

Peter Welzel

Die thermische Spaltung des Tetraphenylhydrazins. Ein Beitrag zum Problem der nicht katalysierten Benzidin-Umlagerung

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Bonn

(Eingegangen am 10. November 1969)

Bei der thermischen Zersetzung des Tetraphenylhydrazins (**4**) entstehen neben Diphenylamin nur das *o*- und das *p*-Semidin **6a** und **7a**, sowie Folgeprodukte davon. Die Bildung der anderen denkbaren Umlagerungsprodukte von **4**, die auf unabhängigen Wegen synthetisiert wurden, kann ausgeschlossen werden. Die Ergebnisse werden im Vergleich zu früheren Arbeiten über die thermische Benzidin-Umlagerung und Vorstellungen über ihren Mechanismus diskutiert.

The Thermal Decomposition of Tetraphenylhydrazine. A Contribution to the Problem of the Non-catalysed Benzidine Rearrangement

The thermal decomposition of tetraphenylhydrazine (**4**) affords besides diphenylamine only the *o*- and the *p*-semidine **6a** and **7a**, respectively, and compounds derived from them. None of the other possible rearrangement products, which were synthesized independently, is formed. The results are compared with previous work on the thermal benzidine rearrangement and its mechanism.

Hydrazoverbindungen gehen nicht nur die sauer katalysierte Benzidin-Umlagerung ein, sondern lagern sich auch um, wenn man sie *ohne* oder in einem *unpolaren* Lösungsmittel erhitzt¹⁾. Aus Verbindungen vom Typ des Hydrazobenzols entstehen dabei überwiegend die entsprechenden *o*- und *p*-Semidine^{2,3)}. Bei allen untersuchten Beispielen verlief die Reaktion intramolekular¹⁾. Über ihren Mechanismus wurde bisher noch keine einheitliche Meinung erzielt. Nach *Večerá*²⁾ und *Dewar*⁴⁾ sollen nach Homolyse der N–N-Bindung die instabilen Radikale im Lösungsmittelkäfig zu den Semidinen rekombinieren. Es ist aber bisher ungeklärt, ob Radikale an der Umlagerung überhaupt beteiligt sind⁵⁾.

1) Zusammenfassend dargestellt in: 1a) *H. J. Shine*, *Aromatic Rearrangements*, S. 126, Elsevier Publishing Company, Amsterdam 1967; 1b) *H. J. Shine* in *B. S. Thyagarajan* (Herausg.), *Mechanisms of Molecular Migrations*, Bd. 2, S. 191, Interscience Publishers, New York 1969.

2) *M. Večerá*, *J. Gasparič* und *J. Petránek*, *Chem. and Ind.* **1957**, 299; dort frühere Lit.

3) *D. V. Banthorpe*, *J. chem. Soc. [London]* **1964**, 2854; dort frühere Lit.

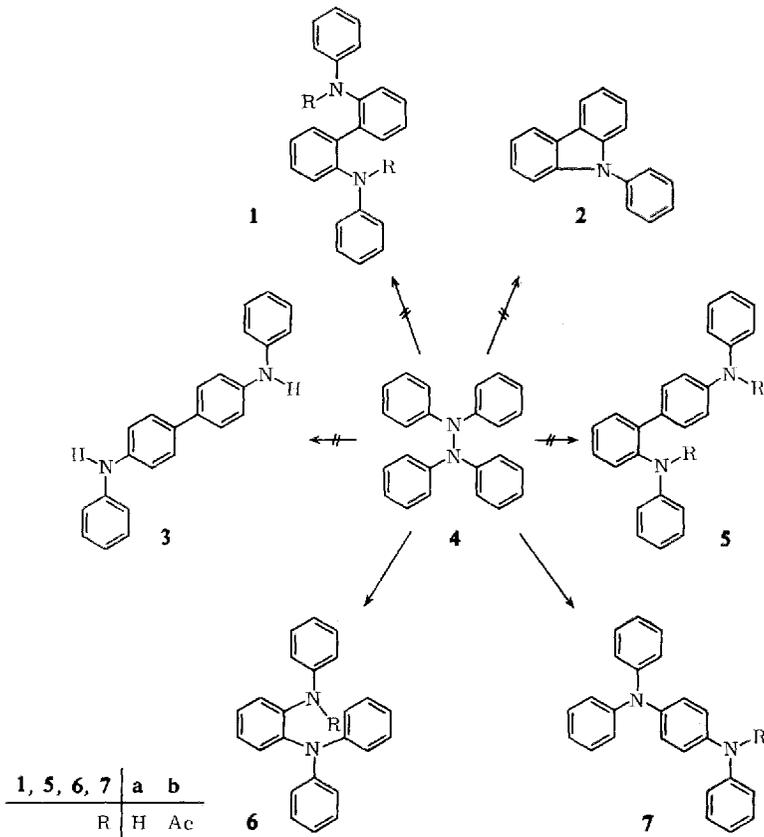
4) *M. J. S. Dewar* in *P. de Mayo* (Herausg.), *Molecular Rearrangements*, S. 295, Interscience Publishers, New York 1963; und zwar S. 330.

5) l. c. 1a), und zwar S. 179; l. c. 1b), und zwar S. 242f.

Da aus Abfang- und Wasserstoffübertragungs-Reaktionen bekannt ist, daß Tetraphenylhydrazin (**4**) beim Erhitzen in Diphenylstickstoff-Radikale gespalten wird⁶⁾, wurde untersucht, ob die Reaktionen dieser Radikale Hinweise auf den Mechanismus der thermischen Benzidin-Umlagerung zulassen.

Ergebnisse

Die beim Erhitzen von Tetraphenylhydrazin (**4**) in Chlorbenzol⁷⁾ entstandene komplexe Mischung wurde aufgetrennt und die Struktur mehrerer der isolierten Verbindungen aufgeklärt. Es ergab sich, daß neben den schon von *Musso*⁹⁾ nachgewiesenen Polymeren auch die Umlagerungsprodukte **6a** und **7a** des Tetraphenylhydrazins gebildet worden waren.



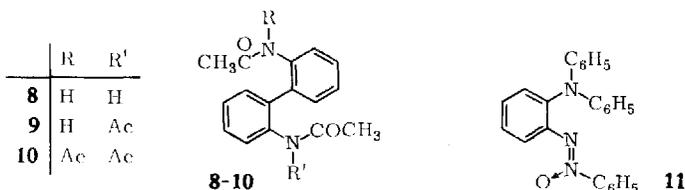
⁶⁾ Zusammenfassend dargestellt in *A. R. Forrester, J. M. Hay und R. H. Thomson, Organic Chemistry of Stable Free Radicals*, S. 111, Academic Press, London 1968.

⁷⁾ Reaktion in Toluol nach *Wieland*⁸⁾ führte zu den gleichen Ergebnissen. Toluol besitzt aber wesentlich schlechtere Lösungseigenschaften für die Reaktionsprodukte.

⁸⁾ *H. Wieland, Liebigs Ann. Chem.* **381**, 200 (1911); *H. Wieland und H. Lecher, ebenda* **392**, 156 (1912).

⁹⁾ *H. Musso, Chem. Ber.* **92**, 2881 (1959).

Es sollte vor allem geprüft werden, ob **4** eine thermische Benzidin-Umlagerung erleidet und welchen Verlauf sie nimmt. Deshalb wurden auch weitere denkbare Umlagerungsprodukte, nämlich *N,N'*-Diphenyl-benzidin (**3**)¹⁰, das *o*-Benzidin **1a** und das Diphenylin **5a** synthetisiert. Letzteres entstand aus *N,N'*-Diacetyl-diphenylin¹¹ durch Umsetzung mit Jodbenzol nach *Walter*¹² zu **5b** und anschließende alkalische Verseifung. — Zur Synthese von **1a** wurde **8** durch Acetylierung von 2.2'-Diamino-biphenyl nach *Täuber*¹³ hergestellt, wobei als Nebenprodukt das bisher unbekannte **9** in beträchtlicher Ausbeute anfiel. **9** entstand neben etwas **10**, wenn man zur Acetylierung siedendes Acetanhydrid verwendete¹⁴. Umsetzung



von **8** mit Jodbenzol lieferte nach alkalischer Verseifung **1a**. — Da bei der nicht katalysierten Umlagerung von Hydrazoverbindungen der Naphthalinreihe *o*-Benzidine und Carbazol-Derivate sich aus der gleichen Zwischenstufe ableiten¹⁶, wurde auch *N*-Phenyl-carbazol (**2**)¹⁷ hergestellt.

Sorgfältige chromatographische Vergleiche zeigten, daß außer 6a und 7a kein Umlagerungsprodukt aus 4 hervorgegangen war (vgl. Tab. 1). Auch 2 entstand aus 4 nicht.

Tab. 1. Thermische Spaltung von Tetraphenylhydrazin (**4**) in Chlorbenzol: Ausbeuten an Umlagerungsprodukten

<i>N,N'</i> -Diphenyl-benzidin (3)	—
2.2'-Dianilino-biphenyl (1a)	—
2.4'-Dianilino-biphenyl (5a)	—
<i>N,N,N'</i> -Triphenyl- <i>o</i> -phenylendiamin (6a)	0,7 %
<i>N,N,N'</i> -Triphenyl- <i>p</i> -phenylendiamin (7a)	9,1 %

Im folgenden werden die aus dem Zersetzungsansatz von **4** isolierten Verbindungen einzeln besprochen.

Das *o*-Semidin **6a**, dessen Bildung aus Tetraphenylhydrazin bereits von *Wieland*⁸⁾ angenommen worden war, ist im Gegensatz zu *Wielands* Angaben eine kristallisierte

¹⁰ Hergestellt nach *M. M. Marquoyrol* und *H. Muraour*, Bull. Soc. chim. France (4) **15**, 186 (1914).

¹¹ Hergestellt nach *G. Schultz*, *H. Schmidt* und *H. Strasser*, Liebigs Ann. Chem. **207**, 355 (1881).

¹² *R. J. Walter*, J. Amer. chem. Soc. **77**, 5999 (1955).

¹³ *E. Täuber*, Ber. dtsh. chem. Ges. **24**, 197 (1891), ebenda **25**, 128 (1892).

¹⁴ In den NMR-Spektren von **8** und **9** waren die zu den sekundären Amidgruppen *o*-ständigen Protonen durch die anisotropen CO-Gruppen stark paramagnetisch verschoben. Dies entspricht Beobachtungen an ähnlichen Systemen¹⁵.

¹⁵ *F. K. Hess* und *K. H. Pook*, Canad. J. Chem. **47**, 1151 (1969); dort weitere Lit.

¹⁶ *H. J. Shine* und *J. C. Trisler*, J. Amer. chem. Soc. **82**, 4054 (1960).

¹⁷ Hergestellt nach *F. D. Hager*, Org. Syntheses, Collect., Vol. I, 2. Aufl., S. 544, John Wiley and Sons, New York 1941.

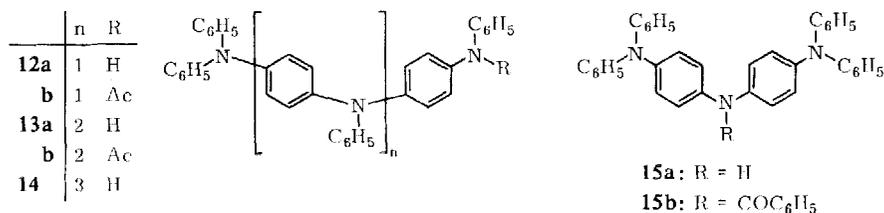
Verbindung. Zum Vergleich wurde **6a** aus *o*-Acetamino-triphenylamin¹⁸⁾ durch Phenylierung mit Jodbenzol zu **6b** und anschließende alkalische Verseifung hergestellt.

Bei Umsetzung von *o*-Amino-triphenylamin¹⁸⁾ mit Jodbenzol erhielt man ebenfalls **6a**, daneben *N.N.N'.N'*-Tetraphenyl-*o*-phenyldiamin. Führten wir die zuletzt genannte Reaktion in Nitrobenzol nach *Goldberg*¹⁹⁾ aus, so resultierte ein schwer trennbares Gemisch, aus dem die rote Azoxyverbindung **11** isoliert wurde. Ihre Konstitution wurde aus Massen- (korrektes Molekular-Ion) und IR-Spektrum (Banden bei 1260 und 1255/cm²⁰⁾) abgeleitet.

Die Struktur des aus **4** entstandenen *p*-*Semidins* **7a** wurde durch Phenylierung mit Jodbenzol zu dem bekannten *N.N.N'.N'*-Tetraphenyl-*p*-phenyldiamin²¹⁾ bewiesen. Interessanterweise wurde **7a** bereits in *Wielands* Laboratorium bei Untersuchungen über die HCl-katalysierte Spaltung von Tetraphenylhydrazin²²⁾ synthetisiert, als Umlagerungsprodukt beim Erhitzen von **4** jedoch nicht erkannt. Das *N*-Acetylderivat **7b** wurde jetzt zum Vergleich nach *Gambarjan*²²⁾ und durch Umsetzung von 4-Brom-*N*-acetyl-diphenylamin mit Diphenylamin nach *Goldberg*¹⁹⁾ hergestellt. Die direkte Phenylierung von *p*-Phenyldiamin lieferte **7a** und *N.N.N'.N'*-Tetraphenyl-*p*-phenyldiamin²¹⁾ in geringer Ausbeute.

7a entstand bei der thermischen Spaltung von **4** zu ca. 9%. In Gegenwart von zugesetztem Diphenylamin stieg die Ausbeute deutlich an und betrug bei der Thermolyse von **4** in geschmolzenem Diphenylamin 39%.

Der Vergleich der Lage der NH-Banden in den IR-Spektren von **7a** (3430/cm) und **6a** (3412/cm) zeigte, daß im letzteren eine interne H-Brücke vorliegen muß. Im Einklang damit war **6a** bei der Chromatographie das wenigst polare Zersetzungsprodukt von **4**. Mit steigender Polarität schlossen sich daran an die von **6a** abgeleiteten Folgeprodukte (s. u.), Diphenylamin, **7a** und die aus **7a** entstandenen Polymeren (s. u.) nach zunehmendem Molekulargewicht.



Das „Trimere“ **12a** lieferte das der angegebenen Formel entsprechende Molekular-Ion im Massenspektrum. Sein IR-Spektrum deutete auf ein *p*-substituiertes Diphenylamin hin. Zum Strukturbeweis wurde das Acetylderivat **12b** einmal durch Acetylierung von **12a**, zum andern aus **7a** durch Umsetzung mit 4-Brom-*N*-acetyl-diphenylamin dargestellt.

¹⁸⁾ Hergestellt nach *J. Piccard* und *R. Q. Brewster*, *J. Amer. chem. Soc.* **43**, 2630 (1921).

¹⁹⁾ *I. Goldberg*, *Ber. dtsh. chem. Ges.* **39**, 1691 (1906); *I. Goldberg* und *N. Niemerowsky*, ebenda **40**, 2448 (1907); *I. Goldberg*, ebenda **40**, 4541 (1907).

²⁰⁾ *B. Witkop* und *H. M. K. Kissmann*, *J. Amer. chem. Soc.* **74**, 1975 (1953).

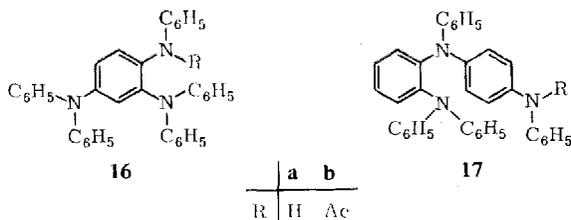
²¹⁾ *C. Haussermann* und *E. Bauer*, *Ber. dtsh. chem. Ges.* **32**, 1912 (1899); *C. Haussermann*, ebenda **34**, 38 (1901).

²²⁾ *St. Gambarjan*, *Ber. dtsh. chem. Ges.* **41**, 3507 (1908).

Die zu **12a** isomere Verbindung **15a** wurde nicht als Zersetzungsprodukt von **4** gefunden. **15a** wurde aus 4,4'-Dibrom-*N*-benzoyl-diphenylamin²³⁾ durch Umsetzung mit Diphenylamin und anschließende alkalische Verseifung des Benzoylderivates **15b** synthetisiert.

Die für das „Tetramere“ **13a** angegebene Struktur ergab sich aus Massen- und IR-Spektrum. Acetylierung von **13a** lieferte **13b**, das unabhängig aus **12a** mit 4-Brom-*N*-acetyl-diphenylamin hergestellt wurde.

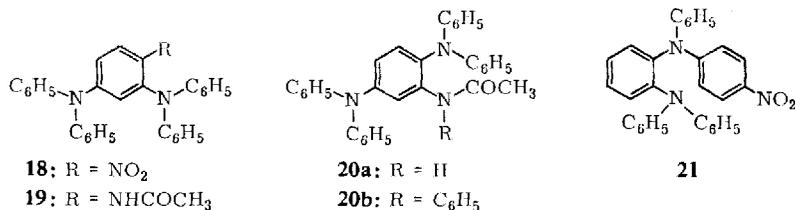
Außerdem wurde ein „Pentameres“ **14** ($M^+ 837$) isoliert, das etwas polarer als **13a** war; dies und das IR-Spektrum sprachen für eine Verbindung vom *p*-Semidin-Typ. Auf eine Synthese wurde verzichtet.



Die Konstitution des ebenfalls aus dem Zersetzungsansatz von **4** isolierten „Tri-meren“ **16a**, das von **12a** verschieden war, ergab sich aus den spektroskopischen Eigenschaften der Verbindung. Die interne NH-Wasserstoffbrücke bei 3410/cm entsprach in ihrer Lage genau der beim *o*-Semidin **6a** beobachteten, während die Banden im Bereich der $\beta(=CH)$ - und $\gamma(=CH)$ -Schwingungen (s. Tab. 2) mono- und 1,2,4-trisubstituierte Benzolringe anzeigten. Diese Annahmen ließen sich durch eine Synthese beweisen, die von dem erstmals von *Haeussermann*²¹⁾ erhaltenen Mononitroderivat **18** des *N,N,N',N'*-Tetraphenyl-*m*-phenylendiamins ausging.

Die Struktur dieser Verbindung war nicht aufgeklärt worden. Aus Analogiegründen²⁴⁾ konnte aber erwartet werden, daß sie die Nitrogruppe in 4-Stellung besaß. Dies wurde jetzt NMR-spektroskopisch bestätigt, denn das der Nitrogruppe benachbarte Proton erschien als Dublett (*J*_{ortho} ca. 8.5 Hz).

Reduktion von **18** mit Zink/Eisessig in Gegenwart von Acetanhydrid führte direkt zum sekundären Amid **19**, das durch Umsetzung mit Jodbenzol und anschließende alkalische Verseifung in **16a** überging. Die so erhaltene Probe war mit der aus dem Zersetzungsgemisch von **4** isolierten Verbindung identisch.



²³⁾ E. Lellmann, Ber. dtsh. chem. Ges. **15**, 825 (1882).

²⁴⁾ Vgl. z. B. O. Fischer und E. Hepp, Liebigs Ann. Chem. **255**, 144 (1889); F. Sachs und E. Appenzeller, Ber. dtsh. chem. Ges. **41**, 111 (1908).

Reduzierte man 2,4-Dinitro-*N*-acetyl-diphenylamin²⁵⁾ katalytisch und setzte das Reaktionsprodukt, das wegen seiner ausgeprägten Oxydationsempfindlichkeit nicht charakterisiert wurde, mit Jodbenzol nach *Walter*¹²⁾ um, so erhielt man in geringer Ausbeute ein partiell phenyliertes Produkt, das einen Phenylrest weniger als **16b** enthielt und sich überraschenderweise als sekundäres Amid erwies. Die Amid I-Bande im IR-Spektrum bei 1708/cm schließt eine tertiäre Amidgruppe aus; außerdem traten die Amid II- und die charakteristische Fermi-Resonanz-Bande (siehe Tab. 3) auf. Im Massenspektrum fehlte ein Ion m/e 118 ($C_6H_5-N \equiv C-CH_3$)[†] — entstanden aus dem Molekül-Ion durch Wanderung der Arylgruppe zum Carbonylsauerstoff und anschließende Abspaltung eines Phenol-Radikals²⁶⁾ — das bei allen hier beschriebenen Verbindungen vom Typ $ArN(C_6H_5)COCH_3$ beobachtet wurde²⁷⁾.

Somit dürfte im Verlauf der Phenylierungsreaktion eine Acylwanderung²⁸⁾ — vermutlich über eine Dihydrobenzimidazol-Zwischenstufe²⁹⁾ — eingetreten sein und dem (von **19** chromatographisch unterscheidbaren) Produkt die Struktur **20a** zukommen. Im Einklang damit führte die Umsetzung von **20a** mit Jodbenzol zu **20b** statt zu **16b**. **20b** hatte wie erwartet die Amid I-Bande bei 1680/cm im IR- und das Ion m/e 118 im Massenspektrum.

In sehr geringer Ausbeute wurde ein weiteres „Trimeres“ isoliert, das von **16a** nur schwer abzutrennen war und für das wegen seines unpolaren Charakters bei der Chromatographie ebenfalls eine vom *o*-Semidin abgeleitete Struktur vermutet werden konnte. Die Verbindung selbst wurde nicht ganz rein erhalten, wohl aber ihr *N*-Acetylderivat. Die Gruppierung $ArN(C_6H_5)COCH_3$ ließ sich im Massenspektrum am Fragment-Ion m/e 118 (s. o.) erkennen. Die Konstitution konnte noch nicht ermittelt werden.

Das „Trimere“ **17a** wurde als Thermolyseprodukt von **4** nicht gefunden. Eine Vergleichsprobe wurde ausgehend vom *o*-Semidin **6a** synthetisiert. Da **6a** mit 4-Brom-*N*-acetyl-diphenylamin nicht reagierte, wurde es mit 4-Jod-1-nitro-benzol zu **21** umgesetzt. Aus diesem entstand **17a** durch katalytische Reduktion, Acetylierung, Reaktion mit Jodbenzol und alkalische Verseifung.

Außerdem wurden zwei Verbindungen isoliert, die etwas polarer als **16a** waren. Nach ihrem chromatographischen Verhalten dürften sie ebenfalls eine *o*-Semidingruppierung im Molekül enthalten. Die eine war nach dem Massenspektrum ein „Tetrameres“ (M^+ 670). Im Acetylderivat trat der Peak m/e 118 auf. Die zweite Verbindung wurde nicht völlig rein erhalten. Sie war ein „Pentameres“ (M^+ 837), verunreinigt durch ein „Hexameres“ (M^+ 1004). Der Bau der zuletzt genannten Produkte blieb ungeklärt.

Diskussion

Die eingangs geschilderten Befunde — intramolekularer Verlauf³⁰⁾ und Mißlingen von Versuchen, Radikale nachzuweisen — schienen gegen einen radikalischen Verlauf

²⁵⁾ *F. Kehrman* und *E. Baumgarthner*, *Helv. chim. Acta* **9**, 673 (1926).

²⁶⁾ *R. A. W. Johnstone*, *D. W. Payling* und *A. Prox*, *Chem. Commun.* **1967**, 826; *R. A. W. Johnstone* und *D. W. Payling*, ebenda **1968**, 601.

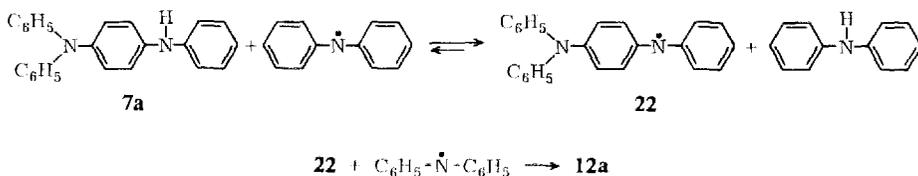
²⁷⁾ Die interessanten Massenspektren der Verbindungen sollen an anderer Stelle ausführlich diskutiert werden (*H.-W. Fehlhaber* und *P. Welzel*, *Org. Mass. Spectrometrie*, in Vorbereitung).

²⁸⁾ *C. J. M. Stirling*, *J. chem. Soc. [London]* **1958**, 4531; *T. Taguchi*, *J. Ihibashi*, *T. Matsuo* und *M. Kojima*, *J. org. Chemistry* **29**, 1097 (1964); *Y. Ahabori*, *Kagaku No Ryoiki* **19**, 270 (1965), *C. A.* **63**, 16631 (1965).

²⁹⁾ *E. S. Schipper* und *A. R. Day* in *R. C. Elderfield*, *Heterocyclic compounds*, Bd. 5, S. 194, John Wiley & Sons, London 1957, und zwar S. 275.

³⁰⁾ Auch bei der thermischen Disproportionierung des Hydrazobenzols enthält das neben Anilin entstehende Azobenzol die gleichen Stickstoffatome wie das Ausgangsprodukt³¹⁾.

der thermischen Benzidin-Umlagerung zu sprechen. Trotzdem hat Dewar⁴⁾, einem Vorschlag Večerás²⁾ folgend, auf Grund von MO-Betrachtungen einen Radikal-Mechanismus postuliert, der die fast ausschließliche Bildung von *o*- und *p*-Semidin bei der thermischen Umlagerung von Hydrazobenzol erklärt. Für diese Hypothese liefern die geschilderten Ergebnisse bei der Thermolyse des Tetraphenylhydrazins (**4**) eine experimentelle Stütze. Als Umlagerungsprodukte von **4** entstehen durch Vereinigung der *nachweisbaren* Diphenylstickstoff-Radikale³²⁾ nur das *o*- und das *p*-Semidin **6a** bzw. **7a**, während die Benzidine **1a** und **3** sowie das Diphenylin **5a** nicht gebildet werden.



Für die Polymerenbildung kommt ein Weg wie der für die Bildung von **12a** aus **7a** vorgeschlagene in Betracht. **7a** reagiert dabei mit einem Diphenylstickstoff-Radikal zu dem stabileren Radikal **22** und Diphenylamin^{6,34)}. Das Radikal **22** kann sich mit einem weiteren Diphenylstickstoff-Radikal zum „Trimeren“ **12a** vereinen. Mit dieser Formulierung steht im Einklang, daß in Gegenwart von zugesetztem Diphenylamin **7a** bei der Zersetzung von **4** in erhöhter Ausbeute erhalten wird. Sie macht auch verständlich, warum **7a** nur zu **12a** weiterreagiert. Im Radikal **22** wird das ungepaarte Elektron unter dem Einfluß der *p*-ständigen Aminogruppe stabilisiert⁶⁾, während die Elektronendichte des Radikal-Elektrons im monosubstituierten Ring gering ist. **22** vereinigt sich deshalb am Stickstoff mit einem weiteren Diphenylstickstoff-Radikal zu **12a**, während eine zu **15a** führende Verknüpfung an der 4'-Stellung nicht erfolgt.

Andere Mechanismen der Polymerenbildung sind jedoch denkbar³⁵⁾, und eine experimentelle Prüfung steht noch aus.

Herrn Professor Dr. R. Tschesche danke ich aufrichtig für die großzügige Förderung dieser Arbeit, Herrn Dr. H.-W. Fehlhaber für wertvolle Diskussionen, Herrn Dr. O. Weißbach, Beilstein-Institut, für seine Hilfe bei Nomenklaturfragen, sowie den Herren W. Supp und A. Luthi für ihre geschickte Mitarbeit.

³¹⁾ P. F. Holt und B. P. Hughes, J. chem. Soc. [London] **1953**, 1666.

³²⁾ Die geringere Dissoziationsenergie der N—N-Bindung im Tetraphenylhydrazin im Vergleich zum Hydrazobenzol ist von Cole und Gilbert³³⁾ aus thermochemischen Daten berechnet worden.

³³⁾ L. G. Cole und E. C. Gilbert, J. Amer. chem. Soc. **73**, 5423 (1951), dort frühere Lit., vgl. auch V. Franzen, Liebigs Ann. Chem. **604**, 251 (1957).

³⁴⁾ Vgl. auch W. A. Waters, Mechanism of Oxidation of Organic Compounds, S. 144, Methuen & Co., London 1964.

³⁵⁾ W. A. Waters und J. E. White, J. chem. Soc. [London] C **1968**, 740.

Beschreibung der Versuche

Die Schmelzpunkte wurden auf einem Mikroskop-Heiztisch nach *Weygand* (Leitz) bestimmt. Die IR-Spektren (Tabellen 2 und 3) wurden mit einem Perkin-Elmer-Spektrometer, Modell 221 (mit Gitter-Prismen-Austauscheinheit), die NMR-Spektren mit dem Varian A-60 (in CDCl_3 -Lösung, mit TMS als internem Standard) gemessen. Die Massenspektren wurden mit den Geräten CH 4 (Atlas Meß- und Analysetechnik GmbH) und MS 9 (A. E. I.) bei einer Elektronenenergie von 70 eV aufgenommen; die Substanzen wurden über eine Vakuumschleuse direkt in die Ionenquelle eingeführt und dort bei Temperaturen von ca. 70° (CH 4) bzw. 200° (MS 9) verdampft. Zur exakten Massenbestimmung arbeitete man mit dem MS 9 bei einem Auflösungsvermögen von etwa 11000. Alle berechneten Molekulargewichte beziehen sich auf das Isotop $^{12}\text{C}^{36}$.

Zur analytischen Dünnschichtchromatographie³⁷⁾ wurde Kieselgel G (Merck) verwendet (Anfärbung mit Joddampf und Chromschwefelsäure). Die präparative Schichtchromatographie³⁸⁾ wurde nach *Tschesche* et al.³⁹⁾ unter Verwendung von Kieselgel G (Merck) ausgeführt. Für die Säulenchromatographie diente Kieselgel der Firma Gebr. Herrmann, Köln. Alle Eindampfoperationen erfolgten i. Vak. bei maximal 50°.

Tab. 2. Charakteristische IR-Banden der Isomeren des Tetraphenylhydrazins und sich davon ableitender Polymerer (angegeben in cm^{-1})

Verbindung	Aufnahme-Bedingung	$\nu(\text{N-H})$	$\nu(\text{C=C})$	$\nu(\text{C-N})$	$\frac{\gamma(=\text{CH})_{\text{mono}}}{\gamma(=\text{CH})_{1:2}}$	$\gamma(=\text{CH})_{1:4}$
1a	KBr	3380	1590, 1570, 1500, 1465 1440	1305, 1290	735	
5a	CCl_4	3412, 3435 ^{a)}	1598, 1495	1300		
6a	KBr	3395 ^{b)}	1585, 1485	1300, 1270	740	
7a	CCl_4	3430 ^{c)}	1603, 1595, 1500, 1495	1303, 1270		
12a	KBr	3380	1595, 1485	1305, 1265	745	825
13a	KBr	3390	1595, 1490	1305, 1265	745	825
14	KBr	3380	1590, 1490	1305, 1265	745	825
15a	KBr	3405	1585, 1510, 1490	1260	749	822
16a	KBr	3395 ^{d)}	1590, 1505, 1490, 1475	1305, 1275 ^{e)}	745	820
17a	KBr	3370	1598, 1585, 1505, 1485	1302, 1267	745	820

a) Schulter.

b) In CCl_4 -Lösung liegt die Bande bei 3412/cm und ändert ihre Lage bei Messung in verdünnter Lösung nicht.

c) Durch Verdünnen wird die Bandenlage nicht verändert.

d) In CCl_4 -Lösung liegt die Bande bei 3410/cm und ändert ihre Lage beim Verdünnen nicht.

e) Weitere Banden bei 1215 (Schulter), 1165, 1105, 1070, 1020, 995 [$\beta(=\text{CH})_{1:2:4}$]; 880, 870/cm [$\gamma(=\text{CH})_{1:2:4}$].

2,4'-Bis-[N-acetyl-anilino]-biphenyl (5b): 280 mg *2,4'-Bis-acetamino-biphenyl* (*N,N'*-Di-acetyl-2,4'-diphenylin)¹¹⁾ wurden nach *Walter*¹²⁾ zusammen mit 500 mg *Jodbenzol*, 300 mg fein gepulvertem *Kaliumcarbonat* und 50 mg *Kupferpulver* 24 Stdn. unter N_2 auf 210° erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde mit Aceton verdünnt, durch eine Kieselgel-Schicht filtriert und eingedampft. Der Rückstand wurde durch präp. Schichtchromatographie (Petroläther/Essigester 2 : 3, zweifach entwickelt) getrennt, wobei 344 mg **5b** erhalten wurden. Die analytische Probe wurde durch präp. Schichtchromatographie (Petroläther/Essigester 1 : 1, fünffach

³⁶⁾ Die Elementaranalysen wurden im Mikroanalytischen Laboratorium Dr. Pascher, Bonn, und in der Analytischen Abteilung unseres Instituts ausgeführt.

³⁷⁾ *E. Stahl*, *Chemiker-Ztg.* **82**, 875 (1958); *R. Tschesche*, *W. Freytag* und *G. Snatzke*, *Chem. Ber.* **92**, 3053 (1959).

³⁸⁾ *H. Halpaap*, *Chemie-Ing.-Techn.* **35**, 488 (1963).

³⁹⁾ *R. Tschesche*, *G. Biernoth* und *G. Wulff*, *J. Chromatogr.* **12**, 342 (1963).

entwickelt) nachgereinigt. **5b** kristallisierte aus Petroläther/Essigester, Schmp. 140°. — IR: s. Tab. 3.

$C_{28}H_{24}N_2O_2$ (420.2) Ber. C 79.97 H 5.75 N 6.66

Gef. C 80.13 H 5.73 N 6.59 Mol.-Gew. 420 (Massenspektrum)

Tab. 3. Charakteristische IR-Banden der synthetisierten Amide (angegeben in cm^{-1})

Verbindung	Aufnahme- Bedingung	$\nu(N-H)$	Amid I	Amid II	$\nu(C=C)$	$\delta_s(CH_3CO)$	Amid III, ^{a)} $\nu(C-N)$	$\gamma(=CH)_{1:4}$ $\nu(=CH)_{1:2:4}$	$\gamma(=CH)_{mono}$ $\nu(=CH)_{1:2}$
1b ^{b)}	KBr		1670		1590, 1482, 1440	1365	1300 ^{c)}		750
5b ^{b)}	KBr		1670		1595, 1482	1370	1298 ^{c)}	820	760
6b	KBr		1670		1585, 1485	1360	1305, 1270		745
7b	KBr		1665		1590, 1485	1360	1305, 1270	833	760, 745
8	KBr	3175 (breit)	1660	1525	1608, 1595, 1495, 1430	1362	1305, 1290		760
9 ^{d)}	KBr	3335	1702, ^{e)} 1685	1520	1582, 1575, 1485, 1445	1365	1290		755, 745
10 ^{f)}	KBr		1715, ^{e)} 1690		1585 (sehr 1470 schwach)	1360	1290		765, 745
12b	KBr		1670		1590, 1485	1365	1305, 1290, 1265	825	755
13b	KBr		1670		1590, 1485	1360	1300, 1260	822	740
15b	KBr		1660		1590, 1485		1310, 1270	820	750
16b	CCl ₄		1680		1590, 1493	1360	1270		
17b	KBr		1675		1585, 1485	1360	1305, 1280, 1263	825	745
19	CCl ₄ ^{g)}	3422 ^{h)}	1700	1505	1590, 1490	1360	1285, 1265, 1232		
20a	CCl ₄	3422 ^{h)}	1708	1515	1590, 1493, 1430	1360	1303, 1268, 1243		
20b	KBr		1680		1590, 1490	1365	1290, 1270	815	750

a) In den Verbindungen, die sowohl eine tertiäre Amino- als auch eine sekundäre oder tertiäre Amidgruppe enthalten, konnten die Banden nicht sicher zugeordnet werden, vgl. l. c.⁴⁰⁾.

b) Eine zusätzliche starke Bande trat bei 1330/cm auf.

c) Amid III-Bande, vgl. l. c.⁴⁰⁾.

d) Weitere starke Banden bei 1230 und 1015/cm.

e) Vgl. l. c.⁴⁸⁾.

f) Weitere starke Banden bei 1230 und 1005/cm.

g) Bei Aufnahme in KBr zusätzliche Banden bei 810 [$\nu(=CH)_{1:2:4}$] und 750/cm [$\nu(=CH)_{mono}$].

h) Bei 3390/cm Fermi-Resonanz-Bande, vgl. l. c.⁴¹⁾.

2,4'-Dianilino-biphenyl (**5a**): 145 mg **5b** wurden mit 3 ccm einer Lösung von 7.5 g Kaliumhydroxid in 10 ccm Wasser und 30 ccm Äthanol 20 Stdn. unter N₂ zum Sieden erhitzt. Dann wurde mit Wasser verdünnt und mit Benzol extrahiert. Die vereinigten Benzolauszüge wurden

⁴⁰⁾ M. St. C. Flett, Spectrochim. Acta **18**, 1537 (1962), C. A. **58**, 3019 (1963); T. Miyazawa, T. Shimanouchi und S. Mizushima, J. chem. Physics **24**, 408 (1956), C. A. **50**, 8328 (1956); vgl. R. G. J. Miller und H. A. Willis, Infrared Structural Correlation Tables, Table 5, Heyden & Son, London 1965.

⁴¹⁾ C. N. R. Rao, Chemical Applications of Infrared Spectroscopy, S. 273, Academic Press, New York 1963.

⁴²⁾ Hergestellt nach A. I. Vogel, Practical organic Chemistry, 3. Aufl., S. 527, Longmans, Green & Co., London 1961.

⁴³⁾ A. Furst, R. C. Berlo und S. Hooton, Chem. Reviews **65**, 51 (1965).

⁴⁴⁾ O. Süß, Liebigs Ann. Chem. **557**, 237 (1947).

⁴⁵⁾ J. F. Brown, jr., J. Amer. chem. Soc. **77**, 6341 (1955); B. Franck, H. Hörmann und S. Scheibe, Chem. Ber. **90**, 331 (1957); dort weitere Lit.

⁴⁶⁾ A. R. Katritzky und P. Simmons, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **79**, 361 (1960); dort weitere Lit.

⁴⁷⁾ Hergestellt nach L. Gattermann und H. Wieland, Die Praxis des Organischen Chemikers, 36. Aufl., S. 308, Walter de Gruyter & Co, Berlin 1954.

⁴⁸⁾ A. Abramovitch, J. chem. Soc. [London] **1957**, 1413.

neutral gewaschen und eingedampft. Trennung des Rückstands durch präp. Schichtchromatographie (Petroläther/Aceton 100:1, dreifach entwickelt; danach Petroläther/Aceton 50:1, zweifach entwickelt) lieferte 84 mg festes amorphes **5a**, das nicht kristallisiert werden konnte. — IR: s. Tab. 2.

$C_{24}H_{20}N_2$ (336.2) Mol.-Gew. 336 (Massenspektrum)

Acetylierung von 2,2'-Diamino-biphenyl: 200 mg 2,2'-Diamino-biphenyl¹³⁾ (in 94 proz. Ausb. durch Reduktion von 2,2'-Dinitro-biphenyl⁴²⁾ mit Hydrazinhydrat/Raney-Nickel⁴³⁾ erhalten) in 1.8 ccm Eisessig und 0.5 ccm Acetanhydrid wurden 20 Stdn. zum Sieden erhitzt. Dann wurde Wasser zugesetzt und zur Trockne eingedampft. Der Rückstand ergab nach präp. Schichtchromatographie (Petroläther/Essigester 2:3, zweifach entwickelt) 62 mg **9** und 145 mg des polareren **8**. **9** war Hauptprodukt, wenn man mit siedendem Acetanhydrid acetylierte und nach Aufarbeitung durch präp. Schichtchromatographie (Petroläther/Essigester 1:1, dreifach entwickelt) trennte; daneben wurde das polarere **10** isoliert.

2,2'-Bis-acetamino-biphenyl (**8**)¹³⁾: **8** kristallisierte aus CH_2Cl_2 /Petroläther, Schmp. 165° (Lit.¹³⁾: 161°). — IR: s. Tab. 3.

NMR: 3-H und 3'-H τ 2.00 (breites d, $J_{3,4}$ bzw. $J_{3',4'}$ ca. 8 Hz); m der übrigen arom. H 2.4–3.1; CH_3CO 8.08.

2-Acetamino-2'-diacetylamino-biphenyl (**9**): **9** kristallisierte aus Methanol, Schmp. 147°. — IR: s. Tab. 3.

NMR: 3-H τ 1.97 (breites d, $J_{3,4}$ ca. 8 Hz); m der übrigen arom. H 2.4–3.1; CH_3CO 7.70, 7.98, 8.08.

$C_{18}H_{18}N_2O_3$ (310.1) Ber. C 69.66 H 5.85 N 9.03

Gef. C 69.57 H 5.82 N 9.00 Mol.-Gew. 310 (Massenspektrum)

2,2'-Bis-diacetylamino-biphenyl (**10**): **10** kristallisierte aus CH_2Cl_2 /Petroläther, Schmp. 192°. — IR: s. Tab. 3.

NMR: m arom. H τ 2.4–3.1; CH_3CO 7.87.

$C_{20}H_{20}N_2O_4$ (352.1) Ber. C 68.17 H 5.72 N 7.95

Gef. C 68.38 H 5.74 N 7.85 Mol.-Gew. 352 (Massenspektrum)

2,2'-Bis-[N-acetyl-anilino]-biphenyl (**1b**): 318 mg **8** (s. o.) wurden wie oben beschrieben¹²⁾ mit Jodbenzol umgesetzt. Nach Chromatographie an 20 g Kieselgel mit Petroläther/Essigester (2:3) wurden 473 mg **1b** erhalten. Die Analysenprobe wurde durch präp. Schichtchromatographie (Petroläther/Essigester 2:3) nachgereinigt. Aus Aceton/Petroläther Schmp. 175°. — IR: s. Tab. 3.

$C_{28}H_{24}N_2O_2$ (420.2) Ber. C 79.97 H 5.75 N 6.66

Gef. C 79.91 H 5.98 N 6.69 Mol.-Gew. 420 (Massenspektrum)

2,2'-Dianilino-biphenyl (**1a**): 100 mg **1b** wurden, wie oben beschrieben, alkalisch verseift. Nach präp. Schichtchromatographie (Petroläther/Aceton 100:1, dreifach entwickelt) wurden 48 mg **1a** erhalten, aus Aceton/Petroläther Schmp. 108°. — IR: s. Tab. 2.

$C_{24}H_{20}N_2$ (336.2) Ber. C 85.68 H 5.99 N 8.33

Gef. C 85.53 H 6.04 N 8.35 Mol.-Gew. 336 (Massenspektrum)

N,N,N'-Triphenyl-N'-acetyl-o-phenylendiamin (**6b**): 300 mg N-Phenyl-N'-acetyl-o-phenylendiamin¹⁸⁾ wurden, wie oben beschrieben, mit Jodbenzol nach Walter¹²⁾ umgesetzt. Das Reaktionsprodukt kristallisierte sofort aus Aceton/Methanol; Schmp. 151°, Ausb. 291 mg. — IR: s. Tab. 3.

$C_{26}H_{22}N_2O$ (378.2) Ber. C 82.51 H 5.86 N 7.40

Gef. C 82.45 H 5.85 N 7.33 Mol.-Gew. 378 (Massenspektrum)

*N.N.N'-Triphenyl-o-phenylendiamin (6a)*⁴⁹⁾

a) Durch thermische Spaltung von **4** (s. u.).

b) 51 mg *N.N-Diphenyl-o-phenylendiamin*¹⁸⁾ wurden, wie oben beschrieben, mit *Jodbenzol*¹²⁾ umgesetzt. Nach präp. Schichtchromatographie (Petroläther/Aceton 100:1, dreifach entwickelt) wurden 26 mg *N.N.N'.N'-Tetraphenyl-o-phenylendiamin* (s. u.) und 20 mg des stärker polaren **6a** isoliert.

c) 100 mg **6b** wurden, wie oben beschrieben, alkalisch verseift. Nach präp. Schichtchromatographie (Petroläther/Aceton 100:1, dreifach entwickelt) wurden 62 mg **6a** erhalten.

6a kristallisierte aus Aceton/Äthanol mit Schmp. 93°. Die nach a) und b) erhaltenen Kristalle zeigten beim Misch-Schmp. keine Depression; ihre IR-Spektren (KBr) waren deckungsgleich. — IR: s. Tab. 2.

$C_{24}H_{20}N_2$ (336.1626) Mol.-Gew. 336.1622 (Massenspektrum)

N.N.N'.N'-Tetraphenyl-o-phenylendiamin kristallisierte aus Aceton/Petroläther; Schmp. 168°.

IR (KBr): 1585, 1480 $\nu(C=C)$; 1265 $\nu(C-N)$; 745/cm $\gamma(=CH)_{mono, 1: 2}$.

$C_{30}H_{24}N_2$ (412.2) Ber. C 87.34 H 5.87 N 6.79

Gef. C 87.14 H 5.86 N 6.78 Mol.-Gew. 412 (Massenspektrum)

2-Diphenylamino-NNO-azoxybenzol (II): Aus einem Reaktionsansatz von 153 mg *N.N-Diphenyl-o-phenylendiamin*, 124 mg *Jodbenzol*, 90 mg fein gepulvertem *Kaliumcarbonat*, 18 mg *Cu-Pulver* und 2 ccm *Nitrobenzol*, der 3 Tage unter N_2 zum Sieden erhitzt worden war, wurden durch Chromatographie an 100 g Kieselgel mit Petroläther/Aceton (100:1) als Laufmittel 54 mg **II** isoliert. Die Analysen-Probe wurde durch präp. Schichtchromatographie (Petroläther/Essigester 80:1, vierfach entwickelt) nachgereinigt. Aus Aceton/Methanol Schmp. 85°.

IR (KBr): 1585, Schulter bei 1490, 1432 $\nu(C=C)$; 1475 $\nu(N=N)^{20)}$; 1260, 1255 $\nu(NO)^{20)}$; 745/cm $\gamma(=CH)_{mono, 1: 2}$.

$C_{24}H_{19}N_3O$ (365.2) Ber. C 78.88 H 5.24 N 11.50

Gef. C 78.79 H 5.26 N 11.31 Mol.-Gew. 365 (Massenspektrum)

N.N.N'-Triphenyl-p-phenylendiamin (7a)

a) Durch thermische Spaltung von **4** (s. u.).

b) 5.4 g *p-Phenylendiamin* wurden nach I. c.¹⁷⁾ mit *Jodbenzol* umgesetzt. Aus dem Gemisch (3 g) wurden nach zweimaliger Säulenchromatographie an Kieselgel mit Petroläther/Aceton (100:1) 450 mg *N.N.N'.N'-Tetraphenyl-p-phenylendiamin* (Kristalle aus Methylenchlorid/Aceton, Schmp. 201°) und 310 mg **7a** erhalten, ferner 1.4 g *4-Nitro-biphenyl*.

Die nach a) und b) erhaltenen Proben von **7a** hatten den gleichen R_F -Wert bei der DC (Petroläther/Aceton 100:1, fünffach entwickelt). **7a** kristallisierte aus Aceton in kugelförmigen Drusen, Schmp. 127–130° (Lit.²²⁾: 134°). — IR: s. Tab. 2.

$C_{24}H_{20}N_2$ (336.2) Mol.-Gew. 336 (Massenspektrum)

7a (aus Ansatz a) lieferte bei Umsetzung mit *Jodbenzol* ebenfalls *N.N.N'.N'-Tetraphenyl-p-phenylendiamin*, aus Methylenchlorid/Aceton Schmp. 201° (Lit.²¹⁾: 199–200°).

⁴⁹⁾ Eine Synthese auf anderem Wege beschrieben E. S. Lane und C. Williams, J. chem. Soc. [London] 1955, 1469.

4-Brom-N-acetyl-diphenylamin: 98 mg *4-Brom-diphenylamin*⁴⁴⁾ wurden mit siedendem *Acetanhydrid* acetyliert. Aus Aceton/Wasser Schmp. 77°.

IR (CCl₄): 1685 (Amid I); 1595, 1485 ν (C—C); 1368 δ_s (CH₃CO); 1295/cm (Amid III⁴⁰⁾).

NMR: 3-H τ 2.52 ($J_{3,2} = 8.8$ Hz); 2-H 2.86 ($J_{2,3} = 8.8$ Hz); CH₃CO 7.97.

C₁₄H₁₂BrNO (289.0103) Ber. C 57.95 H 4.17 N 4.83

Gef. C 58.20 H 4.23 N 4.73

Mol.-Gew. 289.0094 (Massenspektrum)

N.N.N'-Triphenyl-N'-acetyl-p-phenylendiamin (7b)

a) 50 mg **7a** (gewonnen durch Zersetzung von **4**, s. u.) wurden mit siedendem *Acetanhydrid* über Nacht acetyliert. Dann wurde das überschüss. *Acetanhydrid* abdestilliert und der Rückstand durch präp. Schichtchromatographie (Petroläther/Essigester 4 : 1, zweifach entwickelt, danach Petroläther/Essigester 2 : 1) getrennt, wobei 40 mg **7b** erhalten wurden.

b) 1.1 g *4-Brom-N-acetyl-diphenylamin*, 1.5 g *Diphenylamin*, 400 mg fein gepulvertes *Kaliumcarbonat*, 200 mg *Kupferpulver* und 100 mg *Kaliumjodid* wurden in 10 ccm Nitrobenzol 5 Tage unter N₂ auf 190° erhitzt. Dann wurde an 300 g Kieselgel mit Petroläther/Aceton (9 : 1) chromatographiert, wobei 435 mg reines **7b**, dazu 211 mg im Gemisch mit einer anderen Verbindung, erhalten wurden.

c) Die Synthese von *Gambarjan*²²⁾ ließ sich reproduzieren, nur nach der letzten Stufe mußte **7b** von nicht umgesetztem *N.N-Diphenyl-N'-acetyl-p-phenylendiamin* durch Säulenchromatographie an Kieselgel mit Petroläther/Aceton (9 : 1) abgetrennt werden, bevor es kristallisierte.

Nach Anreiben mit Aceton Schmp. 182—184° (Lit.²²⁾: 184°). Die nach allen drei Verfahren hergestellten Proben von **7b** hatten die gleichen *R_F*-Werte bei der DC (Petroläther/Aceton 9 : 1, vierfach entwickelt und Petroläther/Essigester 4 : 1, vierfach entwickelt); ihre IR-Spektren (KBr) waren deckungsgleich und die Proben a) und c) zeigten beim Misch-Schmp. keine Depression. — IR: s. Tab. 3.

C₂₆H₂₂N₂O (378.1732) Mol.-Gew. 378.1734 (Massenspektrum)

N.N.N'-Triphenyl-N'-[4-anilino-phenyl]-p-phenylendiamin (12a): Hergestellt durch thermische Spaltung von **4** (s. u.). — IR: s. Tab. 2.

C₃₆H₂₉N₃ (503.2) Mol.-Gew. 503 (Massenspektrum)

N.N.N'-Triphenyl-N'-[4-(N-acetyl-anilino)-phenyl]-p-phenylendiamin (12b)

a) 49 mg **12a** wurden in 0.7 ccm *Acetanhydrid* 2 Stdn. zum Sieden erhitzt. Nach Zersetzen des überschüss. *Acetanhydrids* mit Wasser wurde mit Benzol extrahiert. Die Benzolauszüge wurden neutral gewaschen und eingedampft (58 mg). Nach 3maligem Umkristallisieren aus Aceton Schmp. 216°.

b) 102 mg **7a**, 200 mg *4-Brom-N-acetyl-diphenylamin*, 70 mg fein gepulvertes *Kaliumcarbonat*, 20 mg *Kaliumjodid* und 52 mg *Kupferpulver* wurden nach *Goldberg*¹⁹⁾ in 2 ccm Nitrobenzol 4 Tage in einer N₂-Atmosphäre auf 190° erhitzt. Anschließend wurde mit Petroläther/Aceton (9 : 1) verdünnt und an 100 g Kieselgel mit demselben Laufmittel chromatographiert. Es wurden 117 mg **12b** erhalten, die aus Aceton kristallisierten. Die Kristalle hielten hartnäckig eine flüchtige Verunreinigung bis zum Schmelzen fest und schmolzen bei 205°. Ließ man dann abkühlen, kristallisierte die Substanz wieder und hatte danach den Schmp. 212—214°. — IR: s. Tab. 3.

C₃₈H₃₁N₃O (545.2) Ber. C 83.64 H 5.73 N 7.70

Gef. C 83.83 H 5.74 N 7.61 Mol.-Gew. 545 (Massenspektrum)

Der Misch-Schmp. der nach a) und b) erhaltenen Proben lag bei 214°, die IR-Spektren (KBr) und die R_f -Werte bei der DC (Petroläther/Aceton 9:1, zehnfach entwickelt und Petroläther/Essigester 4:1, zehnfach entwickelt) stimmten überein.

N,N-Bis-[4-diphenylamino-phenyl]-benzamid (**15b**): 250 mg 4,4'-Dibrom-*N*-benzoyl-diphenylamin²³⁾, 500 mg Diphenylamin, 500 mg fein gepulvertes Kaliumcarbonat, 100 mg Kaliumjodid und 100 mg Kupferpulver wurden gut gemischt und unter N₂ 4 Tage auf 210° erhitzt. Dann wurde mit Aceton verdünnt, durch eine Kieselgel-Schicht filtriert, das Filtrat eingedampft und an 100 g Kieselgel mit Petroläther/Aceton (9:1) chromatographiert. Es wurden 235 mg reines **15b** erhalten, aus Methylenchlorid/Petroläther Schmp. 132–140°. — IR: s. Tab. 3.

C₄₃H₃₃N₃O (607.2624) Ber. C 84.98 H 5.47 N 6.92

Gef. C 84.95 H 5.61 N 6.78 Mol.-Gew. 607.2618 (Massenspektrum)

Bis-[4-diphenylamino-phenyl]-amin (**15a**): 95 mg **15b** wurden, wie oben beschrieben, alkalisch verseift. Nach präp. Schichtchromatographie (Petroläther/Essigester 80:1, fünffach entwickelt) wurden 42 mg **15a** erhalten, aus Aceton/Petroläther Schmp. 173°. — IR: s. Tab. 2.

C₃₆H₂₉N₃ (503.2) Ber. C 85.85 H 5.80 N 8.34

Gef. C 85.43 H 5.89 N 8.33 Mol.-Gew. 503 (Massenspektrum)

N,N'-Diphenyl-*N*-[4-diphenylamino-phenyl]-*N'*-[4-anilino-phenyl]-*p*-phenylendiamin (**13a**): Hergestellt durch thermische Spaltung von **4** (s. u.). — IR: s. Tab. 2.

C₄₈H₃₈N₄ (670.3097) Mol.-Gew. 670.3113 (Massenspektrum)

N,N'-Diphenyl-*N*-[4-diphenylamino-phenyl]-*N'*-[4-(*N*-acetyl-anilino)-phenyl]-*p*-phenylendiamin (**13b**)

a) 54 mg **13a** wurden, wie für **12a** beschrieben, acetyliert. Ausb. 66 mg, nach 3 maligem Umkristallisieren aus Methylenchlorid/Aceton Schmp. 234–238°.

b) 102 mg **12a** wurden mit 200 mg 4-Brom-*N*-acetyl-diphenylamin nach Goldberg¹⁹⁾ umgesetzt. Nach Chromatographie an 100 g Kieselgel mit Petroläther/Aceton (9:1) wurden 133 mg **13b** erhalten, die durch Chromatographie an 15 g Kieselgel im gleichen Laufmittel nachgereinigt wurden und dann aus Methylenchlorid/Aceton kristallisierten. Die Kristalle hielten hartnäckig eine flüchtige Verunreinigung bis zum Schmelzen fest und schmolzen bei 223°. Ließ man abkühlen, kristallisierte die Substanz wieder und hatte danach den Schmp. 234–237°. — IR: s. Tab. 3.

C₅₀H₄₀N₄O (712.3) Ber. C 84.24 H 5.65 N 7.86

Gef. C 84.02 H 5.73 N 7.83 Mol.-Gew. 712 (Massenspektrum)

Der Misch-Schmp. der nach a) und b) erhaltenen Proben lag bei 233–236°, nach Abkühlen und erneutem Schmelzen bei 237–238°, die IR-Spektren (KBr) und die R_f -Werte bei der DC (Petroläther/Aceton 9:1, dreifach entwickelt und Petroläther/Essigester 4:1, dreifach entwickelt) stimmten überein.

N,N'-Diphenyl-*N'*-[4-diphenylamino-phenyl]-*N*-{4-[phenyl-(4-anilino-phenyl)-amino]-phenyl}-*p*-phenylendiamin (**14**): Hergestellt durch thermische Spaltung von **4** (s. u.). — IR: s. Tab. 2.

C₆₀H₄₇N₅ (837.4) Mol.-Gew. 837 (Massenspektrum)

4-Nitro-1,3-bis-diphenylamino-benzol (**18**): Eine Lösung von 1.0 g *N,N,N',N'*-Tetraphenyl-*m*-phenylendiamin²¹⁾ (in 45proz. Ausb. durch Umsetzung von *m*-Phenylendiamin mit Jodbenzol nach Walter¹²⁾ erhalten) in 150 ccm Eisessig wurde tropfenweise unter Rühren bei Raumtemp. mit 700 mg Natriumnitrit in 5 ccm Wasser versetzt. Anschließend wurden 300 ccm Wasser zugesetzt, das ausgefallene Produkt abfiltriert, mit Wasser gewaschen und aus verdünnter Essigsäure umkristallisiert: Ausb. 540 mg. Gelbe Nadeln aus Eisessig, Schmp. 186° (Lit. 21): 185–186°).

IR (KBr): 1605, 1585, 1565 $\nu(\text{C}=\text{C})$; 1480 $\nu_{\text{as}}(\text{NO}_2)^{45,46}$; 1310 mit Schulter bei 1325, 1290, 1270, 1240 $\nu_{\text{s}}(\text{NO}_2)^{45,46}$, $\nu(\text{C}-\text{N})_{\text{Amin}}$; 1090 (mittelstarke Bande) $\beta(=\text{CH})^{46}$; 842 $\nu(\text{C}-\text{N})_{\text{NO}_2}^{46}$; 815 $\gamma(=\text{CH})_{1:2:4}$; 755, 745/cm $\gamma(=\text{CH})_{\text{mono}}$.

NMR: τ 2.25 (5-H, d, *J*_{ortho} ca. 8.5 Hz), 2.50–3.35 (m der übrigen arom. H).

$\text{C}_{30}\text{H}_{23}\text{N}_3\text{O}_2$ (457.2) Mol.-Gew. 457 (Massenspektrum)

1.3-Bis-diphenylamino-4-acetamino-benzol (19): Eine Lösung von 500 mg **18** in 5 ccm *Eisessig* und 0.5 ccm Acetanhydrid wurde unter kräftigem Rühren zum Sieden erhitzt und langsam mit 2.5 g *Zinkstaub* versetzt. Dann wurde 30 Min. weiter erhitzt, anschließend mit Benzol verdünnt, filtriert, eingedampft und der Rückstand an 60 g Kieselgel mit Petroläther/Essigester (2:1) chromatographiert: 330 mg, die aus Methanol/Wasser mit Schmp. 75–80° (unscharf) kristallisierten. — IR: s. Tab. 3.

$\text{C}_{32}\text{H}_{27}\text{N}_3\text{O}$ (469.2) Mol.-Gew. 469 (Massenspektrum)

1.3-Bis-diphenylamino-4-[N-acetyl-anilino]-benzol (16b)

a) 330 mg **19** wurden wie oben beschrieben¹²⁾ mit *Jodbenzol* umgesetzt. Das Reaktionsprodukt wurde an 100 g Kieselgel mit Petroläther/Essigester (4:1) chromatographiert, Ausb. 315 mg, die nicht kristallisierten.

b) 27 mg **16a** (erhalten durch thermische Spaltung von **4**, s. u.) wurden, wie für **12a** beschrieben, acetyliert. Nach präp. Schichtchromatographie (Petroläther/Essigester 4:1, zweifach entwickelt) wurden 20 mg **16b** gewonnen. — IR: s. Tab. 3.

$\text{C}_{38}\text{H}_{31}\text{N}_3\text{O}$ (545.2467) Mol.-Gew. 545.2481 (Massenspektrum)

Die nach a) und b) hergestellten Proben von **16b** hatten den gleichen R_F -Wert bei der DC (Petroläther/Essigester 4:1, dreifach entwickelt).

1.3-Bis-diphenylamino-4-anilino-benzol (16a)

a) Durch thermische Spaltung von **4** (s. u.). Aus Aceton/Petroläther Schmp. 171°.

b) 108 mg **16b** (erhalten nach Verfahren a)) wurden, wie oben beschrieben, alkalisch verseift. Nach präp. Schichtchromatographie (Petroläther/Aceton 100:1, vierfach entwickelt) Ausb. 67 mg, die aus Aceton/Petroläther kristallisierten, Schmp. 170°. — IR: s. Tab. 2.

$\text{C}_{36}\text{H}_{29}\text{N}_3$ (503.2) Ber. C 85.85 H 5.80 N 8.34

Gef. C 85.41 H 5.84 N 8.23 Mol.-Gew. 503 (Massenspektrum)

Der Misch-Schmp. der nach a) und b) hergestellten Proben lag bei 170°; ihre IR-Spektren (KBr) waren deckungsgleich.

1.4-Bis-diphenylamino-2-acetamino-benzol (20a): 1.5 g *2.4-Dinitro-N-acetyl-diphenylamin*²⁵⁾ in 200 ccm Äthanol wurden über 100 mg 5proz. Pd/C 6 Stdn. bei Raumtemp. und Normaldruck hydriert. Dann wurde vom Katalysator abfiltriert und eingedampft, wobei starke Dunkelfärbung eintrat. 200 mg des Rückstands wurden, wie oben beschrieben¹²⁾, mit *Jodbenzol* umgesetzt. Nach 2maliger präp. Schichtchromatographie 27 mg **20a**, das nicht kristallisiert werden konnte. — IR: s. Tab. 3.

$\text{C}_{32}\text{H}_{27}\text{N}_3\text{O}$ (469.2) Mol.-Gew. 469 (Massenspektrum)

1.4-Bis-diphenylamino-2-[N-acetyl-anilino]-benzol (20b): 17 mg **20a** wurden, wie oben beschrieben¹⁹⁾, mit *Jodbenzol* umgesetzt. Nach präp. Schichtchromatographie (Petroläther/Essigester 6:1, fünffach entwickelt) wurden 15 mg **20b** chromatographisch einheitlich, aber nicht kristallin erhalten. — IR: s. Tab. 3.

$\text{C}_{38}\text{H}_{31}\text{N}_3\text{O}$ (545.2) Mol.-Gew. 545 (Massenspektrum)

Phenyl-[4-nitro-phenyl]-[2-diphenylamino-phenyl]-amin (21): 67 mg **6a** wurden mit 60 mg 4-Jod-1-nitro-benzol wie oben beschrieben¹⁹⁾ umgesetzt. Nach präp. Schichtchromatographie (Petroläther/Aceton 100:1, dreifach entwickelt) Ausb. 55 mg, gelbe Nadeln aus Methylenchlorid/Methanol, Schmp. 203°.

IR (KBr): 1580 $\nu(\text{C}=\text{C})$; 1490 $\nu_{\text{as}}(\text{NO}_2)^{45,46)}$; 1305 mit Schulter bei 1330, 1270 $\nu_{\text{s}}(\text{NO}_2)^{45,46)}$, $\nu(\text{C}-\text{N})_{\text{Amin}}$; 1110 (starke Bande) $\beta(=\text{CH})^{46)}$; 840 $\nu(\text{C}-\text{N})_{\text{NO}_2}^{46)}$; 750/cm $\gamma(=\text{CH})_{\text{mono, 1:2}}$.

NMR: τ 2.06 (*o*- und *o'*-H zur Nitrogruppe, d, *Jortho* = 9 Hz); 2.50–3.40 (m der übrigen arom. H).

$\text{C}_{30}\text{H}_{23}\text{N}_3\text{O}_2$ (457.2) Ber. C 78.75 H 5.07 N 9.19

Gef. C 78.66 H 5.08 N 9.28 Mol.-Gew. 457 (Massenspektrum)

Phenyl-[2-diphenylamino-phenyl]-[4-(N-acetyl-anilino)-phenyl]-amin (17b): Eine Lösung von 84 mg **21** in 23 ccm Äthanol wurde über 100 mg 5proz. Pd/C über Nacht bei Raumtemp. und Normaldruck hydriert. Dann wurde abfiltriert, eingedampft, der Rückstand sofort in 2 ccm Eisessig und 2 ccm Acetanhydrid 4 Stdn. zum Sieden erhitzt, danach Wasser zugesetzt und 4mal mit Benzol extrahiert. Die vereinigten Benzolauszüge wurden neutral gewaschen und eingedampft. Der Rückstand (69 mg) wurde wie beschrieben mit Jodbenzol umgesetzt¹²⁾. Anschließend präp. Schichtchromatographie (Petroläther/Essigester 4:1, sechsfach entwickelt) ergab 48 mg nicht ganz reines **17b**. Auf eine weitere Reinigung wurde wegen Substanzmangel verzichtet. — IR: s. Tab. 3.

$\text{C}_{38}\text{H}_{31}\text{N}_3\text{O}$ (545.2467) Mol.-Gew. 545.2461 (Massenspektrum)

Phenyl-[2-diphenylamino-phenyl]-[4-anilino-phenyl]-amin (17a): 42 mg **17b** wurden, wie beschrieben, alkalisch verseift. Ausb. 40 mg, die gleich kristallisierten und nach mehrfachem Umkristallisieren aus Aceton/Petroläther bei 212° schmolzen. — IR: s. Tab. 2.

$\text{C}_{36}\text{H}_{29}\text{N}_3$ (503.2) Mol.-Gew. 503 (Massenspektrum)

Thermische Spaltungen von Tetraphenylhydrazin (4)⁴⁷⁾

a) *In geschmolzenem Diphenylamin; Isolierung von p-Semidinen*: 2.0 g **4** wurden mit 10 g Diphenylamin fein verrieben und im Ölpumpenvak. 1 Stde. auf 130° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde in Petroläther/Aceton (100:1) aufgenommen und an 600 g Kieselgel im selben Laufmittel chromatographiert. Dabei erschienen (nach steigender Polarität): 952 mg **7a** (noch schwach mit Diphenylamin verunreinigt, Rechromatographie an 100 g Kieselgel mit Petroläther/Aceton 100:1 lieferte 784 mg reines Produkt); 179 mg **12a**, 128 mg einer Mischung aus **12a** und **13a**, 54 mg **13a**, 22 mg **14**.

b) *In Chlorbenzol; Isolierung von p-Semidinen*: 121 mg **4** wurden in 0.6 ccm Chlorbenzol unter N_2 30 Min. zum Sieden erhitzt. Nach Abkühlen wurde durch präp. Schichtchromatographie (Petroläther/Aceton 100:1, 5fach entwickelt) getrennt. Nach steigender Polarität wurden erhalten: 48 mg Diphenylamin; 11 mg **7a**; 8 mg **12a**.

c) *In Chlorbenzol in Gegenwart von Diphenylamin; Isolierung von p-Semidinen*: 100 mg **4** und 100 mg Diphenylamin in 1 ccm Chlorbenzol wurden 45 Min. in einer N_2 -Atmosphäre zum Sieden erhitzt. Durch präp. Schichtchromatographie (Petroläther/Aceton 100:1, fünffach entwickelt) wurden erhalten: 124 mg Diphenylamin und 21 mg **7a**.

d) *In Chlorbenzol; Isolierung von o-Semidinen*: 5.0 g **4** in 25 ccm Chlorbenzol wurden 45 Min. in einer N_2 -Atmosphäre zum Sieden erhitzt. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels wurde an 300 g Kieselgel mit Petroläther/Aceton (95:5) vorgetrennt. Weitere Auftrennung der unpolaren Säulenfraktionen durch wiederholte präp. Schichtchromatographie (Petroläther/Aceton 100:1, sechsfach entwickelt, und Petroläther/Essigester 80:1, sechsfach ent-

wickelt) führte zu 1) 33 mg **6a**, 2) 81 mg **16a**, 3) 28 mg einer nicht ganz einheitlichen Fraktion. Das aus 3) wie oben erhaltene *N*-Acetylderivat wurde durch präp. Schichtchromatographie (Petroläther/Essigester 1 : 1) gereinigt. Aus Aceton/Petroläther Schmp. 206°.

IR (KBr): 1670 Amid I; 1585, 1485 $\nu(\text{C}=\text{C})$; 1360 $\delta_s(\text{CH}_3\text{CO})$; 1305, 1260 Amid III⁴⁰, $\nu(\text{C}-\text{N})$; 820 $\gamma(=\text{CH})_{1:4, 1:2:4}$; 750/cm $\gamma(=\text{CH})_{\text{mono}, 1:2}$.

Mol.-Gew. 545 (Massenspektrum), entsprechend $\text{C}_{38}\text{H}_{31}\text{N}_3\text{O}$ (545.2)

4) 59 mg einer Verbindung vom Mol.-Gew. 670 (Massenspektrum), entsprechend $\text{C}_{48}\text{H}_{38}\text{N}_4$ (670.3).

IR (KBr): 3400 $\nu(\text{N}-\text{H})$; 1590, 1490 $\nu(\text{C}=\text{C})$; 1310, 1270 $\nu(\text{C}-\text{N})$; 820 $\gamma(=\text{CH})_{1:4, 1:2:4}$; 750/cm $\gamma(=\text{CH})_{\text{mono}, 1:4}$.

17 mg davon wurden wie üblich acetyliert und gaben nach präp. Schichtchromatographie (Petroläther/Essigester 2 : 3) 10 mg *N*-Acetyl-Derivat, aus Aceton/Petroläther Schmp. 196°.

IR (KBr): 1670 Amid I; 1585, 1485 $\nu(\text{C}=\text{C})$; 1360 $\delta_s(\text{CH}_3\text{CO})$; 1270 Amid III⁴⁰, $\nu(\text{C}-\text{N})$; 820 $\gamma(=\text{CH})_{1:4, 1:2:4}$; 745/cm $\gamma(=\text{CH})_{\text{mono}, 1:2}$.

Mol.-Gew. 712 (Massenspektrum), entsprechend $\text{C}_{50}\text{H}_{40}\text{N}_4\text{O}$ (712.3)

5) 69 mg einer Substanz, die bei der Massenspektrometrie als base peak *m/e* 837, entsprechend $\text{C}_{60}\text{H}_{47}\text{N}_5$ (837.4), und mit sehr geringer Intensität das Ion *m/e* 1004, entsprechend $\text{C}_{72}\text{H}_{56}\text{N}_6$ (1004.5), lieferte.

[422/69]