

Zum Mechanismus der Semidin-Umlagerung unter Zwei-Protonen-Katalyse

Albert Heesing* und Ulrich Schinke

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

Eingegangen am 23. Dezember 1976

Die unter Zwei-Protonen-Katalyse ablaufende Bildung von *o*- und *p*-Semidinen verläuft intramolekular, wie ein Kreuzungsversuch zwischen zwei isotopomeren Hydrazobenzolen zeigte. Eine *N,C*-diprotonierte Zwischenstufe^{1,2)} vermag die Befunde zu erklären.

On the Mechanism of the Two-Proton-catalysed Semidine Rearrangement

Intramolecularity of this reaction was shown by a crossing experiment between isotopomeric hydrazobenzenes. A *N,C*-diprotonated intermediate^{1,2)} is proposed.

Von den zahlreichen bei der säurekatalysierten Benzidin-Umlagerung der Hydrazobenzole³⁾ ablaufenden Reaktionen wurde schon früh gesichert, daß die Bildung des *p*-Benzidins intramolekular abläuft und daß bei der Disproportionierung das Azobenzol ohne intermediäre Spaltung seiner *N*–*N*-Bindung entsteht⁴⁾. Theorien, die als einleitenden Schritt eine durch die benachbarten Ladungen geförderte Homolyse des *N,N'*-diprotonierten Hydrazobenzols in zwei Radikalkationen und deren Rekombination forderten (z. B. Lit.⁵⁾), schienen damit widerlegt zu sein. Bei der Semidinbildung sprachen andererseits sterische Gründe gegen einen Synchronmechanismus³⁾.

Für die Ein-Protonen-katalysierte Semidinumlagerung konnten wir inzwischen zeigen, daß sich *o*- wie *p*-Derivat intramolekular bilden⁶⁾. Bei der Zwei-Protonen-katalysierten Reaktion nimmt man jetzt eine *C,N*-diprotonierte Zwischenstufe an^{1,2)}. Die Nichtplanarität am protonierten C-1 des einen Ringes soll die sterischen Probleme reduzieren (Lit.¹⁾, vgl. aber Lit.⁷⁾), die beim Synchronmechanismus auftreten.

Bei – z. T. nur geringfügig geänderten – Hydrazobenzolderivaten sprechen aber zunehmend (ESR-)Untersuchungen für das Auftreten von Radikalkationen^{8,9)}, die durch Homolyse der *N*–*N*-Bindung eines *N,N'*-diprotonierten Hydrazobenzols entstehen und die rekombinieren können, wie Untersuchungen an anderen Systemen zeigen⁹⁾.

¹⁾ Z. J. Allan, *Tetrahedron Lett.* **1971**, 4225; *Monatsh. Chem.* **106**, 429 (1975).

²⁾ G. A. Olah, K. Dunn, D. P. Kelly und Y. K. Mo, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 7438 (1972).

³⁾ D. V. Banthorpe in D. Lloyd (Ed.), *Topics in Carbocyclic Chemistry*, Bd. 1, S. 1, Logos Press, London 1968.

⁴⁾ P. F. Holt und B. P. Hughes, *J. Chem. Soc.* **1953**, 1666.

⁵⁾ M. Vecera, L. Synek und V. Sterba, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **25**, 1992 (1960); vgl. auch A. J. Bard, A. Ledwith und H. J. Shine in V. Gold und D. Bethell (Ed.), *Adv. Phys. Org. Chem.*, Bd. 13, S. 155, Academic Press, London 1976.

⁶⁾ A. Heesing und U. Schinke, *Chem. Ber.* **105**, 3838 (1972).

⁷⁾ J. R. Cox und M. F. Dunn, *J. Org. Chem.* **37**, 4415 (1972).

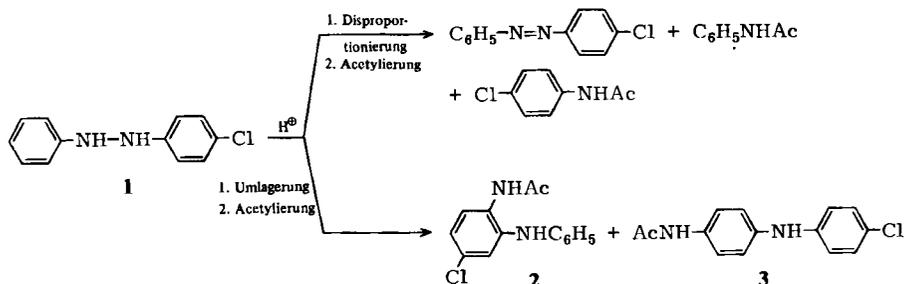
⁸⁾ J. D. Cheng und H. J. Shine, *J. Org. Chem.* **40**, 703 (1975); G. Cauquis, J. Cognard und D. Serve, *Electrochim. Acta* **20**, 1011 (1975).

⁹⁾ U. Svanholm, K. Bechgaard, O. Hammerich und D. V. Parker, *Tetrahedron Lett.* **1972**, 3675; M. Nojima, T. Ando und N. Tokura, *Chem. Soc., Perkin Trans.* **1** **1976**, 1504.

Eine zweifache Protonierung sollte durch die Abstoßung der Ladungen die Tendenz zur Bindungsspaltung erhöhen. Daher haben wir die *o*- und *p*-Semidinbildung aus 4-Chlorhydrazobenzol (**1**), die unter Zwei-Protonen-Katalyse abläuft¹⁰⁾, näher untersucht.

1. Produkte der Umlagerung

Die säurekatalysierte Umlagerung von **1** wurde wegen der Sauerstoffempfindlichkeit von **1** wie der entstehenden Semidine unter Reinststickstoff durchgeführt. Es entstanden – neben 4-Chlorazobenzol, Anilin und 4-Chloranilin als Produkte einer Disproportionierung – ein *o*- und ein *p*-Semidin.



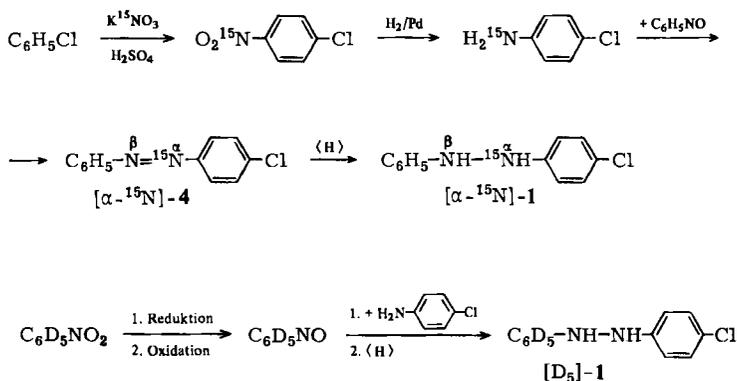
Wegen ihrer Oxidationsempfindlichkeit wurden sie ohne Isolierung acetyliert und in dieser Form chromatographisch abgetrennt und identifiziert (**2** und **3**).

Vorversuche zeigten, daß **2** und **3** für die massenspektrometrische Bestimmung des Isotopengehaltes geeignet waren.

2. Kreuzungsversuch

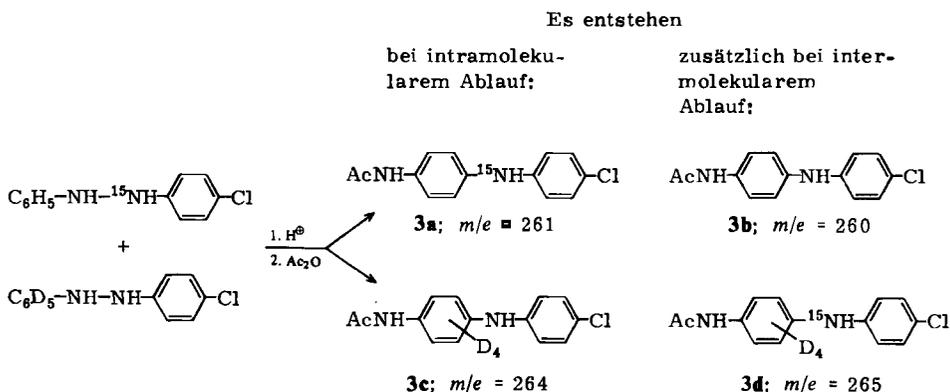
Zur Prüfung, ob die Bildung der beiden Semidine intramolekular abläuft, wurden zwei verschieden indizierte 4-Chlorhydrazobenzole gemeinsam unter den Bedingungen der kinetischen Untersuchung¹⁰⁾ (je ca. 0.002 M; [H⁺] ca. 0.1 M) umgesetzt.

Als Isotopomere wurden [α -¹⁵N]- sowie [D₅]-**1** auf folgenden Wegen dargestellt, wobei zum großen Teil Vorschriften für nichtindizierte Stoffe herangezogen werden konnten:



¹⁰⁾ D. V. Banthorpe und A. Cooper, J. Chem. Soc. B 1968, 618.

Beim Kreuzungsversuch zwischen diesen Isotopomeren können *o*- wie *p*-Semidin jeweils in zwei isotopomeren Formen auftreten, wenn die Umlagerung intramolekular abläuft. Bei intermolekularer Reaktion kommen zwei weitere hinzu. Dies sei am Beispiel der *p*-Semidinbildung gezeigt¹¹⁾:



Die nichtdeutierten Isotopomeren **3a** und **b** (und ebenso die deutierten **3c** und **d**) unterscheiden sich durch ihre ¹⁵N-Indizierung¹²⁾. In **3c/3d** beweist eine ¹⁵N-Indizierung einen (teilweise) intermolekularen Ablauf. Bei **3a/3b** müßte man in diesem Falle ein Absinken der ¹⁵N-Indizierung erwarten.

Durch Messen der Intensitätsverhältnisse der entsprechenden Molekülpeakgruppen im Massenspektrum wurde der ¹⁵N-Gehalt ermittelt (Tabelle).

Tab.: Indizierung beim Kreuzungsversuch zwischen Isotopomeren von **1**

Stoff	gemessenes Isotopomeres	gefunden	¹⁵ N-Indizierung (%)	
			berechnet ^{a)} , wenn Ablauf: intramolekular	intermolekular
2	nicht deuteriert	25.1	24.5	12.2
2	Pentadeuterio	1.9	0	12.2
3	nicht deuteriert (3a/3b)	24.9	24.5	12.2
3	Tetradeterio	1.5	0	12.2

^{a)} ¹⁵N-Indizierung von **1**: 24.5% (gemessen wurde das 4-Chlorazobenzol).

Die Ergebnisse zeigen, daß die bei einem intermolekularen Ablauf zu erwartenden Kreuzungsprodukte **3b** und **d** nicht entstanden sind.

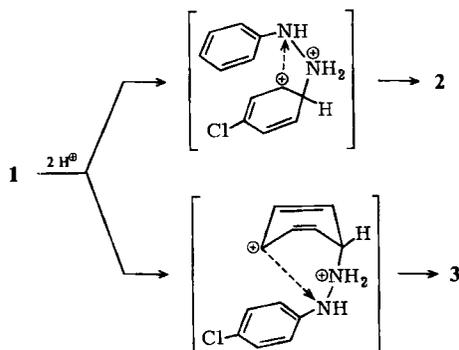
3. Zum Mechanismus der Semidinbildung

Dies Ergebnis entspricht den Befunden bei der Benzidin-³⁾ und der Ein-Protonen-katalysierten Semidinbildung⁶⁾, die ebenfalls intramolekular ablaufen. Diese Befunde lassen sich durch den in den letzten Jahren vielfach diskutierten Weg^{1,2)} über eine

¹¹⁾ Die m/e -Werte gelten für das Isotop ³⁵Cl.

¹²⁾ Als Indizierung wird der Anteil des ¹⁵N-Gehaltes bezeichnet, der den natürlichen ¹⁵N-Gehalt übersteigt.

C-protonierte Zwischenstufe erklären, nicht aber durch die Rekombination freier Radikalkationen.



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

Experimenteller Teil

1. Allgemeine Methoden

IR-Spektren: Gerät Perkin-Elmer Infracord 257 (KBr-Preßlinge). — **$^1\text{H-NMR}$ -Spektren:** Gerät Varian HA 100 (in Deuteriochloroform gegen Tetramethylsilan als inneren Standard). — **Massenspektren:** Gerät Varian SM 1, Ionisierungsenergie 70 eV, Temp. der Schubstange 120–170°C. Die Auswertungsmethode wurde bereits früher beschrieben^{6,13)}.

2. Synthesen

2.1 2-Acetylamino-5-chlordiphenylamin (2): 5-Chlor-2-nitrodiphenylamin — aus 4-Chlor-1,2-dinitrobenzol¹⁴⁾ und Anilin dargestellt¹⁵⁾ — wird in Ethanol mit Palladium (10% auf Aktivkohle) zur sehr sauerstoff-empfindlichen 2-Amino-Verbindung hydriert. Ohne diese zu isolieren, überführt man sie mit Acetanhydrid in das 2-Acetylamino-Derivat¹⁶⁾.

2.2 4-Acetylamino-4'-chlordiphenylamin (3): 4-Chlordiphenylamin¹⁷⁾ wird *N*-nitrosiert und in die 4'-Nitroso-Verbindung umgelagert¹⁸⁾. Durch Reduktion mit Zinkstaub in Eisessig/Acetanhydrid (analog zu Lit.¹⁹⁾) erhält man das 4-Acetylamino-Derivat²⁰⁾.

2.3 4-Chlor- $[\alpha\text{-}^{15}\text{N}]$ hydrazobenzol ($[\alpha\text{-}^{15}\text{N}]-1$)

4-Chlor- $[\alpha\text{-}^{15}\text{N}]$ azobenzol ($[\alpha\text{-}^{15}\text{N}]-4$): Chlorbenzol wird mittels K^{15}NO_3 (^{15}N -Gehalt ca. 30%) in konz. Schwefelsäure nitriert. Katalytische Hydrierung führt zum 4-Chlor- $[\alpha\text{-}^{15}\text{N}]$ -anilin, das in Eisessig mit Nitrosobenzol zu 4-Chlor- $[\alpha\text{-}^{15}\text{N}]$ azobenzol kondensiert wird²¹⁾. Dies wird an einer Aluminiumoxidsäule gereinigt (Aktivitätsstufe II–III, Merck; Eluens: Benzol). Schmp. 90.5°C (Lit.²¹⁾ 90–91°C), Ausb. 56% (bez. auf K^{15}NO_3), ^{15}N -Indizierung 24.5%.

¹³⁾ R. Galland und A. Heesing, Chem. Ber. **106**, 2580 (1973).

¹⁴⁾ A. Mangini und I. Dejudicibus, Gazz. Chim. Ital. **63**, 601 (1933).

¹⁵⁾ A. P. Kottenhahn, E. T. Seo und H. W. Stone, J. Org. Chem. **28**, 3114 (1963).

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

¹⁷⁾ H. Wieland und A. Wecker, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **55**, 1813 (1922).

¹⁸⁾ M. Ikuta, Liebigs Ann. Chem. **243**, 288 (1888).

¹⁹⁾ K. N. F. Shaw und C. Nolan, J. Org. Chem. **22**, 1668 (1957).

²⁰⁾ P. Jacobson, Liebigs Ann. Chem. **303**, 316 (1898).

²¹⁾ P. Jacobson und A. Loeb, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **36**, 4090 (1903).

$[\alpha\text{-}^{15}\text{N}]\text{-I}$: 2.00 g 4-Chlor- $[\alpha\text{-}^{15}\text{N}]$ azobenzol werden unter Stickstoff bei 55°C in 30 ml Ethanol gelöst. Man versetzt mit 10 ml konz. Ammoniak und portionsweise mit 5.0 g Zinkstaub. Nach Entfärben der Lösung filtriert man unter Stickstoff ab und fällt die Hydrazoverbindung mit Wasser aus. Sie wird unter Stickstoff abgesaugt, sofort getrocknet und aus n-Heptan umkristallisiert. Da das (farblose) Produkt wenig beständig ist, muß es bald umgesetzt werden. Ausb. 1.79 g (82%), Schmp. 90°C (Lit.²²) 89–90°C).

2.4 4'-Chlor-[2,3,4,5,6-D₅]hydrazobenzol ($[\text{D}_5]\text{-I}$): [2,3,4,5,6-D₅]Phenylhydroxylamin²³) wird in Ether mit Dimethyl-azodicarboxylat²⁴) dehydriert. Kondensation mit 4-Chloranilin zur Azoverbindung und deren Reduktion: siehe oben. – ¹H-NMR: Es erscheint nur das Vier-Linien-(AA'BB')-Spektrum des *p*-disubstituierten Ringes ($\delta = 7.2\text{--}7.7$). Die Linien des (perdeuterierten) monosubstituierten Ringes fehlen völlig.

3. *Semidinbildung bei der Umlagerung*: Die Lösung von 500 mg 4-Chlorhydrazobenzol in 50 ml Ethanol wird bei 20°C unter Reinstickstoff mit dem Gemisch von 7.5 ml konz. Salzsäure (37.4proz.) und 25 ml Ethanol versetzt. Nach 15 min tropft man unter Kühlen 7 ml 50proz. Kalilauge zu, versetzt mit wasserfreiem Natriumacetat (pH = 6) und mit 5 ml Acetanhydrid, engt nach 15 min i. Vak. ein und extrahiert viermal mit je 100 ml Ether. Die Etherlösung wird getrocknet und i. Vak. eingeengt. Man löst in 15 ml Benzol/Aceton/Ethanol (79:20:1 v/v/v) und chromatographiert mit diesem Gemisch als Laufmittel an einer Kieselgelsäule (Kieselgel 0.05–0.2 mm, Merck; Säule 50 cm × 2.5 cm). Isoliert und durch Vergleich der IR- und NMR-Spektren mit denen authent. Substanzen (siehe 2.1 und 2.2) identifiziert wurden 120 mg (20%) **2** und 80 mg (13%) **3**. Daneben liegen in der Lösung vor: 4-Chlorazobenzol, Acetanilid und 4-Chloracetanilid.

4. *Kreuzungsversuch (unter den Bedingungen der kinetischen Untersuchung¹⁰)*: Die Lösung von 218.5 mg 4-Chlor- $[\alpha\text{-}^{15}\text{N}]$ hydrazobenzol ($[\alpha\text{-}^{15}\text{N}]\text{-I}$) und 223.5 mg 4'-Chlor-[2,3,4,5,6-D₅]hydrazobenzol ($[\text{D}_5]\text{-I}$) in 500 ml Ethanol wird unter Reinstickstoff mit ethanolischer Salzsäure auf ca. pH 1 eingestellt. Nach 15 min arbeitet man wie unter 3. beschrieben auf. Ergebnisse der massenspektrometrischen Untersuchung: siehe Tab. Der Fehler der ¹⁵N-Bestimmung beträgt bei hochindizierten Produkten ±0.3–0.5% absol., bei nicht-¹⁵N-indizierten ca. ±1% absol., wenn diese in Reinsubstanz gemessen werden.

²²) K. Heumann und E. Mentha, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **19**, 1686 (1886).

²³) Dissertation D. Gutschke, Univ. Münster 1975; unveröffentlichte Versuche.

²⁴) E. C. Taylor und F. Yoneda, Chem. Commun. **1967**, 199.