

NACHWEIS UND ZERFALL VON ARYLDIIMIN UND ARYLDIIMIN-RADIKALEN

Albert Heesing und Bernd-Ulrich Kaiser

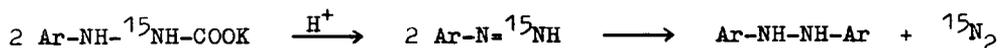
Organisch-Chemisches Institut der Universität Münster

(Received in Germany 8 January 1971; received in UK for publication 23 March 1971)

Die Decarboxylierung von Benzolazoameisensäuren führt zu Aryldiimin¹⁾, deren Zerfall neben den Kohlenwasserstoffen auch Hydrazobenzole liefert. Letztere bilden sich bei p-Tolyl- und p-Hydroxy-phenyl-Derivaten unter Erhalt der N-N-Bindung. In saurer Lösung erfolgt diese Kondensation in einem Synchron-Prozeß, in alkalischer stufenweise, wobei Aryldiimin (bzw. sein Anion) und ein Arylradikal miteinander reagieren²⁾.

Es zeigte sich jetzt, daß der Weg der Hydrazobenzolbildung auch stark abhängig ist von der Substitution: p-Nitrophenyl-diimin bildet in alkalischer Lösung das Hydrazoderivat nach dem obigen Prinzip.

In saurem Medium dagegen werden - vielleicht über einen Stickstoff-Vierring oder ein 2-Tetrazen - die endständigen Stickstoff-Atome als N₂ eliminiert:



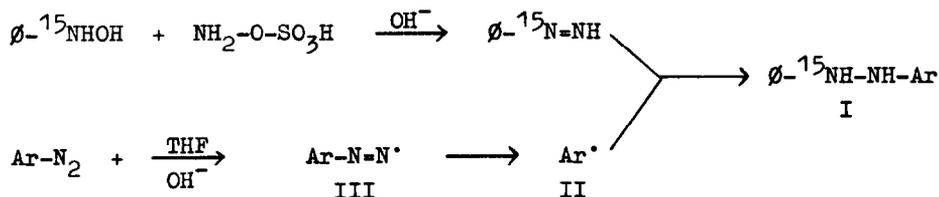
Ar = p-Nitro-phenyl

Diese Untersuchungen zum Mechanismus der Hydrazobenzolbildung konnten bei zwei anderen Reaktionen zur Klärung der Zwischenstufen herangezogen werden.

1.) Bei der Meerwein-Reduktion von Diazonium-Salzen (mit cyclischen Äthern in alkalischer Lösung) wird die Oxidationsstufe des Aryldiimins nicht durchlaufen: dies hätte als Nebenprodukt 1.2-Diaryl-hydrazin bilden müssen, das aber auch nicht in Spuren entstand.

Bei einem Kreuzversuch mit ($1-^{15}\text{N}$)Phenyldiimin - dargestellt mit Hilfe des Systems (^{15}N)Phenylhydroxylamin/ Hydroxylamin-O-sulfonsäure - wurde nur ein Kreuzprodukt I gefunden: die bei der Meerwein-Reduktion schon nachgewiesenen Arylradikale II ³⁾ waren abgefangen worden.

Dagegen sind in I die Stickstoffatome eines bei der Reduktion intermediär gebildeten Aryldiimins (bzw. seines Radikals III o.ä., vergl. ⁴⁾) nicht eingebaut.



Ar = p-Tolyl; THF = Tetrahydrofuran

2) Auch die Reduktion von Diazonium-Salzen mittels H_3PO_2 verläuft nicht über das Aryldiimin: wiederum wurde kein Hydrazobenzol gefunden.

Im Kreuzversuch mit p-Toluolazoameisensäure wurde hier keinerlei Kreuzprodukt des p-Tolyldiimins mit den bei der Reduktion auftretenden Arylradikalen ⁵⁾ erhalten. Dies bestätigt den Synchron-Charakter der Hydrazobenzol-Bildung in saurer Lösung ²⁾.

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

LITERATURVERZEICHNIS

- 1) E.M.Kosower und P.C.Huang, J.Amer.chem.Soc. 90, 2354 (1968).
- 2) A.Heesing und K.Hoppe, Chem.Ber. 101, 3339 (1968); A.Heesing und B.-U. Kaiser, Tetrahedron Letters (London) 1970, 2845.
- 3) R.Werner und C.Rüchardt, Tetrahedron Letters (London) 1969, 2407.
- 4) T.J.Broxton, J.F.Bunnnett und C.H.Paik, J.chem.Soc. D 1970, 1363.
- 5) D.U.Banthorpe und E.D.Hughes, J.chem Soc. (London) 1962, 3314.