

Die thermische Umlagerung von Tetraarylhydrazinen. Über die C–N-Verknüpfung bei der Bildung von Semidin- Derivaten

Peter Welzel *), Ludwig Günther und Gert Eckhardt

Organisch-Chemisches Institut der Universität Bonn,
D-5300 Bonn, Meckenheimer Allee 168, und
Abteilung für Chemie der Ruhr-Universität Bochum, D-4630 Bochum, Postfach 2148 *)

Eingegangen am 18. Juli 1974 **)

Es wurde nachgewiesen, daß die bei der Thermolyse von Tetraarylhydrazinen gebildeten isomeren *o*- und (oder) *p*-Semidine aus den intermediär auftretenden Diarylaminylen nicht durch homolytische aromatische Substitution entstehen.

The Thermal Rearrangement of Tetraarylhydrazines.

On the C–N-coupling Step in the Formation of Semidine Derivatives

Tetraarylhydrazines rearrange on heating to isomeric *o*- and (or) *p*-semidines. It was found, that these semidines are not formed from the intermediate diarylaminy radicals *via* a radical substitution process.

Mit kinetischen Untersuchungen^{1,2)} und geeignet substituierten Modellverbindungen^{3,4)} ist mehrfach gezeigt worden, daß Phenoxy-Radikale zu „Dimeren“⁵⁾ nicht in aromatischen Substitutionsreaktionen⁶⁾, sondern durch radikalische Kopp- lung reagieren^{1,3)}. Bei den nahe verwandten Diarylstickstoff-Radikalen fehlen der- artige detaillierte Untersuchungen ihres Reaktionsverhaltens bisher⁸⁾. Dement-

*) Korrespondenzen bitte an diese Anschrift richten.

**) Ergänzte Fassung eines am 18. März 1974 eingegangenen Manuskripts.

1) Zusammenfassung: P. D. McDonald und G. A. Hamilton, Mechanisms of Phenolic Oxidative Coupling Reactions, in W. S. Trahanovsky (Herausgeber), Oxidation in Organic Chemistry, Part B, S. 97, Academic Press, New York 1973.

2) S. A. Weiner, J. Amer. Chem. Soc. **94**, 581 (1972); L. R. Mahoney und S. A. Weiner, ebenda **94**, 585 (1972), dort weitere Lit.-Angaben.

3) Zusammenfassung: D. H. R. Barton, Chem. Brit. **1967**, 330.

4) M. N. Afzal, A. D. Allbutt, A. Jordaan und G. W. Kirby, J. C. S. Chem. Commun. **1969**, 996.

5) Zusammenfassung: H. Musso in W. I. Taylor und A. R. Battersby, Oxidative Coupling of Phenols, S. 1, Edward Arnold, London, Marcel Dekker, New York 1967.

6) McDonald und Hamilton nehmen an, erstmals eine radikalische aromatische Substitutionsreaktion bei einer Phenoloxidation nachgewiesen zu haben⁷⁾.

7) P. D. McDonald und G. A. Hamilton, J. Amer. Chem. Soc. **95**, 7752 (1973).

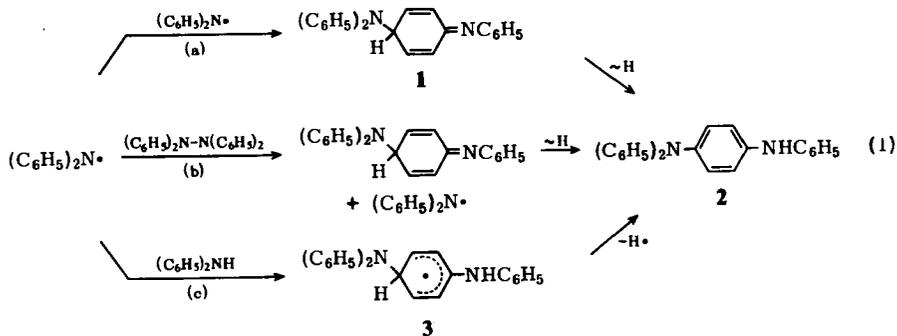
8) Zusammenfassung: A. R. Forrester, J. M. Hay und R. H. Thomson, Organic Chemistry of Stable Free Radicals, S. 111, Academic Press, London 1968.

sprechend sind — vorwiegend auf Produktanalysen gestützt — für die Entstehung von Semidin- und Benzidin-Derivaten in Reaktionen, bei denen Diarylaminyle auftreten⁹⁻¹⁵), verschiedene Mechanismen formuliert worden.

Schema (1) zeigt am Beispiel von 2⁹⁾, wie die bei der Thermolyse von Tetraarylhydrazinen gebildeten Semidine aus den Radikalen entstanden sein können. Auf den Wegen a und b sind nur *o*- und *p*-verknüpfte Dimere zu erwarten, während der Weg c auch zu *m*-verknüpften Dimeren führen kann.

Radikalische Kopplung (Weg a) ist von *Bridger*¹³⁻¹⁵) und von uns^{9,10}) für die Bildung von C—C- und C—N-verknüpften Dimeren aus Diarylaminyle angenommen worden, entsprechend der Tatsache, daß in allen bisherigen Untersuchungen zum Reaktionsverhalten der Diarylaminyle (mit einer Ausnahme, s. u.) nur *o*- und *p*-verknüpfte Dimere gefunden wurden.

Das gleiche Ergebnis wäre bei der Thermolyse von Tetraarylhydrazinen allerdings auch zu erwarten, wenn die Zwischenstufe 1 (im Falle der Bildung von 2) auf dem Weg b, also durch Angriff eines Diarylstickstoff-Radikals auf das Tetraarylhydrazin und gleichzeitige Abspaltung eines Diarylaminyls aus diesem (S_H2-Prozeß¹⁶) gebildet wird.



Die Formulierung der C—N-Verknüpfung als radikalische Substitution (Weg c) über eine Zwischenstufe vom Typ 3 durch *Neugebauer*¹¹⁾ stützt sich auf eine einzige Beobachtung: Bei der Thermolyse des Hydrazins 6 wurde als Hauptprodukt eine als das *m*-Semidin 5a angesehene Verbindung isoliert¹¹⁾. Dieses Produkt kann aus den Diarylaminyle *direkt* nur durch homolytische aromatische Substitution hervor-

⁹⁾ P. Welzel, Chem. Ber. **103**, 1318 (1970).

¹⁰⁾ P. Welzel, Chem. Ber. **104**, 808 (1971).

¹¹⁾ F. A. Neugebauer und H. Fischer, Chem. Ber. **104**, 886 (1971).

¹²⁾ F. A. Neugebauer, H. Fischer, S. Bamberger und H. O. Smith, Chem. Ber. **105**, 2694 (1972).

¹³⁾ R. F. Bridger, D. A. Law, D. F. Bowman, B. S. Middleton und K. U. Ingold, J. Org. Chem. **33**, 4329 (1968).

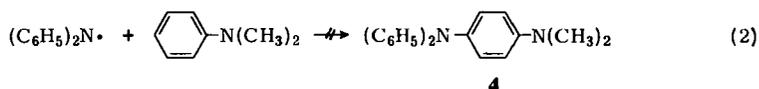
¹⁴⁾ R. F. Bridger, J. Org. Chem. **35**, 1746 (1970).

¹⁵⁾ R. F. Bridger, J. Amer. Chem. Soc. **94**, 3124 (1972).

¹⁶⁾ Übersicht: K. U. Ingold und B. P. Roberts, Free Radical Substitution Reactions, Wiley-Interscience, London 1971.

gehen. — Der Bildung von **5a** auf dem Reaktionsweg c widerspricht jedoch, daß nicht einmal die wesentlich reaktiveren Dimethylaminyle, die z. B. im Gegensatz zu den Diarylaminyle^{15,17)} mit Styrol reagieren, aromatische Systeme angreifen¹⁸⁾.

Durch ein Kreuzungsexperiment konnten wir ausschließen, daß Diphenylstickstoff-Radikale durch Substitutions-Reaktionen Dimere bilden: Bei Zersetzung von Tetraphenylhydrazin in Gegenwart — auch eines großen — Überschusses von *N,N*-Dimethylanilin entstand kein 4-Dimethylaminotriphenylamin (**4**).



Für das aus dem Thermolysegemisch von **6** isolierte Semidin¹¹⁾ kam danach entweder die Struktur **5a** nicht in Frage, oder es mußte auf einem anderen Wege als bisher angenommen¹¹⁾ entstanden sein. Wir haben uns mit dieser für das Verständnis des Reaktionsverhaltens der Diarylaminyle wichtigen Frage beschäftigt und die Thermolyse von **6** noch einmal untersucht.

Thermische Zersetzung von Tetrakis(4-methoxyphenyl)hydrazin (**6**)

Die Thermolyse von **6** wurde unter Licht- und Sauerstoff-Ausschluß nach den Angaben aus der Literatur¹¹⁾ durchgeführt. Das Reaktionsgemisch wurde chromatographisch und durch Kristallisation getrennt. Die Ergebnisse sind in Tab. 1 zusammengefaßt.

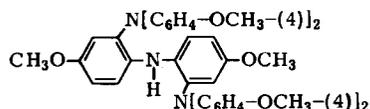
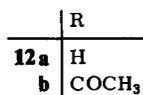
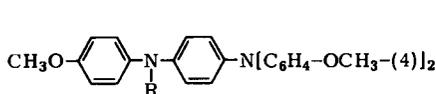
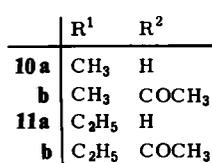
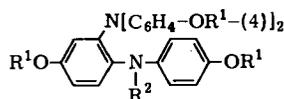
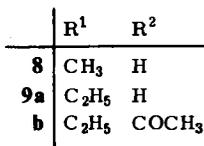
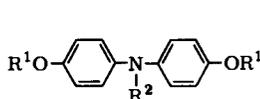
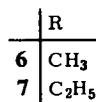
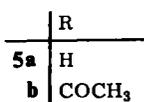
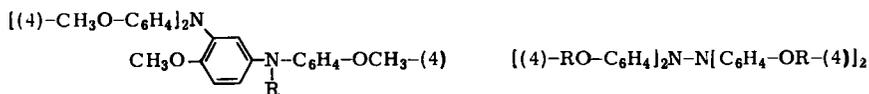
Tab. 1. Produktanalyse (Ausbeuten in %) der Thermolyse von **6**

Thermolyseprodukt	8	A	10a	12a	13	14	17
Lit. ¹¹⁾	10	13	5	—	3	—	5.5
diese Arbeit	9.8	0.4	41.7	1.4	13.4	2.2	3.5

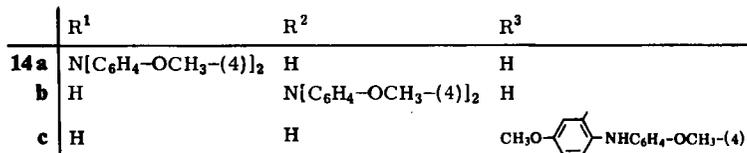
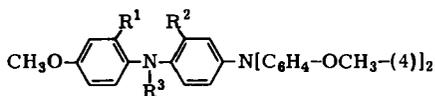
Das Amin **8** wurde durch Vergleich mit einer authentischen Probe identifiziert. — Für die nicht kristallisierende Verbindung A wurde durch hochauflösende Massenspektrometrie die Summenformel $C_{28}H_{28}N_2O_4$ ermittelt. Das nach Deuteriumaustausch (im Einlaßteil des Massenspektrometers) aufgenommene Massenspektrum (63% D_1 , 37% D_0) zeigte das Vorliegen *einer* NH-Gruppe im Molekül an: A mußte vom Semidin-Typ sein. Acetylierung von A lieferte das kristalline Monoacetyl-Derivat B, dessen Eigenschaften mit denen des als **5b** angesehenen Amids¹¹⁾ übereinstimmten: Das Thermolyseprodukt A war danach die Verbindung, für die früher die *m*-Semidin-Struktur **5a** vorgeschlagen worden ist¹¹⁾. — Das *o*-Semidin **10a**, ein farbloses Öl, lieferte bei der Acetylierung das kristalline Acetyl-Derivat **10b**, dessen Eigenschaften mit den angegebenen¹¹⁾ übereinstimmten. Die Strukturen **10a** und **10b** waren mit den spektroskopischen Befunden im Einklang (s. u.).

¹⁷⁾ V. Franzen, Liebigs Ann. Chem. **604**, 251 (1957).

¹⁸⁾ C. J. Michejda und W. P. Hoss, J. Amer. Chem. Soc. **92**, 6298 (1970), dort weitere Lit.-Angaben.



13

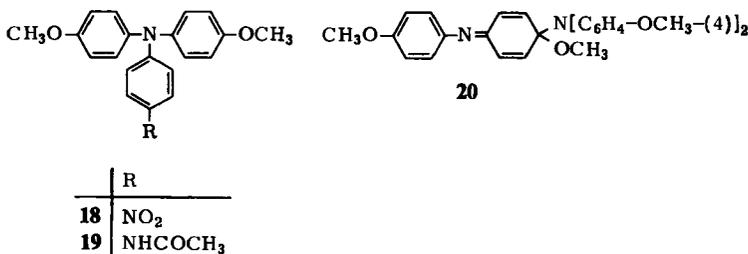
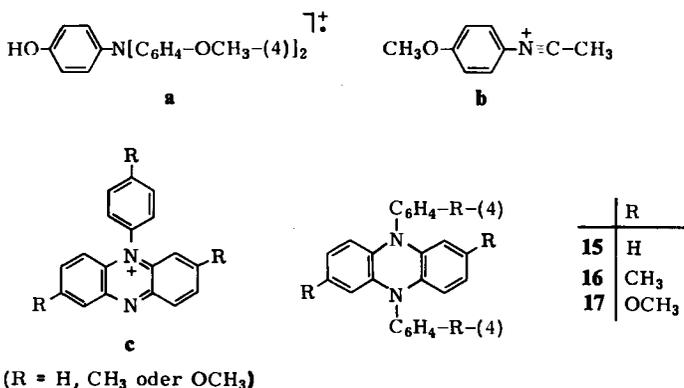


Der Strukturvorschlag **13**¹¹⁾ für das bei der Thermolyse von **6** gebildete Trimere konnte durch die — eine NH-Gruppe anzeigende — Aufnahme des Massenspektrums nach Deuteriumaustausch (63% D₁, 37% D₀) bestätigt werden.

Das *p*-Semidin **12a** wurde nicht völlig rein erhalten; im oberen Massenbereich des Massenspektrums trat neben dem Molekülpeak von **12a** (*m/e* 426) ein Peak bei *m/e* 548 auf, der durch Messung bei verschiedenen Elektronenenergien als einer Verunreinigung zugehörig erkannt wurde. — Hochauflösende Massenspektrometrie ergab für **12a** die Summenformel C₂₇H₂₆N₂O₃. Nach Deuteriumaustausch im Einlaßteil des Massenspektrometers (45% D₁, 55% D₀) wurde massenspektrometrisch eine

NH-Gruppe nachgewiesen. Acetylierung lieferte das einheitliche und kristalline Acetyl-Derivat **12b**. Dessen massenspektrometrische Fragmentierung entsprach unseren früheren Befunden an derartigen acetylierten Semidinen, denn es traten die typischen Fragmente **a** (*m/e* 321, 21%) und **b** (*m/e* 148, 17%) auf; mit auffallender Intensität fand auch Abspaltung der Acetylgruppe aus dem Molekül-Ion zu *m/e* 425 (37%) statt¹⁹⁾. Zum Beweis der Struktur wurde **12b** auf einem unabhängigen Wege hergestellt. Dazu wurde **8** mit 1-Jod-4-nitrobenzol in **18** übergeführt. Reduktion von **18** mit Zink in Eisessig/Acetanhydrid lieferte **19**, das mit 4-Jodanisol zu **12b** aryliert wurde²⁰⁾.

Wir nehmen an, daß **12a** aus der Zwischenstufe **20** durch Verlust von Formaldehyd entsteht. Die Abspaltung von Formaldehyd beim Erhitzen analog gebauter Chinol-äther ist bekannt²¹⁾.



Auch ein wie **12a** unter Formaldehyd-Abspaltung entstandenes Trimeres wurde isoliert. Seine Summenformel wurde durch hochauflösende Massenspektrometrie zu C₄₁H₃₉N₃O₅ bestimmt. Aufnahme des Massenspektrums nach Deuteriumaustausch im Einlaßteil des Massenspektrometers (44% D₁, 56% D₀) zeigte eine NH-Gruppe an. Dem Trimeren dürfte eine der Strukturen **14** zukommen.

Das an der Luft sehr empfindliche Dihydrophenazin **17** war mit chromatographischen Methoden nicht isolierbar, da es sich dabei vollständig zersetzte. Es konnte

¹⁹⁾ H.-W. Fehlhäber und P. Welzel, *Org. Mass Spectrom.* **4**, 545 (1970).

²⁰⁾ Verfahren nach R. J. Walter, *J. Amer. Chem. Soc.* **77**, 5999 (1955).

²¹⁾ A. Rieker und N. Zeller, *Z. Naturforsch.* **23B**, 463 (1968).

jedoch direkt aus dem Thermolysegemisch von **6** durch Kristallisation erhalten werden. Seine Eigenschaften stimmten mit denen einer unabhängig hergestellten Vergleichsprobe²²⁾ überein.

In den Massenspektren der 9,10-Diaryl-9,10-dihydrophenazine **15**, **16** und **17**, die nur wenige intensive Peaks enthalten, liefern die Molekül-Ionen den Basis-Peak, daneben werden ausgeprägt doppelt geladene Molekül-Ionen gebildet. Charakteristisch ist die Fragmentierung zu den Bruchstück-Ionen *c* durch Abspaltung eines *N*-Substituenten aus den Molekül-Ionen (s. Tab. 2).

Tab. 2. Zuordnung der wichtigsten Peaks in den Massenspektren von **15**, **16** und **17**

	M^+		M^{2+}		<i>c</i>	
	<i>m/e</i>	rel. Int. (%)	<i>m/e</i>	rel. Int. (%)	<i>m/e</i>	rel. Int. (%)
15 ²³⁾	334	100	167	8	257	66
16 ²⁴⁾	390	100	195	13	299	37
17	454	100	227	21	347	17

Über die Bildung der Verbindungen A und C

Aus Tab. 1 geht hervor, daß das Verhältnis der Ausbeuten an A und dem *o*-Semidin **10a** in unserem Experiment ca. 1:100, bei *Neugebauer*¹¹⁾ jedoch ca. 3:1 betrug. Da in beiden Thermolysen die gleichen Versuchsbedingungen eingehalten wurden, mußten für diesen enormen Unterschied die verschiedenen Aufarbeitsverfahren verantwortlich sein. Während wir zur Isolierung von A und **10a** nur schonende chromatographische Methoden anwandten, führten *Neugebauer* et al.¹¹⁾ zur Auftrennung des Reaktionsgemisches u. a. eine Hochvakuumdestillation durch, bei der Temperaturen von mehr als 300°C erreicht wurden. — Ein durch Thermolyse von **6** erhaltenes Reaktionsgemisch wurde deshalb unter Argon auf ca. 300°C erhitzt.

Chromatographische Untersuchungen ergaben, daß danach die Konzentration des Dimeren A um Größenordnungen höher lag als in einer Vergleichsprobe, die nicht den hohen Temperaturen ausgesetzt worden war. Der Anteil des *o*-Semidins **10a** war außerdem soweit gesunken, daß nunmehr A Hauptprodukt im Reaktionsgemisch geworden war. Wurde reines **10a** den gleichen Bedingungen ausgesetzt, so lagerte es sich in A um; nach ca. 5,5 Stunden stellte sich ein Gleichgewicht zwischen A und dem *o*-Semidin **10a** von ca. 3:1 ein. Dieser Wert stimmt mit dem von *Neugebauer* et al.¹¹⁾ gefundenen Ausbeuteverhältnis (s. o.) gut überein. — Die Umlagerung von A in **10a** wurde ebenfalls durchgeführt.

Bei 80°C (siedendes Benzol) findet selbst während 2,5 Stunden kaum nachweisbare Umlagerung von **10a** in A statt, d. h. unter den Bedingungen, bei denen die Thermolyse des Hydrazins **6** ausgeführt wird, ist **10a** praktisch stabil.

Die beschriebenen Ergebnisse zeigen, daß das Semidin A kein primäres Thermolyseprodukt von **6** ist, sondern erst bei hohen Temperaturen aus dem *o*-Semidin **10a** hervorgeht. — Das äthoxy-substituierte *o*-Semidin **11a** verhält sich wie **10a**.

²²⁾ H. Wieland, Ber. Deut. Chem. Ges. **41**, 3478 (1908).

²³⁾ H. Gilman und J. J. Dietrich, J. Amer. Chem. Soc. **79**, 6178 (1957).

²⁴⁾ Hergestellt nach Lit.²²⁾, und zwar S. 3491.

²⁵⁾ Vgl. H. Kainer und K. H. Hausser, Chem. Ber. **86**, 1563 (1953).

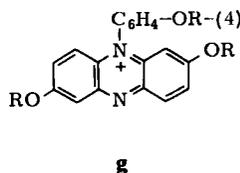
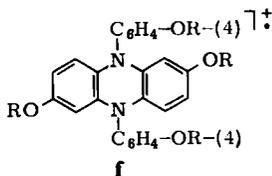
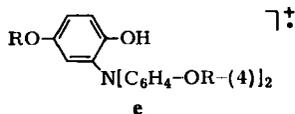
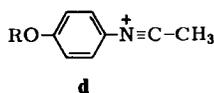
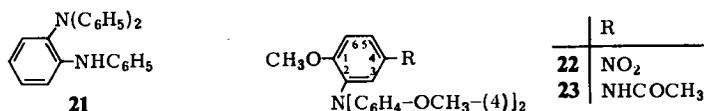
Zur Darstellung von **11a** wurde *p*-Jodphenetol mit *N*-Acetyl-*p*-phenitidin in einer kupferkatalysierten Reaktion²⁰⁾ zu **9b** umgesetzt. Saure Hydrolyse von **9b** ergab das Amin **9a**, das durch Oxidation mit Bleidioxid²⁵⁾ in das Hydrazin **7** übergeführt wurde. Bei der thermischen Spaltung von **7** unter den für **6** beschriebenen Bedingungen resultierte ein komplexes Substanzgemisch, aus dem das Hauptprodukt **11a** als farbloses Öl isoliert wurde. Acetylierung von **11a** lieferte das kristalline Acetyl-Derivat **11b**. Die spektroskopischen Eigenschaften von **11a** und **b** waren mit den angegebenen Strukturen voll im Einklang (s. u.).

Wurde **11a** auf 300°C erhitzt, lagerte es sich wie **10a** um, und es entstand die Verbindung C, die die gleiche – durch hochauflösende Massenspektrometrie bestimmte – Summenformel wie **11a** besaß (C₃₂H₃₆N₂O₄). Im IR-Spektrum von C trat eine NH-Bande auf. Bei Umsetzung mit Acetanhydrid entstand das *N*-Acetyl-Derivat D. C war damit als ein aus **11a** durch Umlagerung gebildetes Semidin charakterisiert.

Nachdem sich gezeigt hatte, daß die *o*-Semidine bei hohen Temperaturen nicht stabil sind, wurden ihre *N*-Acetyl-Derivate ebenfalls auf 300°C erhitzt. Sorgfältige chromatographische Untersuchungen erwiesen, daß sich **10b** und **11b** unter diesen Bedingungen nicht umlagern.

Die Struktur der Verbindungen A und C

Spektroskopische Befunde ließen erkennen, daß dem Semidin A nicht die von *Neugebauer*¹¹⁾ vorgeschlagene *m*-Semidin-Struktur **5a** zukommen kann, sondern daß es vom *o*-Semidin-Typ sein muß. So beobachtet man in den IR-Spektren von A und C, wie bei den *o*-Semidinen **10a** und **11a**, eine deutliche Verschiebung der NH-Bande zu kleineren Wellenzahlen – verglichen mit den zugrundeliegenden Aminen **8** bzw. **9a**, die durch eine intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung bedingt sein dürfte (s. Tab. 3). Wir haben früher gefunden, daß beim *o*-Semidin **21** die NH-Gruppe fast 20 cm⁻¹ längerwellig absorbiert (3412 cm⁻¹) als bei Diphenylamin (3433 cm⁻¹) oder dem *p*-Semidin **2** (3430 cm⁻¹), weil sie eine Wasserstoffbrückenbindung zur *o*-ständigen Diphenylamino-Gruppe ausbildet⁹⁾.



R = CH₃ bzw. C₂H₅

Tab. 3. NH-Frequenzen (cm^{-1}) in den IR-Spektren der Diarylamine **8** und **9a** sowie der Semidine **10a**, **A**, **5a**, **11a**, **C** in ca. 5×10^{-4} M Tetrachlorkohlenstoff-Lösung. Schichtdicke 2 cm

	8	10a	A	5a	9a	11a	C
ν_{NH}	3417	3397	3391	3427	3425	3395	3405

Zur Strukturermittlung von *N,N,N'*-Triarylphenylendiaminen kann auch das massenspektrometrische Fragmentierungsverhalten ihrer *N*-Acetyl-Derivate herangezogen werden. Es ist bekannt, daß *N*-Acetyldiarylamine mit einer *o*- bzw. *p*-ständigen Diarylamino-Gruppierung durch eine Arylverschiebung vom Stickstoff zum Sauerstoff der Amid-Funktion Nitrilium- und Phenolfragmente liefern¹⁹⁾. — Bei den hier untersuchten acetylierten Semidinen traten das Nitrilium-Fragment **d** und das Phenol-Fragment **e** auf (s. Tab. 4).

Tab. 4. Massenspektrometrische Fragmentierung der *N*-Acetylsemidine **10b**, **B**, **5b**, **11b** und **D**; die Zuordnung wurde in allen Fällen durch Bestimmung der Summenformeln mittels hochauflösender Massenspektrometrie überprüft.

	M^+		d		e		$\text{M}-43$		f		g	
	<i>m/e</i>	rel. Int. (%)	<i>m/e</i>	rel. Int. (%)	<i>m/e</i>	rel. Int. (%)	<i>m/e</i>	rel. Int. (%)	<i>m/e</i>	rel. Int. (%)	<i>m/e</i>	rel. Int. (%)
10b	498	100	148	9.5	351	5.6	455	3.7	454	1.0	347	2.5
B	498	100	148	6.2	351	6.6	455	1.4	454	0.9	347	1.9
5b	498	100	148	18.2	351	1.7	455	1.3	454	—	347	*)
11b	554	100	162	5.3	393	2.4	511	4.1	510	2.8	389	1.0
D	554	100	162	1.9	393	1.8	511	1.4	510	1.0	389	0.4

* Das Ion $\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{N}_2\text{O}_3$ (Ber. 347.1396) fehlte im Massenspektrum von **5b** laut hochauflösender Massenspektrometrie; dagegen trat der ^{13}C -Satellit von $\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{NO}_3$ (Ber. 346.1441, Gef. 346.1458) bei *m/e* 347.1485 (Ber. 347.1492) auf.

Die *o*-Isomeren dieses Verbindungstyps liefern zusätzlich für ihre Struktur charakteristische Fragmente. Im Falle der *o*-Semidin-Derivate **10b** und **11b** sind dies die Ionen **f** und **g**, die aus dem $[\text{M}-43]^+$ -Ion durch Cyclisierung und Verlust eines Wasserstoffatoms bzw. von — formal — $\text{C}_6\text{H}_5\text{OR}$ hervorgehen¹⁹⁾. Die Fragmente **f** und **g** entstehen auch aus **B** und **D**; demnach müssen **A** und **C** eine *o*-Semidin-Struktur besitzen.

Zur Sicherung dieser spektroskopischen Befunde wurden die Verbindungen **5a** und **b** auf eindeutigem Wege hergestellt. Dabei wurde aus 2-Amino-4-nitroanisol und *p*-Jodanisol in einer *Goldberg*-Reaktion²⁰⁾ **22** erhalten, aus dem bei Einwirkung von Zink in Eisessig/Acetanhydrid **23** entstand.

Im — die Struktur sichernden — NMR-Spektrum von **23** lieferte 6-H (des trisubstituierten Ringes) ein Dublett ($J_{6,5} = 8.5$ Hz), 3-H ein Dublett ($J_{3,5} = 2.5$ Hz) und 5-H ein doppeltes Dublett ($J_{5,3} = 2.5$ und $J_{5,6} = 8.5$ Hz).

Die Umsetzung von **23** mit *p*-Jodanisol (unter diesen Bedingungen ist, wie oben gezeigt wurde, keine Umlagerung vom Typ **A** → **10a** zu erwarten) ergab **5b**, aus dem nach saurer Verseifung das gewünschte *m*-Semidin **5a** entstand. Beim direkten

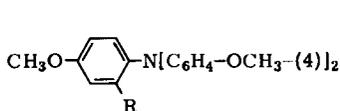
chromatographischen Vergleich war **5b** von B verschieden, und **5a** war bei der Chromatographie durch das Fehlen einer (bei **10a** und A ausgebildeten) intramolekularen Wasserstoffbrückenbindung wesentlich polarer als **10a** und A⁹⁾.

Die spektroskopischen Eigenschaften von **5a** und **b** entsprachen den Erwartungen: Wegen des Fehlens einer internen Wasserstoffbrückenbindung lag die NH-Absorption bei **5a** wesentlich kürzerwellig als bei **10a** und bei A (s. Tab. 3) und im Massenspektrum von **5b** fehlten die typischen „*o*-Semidin-Fragmente“ (s. Tab. 4).

Alle diskutierten spektroskopischen Befunde am Semidin A und seinem Acetyl-Derivat B sind dagegen mit den Strukturen **26a** und **b** im Einklang. Diese Schlußfolgerung wurde durch eine unabhängige Synthese bestätigt. Bei dieser wurde 4-Amino-3-nitroanisol mit *p*-Jodanisol zu **24** aryliert und dieses mit Zink in Eisessig/Acetanhydrid zu **25** reduziert.

Im NMR-Spektrum von **25** lieferte 2-H (des trisubstituierten Ringes) das am stärksten paramagnetisch verschobene Signal²⁶⁾, ein Dublett ($J_{2,6} = 3$ Hz) bei $\tau = 1.99$.

Bei der Umsetzung von **25** mit *p*-Jodanisol entstand **26b**, das in seinen Eigenschaften mit B identisch war. Die Struktur des Produktes A¹¹⁾ ist danach zu revidieren: Es besitzt die Konstitution **26a**. Analog können dem Semidin C und seinem Acetyl-Derivat D die Strukturen **27a** und **b** zugeordnet werden. Bisher liegen noch keine Informationen darüber vor, wie die Umlagerung von **10a** in **26a** abläuft.



	R
24	NO ₂
25	NHCOCH ₃



	R ¹	R ²
26a	CH ₃	H
b	CH ₃	COCH ₃
27a	C ₂ H ₅	H
b	C ₂ H ₅	COCH ₃

Schluß

Die vorliegenden Resultate zeigen, daß die Diarylaminyle intakte aromatische Systeme nicht angreifen können und daß bei der Thermolyse von Tetraarylhydrazinen als Umlagerungsprodukte in allen Fällen nur die entsprechenden *o*- und *p*-Semidine gebildet werden. Damit dürfte ausgeschlossen sein, daß Verbindungen wie **2** auf dem Weg c in Schema (1) entstehen. Die Frage, ob die C—N-Verknüpfung bei der Bildung der Umlagerungsprodukte in Reaktionen vom S_H2-Typ (Weg b im Schema 1) erfolgt, kann bisher nicht abschließend beantwortet werden, da die Kinetik der thermischen Umlagerung von Tetraarylhydrazinen noch nicht untersucht worden ist. Es gibt jedoch Hinweise darauf, daß die thermische Zersetzung dieser Hydrazine nicht induziert erfolgt, sondern daß beim Erhitzen durch Spontanzerfall Diarylstickstoff-

²⁶⁾ Zur Deutung der paramagnetischen Verschiebung der 6-H-Signale in 2-substituierten *N*-Acylanilinen vgl. F. K. Hess und K. H. Pook, Canad. J. Chem. **47**, 1151 (1969), und die dort angegebene Lit.; s. auch Th. L. Lemke, J. Chem. Eng. Data **16**, 2361 (1971).

Radikale entstehen, die anschließend abreagieren. So erfolgt die Zersetzung des Tetraphenylhydrazin in Gegenwart von NO als Abfangreagenz oder von 2-Picryl-1,1-diphenylhydrazin als Wasserstoff-Donator stets unimolekular^{27,28,29}).

Für die Bildung der Umlagerungsprodukte vom Typ **2** ist demnach der Weg a im Schema (1) der wahrscheinlichste.

Herrn Dr. *H.-W. Fehlhaber*, Farbwerke Hoechst AG, danken wir für hochaufgelöste Massenspektren und ihre Interpretation, Frau *I. Müther*, Fräulein *Ch. Dietz* und Herrn *W. Supp* für geschickte experimentelle Mitarbeit, der *Stiftung Volkswagenwerk* für das bereitgestellte Massenspektrometer. Der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* danken wir für die finanzielle Förderung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

Allgemeine Verfahren: s. Lit.¹⁰).

Thermolyse von Tetraphenylhydrazin in Gegenwart von N,N-Dimethylanilin

a) 101.4 mg Tetraphenylhydrazin und 0.1 ml *N,N*-Dimethylanilin in 0.5 ml Mesitylen wurden 45 min in einer Argon-Atmosphäre zum Sieden erhitzt.

b) 103.0 mg Tetraphenylhydrazin in 0.5 ml *N,N*-Dimethylanilin wurden in einer Argon-Atmosphäre 45 min bei 160°C gerührt.

Beim dünnschichtchromatographischen Vergleich mit einer authent. Probe von **4**³⁰ (Petroläther/Essigester 80:1, dreifach entwickelt) konnte das Entstehen von **4** in den Ansätzen a) und b) eindeutig ausgeschlossen werden. — In Mesitylen gelöstes **4** erwies sich beim Erhitzen auf 160°C in einer Argon-Atmosphäre als stabil.

Thermische Zersetzung von Tetrakis(4-methoxyphenyl)hydrazin (6): 5.376 g **6** in 50 ml Benzol wurden unter Lichtausschluß in einer Argon-Atmosphäre 20 min zum Sieden erhitzt. Die Lösung wurde i. Vak. eingedampft und das ölige Rohprodukt an 1500 g Kieselgel (Petroläther/Essigester 10:1) chromatographiert. **26a** und **10a** wurden als Mischung erhalten, die durch erneute Chromatographie an 400 g Kieselgel (Benzol/Petroläther 1:1) aufgetrennt wurde. Insgesamt wurden erhalten:

8 :	0.526 g	(9.8 %)
26a :	0.023 g	(0.4 %)
10a :	2.242 g	(41.7 %)
12a :	0.076 g	(1.4 %)
14 :	0.118 g	(2.2 %)
13 :	0.720 g	(13.4 %)
Polymere:	0.784 g	(14.6 %)

Die analytischen Proben von **8**, **12a**, **13** und **14** wurden durch PSC im System Petroläther/Essigester (4:1), die von **26a** und **10a** im System Petroläther/Benzol (1:1) nachgereinigt.

Bis(4-methoxyphenyl)amin (8): Schmp. 101–102°C (aus Essigester/Petroläther; Lit.³¹) 102–103°C), Misch-Schmp. mit einer authent. Probe 101–102°C.

²⁷) *C. K. Cain* und *F. Y. Wiselogle*, *J. Amer. Chem. Soc.* **62**, 1163 (1940).

²⁸) *F. Tudos* und *M. Azori*, *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.* **34**, 61 (1962) [*C. A.* **59**, 396 b (1963)].

²⁹) *L. A. Zhivechkova*, *B. S. Tanaseichuk* und *A. Yu. Ermishov*, *Zh. Org. Khim.* **7**, 2379 (1971) [*C. A.* **76**, 58 605 m (1972)].

³⁰) *O. Neunhoeffer* und *P. Heitmann*, *Chem. Ber.* **94**, 2511 (1962).

³¹) Lit.²²), und zwar S. 3494.

{2-[Bis(4-methoxyphenyl)amino]-5-methoxyphenyl}(4-methoxyphenyl)amin (Semidin A) (**26a**): IR (CHCl₃): 2840 (OCH₃); 1502 (C=C); 1245 cm⁻¹ (C—O—CH₃); vgl. auch Tab. 3.

C₂₈H₂₈N₂O₄ Ber. 456.2049 Gef. 456.2040

N-{2-[Bis(4-methoxyphenyl)amino]-5-methoxyphenyl}-*N*-(4-methoxyphenyl)acetamid (*N*-Acetylsemidin B) (**26b**)

a) 49 mg aus dem Thermolysegemisch von **6** isoliertes **26a** in 2 ml Acetanhydrid wurden in einer Argon-Atmosphäre 5 h zum Sieden erhitzt. Eindampfen und PSC (Petroläther/Essigester 4:1) ergab 15 mg (28%) **26b**. Schmp. 198–199°C (aus Methylenchlorid/Petroläther; Lit.¹¹) 197–198°C).

IR (CHCl₃): 2822 (OCH₃); 1657 (Amid I); 1605, 1500 (C=C); 1377 δ_s (COCH₃); 1243 cm⁻¹ (C—O—CH₃). — MS: s. Tab. 4.

C₃₀H₃₀N₂O₅ (498.6) Mol.-Masse 498 (Massenspektrum)

b) 73.6 mg **25** (s. u.) wurden mit 74 mg pulverisiertem Kaliumcarbonat, 22 mg Kupferpulver und 147.2 mg *p*-Jodanisol in 2.2 ml Decalin 72 h in einer Argon-Atmosphäre zum Sieden erhitzt. Anschließend wurde mit Aceton versetzt, filtriert und i. Vak. (zuletzt bei 90°C) eingedampft. PSC (Petroläther/Aceton 5:1, sechsfach entwickelt) ergab 10.2 mg **25** und 34.2 mg (37%) **26b**. Schmp. 197–198°C (Methylenchlorid/Petroläther), der Misch-Schmp. mit der nach a) erhaltenen Probe lag bei 197–198°C.

{2-[Bis(4-methoxyphenyl)amino]-4-methoxyphenyl}(4-methoxyphenyl)amin (**10a**): Farbloses Öl. — IR (CHCl₃): 3350 (NH); 2815 (O—CH₃); 1492 (C=C); 1235 cm⁻¹ (C—O—CH₃). — IR (Film): 815 cm⁻¹ γ (=CH)_{1,4}. — ¹H-NMR (CDCl₃): τ = 6.33 [3] (s, OCH₃); 6.25 [9] (s, OCH₃); 5.05 [1] (s, NH); 2.70–3.50 [15] (m, arom. H).

C₂₈H₂₈N₂O₄ (456.5) Mol.-Masse 456 (Massenspektrum)

N-{2-[Bis(4-methoxyphenyl)amino]-4-methoxyphenyl}-*N*-(4-methoxyphenyl)acetamid (**10b**): 105 mg **10a** in 1.5 ml Acetanhydrid wurden 4 h zum Sieden erhitzt. Eindampfen i. Vak. und PSC (Petroläther/Essigester 1:1) ergaben 101 mg (88%) **10b**. Aus Äthanol/Wasser Schmp. 139–140°C (Lit.¹¹) 134–135°C).

IR (CCl₄): 2820 (O—CH₃); 1670 (Amid I); 1600, 1500 (C=C); 1371 δ_s (COCH₃); 1245 cm⁻¹ (C—O—CH₃). — IR (KBr): 818 cm⁻¹ γ (=CH)_{1,4}. — ¹H-NMR (CCl₄): τ = 8.40 [3] (s, COCH₃); 6.35 [3] (s, OCH₃); 6.28 [9] (s, OCH₃); 2.70–3.70 [15] (aromat. H). — MS: s. Tab. 4.

N,N,N'-Tris(4-methoxyphenyl)-*p*-phenylendiamin (**12a**): IR (CHCl₃): 2820 (O—CH₃); 1495 (C=C); 1235 cm⁻¹ (C—O—CH₃).

C₂₇H₂₆N₂O₃ Ber. 426.1943 Gef. 426.1935

N-Acetyl-*N,N,N'*-tris(4-methoxyphenyl)-*p*-phenylendiamin (**12b**)

a) 500 mg **6** in 6 ml Benzol wurden in einer Argon-Atmosphäre 20 min zum Sieden erhitzt. Eindampfen und PSC (Petroläther/Aceton 20:1, sechsfach entwickelt und Petroläther/Aceton 10:1, vierfach entwickelt) ergaben 12.1 mg (2.4%) einer an **12a** angereicherten Fraktion. Die 12.1 mg wurden in 2 ml Acetanhydrid 12 h in einer Argon-Atmosphäre zum Sieden erhitzt. Eindampfen und PSC (Petroläther/Aceton 4:1, zweifach entwickelt) ergaben 9.4 mg (71%) **12b**. Schmp. 111°C (aus Äthanol).

b) 205 mg **19** (s. unten), 150 mg 4-Jodanisol, 160 mg feingepulvertes Kaliumcarbonat und 50 mg Kupfer-Pulver in 10 ml Decalin wurden in einer Argon-Atmosphäre 90 h unter Rühren zum Sieden erhitzt. Dann wurde mit Essigester versetzt, über eine Kieselgelschicht filtriert

und eingedampft. PSC (Petroläther/Aceton 5:1; neunfach entwickelt) ergab 71 mg (26%) **12b** vom Schmp. 112°C (aus Äthanol). Der Misch-Schmp. der nach a) und b) hergestellten Proben lag bei 111–112°C, die IR-Spektren (KBr) waren deckungsgleich.

IR (KBr): 2815 (O–CH₃); 1658 (Amid I); 1480 (C=C); 1360 δ_s (CH₃CO); 820, 810 cm⁻¹ γ (=CH)_{1:4}. – MS: *m/e* 468 (100%, M⁺), 453 (3.5%, M – CH₃); 426 (21%, M – CH₂CO), 425 (37%, M – CH₃CO), 321 (21%, a), 148 (17%, b).

C₂₉H₂₈N₂O₄ (468.5) Ber. C 74.34 H 6.02 N 5.98 Gef. C 73.78 H 5.87 N 5.98

Bis(4-methoxyphenyl)(4-nitrophenyl)amin (**18**): 1.15 g **8**, 1.50 g 1-Jod-4-nitrobenzol, 1.4 g feingepulvertes Kaliumcarbonat und 100 mg Kupfer-Pulver in 25 ml Decalin wurden über Nacht in einer Argon-Atmosphäre zum Sieden erhitzt. Dann wurde mit Essigester versetzt, über eine Kieselgelschicht filtriert und bei 60°C i. Vak. (zuletzt bei 0.1 Torr) zur Trockene eingedampft. Chromatographie an 200 g Kieselgel (Petroläther/Aceton 10:1) ergab 820 mg (54%) **18**. Schmp. 127°C (aus Äthanol).

IR (KBr): 2815 (O–CH₃); 1605, 1590 (C=C); 1500 ν_{as} (NO₂); 1320 ν_s (NO₂); 830 cm⁻¹ γ (=CH)_{1:4}. – ¹H-NMR (CDCl₃): τ = 6.15 [6] (s, OCH₃); 3.25 [2] (d, *J* = 9 Hz, 2- und 6-H des nitrosubstituierten Ringes); 2.01 [2] (d, *J* = 9 Hz, 3- und 5-H des nitrosubstituierten Ringes).

C₂₀H₁₈N₂O₄ (350.4) Ber. N 8.00 Gef. N 7.94 Mol.-Masse 350 (Massenspektrum)

N-Acetyl-N',N'-bis(4-methoxyphenyl)-p-phenyldiamin (**19**): 700 mg **18** im 7 ml Eisessig und 1.4 ml Acetanhydrid wurden in der Siedehitze langsam mit 3.5 g Zinkstaub versetzt und anschließend noch 1 h zum Sieden erhitzt. Dann wurde mit Essigester verdünnt, über eine Kieselgelschicht filtriert und zur Trockene eingedampft. Trennung an 150 g Kieselgel (Petroläther/Aceton 4:1) ergab 647 mg (90%) **19**. Die analytische Probe wurde noch einmal durch PSC (Petroläther/Aceton 4:1, sechsfach entwickelt) gereinigt. Schmp. 83°C (aus Aceton/Petroläther).

IR (KBr): 3250 (NH); 2815 (O–CH₃); 1660 (Amid I); 1600, 1500 (C=C); 1370 δ_s (CH₃CO); 820 cm⁻¹ γ (=CH)_{1:4}.

C₂₂H₂₂N₂O₃ (362.4) Mol.-Masse 362 (Massenspektrum)

Bis{2-[bis(4-methoxyphenyl)amino]-4-methoxyphenyl}amin (**13**): Schmp. 156°C (aus Äthanol; Lit.¹⁾ 156–157°C). – IR (CHCl₃): 3370 (NH); 2825 (O–CH₃); 1500 (C=C); 1243 cm⁻¹ (C–O–CH₃). – IR (KBr): 813 cm⁻¹ γ (=CH)_{1:4}. – ¹H-NMR (CDCl₃): τ = 6.33 [6] (s, OCH₃); 6.25 [12] (s, OCH₃); 2.80–3.60 [22] (aromat. H).

C₄₂H₄₁N₃O₆ Ber. 683.2995 Gef. 683.3010

Trimeres 14: IR (CHCl₃): 2818 (O–CH₃); 1490 (C=C); 1230 cm⁻¹ (C–O–CH₃).

C₄₁H₃₉N₃O₅ Ber. 653.2890 Gef. 653.2892

2,7-Dimethoxy-5,10-bis(4-methoxyphenyl)-5,10-dihydrophenazin (**17**): 563 mg **6** in 4.5 ml Benzol wurden in einer Argon-Atmosphäre 20 min zum Sieden erhitzt; das Lösungsmittel wurde i. Vak. abgedampft und der Rückstand mit 2.5 ml Äther aufgenommen. Die Lösung wurde 12 h bei –20°C gehalten, das ausgefallene Rohprodukt abfiltriert, mit Petroläther gewaschen und i. Vak. getrocknet. Die Rohausb. an teilweise kristallinem **17** betrug 71.5 mg (12.7%). Umkristallisation durch Lösen in 4 ml Benzol und Versetzen mit Äthanol ergab 19 mg (3.5%) hellgelbe Kristalle, Schmp. 291–293°C (Lit.²²⁾ 290–295°C); Misch-Schmp. mit einer authent. Probe²⁴⁾: 290–293°C.

C₂₈H₂₆N₂O₄ (454.5) Mol.-Masse 454 (Massenspektrum)

Umlagerung von 10a in 26a

a) 190 mg **10a** wurden in einer Argon-Atmosphäre auf 300°C erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde durch zweimalige PSC (Petroläther/Benzol 1:1, vierfach entwickelt, dann Petroläther/Benzol 1:5) getrennt.

b) 75.0 mg **10a** wurden in einer Argon-Atmosphäre auf 300°C erhitzt; in verschiedenen Zeitabständen wurden Proben entnommen und wie vorstehend aufgetrennt.

Die Versuchsergebnisse sind in Tab. 5 zusammengefaßt.

Tab. 5. Thermische Umlagerung von **10a** in **26a** bei 300°C

Reaktionszeit (h)	1	5.5	14.5	44.5
eingesetztes 10a	190.0 mg	19.0 mg	15.0 mg	37.5 mg
wiedergewonnenes 10a	58.5 mg (31%)	3.6 mg (19%)	2.2 mg (15%)	5.8 mg (15%)
isoliertes 26a	114.5 mg (60%)	10.9 mg (57%)	5.9 mg (39%)	11.9 mg (32%)
Verlust	17.0 mg (9%)	4.5 mg (24%)	6.9 mg (46%)	19.8 mg (53%)

Umlagerung von 26a in 10a: 55 mg **26a** wurden 43 h auf 335°C erhitzt. 10 mg des Reaktionsgemisches wurden durch PSC (Petroläther/Benzol 1:1, vierfach entwickelt und Benzol/Petroläther 1:5, einfach entwickelt) getrennt und ergaben 4.6 mg (46%) **26a** und 1.1 mg (11%) **10a**.

N,N-Bis(4-äthoxyphenyl)acetamid (9b): 41.0 g *p*-Jodphenetol, 26.0 g *N*-Acetyl-*p*-phenetidin, 29.0 g pulverisiertes Kaliumcarbonat und 1.2 g Kupferpulver in 75 ml Decalin wurden in einer Argon-Atmosphäre 3 d zum Sieden erhitzt. Nach Zugabe von weiteren 3.0 g *p*-Jodphenetol und 0.6 g Kupferpulver wurde weitere 24 h erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde filtriert und das Filtrat i. Vak. (zuletzt bei 90°C) eingedampft. Säulenchromatographie an 750 g Kieselgel (Petroläther/Essigester 4:1) ergab 40.7 g (94%) **9b**. Schmp. 85–86°C (Methylenchlorid/Petroläther).

IR (CHCl₃): 1650 (Amid I); 1603, 1580, 1500 (C=C); 1245 cm⁻¹ (C–O–C₂H₅). – IR (KBr): 829, 814 cm⁻¹ γ(=CH)_{1,4}. – ¹H-NMR (CDCl₃): τ = 8.65 [6] (t, CH₂CH₃); 8.04 [3] (s, COCH₃); 6.10 [4] (q, CH₂CH₃); 2.85–3.45 [8] (aromat. H).

C₁₈H₂₁NO₃ (299.4) Ber. C 72.21 H 7.07 N 4.68

Gef. C 71.94 H 7.18 N 4.75 Mol.-Masse 299 (Massenspektrum)

Bis(4-äthoxyphenyl)amin (9a): 7.0 g **9b** in 15 ml Äthanol wurden zum Sieden erhitzt, während 1 h mit 25 ml konz. Salzsäure versetzt und weitere 10 h unter Rückfluß erhitzt. Anschließend wurde mit 100 ml Benzol versetzt und bei guter Kühlung (Eiswasser) mit Kalilauge alkalisch eingestellt. Die organische Phase wurde abgetrennt, mit Wasser gewaschen, getrocknet und i. Vak. eingedampft. Säulenchromatographie des Rohproduktes (5.5 g) an 550 g Kieselgel (Petroläther/Essigester 4:1) ergab 3.7 g (61%) **9a**. Schmp. 93–94°C (aus Methylenchlorid/Petroläther).

IR (CHCl₃): 3400 (NH); 1505 (C=C); 1236 cm⁻¹ (C–O–C₂H₅). – IR (KBr): 825, 805 cm⁻¹ γ(=CH)_{1,4}. – ¹H-NMR (CDCl₃): τ = 8.65 [6] (t, CH₂CH₃); 6.08 [4] (q, CH₂CH₃); 3.00–3.45 [8] (aromat. H).

C₁₆H₁₉NO₂ (257.3) Ber. C 74.68 H 7.44 N 5.44

Gef. C 74.85 H 7.55 N 5.68 Mol.-Masse 257 (Massenspektrum)

Tetrakis(4-äthoxyphenyl)hydrazin (7): 3.0 g **9a** in 80 ml absol. Äther wurden mit 7.5 g frisch geglühtem Natriumsulfat und 3.7 g aktivem Bleidioxid³²⁾ in einer Argon-Atmosphäre unter Lichtausschluß bei Raumtemp. gerührt. Nach 1 h wurde abzentrifugiert und die Ätherlösung bei Raumtemp. i. Vak. eingedampft. Der ölige Rückstand wurde mit wenig Äther aufgenommen und in der Kälte mit Petroläther versetzt. Das anfallende kristalline Rohprodukt ergab nach zweimaligem Umkristallisieren aus Benzol/Petroläther 2.3 g (77%) **7** vom Schmp. 73–74°C.

IR (KBr): 1498 (C=C); 1242 (C—O—C₂H₅); 818 cm⁻¹ γ(=CH)_{1:4}.

{4-Äthoxy-2-[bis(4-äthoxyphenyl)amino]phenyl}(4-äthoxyphenylamin) (**11a**): 2.0 g **7** in 15 ml Benzol wurden unter Lichtausschluß in einer Argon-Atmosphäre 30 min zum Sieden erhitzt. Eindampfen i. Vak. und Säulenchromatographie an 250 g Kieselgel (Petroläther/Aceton 20:1) ergaben 935 mg (46.7%) **11a**. 83 mg Rohprodukt wurden noch einmal durch PSC (Cyclohexan/Äther 30:1, dreifach entwickelt, Cyclohexan/Äther 10:1, dreifach entwickelt) gereinigt und ergaben 50 mg öliges **11a**.

IR (CHCl₃): 3375 (NH); 1600, 1580, 1493 (C=C); 1225 cm⁻¹ (C—O—C₂H₅); vgl. auch Tab. 3.

C₃₂H₃₆N₂O₄ Ber. 512.2675 Gef. 512.2686

N-{4-Äthoxy-2-[bis(4-äthoxyphenyl)amino]phenyl}-*N*-(4-äthoxyphenyl)acetamid (**11b**): 40 mg **11a** in 1.5 ml Acetanhydrid wurden 5 h zum Sieden erhitzt. Eindampfen i. Vak. und PSC (Petroläther/Essigester 4:1) lieferten 35 mg (81.5%) **11b**. Aus Äthanol/Wasser 11 mg (26%), Schmp. 136–137°C.

IR (CHCl₃): 1653 (Amid I); 1600, 1500 (C=C); 1375 δ_s (COCH₃); 1239 cm⁻¹ (C—O—C₂H₅). — MS: vgl. Tab. 4.

C₃₄H₃₈N₂O₅ (554.7) Ber. C 73.62 H 6.91 N 5.05

Gef. C 74.09 H 7.00 N 5.36

Mol.-Masse Ber. 554.2780 Gef. 554.2770

Umlagerung von 11a in 27a: 144.6 mg **11a** wurden 135 min in einer Argon-Atmosphäre auf 320°C erhitzt. PSC (Benzol/Petroläther 1:1, vierfach entwickelt, und Benzol/Petroläther 3:1, einfach entwickelt) ergab 63.0 mg (44%) **27a** und 32.2 mg (22%) **11a**.

{5-Äthoxy-2-[bis(4-äthoxyphenyl)amino]phenyl}(4-äthoxyphenyl)amin (*Semidin C*) (**27a**): IR (CHCl₃): 3380 (NH); 1600, 1580, 1492 (C=C); 1230 cm⁻¹ (C—O—C₂H₅); vgl. auch Tab. 3.

C₃₂H₃₆N₂O₄ Ber. 512.2675 Gef. 512.2670

N-{5-Äthoxy-2-[bis(4-äthoxyphenyl)amino]phenyl}-*N*-(4-äthoxyphenyl)acetamid (*N*-Acetylsemidin *D*) (**27b**): 63 mg **27a** wurden wie **26a** acetyliert. PSC (Petroläther/Essigester 5:1, vierfach entwickelt) ergab 50 mg (74%) **27b**, Schmp. 140°C (aus Essigester/Petroläther).

IR (KBr): 1600 (Amid I); 1600, 1492 (C=C); 1364 δ_s (COCH₃); 1227 (C—O—C₂H₅); 811 cm⁻¹ γ(=CH)_{1:4}. — MS: vgl. Tab. 4.

C₃₄H₃₈N₂O₅ (554.7) Ber. C 73.62 H 6.91 N 5.05

Gef. C 73.50 H 6.88 N 5.07

Mol.-Masse Ber. 554.2780 Gef. 554.2776

2-[Bis(4-methoxyphenyl)amino]-4-nitroanisol (**22**): 2.35 g 2-Amino-4-nitroanisol wurden mit 12.0 g *p*-Jodanisol, 3 g feinpulverisiertem Kaliumcarbonat und 1.0 g Kupferpulver in 20 ml Decalin 48 h in einer Argon-Atmosphäre auf 200°C erhitzt. Anschließend wurde mit

³²⁾ R. Kuhn und I. Hammer, Chem. Ber. **83**, 413 (1950).

Aceton versetzt, filtriert und i. Vak. (zuletzt bei 90°C) eingedampft. Säulenchromatographie des Rohproduktes (9.9 g Öl) an 600 g Kieselgel (Petroläther/Essigester 4:1), gefolgt von Säulenchromatographie an 400 g Kieselgel (Benzol/Petroläther 1:1) lieferte 2.25 g (42.5%) **22** (gelbe Kristalle), Schmp. 128°C (aus Äther/Petroläther).

IR (CHCl₃): 2822 (O—CH₃); 1580, 1500 (Schulter), 1490 (C=C) und ν_{as} (NO₂); 1338 cm⁻¹ ν_s (NO₂). — ¹H-NMR (CDCl₃): τ = 6.26 [3] (s, OCH₃); 6.20 [6] (s, OCH₃); 1.89–2.12 [3] (m, 3- und 5-H); 3.00–3.32 [9] (m, 6-H und restliche aromat. H).

C₂₁H₂₀N₂O₅ (380.4) Ber. C 66.30 H 5.30 N 7.37

Gef. C 66.26 H 5.41 N 7.17 Mol.-Masse 380 (Massenspektrum)

4-Acetamido-2-[bis(4-methoxyphenyl)amino]anisol (23): 2.03 g **22** wurden in 25 ml Eisessig und 10 ml Acetanhydrid zum Sieden erhitzt und langsam mit 6 g Zinkstaub versetzt. Anschließend wurde 90 min bei Siedetemp. gerührt, abgekühlt, mit 100 ml Wasser und 400 ml Benzol versetzt und bei guter Kühlung mit Kalilauge alkalisch eingestellt. Die organische Phase wurde abgetrennt, mit Wasser gewaschen, getrocknet und i. Vak. eingedampft. Säulenchromatographie des Rohproduktes an 250 g Kieselgel (Petroläther/Aceton 5:1) ergab 1.15 g (55%) **23**. Schmp. 132–133°C (aus Tetrachlorkohlenstoff).

IR (CHCl₃): 3412 (NH); 2820 (O—CH₃); 1675 (Amid I); 1600, 1492 (C=C); 1365 δ_s (COCH₃); 1230 cm⁻¹ (C—O—CH₃). — ¹H-NMR (DMSO): τ = 8.06 [3] (s, COCH₃); 6.45 [3] (s, OCH₃); 6.30 [6] (s, OCH₃); 3.22 [8] (s, aromat. H der Dianisylamino-Gruppe); 3.04 [1] (d, $J_{6,5}$ = 8.5 Hz, 6-H des trisubstituierten aromat. Ringes); 2.78 [1] (d, $J_{3,5}$ = 2.5 Hz, 3-H des trisubstituierten aromat. Ringes); 2.53 [1] (dd, $J_{5,3}$ = 2.5, $J_{5,6}$ = 8.5 Hz, 5-H des trisubstituierten aromat. Ringes); 0.35 [1] (s, NH).

C₂₃H₂₄N₂O₄ (392.4) Ber. C 70.39 H 6.16 N 7.14

Gef. C 70.49 H 6.20 N 7.06

Mol.-Masse Ber. 392.1736 Gef. 392.1734

N-{3-[Bis(4-methoxyphenyl)amino]-4-methoxyphenyl}-N-(4-methoxyphenyl)acetamid (5b): 0.5 g **23** wurden mit 0.5 g pulverisiertem Kaliumcarbonat, 150 mg Kupferpulver und 1.0 g *p*-Jodanisol in 15 ml Decalin 30 h in einer Argon-Atmosphäre zum Sieden erhitzt. Anschließend wurde mit Aceton versetzt, filtriert und i. Vak. (zuletzt bei 90°C) eingedampft. Säulenchromatographie des Rohproduktes an 250 g Kieselgel (Petroläther/Aceton 4:1) und anschließende PSC (Petroläther/Aceton 4:1, vierfach entwickelt und Petroläther/Aceton 2:1, zweifach entwickelt) ergab 202 mg (32%) chromatographisch einheitliches **5b** als Schaum. **5b** war beim chromatographischen Vergleich (Petroläther/Aceton 2:1, zweifach entwickelt) verschieden von **10b** und **B**.

IR (CHCl₃): 2820 (OCH₃); 1650 (Amid I); 1600, 1585, 1490 (C=C); 1370 δ_s (COCH₃); 1237 cm⁻¹ (C—O—CH₃). — ¹H-NMR (DMSO): τ = 8.12 [3] (s, COCH₃); 6.41 [3] (s, OCH₃); 6.30 [6] (s, OCH₃); 6.25 [3] (s, OCH₃); 3.50–2.50 [15] (m, aromat. H).

C₃₀H₃₀N₂O₅ (498.6) Ber. C 72.27 H 6.07 N 5.62

Gef. C 72.26 H 6.22 N 5.66

Mol.-Masse Ber. 498.2154 Gef. 498.2145

{3-[Bis(4-methoxyphenyl)amino]-4-methoxyphenyl}(4-methoxyphenyl)amin (5a): 42 mg **5b** in 3 ml Äthanol wurden in einer Argon-Atmosphäre zum Sieden erhitzt und mit 4 ml konz. Salzsäure versetzt. Nach 4.5 h wurde abgekühlt, mit 5 ml Wasser verdünnt, mit Kalilauge alkalisch eingestellt und mehrfach mit Benzol extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Wasser gewaschen und i. Vak. eingedampft. PSC (Petroläther/Essigester

4:1) ergab 7 mg (18.3%) **5a** als Öl. Beim direkten chromatographischen Vergleich (Petroläther/Essigester 4:1, dreifach entwickelt) war **5a** wesentlich polarer als **10a** und **26a**. — IR: vgl. Tab. 3.

$C_{28}H_{28}N_2O_4$ (456.5) Mol.-Masse 456 (Massenspektrum)

4-[*Bis*(4-methoxyphenyl)amino]-3-nitroanisol (**24**): 200.0 mg 4-Amino-3-nitroanisol wurden mit 1.0 g *p*-Jodanisol, 250 mg feinpulverisiertem Kaliumcarbonat und 200 mg Kupferpulver in 2 ml Diäthylenglycol-dimethyläther 57 h in einer Argon-Atmosphäre zum Sieden erhitzt. Anschließend wurde mit Aceton versetzt und durch eine Kieselgelschicht filtriert. Säulenchromatographie des Rohproduktes an 400 g Kieselgel (Petroläther/Essigester 15:1) ergab 233.6 mg (52%) **24** als tiefrotes Öl.

IR (CHCl₃): 2845 (OCH₃); 1525, 1510 (Schulter), 1500 (C=C) und ν_{as} (NO₂); 1350 cm⁻¹ ν_s (NO₂). — ¹H-NMR (CDCl₃): τ = 6.25 [6] (s, OCH₃); 6.18 [3] (s, OCH₃); 2.55–3.30 [11] (m, arom. H).

$C_{21}H_{20}N_2O_5$ (380.4) Ber. C 66.30 H 5.30 N 7.37

Gef. C 66.39 H 5.55 N 6.98 Mol.-Masse 380 (Massenspektrum)

3-Acetamido-4-[*bis*(4-methoxyphenyl)amino]anisol (**25**): 233.6 mg **24** in 7.8 ml Eisessig und 2.1 ml Acetanhydrid wurden mit 351 mg Zinkstaub 3.5 h zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde dekantiert und der Rückstand mehrfach mit Essigester gewaschen. Eindampfen der vereinigten Lösungen und PSC (Benzol/Aceton 20:1, vierfach entwickelt) ergab 138.9 mg (58%) **25** als farblosen Schaum.

IR (CHCl₃): 3410 (NH); 2830 (OCH₃); 1685 (Amid I); 1608, 1588, 1500 cm⁻¹ (C=C). — ¹H-NMR (CDCl₃): τ = 8.12 [3] (s, COCH₃); 6.24 [6] (s, OCH₃); 6.19 [3] (s, OCH₃); 3.80 bis 2.85 [10] (m, arom. H); 2.40 [1] (breites s, NH); 1.99 [1] (d, J = 3 Hz, 2-H des trisubstituierten Ringes).

$C_{23}H_{24}N_2O_4$ (392.4) Ber. N 7.14 Gef. N 6.94 Mol.-Masse 392 (Massenspektrum)

[115/74]