

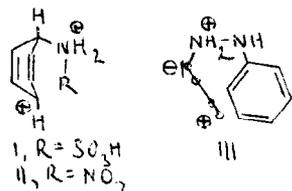
ANPASSUNG DES HAMMICK-SCHEN MECHANISMUS AN MEHRERE INTRAMOLEKULARE AROMATISCHE UMLAGERUNGEN

Z. J. Allan

Bruggartenweg 10; 4123 Allschwil (BL), Schweiz

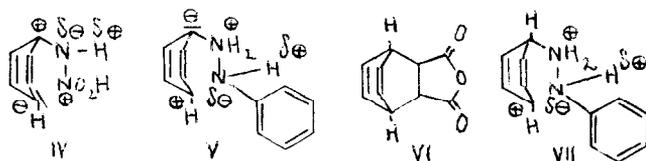
(Received in Germany 20 September 1971; received in UK for publication 6 October 1971)

Obwohl die Nitramin- und Benzidinumlagerungen schon seit langem intensiv studiert werden, wurde noch kein Mechanismus dieser Umwandlungen allgemein anerkannt (1, 2). Jetzt bringen wir den Mechanismus dieser Reaktionen zur Diskussion unter Berücksichtigung der von White et al. hervorgehobenen vielseitigen Aehnlichkeit zwischen den Nitramin- und Benzidinumlagerungen, welche auf einen einander ähnlichen Verlauf schliessen lässt (3). Dies ermöglicht die grosse, stets schnell anwachsende Menge experimenteller Tatsachen beider Reaktionen gemeinsam auszunützen.



Eine noch grössere Aehnlichkeit besteht zwischen den sauren Umlagerungen von N-Nitranilin (VIII → X), N-Nitroso-N-methylanilin und Anilin-N-sulfosäure. Alle führen zu den entsprechenden C-Derivaten, alle werden nur in die ortho- und para-Stellungen dirigiert,

alle unterliegen der spezifischen sauren Katalyse 1.Ordnung und sind intramolekular (4-6). Aus Anilin-N-sulfosäure entsteht durch Umlagerung in 98%iger Schwefelsäure bei 140° überwiegend (zu 85%) Anilin-p-sulfosäure, und zwar direkt, ohne Vermittlung des ortho-Isomeren, da Anilin-o-sulfosäure sich bei dieser Temperatur noch nicht in das para-Derivat isomerisiert. Zur Erklärung wurde aus sterischen Gründen der Verlauf über I und bei der analogen Nitraminumlagerung über II vorgeschlagen (6). Diese Vorstellung hat im Gebiet der Benzidinumlagerungen eine gewisse Analogie in dem Hammick-schen Mechanismus der gleitenden Uebergangszustände (7, 8). Auch bei diesen Zuständen kommt man mit gewöhnlichen chemischen Bindungen ohne grosse Spannungen aus, da die Abstände zwischen den reagierenden Stellungen des gefalteten Moleküls (III) nur 1,29 bis 2,46 Å



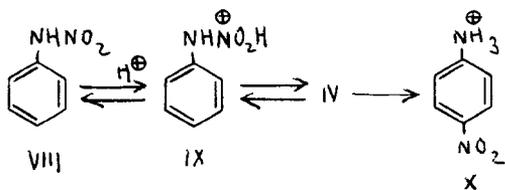
betragen. Auch hier trägt die Ringreaktion Rechnung der experimentell gefundenen strengen Intramolekularität, indem erst

mit der Bildung der neuen Bindung sich die alte auflöst. Für die grundsätzliche Richtigkeit der

Hammick-schen Theorie spricht besonders überzeugend ihre Erklärung des Einflusses eines para-Substituenten in XI, der nachdem er Elektronen anzieht oder abstosst, die Protonierung des einen oder anderen Kernes begünstigt und so die Umlagerung entweder zu Diphenylin oder o-Semidin dirigiert (7, 8). Auch die neulich gefundene Benzidinumlagerung in die durch eine Alkylamino-gruppe aktivierte m-Stellung (9) ist durch die zugehörige kleine Entfernung in XIII erklärbar.

Zur weiteren Entwicklung wurde jetzt versucht die erwähnten Mechanismen bzw. Zwischenprodukte der nitramin-artigen (I, II) und der Benzidinumlagerungen (III) einander womöglich anzunähern, wodurch die neuen Vorstellungen der stark gefalteten und polarisierten Zwischenprodukte IV und V entstanden sind. Die Energiebeanspruchung bei der Faltung zu wannenförmigen IV oder V unter Aromatizitätsverlust müsste nicht unüberwindbar sein, da sogar das unsubstituierte Benzol sich ähnlich faltet, indem es in stark saurem Milieu bei -60° mit Maleinanhydrid zu VI reagiert (10). In IV bzw. V dürften die Wechselwirkungen zwischen den angenäherten Doppelbindungen (Homokonjugation, 11) und zu der Stickstoffgruppierung den Verlust der Aromatizität in genügender Weise kompensieren. Auch die günstige Bindung der entgegengesetzten Ladungen trägt bei.

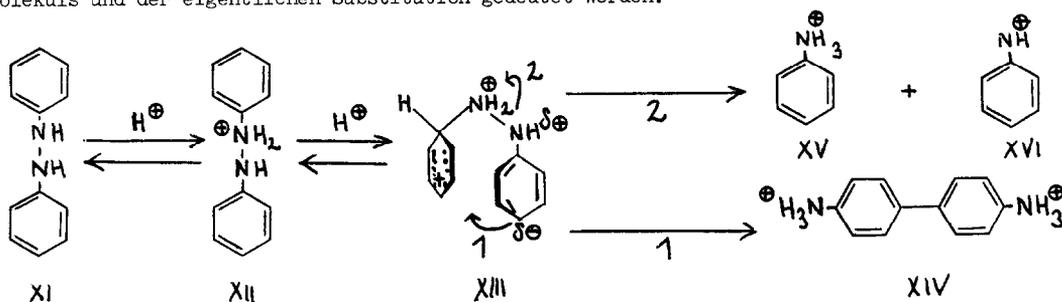
Die Zwischenprodukte IV und V entsprechen den Umlagerungen, die mit einem Proton katalysiert werden. Von der viel schneller verlaufenden, mit zwei Protonen katalysierten Benzidinumlagerung (12, 1) haben Hammick et al. noch nicht gewusst. In Hinsicht dieses zweiprotonigen Verlaufes hat neulich Lupes (13) ihre Theorie durch die Annahme des Zwischenproduktes VII ergänzt. Die beschleunigende Rolle des zweiten Protons wird hiemit als Erleichterung der Faltung gedeutet, welche bei VII im Gegensatz zu V keine Teilung der Ladungen beansprucht. Aus dem immer noch gebliebenen Unterschied zwischen IV und V ist ersichtlich, warum bei der Nitraminumlagerung keine analoge Beschleunigung durch ein zweites Proton möglich ist. Das entspricht den experimentellen Tatsachen, indem die Nitraminumlagerung nur mit 1. Ordnung zur Säure verläuft (4). Das einzige, aber schwerwiegende Argument gegen die ursprüngliche Hammick-sche Theorie war, dass sie bei der Benzidinumlagerung die gleichzeitige Bildung der p-Semidine nicht erklären konnte (1, 7, 8). Die neuen stark gefalteten Zwischenprodukte V und VII veranschaulichen auch diese Bildung.



Für die Nitraminumlagerung ergibt sich so das Schema $\text{VIII} \rightleftharpoons \text{IV} \rightarrow \text{X}$. Das N-Nitranilin (VIII) steht im prototropen Gleichgewicht neben anderen mit IX und IV, in welchen die positive Ladung die Polarisation und so auch die Faltung des

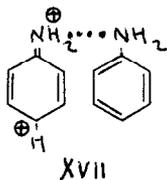
Benzolkerns erleichtert. Nach dem Faltungsgrad lagert sich das Zwischenprodukt entweder in o- oder p-Nitranilin um, aus der Wannenform IV dürfte so das para-Isomer X entstehen.

Die Umwandlung $IV \rightarrow X$ steht nahe der gewöhnlichen aromatischen Nitrierung, was sich in der Art der Abhängigkeit dieser Reaktion von den Bedingungen bemerkbar macht. Nach White et al. (4, 14) wird die Reaktion durch Elektronen abgebende Substituenten stark beschleunigt, was auf eine Elektronenausnützung im Reaktionszentrum hinweist; die Geschwindigkeit hängt von der Substituentenkonstante σ^+ ab, was auf die Entstehung einer positiven Ladung im reagierenden Kern deutet; die Grösse von w aus der Bunnett-schen Gleichung bezeugt, dass Wasser in der geschwindigkeitsbestimmenden Stufe nicht einmal als Protonen übertragendes Mittel beteiligt ist. Die Zunahme des o/p-Nitrierungsverhältnisses von 1,2 auf 14 beim Erhöhen der Viskosität des Mediums von 0,6 auf 81 cP (15) könnte durch Verkleinerung des Geschwindigkeitsverhältnisses zwischen der Faltung des Moleküls und der eigentlichen Substitution gedeutet werden.



Die typische zweiprotonige Umlagerung von Hydrazobenzol (XI) und dessen gleichzeitige Disproportionierung dürften auf die folgende Weise verlaufen. XI wird im vorgelagerten Gleichgewicht zweimal protoniert, was in der Kinetik der spezifischen Säurekatalyse 2. Ordnung zur Säure entspricht. Das eine Proton wird an das N-, das andere an das C-Atom (13) angelagert, wodurch das Molekül zum Zwischenprodukt XIII und weiter, im Extremfall bis zur Wannenform VII, gefaltet wird, aus denen dann alle Produkte entstehen. So die Elektronenverschiebung im stark polaren XIII in der Richtung der elektrostatischen Anziehung im Sinne des Pfeiles 1 führt, z.B. zu Benzidin XIV über einen makrocyclischen Uebergangszustand (13), in welchem die neu entstehende Bindung zwischen den p,p'-Stellungen die positive Ladung auf der weniger geladenen -NH-Gruppe erhöht und so die Trennung der N-N-Bindung einleitet. Dagegen die Elektronenverschiebung in XIII im Sinne des Pfeiles 2 dürfte zur Disproportionierung führen. Primär bildet sich langsam Anilin und Nitren XVI, welches selektiv reagiert (16) und ein weiteres XI zu Azobenzol oxidiert. Auf diese Weise wird die Forderung vom gemeinsamen Zwischenprodukt für die Umlagerungen und die Disproportionie-

nung erfüllt, die von Shine und Stanley (17, 1) aufgrund desselben kinetischen Gesetzes für alle Umwandlungen gestellt wurde, dass nämlich alle Umwandlungen insgesamt der Disproportionierung mit 1. Ordnung zu XI und immer derselben Ordnung zur Säure verlaufen.



Der neue Mechanismus steht nahe der Theorie des polaren Uebergangszustandes von Banthorpe, Hughes und Ingold (18) in bezug auf die hohe Polarität ihres Zwischengebilde XVII, die wieder den Antrieb für die weiteren Umwandlungen gibt. Die hohe Polarität ergibt sich jetzt bei XIII, bzw. VII zwang-

los aus der Protonierung der weniger konjugierten und dadurch basischeren -NH-Gruppe.

LITERATUR

1. H. J. Shine, "The Benzidine Rearrangement" in E. S. Thyagarajan (Herausg.), "Mechanisms of Molecular Migrations", Bd. 2, S. 191, Interscience, New York (1969).
2. D. V. Banthorpe, Chem. Rev., 70, 295 (1970).
3. W. N. White, J. R. Klink, Dagnija Lazdins, C. Hathaway, J. T. Golden und Hilda S. White, J. Am. Chem. Soc., 83, 2024 (1961).
4. W. N. White, C. Hathaway und D. Huston, J. Org. Chem., 35, 737 (1970).
5. T. D. B. Morgan und D. L. H. Williams, Chem. Commun., 1671 (1970).
6. Z. Vrba und Z. J. Allan, Tetrahedron Letters, 4507 (1968).
7. D. L. Hammick und S. F. Mason, J. Chem. Soc., 638 (1946).
8. D. L. Hammick und D. C. Munro, J. Chem. Soc., 2049 (1950).
9. J. Rakušan und Z. J. Allan, Tetrahedron Letters, 4955 (1966).
10. G. A. Olah, J. Am. Chem. Soc., 87, 1103 (1965).
11. P. Bischof, J. A. Hashmall, E. Heilbronner und V. Hornung, Helv. Chim. Acta, 52, 1745 (1969).
12. G. S. Hammond und H. J. Shine, J. Am. Chem. Soc., 72, 220 (1950).
13. M. E. Lupes, unveröffentlichte Angaben (1969); Adresse: Aleea Stanila 4/4/12, Bucuresti 57, Romania.
14. W. N. White und J. R. Klink, J. Org. Chem., 35, 965 (1970).
15. W. N. White, Hilda S. White und A. Fentiman, J. Am. Chem. Soc., 92, 4477 (1970).
16. A. Reiser und L. Leyshon, J. Am. Chem. Soc., 92, 7487 (1970).
17. H. J. Shine und J. P. Stanley, J. Org. Chem., 32, 905 (1967).
18. D. V. Banthorpe, E. D. Hughes und C. K. Ingold, J. Chem. Soc., 2864 (1964).