

Zum Mechanismus der Wasserstoffübertragung bei der thermischen Disproportionierung des Hydrazobenzols

Albert Heesing* und Ulrich Schinke

Organisch-Chemisches Institut der Universität Münster,
Orléans-Ring 23, D-4400 Münster

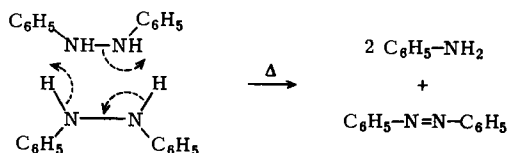
Eingegangen am 11. November 1976

Wie das Zeitgesetz (1. Ordnung an Hydrazobenzol) und der niedrige Isotopeneffekt (k_W/k_D ca. 1.1) zeigen, ist eine synchrone Wasserstoffübertragung zwischen zwei Molekülen Hydrazobenzol¹⁾ ausgeschlossen. – Als Mechanismus wird eine primäre N–N-Spaltung in einem Molekül Hydrazobenzol angenommen.

On the Mechanism of the Hydrogen Transfer in the Thermal Disproportionation of Hydrazobenzene

The disproportionation was shown to be of first order in hydrazobenzene with a small hydrogen isotope effect (k_W/k_D ca. 1.1). This excludes an electrocyclic mechanism and favours the rupture of the N–N bond as the first step of this reaction.

Zu den Wasserstoffübertragungen, für die ein electrocyclischer Synchronmechanismus postuliert wird, gehört die thermische Disproportionierung des Hydrazobenzols¹⁾ in Azobenzol und zwei Moleküle Anilin.



Hierfür sprechen, daß bei der Bildung des Azobenzols die N–N-Bindung erhalten bleibt¹⁾ und daß kinetische Befunde auf eine Reaktion zweiter Ordnung hinweisen²⁾.

Dagegen findet man bei der säurekatalysierten Reaktion wie bei der thermischen Disproportionierung in Alkoholen als Lösungsmittel („pseudo-säurekatalysiert“³⁾) stets Reaktionen 1. Ordnung⁴⁾ bezüglich des Substrats.

Wir haben die thermische Disproportionierung des Hydrazobenzols erneut untersucht und dazu ein neues Analysenverfahren entwickelt.

¹⁾ P. F. Holt und B. P. Hughes, J. Chem. Soc. **1953**, 1666.

²⁾ S. Hashimoto, J. Sunamoto, I. Shinkai und T. Nakajo, Kogyo Kagaku Zasshi **70**, 1705 (1967) [C. A. **68**, 95174 (1968)].

³⁾ H. J. Shine und J. C. Trisler, J. Am. Chem. Soc. **82**, 4045 (1960).

⁴⁾ H. J. Shine in B. S. Thyagarajan (Ed.), Mechanisms of Molecular Migrations, Bd. 2, S. 191, Interscience Publishers, New York 1969; D. V. Banthorpe in D. Lloyd (Ed.), Topics in Carbocyclic Chemistry, Bd. 1, S. 1, Logos Press, London 1969.

1. Methodik

Da die Disproportionierung selbst in besonders günstigen Fällen noch in erheblichem Umfang von Umlagerungsreaktionen begleitet wird, die zu *o*- und *p*-Semidin, *o*- und *p*-Benzidin und Diphenylinen führen, ist die analytische Erfassung schwierig. Oft wurde nur die Abnahme der Ausgangsverbindung bestimmt und dann angenommen, daß alle Reaktionen dem gleichen Gesetz gehorchen⁴⁾.

Zudem führt die meist angewandte oxidimetrische Methode von Dewar⁵⁾ in Gegenwart von Semidinen zu Fehlern. Die UV-spektroskopische Methode von Carlin und Odioso⁶⁾ versagt, wenn zuviel – oder unbekannte – Komponenten vorhanden sind; dünnschichtchromatographische Analysen (z. B. Lit.⁷⁾) sind auf autoxidable Stoffe kaum anwendbar.

Wir haben daher die Hochdruckflüssigkeitschromatographie als Analysenmethode benutzt, da sie schnell ist, gut reproduzierbare Werte liefert, auf Vielkomponentensysteme anwendbar ist und (fast) völligen Luftausschluß erlaubt. Die UV-Messung des Eluats konnte bei einer Wellenlänge (238 nm) erfolgen, da hier alle Substanzen (incl. des inneren Standards) Maxima oder Schultern mit vergleichbaren Extinktionswerten zeigten.

Die Umlagerung wurde ohne Zusatz eines Lösungsmittels durchgeführt, um dessen Nebenwirkungen (Katalyse³⁾; Redoxvorgänge⁸⁾) zu vermeiden. Gegenüber Literaturangaben (360 h bei 130°C⁹⁾; 120 h bei 140°C¹⁰⁾) wurde eine etwas höhere Temperatur (160–170°C) gewählt, die zu Halbwertszeiten von ca. 2–3 h führte. Um die schnelle Bildung von *cis*-Azobenzol im photochemischen Gleichgewicht¹¹⁾ zu verhindern, mußte Licht möglichst ausgeschlossen werden.

2. Produkte der Umlagerung

Gefunden wurden 70% Disproportionierung neben je 14% Umlagerung in *o*- und *p*-Semidin, sowie etwas Benzidin und Diphenylin. Dies steht im Widerspruch zu Angaben von Banthorpe⁹⁾, bestätigt aber weitgehend die Werte von Lukashevich¹⁰⁾. Zudem fanden wir, daß Azobenzol und Anilin bei der Disproportionierung genau im erwarteten Molverhältnis entstehen, während in der Literatur oft erhebliche Abweichungen auftreten (teils zuviel Azobenzol¹⁰⁾, wohl durch Luftoxidation; teils zuviel Anilin^{8, 12)}, evtl. durch das Lösungsmittel).

3. Reaktionsordnung

Sowohl aus der Abnahme der Konzentration an Hydrazobenzol als auch aus der Zunahme bei Azobenzol, Anilin und *o*-Semidin ermittelten wir ein Zeitgesetz 1. Ordnung mit Korrelationskoeffizienten von –0.991 bis –0.998. Die Glaswand hatte keinen

⁵⁾ M. J. S. Dewar, J. Chem. Soc. **1946**, 777.

⁶⁾ R. B. Carlin, R. G. Nelb und R. C. Odioso, J. Am. Chem. Soc. **73**, 1002 (1951).

⁷⁾ Z. J. Allan, Monatsh. Chem. **106**, 429 (1975).

⁸⁾ R. B. Carlin und G. S. Wich, J. Am. Chem. Soc. **80**, 4023 (1958).

⁹⁾ D. V. Banthorpe, J. Chem. Soc. **1964**, 2854.

¹⁰⁾ V. O. Lukashevich, Tetrahedron **23**, 1317 (1967).

¹¹⁾ I. Hausser, Naturwissenschaften **36**, 315 (1949).

¹²⁾ G. S. Hammond und J. S. Clovis, J. Org. Chem. **28**, 3283 (1963).

Effekt auf die Reaktionsordnung. Lediglich die Reaktionsgeschwindigkeit war geringfügig erhöht.

Auch das $[N,N'-D_2]$ Hydrazobenzol, das wir durch katalytische Hydrierung von Azobenzol mit D_2 /Palladium darstellten, zerfiel nach diesem Zeitgesetz.

Damit ist ein Synchronmechanismus ausgeschlossen.

4. Wasserstoff-Isotopeneffekt

Zur Absicherung dieser Befunde, die im Gegensatz zu Literaturangaben^{1,2)} stehen, ermittelten wir den Isotopeneffekt der Wasserstoffübertragung, für den sich je nach dem Übergangszustand des geschwindigkeitsbestimmenden Schrittes erheblich verschiedene Werte ergeben sollten. Für den hier geforderten¹⁾ hochsymmetrischen Übergangszustand, in dem zwei Wasserstoffe gleichzeitig übertragen werden, war ein sehr hoher primärer Isotopeneffekt zu erwarten: bei Wasserstoffübertragungen nach electrocyclischen Mechanismen treten k_H/k_D -Werte von 4¹³⁾ bis 12¹⁴⁾ auf.

Wir fanden einen nur wenig über eins liegenden Wert ($k_H/k_D = 1.1 \pm 0.1$), der in der Größe sekundärer Effekte liegt.

5. Zum Mechanismus der Disproportionierung

Die kinetischen Befunde zur Reaktionsordnung wie zur Größe des Isotopeneffektes schließen einen electrocyclischen Mechanismus aus, bei dem im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt zwei Wasserstoffe synchron zwischen zwei Molekülen übertragen werden^{1,2)}.

Die Disproportionierung des Hydrazobenzols läuft mithin mehrstufig ab. Zuerst wird ein dehydrierendes Intermediäres gebildet, das dann schnell mit Hydrazobenzol zu Anilin und Azobenzol reagiert. Für diese Zwischenstufe wurden – meist bei Untersuchungen der Umlagerungen – verschiedene Vorschläge gemacht⁴⁾: chinoide Diphenylderivate, die aber nur bei *o*- und *p*-substituierten Hydrazobenzolen sinnvoll sind; Radikale, für die aber bisher jeder Nachweis fehlt⁹⁾; sowie Produkte einer Heterolyse der N–N-Bindung^{3,9)}, etwa Nitrene^{7,15)}.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die Unterstützung dieser Arbeit.

¹³⁾ P. C. Huang und E. M. Kosower, J. Am. Chem. Soc. **90**, 2367 (1968).

¹⁴⁾ W. R. Roth und J. König, Liebigs Ann. Chem. **699**, 24 (1966).

¹⁵⁾ M. E. Lupes, Rev. Roum. Chim. **17**, 1253 (1972), zitiert nach: R. A. Cox und E. Bunce, in S. Patai (Ed.) The Chemistry of Hydrazo, Azo, and Azoxy Groups, Vol. 2, S. 775, J. Wiley and Sons, London 1975.

Experimenteller Teil

1. *Allgemeine Methoden*: $^1\text{H-NMR}$ -Spektren: Varian HA 100 in CDCl_3 gegen TMS als inneren Standard. UV-spektroskopische Untersuchungen: Gerät PMQ II der Firma Zeiss.

2. Darstellung und Reinigung der Ausgangs- und Vergleichssubstanzen

2.1. *Hydrazobenzol*: Das käufliche Produkt wird aus 70proz. Ethanol, dann zweimal aus *n*-Heptan umkristallisiert, über CaCl_2 getrocknet und in Ampullen unter Argon aufbewahrt.

2.2. *2-Aminodiphenylamin (o-Semidin)*¹⁶⁾: Aus 1-Brom-2-nitrobenzol¹⁷⁾ und Anilin erhält man 2-Nitrodiphenylamin¹⁸⁾, das säulenchromatographisch gereinigt wird (Kieselgel; Dichlormethan/Cyclohexan 1:1). Es wird in Ethanol unter Zusatz von Palladium (5% auf Aktivkohle) katalytisch reduziert. Man filtriert unter Stickstoff ab und fällt mit Wasser. Die über CaCl_2 getrocknete Substanz wird aus *n*-Heptan umkristallisiert. Unter Argon und im Dunkeln ist die Substanz längere Zeit haltbar.

2.3. *[N,N'-D₂]Hydrazobenzol*: 1.00 g Azobenzol wird in 50 ml Ethan-[D]ol (Deuterierungsgrad mind. 99%; Merck) in Gegenwart von Palladium (5% auf Aktivkohle) bei Normaldruck mit Deuterium (Deuterierungsgrad mind. 99%; Roth) reduziert. Man filtriert unter Stickstoff ab und fällt durch Zusatz von D_2O (Deuterierungsgrad mind. 99.75%). Nach dem Trocknen wird aus *n*-Heptan umkristallisiert. Ausb. 0.63 g (62%). Schmp. 128°C. — $^1\text{H-NMR}$: der Peak der NH-Protonen (δ ca. 5.5 ppm) ist verschwunden.

3. Reaktionsprodukte

Durch Disproportionierung entstanden 34.8% Azobenzol und 35.0% Anilin. Umlagerungen ergaben 14.2% *o*-Semidin, ca. 14% *p*-Semidin sowie Benzidin und Diphenylin in geringen Mengen. Gleiche Werte wurden auch beim $[N,N'\text{-D}_2]\text{Hydrazobenzol}$ gefunden.

4. Kinetische Untersuchungen

4.1. *Methodik*: Jeweils 25 mg Hydrazobenzol wurden auf ± 0.01 mg genau in Pyrex-Ampullen eingewogen, die zuvor bei 180°C ausgeheizt und unter nachgereinigtem Stickstoff im Exsikkator getrocknet waren. Die Ampullen wurden zweimal evakuiert und mit Argon gefüllt (Reinheit: weniger als 0.2 ppm Sauerstoff durch Leiten über Oxisorb F der Firma Messer-Griesheim). — Für jede Bestimmung eines *k*-Wertes wurden mindestens 6 Proben verwendet, die den Bereich von 40–85% Umsatz erfaßten. — Die Temperatureinstellung auf 170°C erfolgte auf $\pm 0.3^\circ\text{C}$ genau (Lauda-Hochtemperatur-Thermostat NB-HT). — Zu vorgewählten Reaktionszeiten wurden die Ampullen aus dem Bad genommen, in Eiswasser abgeschreckt und ggf. bei -20°C aufbewahrt. — Die Probe wurde mittels des Laufmittelgemisches (s. u.) in einen 100-ml-Meßkolben, der 6.834 mg 2-Nitranilin (als inneren Standard) enthielt, überführt. Nach dem Auffüllen analysierte man mindestens siebenmal einen aliquoten Teil am Hochdruckflüssigkeitschromatographen.

Verwendet wurde das Gerät Siemens S 100. Die Säulen aus V4A-Stahl hatten eine Länge von 250 mm und einen Innendurchmesser von 3 mm. Die stationäre Phase bestand aus Kieselgel (LiChrosorb^R SI 5 μm ; Merck), das nach dem high-pressure balanced-slurry-Verfahren¹⁹⁾ eingefüllt wurde. Als Laufmittel diente Dichlormethan/Cyclohexan = 33:7 (Volumenteile; beide: p. a., Merck). Der Durchfluß war ca. 2 ml/min bei ca. 220 bar.

Die Retentionszeiten betragen: *trans*-Azobenzol 42, Hydrazobenzol 51, 2-Nitranilin 63, *cis*-Azobenzol 92, *o*-Semidin 103, Anilin 145, *p*-Semidin 318, Benzidin 400, Diphenylin 570 s. Die

¹⁶⁾ O. Ernst, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 23, 3423 (1890).

¹⁷⁾ R. B. Carlin und G. W. Larson, J. Am. Chem. Soc. 79, 934 (1957).

¹⁸⁾ F. Kehrman und E. Havas, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46, 341 (1913).

¹⁹⁾ R. E. Majors, Anal. Chem. 44, 1722 (1972).

Extinktion des Eluats wurde mit einem Zeiss-Spektralphotometer PM 2 DLC in einer Durchflußzelle von 8 μ l Totvolumen bei 238 nm laufend verfolgt.

In gleicher Weise wurden Eichkurven gemessen: 9 Testgemische wurden je 6–7 mal analysiert.

Wegen der schnellen Einstellung des photochemischen Gleichgewichts zwischen *trans*- und *cis*-Azobenzol müssen alle Arbeiten möglichst unter Ausschluß von Licht durchgeführt werden.

Auf diese Art lassen sich Hydrazobenzol, Azobenzol, Anilin und *o*-Semidin erfassen. Das *p*-Semidin ist nur mit einem zu hohen Fehler zu bestimmen.

4.2. Auswertung und Ergebnisse

Die k_1 -Werte wurden bestimmt²⁰⁾:

a) aus der Abnahme der Hydrazobenzolkonzentration (durch Auftragen von $\lg c/c_0$ gegen die Zeit);

b) aus der Zunahme der Konzentration der Reaktionsprodukte Azobenzol, Anilin und *o*-Semidin (jeweils durch Auftragen von $\lg (c_\infty - c)/c_\infty$ gegen die Zeit).

In allen Fällen wurden Geraden erhalten (Regressionskoeffizienten zwischen –0.991 und –0.998), aus deren Steigungen die k_1 -Werte errechnet wurden. Der statistische Fehler der k_1 -Werte betrug 4–5%. Durch systematische Fehler (Aufheizzeit, zu geringe Temperaturkonstanz) lag die systematische Abweichung für die beim gleichen Versuch, aber aus verschiedenen Meßgrößen ermittelten k_1 -Werte bei 7–9% (siehe Tab.).

Tab.: k_1 -Werte der Disproportionierung von Hydrazobenzol und $[N,N'$ -D₂]Hydrazobenzol bei 170°C

Meßgröße	$k_1 \cdot 10^7$ (s ⁻¹)	
	Hydrazobenzol	$[N,N'$ -D ₂]Hydrazobenzol
Abnahme des Hydrazobenzols	15.4	13.2
Zunahme des:		
Azobenzols	14.6	13.5
Anilins	12.5	11.7
<i>o</i> -Semidins	13.6	11.8
Mittelwerte:	14.0 ± 1.3	12.6 ± 0.9

4.3. Effekt der Gefäßwand

Der Versuch wurde wie beschrieben ausgeführt. Vor dem Abschmelzen der Ampulle wurden jedoch 25 mg Glaspulver zugesetzt. (Glas einer Ampulle wurde kurz zuvor in einer Kugelmühle fein vermahlen.) Aus der Abnahme des Hydrazobenzols ergab sich: $k_1 = 17.5 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ (Korrelationskoeffizient: –0.999).

²⁰⁾ K. Schwetlick, Kinetische Methoden zur Untersuchung von Reaktionsmechanismen, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1971.