

BENZIDINUMLAGERUNG IN DIE m-STELLUNG

J. Rakušan und Z. J. Allan

Forschungsinstitut für organische Synthesen,
Industrie-Chemie-Werke Pardubice (Tschechoslovakei)

(Received 18 July 1966)

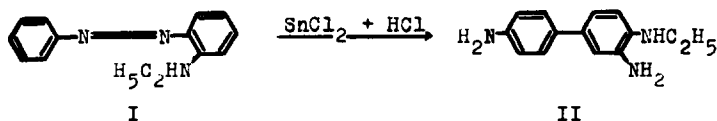
Bei der Umlagerung der aromatischen Hydrazoverbindungen entsteht nach Dewar (1) in erster Stufe der Reaktion durch Spaltung der N—N-Bindung ein sandwichartiger π -Komplex, dessen beide Hälften sich gegeneinander um die zur Komplexebene senkrechte Achse drehen; erst in der zweiten Stufe bildet sich die neue σ -Bindung, wobei nach dem Verdrehungsgrad entweder die Produkte des Benzidin-, Diphenylin- oder o-Benzidintyps entstehen. Obgleich bisher nur Umlagerungen in die p- oder o-Stellung beobachtet und diskutiert wurden, vermuteten wir, dass nach der Dewarschen Theorie auch eine Umlagerung in die m-Stellung erwartet werden kann; es müssten hierfür Hydrazobenzolderivate mit genügend aktivierter m-Stellung so ausgewählt werden, dass im entstehenden π -Komplex die starke o,p-dirigierende Wirkung der - durch Spaltung der ursprünglichen Hydrazogruppe entstandenen - Aminogruppen ausgeglichen oder überkompensiert wird.

Wir untersuchten deshalb die Umlagerung von Derivaten mit Acylaminogruppen, deren dirigierende Wirkung mit der

der entstehenden Aminogruppen im benützten stark sauren Medium vergleichbar wäre. Mit Rücksicht auf leichtere Zugänglichkeit griffen wir zu Abkömmlingen des Azobenzols, die wir im saurem Medium zu den entsprechenden Hydrazo-verbindungen reduzierten, wobei zugleich Umlagerung eintrat. Aus 2-Acetylamino-azobenzol und aus 2-Benzoylamino-azobenzol entstanden mit Zinn(II)-chlorid und Salzsäure hauptsächlich 3-Acetylamino-benzidin bzw. 3-Benzoylamino-benzidin und in kleiner Menge isomere Verbindungen vom Diphenylintyp. Die m-Umlagerung trat also nicht ein und wir untersuchten weiter noch die aktivierende Wirkung der Äthylaminogruppe.

2-Äthylamino-azobenzol (I) wurde durch Erhitzen von 2-Aminoazobenzol in Äthylbromid bei 100°C und zweimaliges Chromatographieren an der Al_2O_3 -Säule in Chlorbenzol als intensiv orangefarbiges Öl dargestellt. Anal. berechnet für $C_{14}H_{15}N_3$: C, 74,64; H, 6,71; N, 18,65. Gefunden: C, 74,62; H, 6,93; N, 18,48. 0,15 g I wurde mit einer Lösung von 0,1 g $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ in 1,5 ml 36%-iger HCl bei 20°C umgelagert, wobei sich das Gemisch innerhalb weniger Minuten entfärbte. Durch Vergleichen mit authentischen Präparaten mit Hilfe der Papierchromatographie (mit 2,5 M-HCl gesättigtes Butanol; Sichtbarmachung mit einer sauren Lösung von p-Dimethylaminobenzaldehyd) wurden als Hauptprodukt N^4 -Äthyl-3,4,4'-triaminodiphenyl (II, $R_F = 0,3$) und als Nebenprodukte Anilin und N-Äthyl-o-phenylendiamin nachgewiesen und zwei schwache Flecken unbekannter Zusammensetzung festgestellt.

Das authentische Präparat II wurde durch Kondensieren des 3,4'-Dinitro-4-bromdiphenyls (2, 3) mit Äthylamin bei 150°C während 3 Stunden zum 3,4'-Dinitro-4-äthylamino-diphenyl (orange Nadeln, Schmp. 147-8°C. Anal. berechnet für $C_{14}H_{13}N_3O_4$: C, 58,53; H, 4,57; N, 14,62. Gefunden: C, 58,43; H, 4,68; N, 14,38) und Reduzieren mit $SnCl_2$ und HCl bereitet. Neben dem Hauptprodukt entstanden noch zwei Verbindungen in kleiner Menge, von denen eine mit einer der unbekanntenen Verbindungen aus der Umlagerung identisch ist. Die Identität der Hauptprodukte II wurde durch Sichtbarmachen der Chromatogramme durch Diazotieren mit Stickstoffoxiden und Kuppeln mit 2-Naphtol-3,6-disulfosäure in Ammoniakatmosphäre, Übertragen der Flecken und wiederholtes papierchromatographisches Vergleichen in einem Gemisch von *n*-Amylalkohol, Pyridin und 20%-igem Ammoniak (1:1:1) bestätigt. Das Produkt der *p,p'*-Umlagerung, welches nach der Erfahrungen mit anderen Substanzen zu erwarten war, ist nicht einmal in Spuren entstanden, was daraus hervorgeht, dass bei der Sichtbarmachung mit *p*-Dimethylaminobenzaldehyd ausschliesslich gelbe Flecken hervorgerufen wurden. Es zeigten sich keine orangefarbige Flecken, die charakteristisch sind für Substanzen mit freien Aminogruppen in beiden *p*-Stellungen des Diphenyls (nach Sichtbarmachung zwei durch Konjugation verbundene Azomethingruppen).



Hydrazobenzole lagern sich also nach Art der Substitution in verschiedene Stellungen um, die Mehrzahl und darunter auch die 2-Acylamino-Derivate in die p- oder o-Stellung, das 2-Äthylaminoderivat hingegen ausschliesslich in die m-Stellung. Aus der weit grösseren Aktivierung der 5-Stellung durch die Äthylaminogruppe im Vergleich zu den Acylaminogruppen lässt sich annehmen, dass bei der Bildung der neuen sigma-Bindung der Protonierungsgrad des pi-Komplexes auch im angewandten stark sauren Medium niedrig ist und dass die neue sigma-Bindung meistens erst nach der Abspaltung eines der Protonen entsteht, die die vorangehende Spaltung der N—N-Bindung bewirkt haben. Diese Annahme wurde auf Grund anderer Erscheinungen schon früher gemacht (4).

REFERENZEN

1. M.J.S. Dewar, The Electronic Theory of Organic Chemistry S. 233. Clarendon Press, Oxford (1949).
2. L. Mascarelli und D. Gatti, Gazz. Chim. Ital. 63, 654 (1933).
3. F.H. Case, J. Amer. Chem. Soc. 64, 1848 (1942).
4. Z.J. Allan und V. Chmátal, Collection Czech. Chem. Commun. 29, 531 (1964).