

Untersuchungen zum Mechanismus der thermischen Umlagerung von Tetraarylhydrazinen.

Die Thermolyse einiger deuterierter Tetraarylhydrazine

Peter Welzel*, Christa Dietz und Gert Eckhardt

Abteilung für Chemie der Ruhr-Universität Bochum,
D-4630 Bochum, Postfach 2148*, und
Organisch-Chemisches Institut der Universität Bonn

Eingegangen am 7. April 1975

Die Thermolyse der deuterierten Tetraphenylhydrazine **9** und **20–22** zeigt, daß die Umlagerung zu den Semidinen wie **4** und **5** intermolekular verläuft, und daß die Radikaldimeren-Zwischenstufen vom Typ **2** und **3** rascher zu den Semidinen tautomerisieren als in Diarylaminyle zurückspalten.

A Mechanistic Study of the Thermal Rearrangement of Tetraarylhydrazines. The Thermolysis of Some Deuterated Tetraarylhydrazines

In the thermolysis of the deuterated tetraphenylhydrazines **9** and **20–22** it was found that rearrangement to the semidines (e. g. **4** and **5**) proceeds intermolecularly. Tautomerization of the radical dimer intermediates (as **2** and **3**) to semidines is faster than their dissociation into diarylaminyls.

Tetraarylhydrazin (**1**) liefert beim Erhitzen in einem organischen Lösungsmittel ein komplexes Gemisch von Reaktionsprodukten, das mit den Semidinen **4** und **5** zwei Isomere von **1** enthält^{1,2}). Semidin-Bildung ist auch bei der Thermolyse anderer Tetraarylhydrazine beobachtet worden³). Als erster Schritt dieser Umlagerung wird die Spaltung der Hydrazine zu Diarylstickstoff-Radikalen angesehen [s. Schema (1)], weil Diarylaminyle beim Erhitzen von Tetraarylhydrazinen durch Abfangreaktionen⁴) und ESR-spektroskopisch⁵) nachgewiesen worden sind. Außerdem werden Semidine auch bei der Thermolyse von Diarylnitrosaminen⁶) und Tetraaryltetrazenen^{7–9}) erhalten, sowie als

¹) P. Welzel, Chem. Ber. 103, 1318 (1970), dort frühere Lit.

²) H.-W. Fehlhaber und P. Welzel, Org. Mass Spectrom. 4, 545 (1970).

³) F. A. Neugebauer und H. Fischer, Chem. Ber. 104, 886 (1971).

⁴) ^{4a}) Von H. Wieland erstmals beschrieben in Liebigs Ann. Chem. 381, 200 (1911), und in vielen späteren Arbeiten^{4b}). — ^{4b}) Zusammenfassung: A. R. Forrester, J. M. Hay und R. H. Thomson, Organic Chemistry of Stable Free Radicals, S. 111, Academic Press, London 1968.

⁵) F. A. Neugebauer und St. Bamberger, Chem. Ber. 107, 2362 (1974), dort weitere Lit.-Angaben.

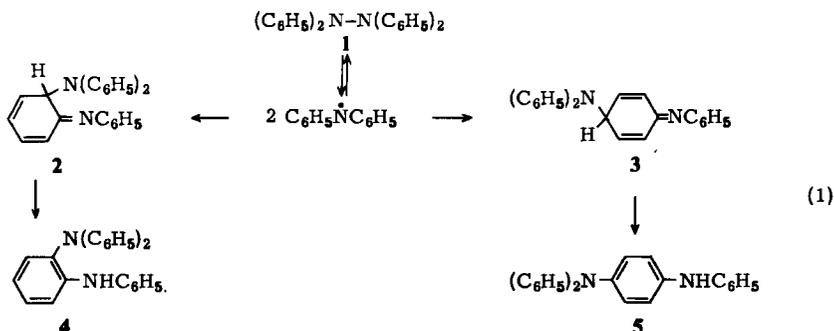
⁶) P. Welzel, Chem. Ber. 104, 808 (1971).

⁷) R. F. Bridger, J. Amer. Chem. Soc. 94, 3124 (1972).

⁸) J. Hollaender, W. P. Neumann und H. Lind, Chem. Ber. 106, 2395 (1973).

⁹) Vgl. auch J.-D. Cheng und H. J. Shine, J. Org. Chem. 39, 336 (1974), und die dort angegebene Lit.

Endprodukte der über Diarylaminyle verlaufenden Oxidation von Di-2-naphthylamin, Phenyl-2-naphthylamin¹⁰⁾ und von Carbazol-Derivaten^{11, 12)}.



Werden Diphenylamin- und verwandte Radikale bei tiefer Temperatur durch chemische^{4, 13)} oder elektrochemische¹⁴⁾ Oxidation oder durch Thermolyse von Tetraaryltetrazenen^{15, 16)} erzeugt, vereinigen sie sich nicht zu Semidinen, sondern zu Tetraarylhydrazinen.

Eine Analyse des Reaktionsverhaltens der Diarylaminyle ergab, daß bei der Semidinbildung die C–N-Verknüpfung durch radikalische Kopplung zu Zwischenstufen vom Typ 2 bzw. 3 zustandekommen muß¹⁷⁾.

In einem besonderen Falle konnte sogar eine analog 2 gebaute Verbindung isoliert, sowie spektroskopisch und in ihrem Reaktionsverhalten charakterisiert werden: Neugebauer et al.¹¹⁾ erhielten bei der Oxidation des Lithiumsalzes von 1,3,6-Tri-*tert*-butylcarbazol das orangegelbe Carbazolyl-Dimere 7, das in Benzol reversibel in die blauen Carbazolyl-Radikale 6 dissoziierte und in Gegenwart von Säure oder Base rasch zum *o*-Semidin 8 isomerisierte¹⁸⁾.

¹⁰⁾ R. F. Bridger, D. A. Law, D. F. Bowman, B. S. Middleton und K. U. Ingold, J. Org. Chem. **33**, 4329 (1968); R. F. Bridger, ebenda **35**, 1746 (1970).

¹¹⁾ F. A. Neugebauer, H. Fischer, St. Bamberger und H. O. Smith, Chem. Ber. **105**, 2694 (1972).

¹²⁾ Vgl. auch H. J. Rosenkranz, B. Winkler-Lardelli, H.-J. Hansen und H. Schmid, Helv. Chim. Acta **57**, 887 (1974).

¹³⁾ J. Sugita, Nippon Kagaku Zasshi **88**, 1235 (1967); J. E. Hazell und K. E. Russell, Can. J. Chem. **36**, 1729 (1958); St. Gambarjan, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**, 4003 (1909).

¹⁴⁾ G. Cauquis, J. Cognard und D. Serve, Tetrahedron Lett. **1971**, 4645.

¹⁵⁾ G. S. Hammond, B. Seidel und R. E. Pincock, J. Org. Chem. **28**, 3275 (1963).

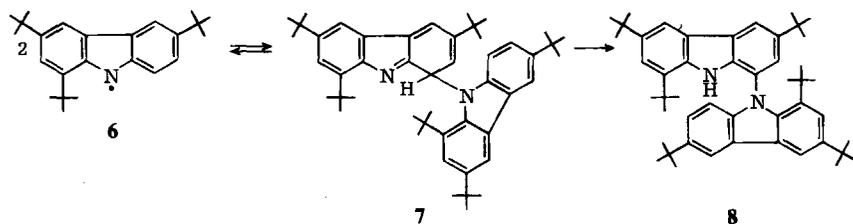
¹⁶⁾ Tetraphenyltetrazen lieferte bei hoher Temperatur die Produkte, die auch bei der Thermolyse des Tetraphenylhydrazins entstehen⁹⁾, bei niedriger jedoch nicht nur diese⁹⁾, sondern daneben, wie bereits von Hammond et al.¹⁵⁾ gefunden, Tetraphenylhydrazin. Wir machten bei der thermischen Zersetzung des Tetraphenyltetrazens in Chlorbenzol die folgenden Beobachtungen: Thermolyse bei 100°C (30 min) ergab nur die Zersetzungsprodukte, die auch aus Tetraphenylhydrazin entstehen¹⁾, bei 80°C (30 min) daneben Tetraphenylhydrazin. Im Gemisch einer 60°C-Thermolyse (30 min) waren neben nicht umgesetztem Tetraphenyltetrazen auch Tetraphenylhydrazin, sowie Diphenylamin und die Semidin-artigen Thermolyseprodukte¹⁾ nachweisbar; aus 100 mg Tetraphenyltetrazen wurden – nach chromatographischer Auftrennung – 19.3 mg Tetraphenylhydrazin erhalten.

¹⁷⁾ P. Welzel, L. Günther und G. Eckhardt, Chem. Ber. **107**, 3624 (1974).

¹⁸⁾ Analoge Beobachtungen wurden bei den Dimeren von Triphenylmethyl-¹⁹⁾ und Phenoxy-Radikalen²⁰⁾ gemacht.

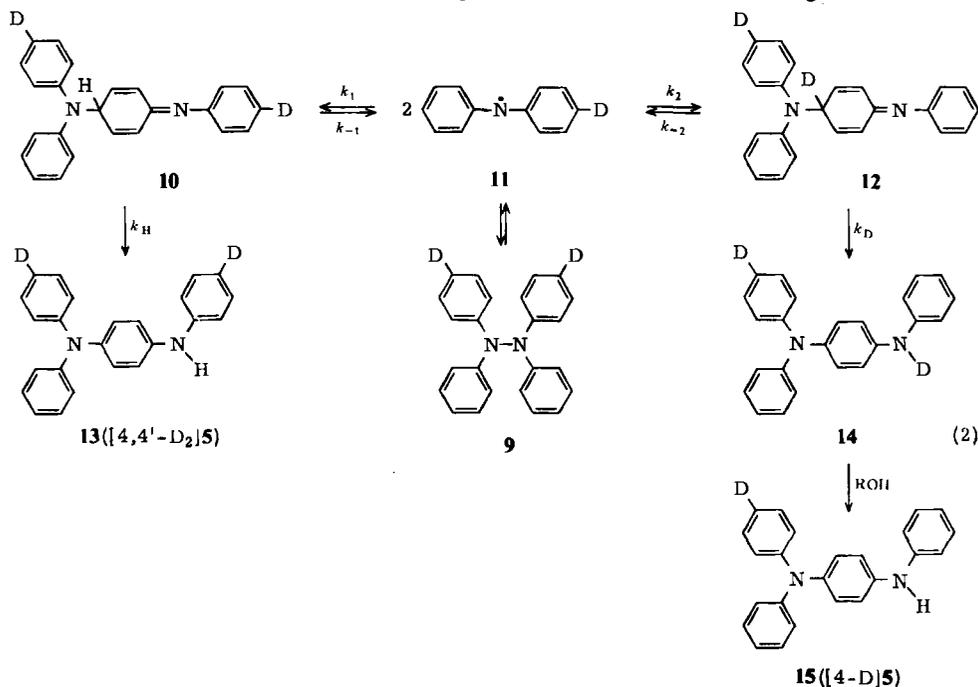
¹⁹⁾ R. D. Guthrie und G. R. Weisman, Chem. Commun. **1969**, 1316; H. A. Staab, H. Brettschneider und H. Brunner, Chem. Ber. **103**, 1101 (1970).

²⁰⁾ Zusammenfassung: A. J. Waring in H. Hart und G. J. Karabatsos (Herausg.), Advances in Alicyclic Chemistry, Vol. 1, S. 131, und zwar S. 154, Academic Press, New York 1966.



Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit dem Verhalten der Radikaldimeren **2** und **3** im Hinblick auf die Produktbildung bei der Thermolyse von **1**. Die Umlagerungsprodukte **4** und **5** entstehen dabei in ungleichen Ausbeuten; C-C-verknüpfte Isomere werden überhaupt nicht gebildet¹⁾. Diese Selektivität kann auf verschiedenen schnellen – *irreversibel* zu den Radikaldimeren führenden – Kopplungsreaktionen beruhen oder – bei langsamer Tautomerisierung – von den Eigenschaften der mit den Radikalen im Gleichgewicht stehenden Dimeren (wie **2** und **3**) abhängen. Es wird deshalb untersucht, ob bei der thermischen Umlagerung von **1** die Rückspaltung von **2** und **3** in Diarylaminyle oder der zu **4** bzw. **5** führende Tautomerisierungsschritt [vgl. Schema (1)] rascher abläuft²¹⁾.

Kenntnis darüber kann nach Schema (2) bei der Umlagerung des partiell deuterierten Hydrazins **9** zu den *p*-Semidinen **13** und **14** erhalten werden, wobei die Bildung von **14** nur eine formale Annahme ist, da sich das am Stickstoff gebundene D natürlich nicht speziell in diesem Molekül befindet. Wichtig ist, daß nach Austausch von am N gebundenen



²¹⁾ Vgl. die analoge Diskussion bei Untersuchungen zur Dimerisierung von Aryloxy-Radikalen. – ^{21a)} St. A. Weiner, J. Amer. Chem. Soc. **94**, 581 (1972). – ^{21b)} L. R. Mahoney und St. A. Weiner, ebenda **94**, 585 (1972). – ^{21c)} L. R. Mahoney und St. A. Weiner, ebenda **94**, 1412 (1972).

D gegen H die *p*-Semidin-Fraktion aus **13** = [4,4'-D₂]**5** und aus **15** = [4-D]**5** besteht und damit das Verhältnis, in dem die beiden Semidine aus **9** durch Umlagerung entstehen, leicht massenspektrometrisch bestimmt werden kann.

Die kinetische Analyse von Schema (2) ergibt für dieses Verhältnis den folgenden Ausdruck:

$$\frac{[\mathbf{13}]}{[\mathbf{15}]} = \frac{k_1 k_{-2} / k_D + 1}{k_2 k_{-1} / k_H + 1}$$

Für $k_D \gg k_{-2}$ und $k_H \gg k_{-1}$, d. h. bei rascher Tautomerisierung verglichen mit der Rückspaltung, wird mit der Annahme $k_1 \approx k_2$ (d. h. ohne Berücksichtigung des sekundären Isotopeneffektes)

$$\frac{[\mathbf{13}]}{[\mathbf{15}]} = \frac{k_1}{k_2} \approx 1$$

Für $k_D \ll k_{-2}$ und $k_H \ll k_{-1}$, also bei rascher Dissoziation der Radikaldimeren verglichen mit der Tautomerisierung, wird dagegen mit $k_1 \approx k_2$ und $k_{-1} \approx k_{-2}$

$$\frac{[\mathbf{13}]}{[\mathbf{15}]} = \frac{k_1 k_{-2} k_H}{k_2 k_{-1} k_D} \approx \frac{k_H}{k_D}^{22)}$$

In diesem Falle würde das Produktverhältnis durch einen intramolekularen primären Isotopeneffekt bestimmt²³⁾. Dies sollte sich nach dem Gesagten beim isolierten *p*-Semidin in einer Abweichung des D₂ : D₁-Verhältnisses vom Wert 1 : 1 (bezogen auf eingesetztes [D₂]Hydrazin) zu erkennen geben.

In verwandten Fällen wurden z. T. beträchtliche Isotopeneffekte beobachtet. So haben *Mahoney* und *Weiner*^{21b)} gezeigt, daß bei der Dimerisierung mancher Aryloxy-Radikale zu C-C-verknüpften Dimeren, die anschließend zu Dihydroxybiphenylen tautomerisieren, die Dimeren im neutralen aprotischen Lösungsmittel mit den Radikalen im Gleichgewicht stehen und der Tautomerisierungsschritt geschwindigkeitsbestimmend ist. Entsprechend war im speziellen Fall des 3,5-Di-*tert*-butylphenoxy die experimentell bestimmte Terminierungsgeschwindigkeit bei 30°C um den Faktor 10 ± 2 größer als bei seinem 2,4,6-Trideuterio-Derivat^{21c)}. Auch der (durch Säure oder Base katalysierten, s. u.) Reaktion **40** → **41**, einem Teilschritt der Bildung des Phenylrosindulins aus 2-Anilino-1,4-naphthochinondianil, konnte ein Isotopeneffekt von ca. 6 zugeordnet werden, wenn an der C-N-Verknüpfungsstelle H durch D ersetzt war²⁴⁾.

In die Untersuchung wurden auch das Hydrazin **20** und sein partiell deuteriertes Derivat **21** einbezogen. Als Hauptprodukt wurde bei der thermischen Umlagerung von **20** das *o*-Semidin **23** und von **21** ein Gemisch aus **24** und **25** erwartet, da die *tert*-Butylgruppen die *p*- und die Hälfte der *o*-Stellungen räumlich abschirmen.

Schließlich sollte durch ein geeignetes Kreuzungsexperiment geprüft werden, ob die Bildung der Semidine bei der thermischen Umlagerung von Tetraarylhiazinen tatsächlich – wie es der im Schema (1) formulierte Radikal-Mechanismus verlangt –

²²⁾ k_H bedeutet vermutlich $k_H[\text{Base}]$ und k_D bedeutet $k_D[\text{Base}]$ (s. u.). Die sich aus dem Schema (2) und der kinetischen Ableitung ergebenden Aussagen werden dadurch jedoch nicht beeinflusst.

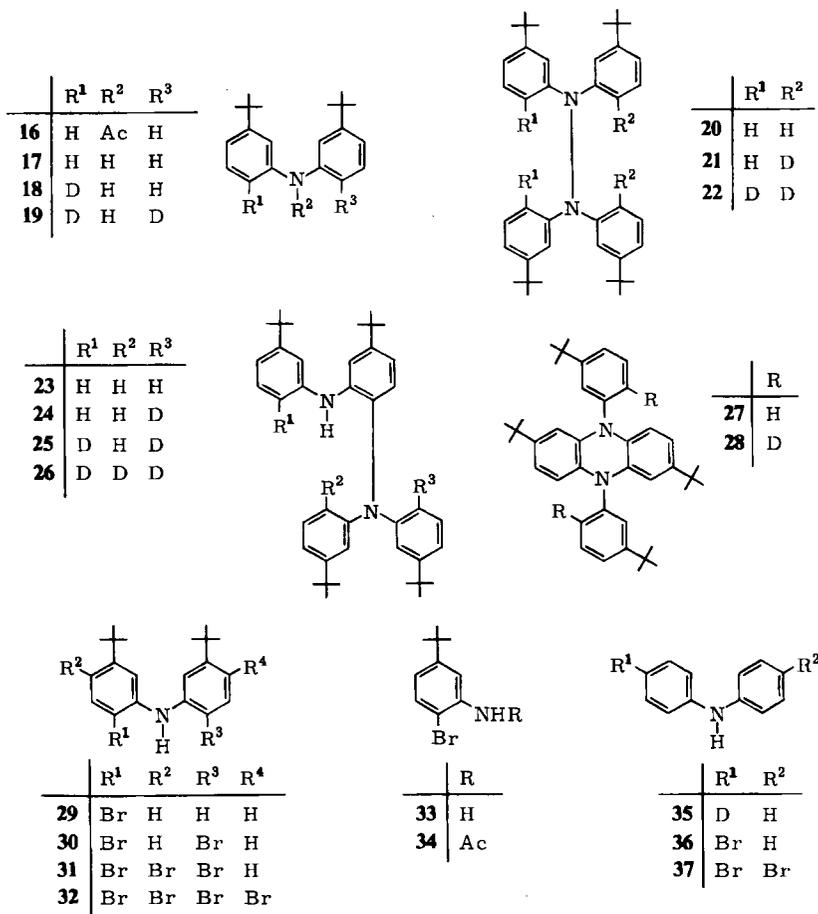
²³⁾ *Th. Cohen, K. W. Smith und M. S. Swerdloff*, J. Amer. Chem. Soc. **93**, 4303 (1971); *Sheng-Hong Dai und W. R. Dolbier jr.*, ebenda **94**, 3946 (1972); vgl. auch *W. N. White, J. T. Golden und D. Lazdines*, J. Org. Chem. **35**, 2048 (1970).

²⁴⁾ *G. Schroeder und W. Lüttke*, Chem. Ber. **104**, 2908 (1971).

intermolekular abläuft im Gegensatz zur intramolekularen thermischen Benzidin-Umlagerung von Diarylhydrazinen²⁵⁾.

Darstellung und Thermolyse von 20

Das Hydrazin 20 wurde durch Umsetzung von 3-*tert*-Butyl-1-jodobenzol²⁶⁾ mit 3-*tert*-Butylacetanilid²⁷⁾ unter Kupferkatalyse²⁸⁾ zu 16, alkalische Verseifung des Amids 16 zu 17 und dessen anschließende Oxidation mit Kaliumpermanganat in Aceton hergestellt. Die Thermolyse von 20 wurde unter Sauerstoff-Ausschluß bei 130°C in Chlor-



²⁵⁾ Zusammenfassungen: M. J. S. Dewar in P. de Mayo (Herausg.), *Molecular Rearrangements*, S. 295, Interscience Publishers, New York 1963; H. J. Shine, *Aromatic Rearrangements*, S. 126, Elsevier Publishing Company, Amsterdam 1967; H. J. Shine in B. S. Thyagarajan (Herausg.), *Mechanisms of Molecular Migrations*, Bd. 2, S. 191, Interscience Publishers, New York 1969; D. V. Banthorpe in D. Lloyd (Herausg.), *Topics in Carbocyclic Chemistry*, Bd. 1, S. 1, Logos Press, London 1969.

²⁶⁾ J. B. Shoemith und A. Mackie, *J. Chem. Soc.* 1928, 2334.

²⁷⁾ M. S. Carpenter, W. M. Easter und T. F. Wood, *J. Org. Chem.* 16, 586 (1951).

²⁸⁾ R. I. Walter, *J. Amer. Chem. Soc.* 77, 5999 (1955).

benzol ausgeführt. Aus dem Reaktionsgemisch wurden nach chromatographischen Trennungen vier Verbindungen isoliert. Eine von ihnen war mit dem Amin 17 identisch. Das Hauptreaktionsprodukt (48 %) war nach dem Massenspektrum ein Isomeres von 20. Alle – im experimentellen Teil angegebenen – spektroskopischen Befunde weisen auf die Struktur 23 für diese Verbindung hin. Charakteristisch ist im IR-Spektrum, beim Vergleich mit dem Amin 17, die Verschiebung der NH-Bande um 27 cm^{-1} nach kleineren Wellenzahlen (s. Tab. 1). Sie zeigt die für derartige *o*-Semidine typische Ausbildung einer intramolekularen Wasserstoffbrückenbindung an¹⁷⁾. – Ein weiteres Thermolyseprodukt von 20 war laut Massenspektrum ein „Trimeres“. Sein IR-Spektrum wies ebenfalls eine intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung nach. Schließlich wurde eine recht polare, grün gefärbte Fraktion erhalten, die katalytisch oder mit Natriumborhydrid zum Dihydrophenazin 27 reduziert werden konnte. Weitere Belege für die Strukturen 23 und 27, sowie ein Hinweis auf den Bau des „Trimeren“ werden bei der Diskussion der Thermolyse von 22 gegeben.

Tab. 1. NH-Banden (cm^{-1}) in den IR-Spektren einiger Diarylamine in ca. $5 \times 10^{-4}\text{ M}$ Tetrachlorkohlenstoff-Lösung. Schichtdicke 2 cm

Diphenylamin	3433	Bis(3- <i>tert</i> -butylphenyl)amin (17)	3433
4-Bromdiphenylamin (36)	3436	2-Brom-5,5'-di- <i>tert</i> -butyldiphenylamin (29)	3412
Bis(4-bromphenyl)amin (37)	3436	Bis(2-brom-5- <i>tert</i> -butylphenyl)amin (30)	3381
Bis(2,4-dibromphenyl)amin	3380	Bis(2,4-dibrom-5- <i>tert</i> -butylphenyl)amin (32)	3382
Bis(4-methylphenyl)amin	3427	<i>o</i> -Semidin 23	3406
Bis(2-brom-4-methylphenyl)amin	3385		

Darstellung der deuterierten Hydrazine 9, 21 und 22

Ausgehend von Diphenylamin und von 17 wurden durch Bromierung in den gewünschten Positionen, anschließenden Brom-/Lithium-Austausch und Umsetzung mit D_2O ²⁹⁾ die deuterierten Amine 35, 18 und 19 erhalten, die bei der Oxidation 9, 21 und 22 ergaben.

4-Bromdiphenylamin wurde aus Diphenylamin nach Caló et al.³⁰⁾ durch Umsetzung mit 2,4,4,6-Tetrabrom-2,5-cyclohexadienon hergestellt. Analog lieferte 17 mit einem mol des Tetrabrom-dienons in Methylenchlorid das Monobrom-Derivat 29, mit zwei mol des Bromierungsreagens neben 30 auch die Tribrom- und Tetrabrom-Verbindungen 31 und 32. Mit überschüssigem Brom reagierte 17 zum Tetrabrom-Derivat 32.

Die Stellung der Brom-Substituenten bei 29 und 30 konnte spektroskopisch festgelegt werden. Nach dem NMR-Spektrum sind bei 30 die Aromaten-Protonen jeweils paarweise äquivalent, die Ringe demnach gleichartig substituiert; eine Entscheidung zwischen 2,2'- bzw. 4,4'-Stellung der Bromatome ist anhand des NMR-Spektrums nicht möglich.

Dagegen zeigen die IR-Spektren die *o*-Stellung der Bromatome zur NH-Gruppe in 29 und 30 deutlich an. – Tab. 1 enthält die NH-Banden einer Reihe von Diarylaminen. Wie bei den Modellverbindungen mit *o*-ständigem Bromsubstituenten sind bei 29 und 30 die NH-Banden beträchtlich zu kleineren Wellenzahlen verschoben. Dagegen beeinflusst *p*-Substitution durch Brom die Lage der NH-Bande – verglichen mit dem zugrundeliegenden Amin – kaum³¹⁾. Das NMR-Spektrum

²⁹⁾ A. G. Gumanini und G. Lercker, J. Org. Chem. 35, 3756 (1970), dort weitere Lit.-Angaben.

³⁰⁾ V. Caló, F. Ciminale, L. Lopez und P. E. Todesco, J. Chem. Soc. C 1971, 3652.

³¹⁾ Vgl. M. Kasai, M. Hirota, Y. Hamada und H. Matsuoka, Tetrahedron 29, 267 (1973).

Tab. 2. NMR-Spektren von 30, 29, 33 und 34; chemische Verschiebungen (τ -Werte) und Kopplungskonstanten^{a)}

	30	29 ^{b)}	33	34
3-H				
3- und 3'-H	2.50 [2] (d, $J_{3,4}$ bzw. $J_{3',4'} = 8.4$ Hz)	2.58 [1] (d, $J_{3,4} = 8.4$ Hz)	2.69 [1] (d, $J_{3,4} = 8.4$ Hz)	2.57 [1] (d, $J_{3,4} = 8.5$ Hz)
4-H				
4- und 4'-H	3.14 [2] (dd, $J_{4,3}$ bzw. $J_{4',3'} = 8.4$ Hz, $J_{4,6}$ bzw. $J_{4',6'} = 2.4$ Hz)	3.24 [1] (dd, $J_{4,3} = 8.4$ Hz, $J_{4,6} = 2.3$ Hz) ^{d)}	3.35 [1] (dd, $J_{4,3} = 8.3$ Hz, $J_{4,6} = 2.3$ Hz)	3.00 [1] (dd, $J_{4,3} = 8.5$ Hz, $J_{4,6} = 2.5$ Hz)
6-H				
6- und 6'-H	2.61 [2] (d, $J_{6,4}$ bzw. $J_{6',4'} = 2.4$ Hz)		3.21 [1] (d, $J_{6,4} = 2.3$ Hz)	1.59 [1] (schlecht aufgelöstes d, $J = 2.5$ Hz)
C(CH ₃) ₃	8.70 [18] (s)	8.71 [9] (s), 8.64 [9] (s)	8.71 [9] (s)	8.66 [9] (s)
NH	^{e)}	3.90 [1] (breites m)	6.03 [2] (breites m)	2.46 [1] (breites Signal)
COCH ₃				7.76 [3] (s)

^{a)} Interpretation nach 1. Ordnung.

^{b)} Die übrigen Signale (im Bereich 2.53 – 3.30) im komplizierten Spektrum von 29 konnten nicht zugeordnet werden.

^{c)} Nicht klar erkennbar.

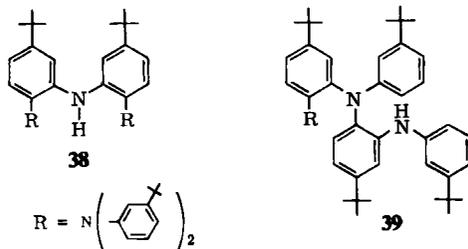
^{d)} Beim Einstrahlen auf 2.61 (3-H) fiel das Quartett zu einem schmalen m ($W_{1/2}$ ca. 2.5 Hz) zusammen.

von **30** kann damit entsprechend Tab. 2 interpretiert werden. Der Vergleich mit dem Spektrum von **33** zeigt, daß die chemischen Verschiebungen der zur Amino-Gruppe *m*- und *p*-ständigen Protonen in beiden Verbindungen ähnlich sind; 6-H und 6'-H von **33** absorbieren jedoch bei wesentlich höherem Feld als 6-H von **30**. Die Signalzuordnung bei **33** ist gesichert durch Gegenüberstellung mit dem Spektrum des Amids **34**, wo die für Acetyl-Derivate 2-substituierter Aniline typische, starke paramagnetische Verschiebung des 6-H-Signals zu beobachten ist³². Die Zuordnung der Signale von 3-H und 4-H im komplizierteren Spektrum von **29** stützt sich auf ein Doppelresonanz-Experiment.

Aus **36** entstand durch aufeinanderfolgende Umsetzung mit Butyllithium in Äther und D₂O **35**, aus **29** entsprechend **18**, und **30** ergab **19**. Von **18** wurden Proben verschiedenen Deuterierungsgrades hergestellt. Proben von **18** und **19**, sowie von [4-D]Diphenylamin (**35**) wurden mit 2,4,4,6-Tetrabrom-2,5-cyclohexadienon zum Dibromderivat **30** bzw. zu 4,4'-Dibromdiphenylamin (**37**) bromiert. In allen Fällen waren die Dibrom-Verbindungen praktisch D-frei (s. im exper. Teil). Die angenommenen Positionen der Deuteriummarkierung waren damit bewiesen.

Die Thermolyse von **22**

Bei der Bildung der Thermolyseprodukte des [D₄]Hydrazins **22** muß jede Verknüpfung in einer markierten 2-Position mit dem Verlust eines D-Atoms verbunden sein. In Übereinstimmung mit den oben vorgeschlagenen Strukturen war das *o*-Semidin ein [D₃]- und das Dihydrophenazin ein [D₂]-Produkt: **26** und **28**. Da sich das „Trimere“ als eine [D₄]-Verbindung erwies, mußten bei seiner Entstehung durch zweimalige C-N-Verknüpfung in *o*-Positionen zwei D-Atome verlorengegangen sein (exp. Teil). Für das Trimere kann damit eine der Strukturen **38** oder **39** angenommen werden.



Die Thermolyse von **9** und **21**

Aus den Thermolysegemischen der [D₂]Hydrazine **9** und **21** wurde die *p*- bzw. *o*-Semidin-Fraktion isoliert; ihr D-Gehalt wurde nach Austausch von an Stickstoff gebundenem Deuterium gegen Wasserstoff massenspektrometrisch bestimmt.

Zur Beurteilung der Resultate mußte die unvollständige Deuterierung der Hydrazine **9** und **21** berücksichtigt werden. Eine genaue massenspektrometrische D-Analyse von **9** und **21** wurde wegen ihrer thermischen Labilität zunächst nicht für möglich gehalten. Dagegen konnte der Deuterierungsgrad der **9** und **21** zugrundeliegenden Diarylamine **35** und **18** genau gemessen werden, ihm gleich ist der Deuterierungsgrad der entsprechenden Diarylaminyle. Unter der Vor-

³² F. K. Hess und K. H. Pook, Can. J. Chem. **47**, 1151 (1969), dort weitere Lit.; Th. L. Lemke, J. Chem. Eng. Data **16**, 2361 (1971).

aussetzung, daß sich D_0 - und D_1 -Radikale statistisch zu den Radikaldimeren (wie 2 bzw. 3) vereinigen, wurden die Deuteriumgehalte dieser Dimeren mit Hilfe des im Versuchsteil angegebenen Gleichungssystems berechnet (die Ergebnisse sind in Tab. 3 zusammengefaßt). Unter geeigneten Bedingungen konnten die Hydrazine jedoch massenspektrometrisch vermessen werden. Der für 9 und 21 experimentell ermittelte D-Gehalt muß dem für die Dimeren berechneten entsprechen; Tab. 3 zeigt die gute Übereinstimmung.

Der berechnete D-Gehalt des *p*-Semidins (13, 15) in Tab. 3 ist ausgehend von dem für die Radikaldimeren *berechneten* Wert mit der Annahme $(k_H/k_D)_{\text{scheinbar}} = 1$ [vgl. Schema (2)] erhalten worden. Die aus den $[D_1]$ Radikalen 11 gebildeten $[D_2]$ Dimeren (10 und 12) ergeben damit – nach D→H-Austausch – zu jeweils 50% $[D_2]$ - und $[D_1]$ Semidin (13 und 15). Da sich $[D_0]$ - und $[D_1]$ Radikale zu vier „verschiedenen“ Dimeren vereinigen können, geht der $[D_1]$ Dimeren-Anteil – wieder nach D→H-Austausch – zu 75% in $[D_1]$ - und zu 25% in $[D_0]$ Semidin über; das $[D_0]$ Dimere ergibt $[D_0]$ Semidin.

Der nach diesem Verfahren berechnete D-Gehalt für die *p*-Semidin-Fraktion aus 9, entsprechendes gilt für das *o*-Semidin (24, 25) aus 21, ist in Tab. 3 mit dem massenspektrometrisch erhaltenen verglichen. Die Werte stimmen überein und schließen aus, daß das Semidin-Verhältnis durch einen intramolekularen primären Isotopeneffekt bestimmt wird. Durchführung der Thermolyse bei unterschiedlichen Temperaturen lieferte das gleiche Ergebnis.

Verläuft die thermische Umlagerung von Tetraarylhydrazinen zu Semidinen inter- oder intramolekular?

Eine 1:1-Mischung des $[D_2]$ Hydrazins 21 und der nicht markierten Verbindung 20 wurde thermisch gespalten. Der Deuteriumgehalt des isolierten *o*-Semidins wurde nach Austausch von leicht austauschbarem Deuterium gegen Wasserstoff massenspektrometrisch bestimmt. Die Werte sind in Tab. 4 angegeben und mit den für intra- und intermolekularen Verlauf der Umlagerung berechneten verglichen.

Bei intramolekularer Umlagerung muß das $[D_2]$ Hydrazin ein *o*-Semidin mit dem in Tab. 3 angegebenen Deuterierungsgrad und das $[D_0]$ Hydrazin undeutertes *o*-Semidin ergeben; daraus resultiert der Wert in Tab. 4. – Bei intermolekularem Verlauf entsteht dagegen aus den beiden Hydrazinen ein 55% D_0 -, 42% D_1 - und 3% D_2 -Radikalgemisch; daraus läßt sich nach dem oben geschilderten Verfahren für das *o*-Semidin der in Tab. 4 angegebene Deuterierungsgrad errechnen. Experimentell ermittelte und für *intermolekulare* Umlagerung berechnete Werte stimmen in der Fehlergrenze von $\pm 1\%$ überein.

Schluß

Nach den beschriebenen Ergebnissen verläuft die thermische Umlagerung von Tetraarylhydrazinen intermolekular, in Übereinstimmung mit dem Reaktionsschema (1). – Die Vereinigung der Radikale zu C–N-verknüpften Dimeren ist unter den Reaktionsbedingungen irreversibel. – Es ist darauf hingewiesen worden, daß sich das Radikaldimere 7 in Gegenwart von Säure oder Base sehr rasch zum *o*-Semidin 8 umlagert¹¹⁾. Auch für die Tautomerisierung von 40 zu 41 wurde von Schroeder und Lüttke Basen-, sowie Säurekatalyse nachgewiesen²⁴⁾. Wir deuten deshalb das Mißlingen, einen intramolekularen Isotopeneffekt bei der Semidin-Bildung aus den Hydrazinen 9 und 21 im Produktverhältnis beobachten zu können, so, daß unter den Umlagerungsbedingungen

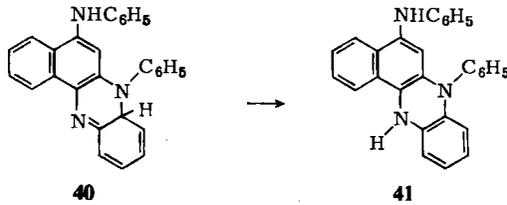
Tab. 3. Thermolysen der deuterierten Hydrazine; berechnete und gemessene D-Gehalte (vgl. Text)

Thermolyse-Temp.	D-Gehalt des Diarylamins (gemessen)	D-Gehalt des Radikaldimeren (berechnet)	D-Gehalt des Hydrazins (gemessen)	D-Gehalt des Semidins (berechnet)	%D ₂ gem. / %D ₂ ber.
100°C	18: 9% D ₀ 85% D ₁ 6% D ₂	1% D ₀ 16% D ₁ 73% D ₂ 10% D ₃	21: 2% D ₀ 15% D ₁ 77% D ₂ 6% D ₃ , D ₄	24, 25: 5% D ₀ 48% D ₁ 44% D ₂ 3% D ₃	6% D ₀ 47% D ₁ 41% D ₂ 6% D ₃ 0.93
100°C	18: 35% D ₀ 63% D ₁ 2% D ₂	11% D ₀ 45% D ₁ 41% D ₂ 2% D ₃	21: 15% D ₀ 41% D ₁ 40% D ₂ 4% D ₃ , D ₄	24, 25: 23% D ₀ 54% D ₁ 22% D ₂ 1% D ₃	23% D ₀ 50% D ₁ 23% D ₂ 4% D ₃ -D ₅ 1.05
140°C	18: 35% D ₀ 63% D ₁ 2% D ₂	11% D ₀ 45% D ₁ 41% D ₂ 2% D ₃	21: 15% D ₀ 41% D ₁ 40% D ₂ 4% D ₃ , D ₄	24, 25: 23% D ₀ 54% D ₁ 22% D ₂ 1% D ₃	28% D ₀ 46% D ₁ 22% D ₂ 4% D ₃ -D ₅ 1.00
71°C	35: 7% D ₀ 92% D ₁ 1% D ₂	1% D ₀ 12% D ₁ 86% D ₂ 1% D ₃	9: 1% D ₀ 10% D ₁ 89% D ₂	13, 15: 4% D ₀ 52% D ₁ 44% D ₂	4% D ₀ 53% D ₁ 43% D ₂ 1.02

Tab. 4. Thermolyse eines 1:1-Gemisches von 20 und 21; D-Gehalt des o-Semidins

D-Gehalt von 21	Berechnet für intramolekulare Umlagerung	D-Gehalt der o-Semidin-Fraktion nach D → H-Austausch (s. Text)	Berechnet für intermolekulare Umlagerung	Gemessen
2% D ₀ , 15% D ₁ , 77% D ₂ , 6% D ₃ , D ₄	53% D ₀ , 23% D ₁ , 21% D ₂ , 3% D ₃ , D ₄	D-Gehalt der o-Semidin-Fraktion nach D → H-Austausch (s. Text)	40% D ₀ , 44% D ₁ , 12% D ₂ , 3% D ₃ , D ₄	39% D ₀ , 44% D ₁ , 13% D ₂ , 4% D ₃ , D ₄

durch die Anwesenheit basischer Ausgangs- und Thermolyseprodukte der Tautomerisierungsschritt (Ablösung eines Protons an der C–N-Verknüpfungsstelle) rasch erfolgt im Vergleich zur Rückspaltung der Radikaldimeren in Diarylaminyle.



Herrn Dr. *H.-W. Fehlhaber*, Farbwerke Hoechst AG, danken wir für die Massenspektren der Hydrazine, Fräulein *R. Göing*, Fräulein *H. Schneider* und Herrn *W. Supp* für geschickte 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. ⁶⁾

Vergleichssubstanzen: Bis(4-methylphenyl)amin wurde nach Lit. ³³⁾, Bis(2-brom-4-methylphenyl)amin nach Lit. ³⁴⁾ und **34** nach Lit. ³⁵⁾ hergestellt.

Berechnung der D-Gehalte der Radikal-Dimeren aus dem D-Gehalt des jeweils zugrundeliegenden Amins (vgl. Tab. 3):

$$\begin{array}{rcl}
 x & + & y & + & z & + & u & + & v & + & w & = & 100 \\
 abx & - & \frac{a(a-1)}{2}y & & & & & & & & & = & 0 \\
 bcx & & & - & \frac{a(a-1)}{2}z & & & & & & & = & 0 \\
 \frac{c(c-1)}{2}x & & & & & - & \frac{a(a-1)}{2}u & & & & & = & 0 \\
 \frac{b(b-1)}{2}x & & & & & & & - & \frac{a(a-1)}{2}v & & & = & 0 \\
 acx & & & & & & & & & - & \frac{a(a-1)}{2}w & = & 0
 \end{array}$$

$$\left. \begin{array}{l}
 a, b, c = \%D_0, \%D_1, \%D_2 \text{ des Diarylamins} \\
 x = \%D_0 \\
 y = \%D_1 \\
 z = \%D_3 \\
 u = \%D_4 \\
 v = \%D_2 \text{ aus } D_1\text{-Radikalen} \\
 w = \%D_2 \text{ aus } D_0\text{- und } D_2\text{-Radikalen}
 \end{array} \right\} \text{des Dimeren}$$

³³⁾ P. Rumpf, Bull. Soc. Chim. France 1940, 634.

³⁴⁾ H. Gilman und E. A. Zuech, J. Org. Chem. 24, 1394 (1959).

³⁵⁾ F. Bell und R. D. Wilson, J. Chem. Soc. 1956, 2340.

Massenspektrometrische Bestimmung der D-Gehalte: Die Isotopengehalte der Diarylamine und der Semidine wurden mit dem MS 9 (AEI) bei einer Ionenquellentemp. von 170–190°C und einer Ionisierungsenergie von 9 eV bestimmt. Die Abweichung der Meßwerte vom Mittelwert war in allen Fällen kleiner als $\pm 1\%$. Die D-Gehaltsbestimmungen bei den Hydrazinen erfolgten mit dem MS 902 S (AEI) bei 110°C und einer Elektronenenergie von 70 eV. Messung bei 9 eV war hier unnötig wegen praktisch fehlender M – 1- und M – 2-Peaks.

N,N-Bis(3-tert-butylphenyl)acetamid (16): 18.6 g 3-tert-Butylacetanilid, 30.0 g 3-tert-Butyl-1-jodobenzol, 29.0 g fein gepulvertes Kaliumcarbonat und 0.9 g Cu-Pulver in 81 ml Decalin wurden 100 h in einer Argon-Atmosphäre am Wasserabscheider zum Sieden erhitzt. Danach wurde mit Essigester verdünnt, durch eine Kieselgelschicht filtriert, der Essigester i. Wasserstrahl- und das Decalin i. Hochvak. abgezogen. Anschließende Chromatographie an 2 kg Kieselgel (Petroläther/Essigester, 6:1) ergab 22.0 g (84%) **16**. Schmp. 121°C (aus Methylchlorid/Petroläther).

IR (KBr): 1667 (Amid I), 800, 785 cm^{-1} ($\gamma(\text{=CH})_{1,3}$). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\tau = 8.73$ (18) (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$); 7.98 (3) (s, COCH_3); 2.81 (8) (aromat. H).

$\text{C}_{22}\text{H}_{29}\text{NO}$ (323.5) Ber. C 81.69 H 9.04 N 4.33

Gef. C 81.53 H 9.08 N 4.18 Mol.-Masse 323 (MS)

Bis(3-tert-butylphenyl)amin (17): 9.0 g **16** in 108 ml Äthanol wurden mit 7.2 g KOH in 18 ml Wasser 1 h in einer Argon-Atmosphäre zum Sieden erhitzt. Dann wurde Wasser zugesetzt und nach Abdestillieren des Äthanol mit Benzol extrahiert. Eindampfen und Chromatographie des Rückstandes an 500 g Kieselgel (Petroläther/Essigester, 10:1) ergab 8.0 g (100%) **17** als schwach gelb gefärbtes Öl.

IR: s. Tab. 1. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\tau = 8.69$ (18) (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$); 2.50–3.34 (8) (m, aromat. H).

$\text{C}_{20}\text{H}_{27}\text{N}$ (281.4) Ber. C 85.35 H 9.67 N 4.98

Gef. C 84.96 H 9.70 N 4.90 Mol.-Masse 281 (MS)

Tetrakis(3-tert-butylphenyl)hydrazin (20): 1.00 g **17** in 50 ml reinstem Aceton wurden bei 0°C portionsweise mit 1.00 g Kaliumpermanganat versetzt. Anschließend wurde 3 h bei Raumtemp. und nach Zugabe von Methanol noch 1 h bei Raumtemp. gerührt. Abfiltrieren vom ausgefallenen MnO_2 , Eindampfen bei maximal 20°C und Umkristallisieren aus Benzol/Äthanol, wobei ebenfalls die Temp. von 20°C nicht überschritten wurde, ergab 834.7 mg (83%) **20**; Schmp. 139°C.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\tau = 8.04$ (36) (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$); 2.65–3.10 (16) (m, aromat. H).

$\text{C}_{40}\text{H}_{52}\text{N}_2$ (560.8) Ber. C 85.66 H 9.35 N 5.00

Gef. C 85.54 H 9.40 N 4.90 Mol.-Masse 560 (MS)

Thermolyse von 20: 200.0 mg **20** in 5 ml Chlorbenzol wurden 3 h in einer Argon-Atmosphäre auf 130°C erhitzt. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels i. Hochvak. ergab eine Vortrennung durch PSC (Petroläther/Essigester, 10:1) 12.7 mg (6.4%) einer polaren grünen Substanz und 180.9 mg einer Mischfraktion. Weitere Auftrennung dieser Mischfraktion durch PSC (Petroläther/Benzol, 3:1, zweifach entwickelt) führte (nach steigender Polarität) zu folgenden Fraktionen: 36.7 mg (18%) „Trimeres“ (**38** oder **39**); 95.4 mg (48%) **23**; 5.3 mg (2.7%), nicht untersucht; 32.6 mg (16%) **17**; 3.7 mg (1.9%), nicht weiter untersucht; 1.4 mg (0.7%), nicht weiter untersucht.

N,N,N'-Tris(3-tert-butylphenyl)-o-phenylendiamin (23): Schmp. 140°C (aus Äthanol/Wasser oder Essigester/Petroläther).

IR: s. Tab. 1. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\tau = 8.77$ (18) (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$); 8.71 (9) (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$); 8.68 (9) (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$); 3.56–2.64 (15) (m, aromat. H).

$\text{C}_{40}\text{H}_{52}\text{N}_2$ (560.8) Ber. C 85.66 H 9.35 N 5.00

Gef. C 85.58 H 9.28 N 5.12 Mol.-Masse 560 (MS)

„Trimeres“ (38 oder 39): Schmp. 85°C (aus Äthanol/Wasser).

IR (CCl₄): 3381 cm⁻¹ (NH).

C₆₀H₇₇N₃ (840.2) Ber. C 85.76 H 9.23 N 5.00

Gef. C 85.62 H 9.15 N 5.00 Mol.-Masse 839 (MS)

2,7-Di-*tert*-butyl-5,10-bis(3-*tert*-butylphenyl)-5,10-dihydrophenazin (27)

a) 11.3 mg des bei der Thermolyse von **20** erhaltenen grünen Oxidationsproduktes von **27** in 1 ml Äthanol wurden über 10 mg 5proz. Pd/C unter Normalbedingungen hydriert. Nach 15 min wurde vom Katalysator abfiltriert. Zweimaliges Umfällen aus Äthanol/Wasser ergab 5.6 mg (50%) amorphes farbloses **27**.

b) 90.1 mg des bei der Thermolyse von **20** erhaltenen grünen Salzes in 10 ml Äthanol wurden mit 50 mg Natriumborhydrid in 1 ml Wasser versetzt, wobei sofort Entfärbung eintrat. Dann wurde Wasser zugesetzt, das Äthanol abdestilliert und die wäßrige Phase zuerst mit Benzol und dann mit Äther extrahiert. Die Benzolphase ergab 40.2 mg (45%) reines **27**, die Ätherphase 14.4 mg verunreinigtes **27**. **27** fiel nach Umfällen aus Äthanol/Wasser als farblose amorphe Substanz aus. Erweichungsbereich 50–60°C.

C₄₀H₅₀N₂ Mol.-Masse Ber. 558.3974 Gef. 558.3968 (MS)

Bis(2,4-dibrom-5-*tert*-butylphenyl)amin (32): 56.0 mg **17** und 400 mg feingepulvertes Calciumcarbonat in 1 ml Dioxan wurden unter Rühren bei 10°C tropfenweise mit 200 mg Brom in 5 ml Dioxan versetzt. Dann wurde 90 min bei 10–15°C gerührt, anschließend mit 500 mg Natriumthiosulfat versetzt und 15 min bei Raumtemp. gerührt. Der Rückstand wurde abfiltriert und gut mit Benzol ausgewaschen. Die Benzollösungen wurden mit dem Filtrat vereinigt, mehrfach mit Wasser gewaschen, getrocknet und eingedampft. Ausb. 114.7 mg (97%). Schmp. 185°C (aus Essigester/Petroläther).

IR: s. Tab. 1. – ¹H-NMR (CDCl₃) τ = 8.52 (18) (s, C(CH₃)₃); 3.63 (1) (breites s, NH, mit D₂O austauschbar); 2.62 (2), 1.87 (2) (s, arom. H).

C₂₀H₂₃Br₄N (597.0) Ber. C 40.23 H 3.88 Br 53.54 N 2.34

Gef. C 40.23 H 3.84 Br 52.36 N 2.23 Mol.-Masse 593 (MS)

2-Brom-5,5'-di-*tert*-butyldiphenylamin (29): 1.6 g 2,4,4,6-Tetrabrom-2,5-cyclohexadienon in 12 ml Methylenchlorid wurden bei 0°C unter Rühren zu 1.1 g **17** in 12 ml Methylenchlorid getropft. Danach wurde die Methylenchloridlösung zweimal mit 2 N NaOH, danach mit Wasser neutral gewaschen, getrocknet und eingedampft. Chromatographie des Rückstandes an 100 g Kieselgel (Petroläther/Essigester, 200:1) ergab 1.2 g (78%) **29** als farbloses Öl, die an 100 g Kieselgel (Petroläther/Essigester, 200:1) nochmals getrennt wurden und 689.4 mg **29** lieferten.

IR: s. Tab. 1. – ¹H-NMR (CDCl₃): s. Tab. 2.

C₂₀H₂₆BrN (360.3) Ber. C 66.66 H 7.27 Br 22.17 N 3.88

Gef. C 66.44 H 7.23 Br 22.09 N 3.73 Mol.-Masse 359 (MS)

Bromierung von **17** mit dem doppelten molaren Überschuß an 2,4,4,6-Tetrabrom-2,5-cyclohexadienon: 2.46 g 2,4,4,6-Tetrabrom-2,5-cyclohexadienon in 10 ml Methylenchlorid wurden unter Rühren bei 0°C zu 840.0 mg **17** in 10 ml Methylenchlorid getropft. Danach wurde die Methylenchloridlösung zweimal mit 2 N NaOH, anschließend mit Wasser neutral gewaschen, getrocknet und eingedampft. Chromatographische Trennung an 200 g Kieselgel (Petroläther/Essigester, 200:1) und 150 g Kieselgel (Petroläther) ergab nach steigender Polarität 25.2 mg **32**, 209.5 mg **31**, 501.4 mg einer Mischung von **31** und **30**, sowie 738.3 mg (56%) **30**.

Bis(2-brom-5-*tert*-butylphenyl)amin (30): Schmp. 118°C (aus Methanol/Wasser).

IR: s. Tab. 1. – ¹H-NMR (CDCl₃): s. Tab. 2.

C₂₀H₂₅Br₂N (439.2) Ber. C 54.68 H 5.73 Br 36.38 N 3.18

Gef. C 54.62 H 5.69 Br 36.23 N 3.08 Mol.-Masse 437 (MS)

2,2',4-Tribrom-5,5'-di-tert-butylidiphenylamin (31): Schmp. 115 °C (aus Äthanol/Wasser).

$C_{20}H_{24}Br_3N$ (518.1) Ber. C 46.35 H 4.66 Br 46.27 N 2.70

Gef. C 46.66 H 4.63 Br 46.08 N 2.78 Mol.-Masse 515 (MS)

2-Brom-5-tert-butylanilin (33): 1.37 g 2,4,4,6-Tetrabrom-2,5-cyclohexadienon in 15 ml Methylchlorid wurden bei 0 °C unter Rühren zu 500 mg 3-tert-Butylanilin getropft. Nach Aufarbeitung (wie für **29** beschrieben) wurden 730 mg (96%) **33** als bräunliches Öl erhalten. Die analytische Probe wurde durch PSC (Petroläther/Essigester, 1 : 1) gereinigt.

IR (CHCl₃): 3465 (Sch bei 3432), 3362 cm⁻¹ (NH₂). – ¹H-NMR (CDCl₃): s. Tab. 2.

$C_{10}H_{14}BrN$ (228.1) Ber. C 52.64 H 6.18 Br 35.03 N 6.14

Gef. C 52.77 H 6.08 Br 35.37 N 5.75 Mol.-Masse 227 (MS)

[6-D]3,3'-Di-tert-butylidiphenylamin (18): 3.1 ml einer käuflichen 20proz. Hexanlösung von Butyllithium in 3 ml absol. Äther wurden bei –50 °C in einer Argon-Atmosphäre unter Rühren zu 720 mg **29** in 3 ml Äther getropft. Anschließend wurde bei Raumtemp. 90 min gerührt, auf 0 °C abgekühlt und tropfenweise mit 3.1 ml D₂O versetzt. Die Ätherphase wurde mehrfach mit Wasser gewaschen und getrocknet. Nach Eindampfen und Reinigung durch PSC (Petroläther/Essigester, 100 : 1) wurden 505.6 mg (90%) **18** erhalten. D-Gehalt: 9% D₀, 85% D₁, 6% D₂.

In einem analog ausgeführten Experiment wurde **18** mit folgendem Deuterierungsgrad erhalten: 6% D₀, 94% D₁.

In einem Falle wurde die Butyllithiumlösung bei 0 °C zu **29** zugetropft und sonst wie oben verfahren. Dabei resultierte **18** geringeren Deuterierungsgrades: 35% D₀, 63% D₁, 2% D₂.

30 aus 18: 68.0 mg **18** (6% D₀, 94% D₁) wurden mit 198 mg 2,4,4,6-Tetrabrom-2,5-cyclohexadienon – wie für **17** beschrieben – bromiert. Nach PSC (Petroläther/Essigester, 100 : 1) wurden 56.3 mg (53%) reines **30** erhalten. D-Gehalt: 98% D₀, 2% D₁.

Bis(3-tert-butyl-[6-D]phenyl)amin (19): 4.8 ml einer käuflichen 20proz. Hexanlösung von Butyllithium in 6 ml absol. Äther wurden bei –50 °C in einer Argon-Atmosphäre unter Rühren zu 783.3 mg **30** in 6 ml absol. Äther getropft. Danach wurde 2 h bei Raumtemp. gerührt. Bei 0 °C wurden anschließend 4.8 ml D₂O zugetropft. Die Ätherphase wurde mit Wasser neutral gewaschen, getrocknet und eingedampft. Chromatographie an 200 g Kieselgel (Petroläther/Essigester, 100 : 1) ergab 398.8 mg (79%) **19**. D-Gehalt: 2% D₀, 7% D₁, 91% D₂.

30 aus 19: 43.9 mg **19** (2% D₀, 7% D₁, 91% D₂) wurden mit 128 mg 2,4,4,6-Tetrabrom-2,5-cyclohexadienon wie beschrieben bromiert. PSC (Petroläther/Essigester, 100 : 1) ergab 38.0 mg (55%) **30**; Schmp. 118 °C (aus Methanol/Wasser). D-Gehalt: 100% D₀.

[4-D]Diphenylamin (35): 6.0 g 4-Bromdiphenylamin (**36**) in 50 ml absol. Äther wurden unter Rühren in einer Argon-Atmosphäre bei –20 °C tropfenweise mit ca. 4.5 g Butyllithium (33 ml einer 20proz. Hexanlösung) versetzt. Dann wurde 5 d bei Raumtemp. gerührt und anschließend bei 0 °C D₂O zugetropft. Nach Verdünnen mit Benzol wurde mehrfach mit Wasser gewaschen und dann eingedampft. Chromatographie an 400 g Kieselgel (Petroläther/Aceton, 100 : 1) ergab 3.1 g (76%) **35**. Schmp. 52 °C (aus Petroläther). D-Gehalt: 7% D₀, 92% D₁, 1% D₂.

37 aus 35: 100 mg **35** (7% D₀, 92% D₁, 1% D₂) wurden mit 484 mg 2,4,4,6-Tetrabrom-2,5-cyclohexadienon wie beschrieben bromiert. Zweimalige PSC (Petroläther/Aceton, 100 : 1) ergab 125 mg (64%) **37**; Schmp. 105 °C (aus Methanol/Wasser). **37** war nach Misch-Schmp. und vergleichendem IR-Spektrum (KBr) mit einer Vergleichsprobe identisch. D-Gehalt: 97% D₀, 3% D₁.

N,N'-Bis(3-tert-butylphenyl)-N,N'-bis(3-tert-butyl-[6-D]phenyl)hydrazin (21): 400 mg **18** (35% D₀, 63% D₁, 2% D₂) in 25 ml reinstem Aceton wurden, wie für **17** beschrieben, mit 400 mg Kaliumpermanganat oxidiert; Ausb. 280.7 mg (70%) an **21**. Schmp. 139 °C (aus Benzol/Äthanol). Analog

wurden 500 mg **18** (9% D₀, 85% D₁, 6% D₂) oxidiert und ergaben 387.2 mg (76%) **21**. D-Gehalte der Proben von **21**: s. Tab. 3.

Tetrakis(3-tert-butyl-[6-D]phenyl)hydrazin (22): 307 mg **19** (2% D₀, 7% D₁, 91% D₂) in 15 ml reinstem Aceton wurden, wie für **17** beschrieben, mit 300 mg Kaliumpermanganat oxidiert. Ausb. 211 mg (69%) an **22**; Schmp. 139°C (aus Benzol/Äthanol). D-Gehalt von **22**: 3% D₂, 14% D₃, 83% D₄.

N,N'-Diphenyl-N,N'-di-[4-D]phenylhydrazin (9): 21 g Chrom(VI)-oxid wurden zu 33 g Pyridin in 600 ml absol. Methylenchlorid bei 0°C gegeben und die Mischung dann 15 min bei Raumtemp. gerührt. Anschließend wurden bei 0°C 2.0 g **35** (7% D₀, 92% D₁, 1% D₂) in 115 ml Methylenchlorid unter kräftigem Rühren zuge tropft und der Ansatz 1 h bei 0°C gerührt³⁶⁾. Nach Filtration über eine Kieselgelschicht mit Methylenchlorid als Laufmittel wurde bei 20°C eingedampft und aus Benzol/Äthanol umkristallisiert, wobei die Temp. von 20°C nicht überschritten wurde. Ausb. 710 mg (36%) an **9**. Schmp. 144°C. D-Gehalt: s. Tab. 3.

Thermolyse von 22: 211.0 mg **22** (3% D₂, 14% D₃, 83% D₄) in 5 ml Chlorbenzol wurden in einer Argon-Atmosphäre 5 h auf 130°C erhitzt. Danach wurde das Chlorbenzol i. Hochvak. abdestilliert. Aufgetrennt wurde, wie bei der Thermolyse von **20** beschrieben. Es wurden 14.6 mg (6.7%) grünes oxidiertes **28** erhalten, was wie beschrieben mit Natriumborhydrid in Äthanol zu **28** reduziert wurde, ferner 85.3 mg (40%) **26** und 30.5 mg (14%) „Trimeres“. D-Gehalte nach mehrfachem Lösen in Äthanol und Eindampfen: **26**: 10% D₂, 87% D₃, 3% D₄; **28**: 2% D₀, 6% D₁, 80% D₂, 4% D₃, 4% D₄, 4% D₅; „Trimeres“: 14% D₃, 85% D₄, 1% D₅.

Thermolyse von 21

a) 286.8 mg **21** (2% D₀, 15% D₁, 77% D₂, 6% D₃, D₄) in 5 ml Chlorbenzol wurden in einer Argon-Atmosphäre 24 h auf 100°C erhitzt. Nach Abdestillieren des Chlorbenzols i. Hochvak. wurde das Gemisch, wie bei der Thermolyse von **20** beschrieben, getrennt. Es wurden 11.8 mg des grünen Dihydrophenazin-Oxidationsproduktes, 66.2 mg „Trimeres“, 134.3 mg (47%) *o*-Semidin-Fraktion vom Schmp. 139°C und 61.6 mg **18** erhalten. Die *o*-Semidin-Fraktion wurde mehrfach in Äthanol aufgenommen und wieder zur Trockne eingedampft. D-Gehalt: s. Tab. 3.

b) 80.0 mg **21** (15% D₀, 41% D₁, 40% D₂, 4% D₃, D₄) in 1.6 ml Chlorbenzol wurden in einer Argon-Atmosphäre 18 h auf 100°C erhitzt. Nach Abdestillieren des Chlorbenzols i. Hochvak. und anschließenden chromatographischen Trennungen, die wie beschrieben ausgeführt wurden, wurden 17.5 mg (22%) reines *o*-Semidin erhalten, Schmp. 138°C (aus Äthanol/Wasser). D-Gehalt: s. Tab. 3.

c) 80.0 mg **21** (15% D₀, 41% D₁, 40% D₂, 4% D₃, D₄) in 1.6 ml Chlorbenzol wurden in einer Argon-Atmosphäre 1 h auf 140°C erhitzt. PSC in der beschriebenen Weise ergab 58.8 mg einer Mischung aus **18** und dem *o*-Semidin. 19.9 mg dieser Mischung wurden erneut durch PSC (Petroläther, zwölfmal entwickelt und Petroläther/Benzol, 3:1) getrennt und ergaben 5 mg *o*-Semidin. D-Gehalt nach mehrfachem Aufnehmen in Äthanol und Eindampfen: s. Tab. 3.

Thermolyse von 9: 229.0 mg **9** (1% D₀, 10% D₁, 89% D₂) in 94 ml absol. Benzol wurden in einer Argon-Atmosphäre 90 min auf 71°C erhitzt. Dann wurde bei 20°C eingedampft und durch PSC (Petroläther/Essigester, 80:1, siebenmal entwickelt) getrennt. Eluiert wurden 122.6 mg nicht umgesetztes **9** und 3.3 mg (3.1%) *p*-Semidin-Fraktion. Diese wurde mehrfach in Äthanol aufgenommen und wieder zur Trockne eingedampft. D-Gehalt: s. Tab. 3.

³⁶⁾ Verfahren von R. Ratcliffe und R. Rodehorst, J. Org. Chem. 35, 4000 (1970).

Kreuzungsthermolyse von 20 und 21: 20.0 mg **20** und 20.0 mg **21** (2% D₀, 15% D₁, 77% D₂, 6% D₃, D₄) in 1 ml Chlorbenzol wurden in einer Argon-Atmosphäre 3 h auf 130°C erhitzt. Chromatographische Trennung, wie für die Thermolyse von **20** beschrieben, ergaben 4.6 mg des grünen Dihydrophenazin-Oxidationsproduktes, 7.9 mg „Trimeres“ (Schmp. 85°C), 18.2 mg (46%) *o*-Semidin-Fraktion (Schmp. 139°C aus Petroläther), 6.7 mg Amin-Fraktion. Die *o*-Semidin-Fraktion wurde mehrfach in Äthanol aufgenommen und wieder zur Trockne eingedampft. D-Gehalt: s. Tab. 4.

[153/75]