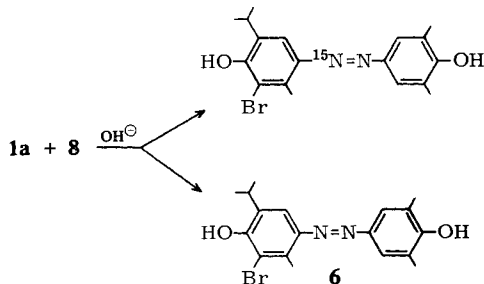


Um einen der eigentlichen Reaktionspartner festzulegen, wählten wir als Reagens das 2,6-Dimethyl-benzochinon-(1.4)-4-[2-benzoyl-hydraxon] (**8**). Dieses zerfällt schon unter Bedingungen vollständig, unter denen **1** noch nicht merklich angegriffen wird, also insbesondere sich kein **3** bildet. Bei einem Kreuzversuch von **1** mit **8** fanden wir aber nicht nur den Azofarbstoff **7**, der schon durch Alkalinwirkung auf **8** allein



entsteht, sondern auch — und sogar bevorzugt — **6**. Dies kann nur durch Angriff von aus **8** gebildeten aktiven Teilchen auf das unveränderte **1** entstanden sein, womit der Ausgangsstoff selbst als einer der Reaktionspartner erkannt ist.

Wir führten dann denselben Versuch mit ^{15}N -markiertem Semicarbazon **1a** durch, um den Verbleib der N-Atome zu untersuchen. Bei der Bildung des gemischten Azophenols **6** aus — von der Natronlauge unverändertem — **1a** einerseits und dem schnell zerfallenden **8** andererseits konnten die Stickstoffatome von **6** sowohl ausschließlich aus **1a** stammen, was einer Arylierung von **1a** durch **8** entsprochen hätte ^{*)}, oder es war der nicht-markierte Stickstoff von **8** in **6** eingebaut worden, also über eine aus **8** gebildete Phenyldiimid-Zwischenstufe.



Der ^{15}N -Gehalt von **6** zeigte, daß dessen N-Atome zu 30% aus **1a** und zu 70% aus **8** stammen, so daß beide der möglichen Reaktionswege nebeneinander beschriftet werden.

^{*)} Diese wurde bei der allerdings nur bedingt vergleichbaren thermischen Zersetzung von Sulfonyl-hydraxonen ⁸⁾ gefunden.

⁸⁾ C. G. Overberger und A. J. Rosenthal, J. Amer. chem. Soc. **82**, 108, 117 (1960).

Wir untersuchen jetzt die Frage der Zwischenstufen, insbesondere das intermediäre Auftreten von Radikalen.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die Förderung der Arbeit sowie Herrn Dr. K. Rinke vom Anorganisch-Chemischen Institut der Universität Münster für die massenspektroskopischen ^{15}N -Bestimmungen.

Beschreibung der Versuche

2,6-Dimethyl-benzochinon-(1.4)-4-[4-butyl-semicarbazon] (5): Aus 80 mg *2,6-Dimethyl-benzochinon-(1.4)* und 98 mg *4-Butyl-semicarbazid-hydrochlorid* in 5 ccm Methanol. Ausb. 85 mg (58%); Zers.-P. 190—191° (aus Methanol).

$\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_2$ (249.3) Ber. C 62.60 H 7.68 N 16.88 Gef. C 62.50 H 7.70 N 16.95

2,6-Dimethyl-benzochinon-(1.4)-4-[2-benzoyl-hydrazon] (8): Zu 0.50 g *Benzoylhydrazin* in 20 ccm Äthanol, 70 ccm Wasser und 1 ccm konz. *Salzsäure* gab man 0.50 g *2,6-Dimethyl-benzochinon-(1.4)* in 10 ccm Äthanol, löste den Niederschlag durch kurzes Erwärmen auf und ließ abkühlen. 0.70 g (75%) gelbe Nadeln, Zers.-P. 209°.

$\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2$ (254.3) Ber. C 70.80 H 5.55 N 11.01 Gef. C 70.40 H 5.56 N 10.80

2,6,2',6'-Tetramethyl-4,4'-azophenol (7): 1.4 g 5 wurden in 10 ccm Methanol und 100 ccm 2 n *NaOH* 30 Min. unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Ansäuern trieb man mit Wasserdampf 0.55 g (80%) *2,6-Dimethyl-phenol* über und isolierte aus dem Rückstand durch Extraktion mit Äther und anschließende Chromatographie (Kieselgel 0.02—0.05 mm; Benzol/Chloroform 2:1) 0.14 g (18%) 7. Zers.-P. 215° (aus Methanol).

$\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2$ (270.3) Ber. C 71.10 H 6.71 N 10.38 Gef. C 70.93 H 6.16 N 10.86

2-Brom-3,2',6'-trimethyl-6-isopropyl-4,4'-azophenol (6): 1.0 g *2-Brom-4-amino-O-acetylthymol*²⁾ wurde diazotiert und mit 0.42 g *2,6-Dimethyl-phenol* in verd. *Natronlauge* gekuppelt. 1.15 g (88%); Zers.-P. 133° (aus Benzol/Petroläther).

$\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{BrN}_2\text{O}_2$ (377.3) Ber. C 57.35 H 5.61 Br 21.19 N 7.43
Gef. C 57.20 H 5.44 Br 21.08 N 7.42

2-Brom-3-methyl-6-isopropyl-4,4'-azophenol (4): Analog zu 6 durch Kupplung mit *Phenol*. Ausb. 93%; Zers.-P. 241° (aus Toluol).

$\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{BrN}_2\text{O}_2$ (349.2) Ber. C 55.00 H 4.91 N 8.04 Gef. C 55.30 H 4.83 N 7.97

Alkalischer Abbau von 1 (bzw. 8) in Gegenwart von Phenol: 0.10 g 1 und 1.00 g *Phenol* wurden in 10 ccm 2 n *NaOH* 30 Min. zum Sieden erhitzt. Nach dem Ansäuern wurde mit Äther extrahiert und der Extrakt dünn-schichtchromatographisch (Kieselgel G; Laufmittel: a) Essigester/Tetrahydrofuran/Cyclohexan 1:1:8, b) Benzol/Chloroform 1:1) untersucht. Gefunden wurden *2-Brom-thymol* (2) und *2,2'-Dibrom-4,4'-azothymol* (3), dagegen kein 4.

Bei Verwendung von 8 anstelle von 1 wurde ein analoges Ergebnis erhalten.

Alkalischer Abbau von 3-Brom-thymochinon-(1.4)-I-[4-butyl-[1- ^{15}N]semicarbazon] (1a): 0.50 g 1a⁷⁾ mit 5.3% ^{15}N (bezogen auf 3 N-Atome) wurden mit *Natronlauge* abgebaut und das *Azophenol* 3a chromatographiert (Kieselgel; Benzol/Chloroform 2:1). 3a enthielt 7.7% ^{15}N (ber. 7.8%, bezogen auf 2 N-Atome).

Gemeinsamer Abbau von 1 und 5: Die Lösung von 1.00 g 1 und 0.70 g 5 in 10 ccm Methanol wurde in 100 ccm 2 n *NaOH* 30 Min. unter Rückfluß erhitzt. Nach der üblichen Aufarbeitung wurde das Gemisch der Azophenole wie oben chromatographisch getrennt. Erhalten wurden

59 mg **3**, 39 mg **6** und 16 mg **7**. Die Ausbeuten werden durch die unterschiedliche Instabilität der Azophenole in Natronlauge beeinflusst.

Gemeinsamer Abbau von 1 und 8: 0.50 g **1** und 0.36 g **8** wurden in 50 ccm Äthanol bei 70° gelöst und mit 50 ccm 4 n NaOH von 70° versetzt. Nach 2 Min. kühlte man ab, säuerte an und arbeitete wie beschrieben chromatographisch auf. Zurückgewonnen wurden 0.45 g **1**; **8** hatte sich fast völlig umgesetzt. **6** und **7** waren im Verhältnis 2:1 entstanden. Dagegen ließ sich **3** nicht nachweisen.

Gemeinsamer Abbau von 1a und 8: Reaktion und Aufarbeitung entsprachen dem obigen Versuch. Durch Chromatographie wurden 10 mg reines **6** mit 2,6% ¹⁵N (bezogen auf 2 N-Atome) isoliert.

Berechnet für ausschließliche Herkunft des Stickstoffs aus **8**: 0,3%; aus **1a**: 7,8% ¹⁵N.

Bestimmung des ¹⁵N-Gehalts: Die Proben wurden mit CuO und CaO bei 650° aufgeschlossen⁹⁾ und der elementare Stickstoff massenspektrometrisch bestimmt (Massenspektrometer CH 4 der Firma Atlas, Bremen). Zur Kontrolle wurde bei den Azophenolen die relative Intensität der Molekülpeaks bestimmt und mit den berechneten Werten verglichen. Hierbei wurde die Probe aus einer Graphit-Knudsen-Zelle bei 120° verdampft und mit 50 eV ionisiert.

⁹⁾ H. Günther, H. G. Floss und H. Simon, Z. analyt. Chem. **218**, 401 (1966); E. Merz, Dissertat., Univ. München 1967. Wir danken Herrn Dr. Ch. Rüdhardt für die Überlassung dieser Vorschrift.