

ZUR THERMISCHEN UMLAGERUNG DER TETRAARYLHYDRAZINE. EIGENSCHAFTEN
ZWEIER VERBINDUNGEN VOM TYP DER DIARYLAMINYL-DIMEREN.

P. Welzel, I. Müther und H. Volk

Abteilung für Chemie der Ruhr-Universität

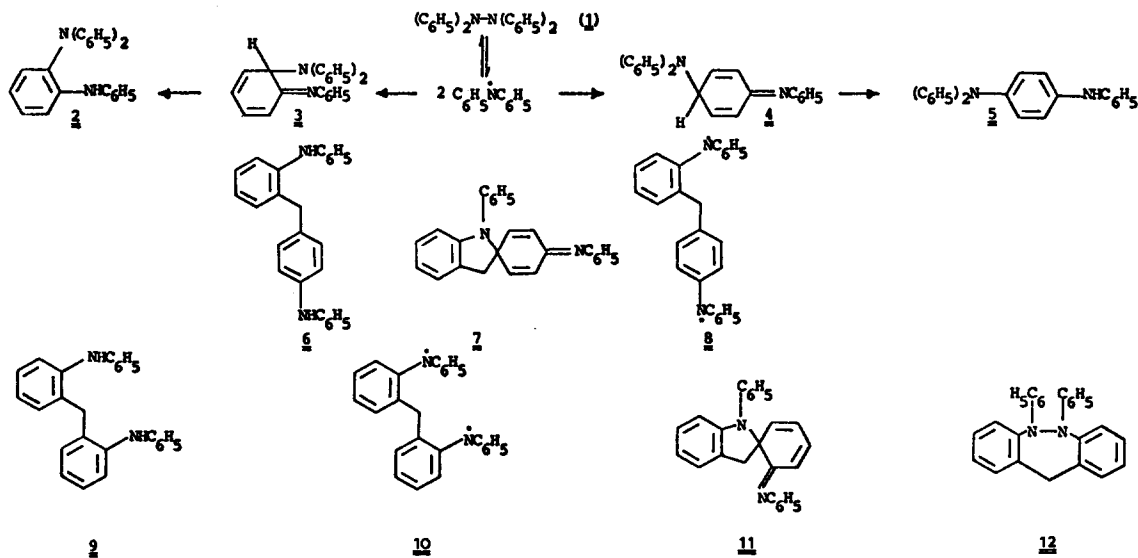
Postfach 102148, D-4630 Bochum

und Organisch-chemisches Institut der Universität Bonn

(Received in Germany 10 January 1977; received in UK for publication 27 January 1977)

Tetraarylhydrazin (1) liefert beim Erhitzen in organischen Lösungsmitteln u.a. die Semidine 2 und 5 ¹⁾. Die bisherigen Untersuchungen dieser Umlagerung haben zu folgenden Ergebnissen geführt: Erster Schritt ist die (reversible) Spaltung von 1 in Diphenylstickstoff-Radikale ²⁾ (E_a der Dissoziation: 102.9-128.0 kJ mol⁻¹ ³⁾). Diese dimerisieren intermolekular durch C-N-Verknüpfung zu 3 und 4, aus denen 2 und 5 durch Tautomerisierung hervorgehen ^{4,5)}. Unter den Reaktionsbedingungen erfolgt der Tautomerisierungsschritt rasch im Vergleich zur Rückspaltung von 3 und 4 in Diphenylaminyle ⁵⁾. - Ein direkter Nachweis von Zwischenprodukten wie 3 und 4 gelang bei thermischen Umlagerungen von Tetraarylhydrazinen bisher nicht ⁶⁾. Wir berichten hier über die den Dimeren 3 und 4 analog aufgebauten Verbindungen 7 und 11, die wegen der Alkylsubstitution an der C-N-Verknüpfungsstelle nicht zu Semidinen tautomerisieren können. 7 entstand bei der Oxidation von 6 mit Collins Reagens ⁷⁾ in 78% Ausbeute; die Oxidation von 9 verlief weniger glatt und ergab nur 18% 11 ⁸⁾. 11 lagerte sich beim Erhitzen in Benzollösung in 12 um, nach 54h bei 60°C wurden 36% 11 und 36% 12 rein isoliert. Die Gleichgewichtseinstellung zwischen 11 und 12 konnte leicht NMR-spektroskopisch verfolgt werden: Die Protonen der Methylenbrücke von 11 lieferten (in CDCl₃) ein AB-Quartett ($\delta=3.25$ und 3.76 ppm, $|J_{AB}|=15$ Hz), die von 12 ein Singulett ($\delta=3.91$ ppm). Das Gleichgewichtsgemisch enthielt bei 80.0°C in Benzol 16% 11 und 84% 12, entsprechend $\Delta G_{353 K}^{\circ} = -4.9$ kJ mol⁻¹. Dies wurde ausgehend von 11 (Anfangskonzentration: 0.16 mol l⁻¹) und von 12 bestimmt. Verfolgung des zeitlichen Verlaufs der Gleichgewichtseinstellung bei 80.0±0.2°C lieferte für den Gesamtvorgang der Umlagerung von 11 in 12 eine Geschwindigkeitskonstante $k_A=3.7 \times 10^{-5}$ sec⁻¹ und für die Umlagerung von 12 in 11 $k_B=7.1 \times 10^{-6}$ sec⁻¹. Aus den k-Werten errechnen sich die Gibbs-Aktivierungsenergien $\Delta G_A^{\ddagger}=116.7$ kJ mol⁻¹ und $\Delta G_B^{\ddagger}=121.6$ kJ mol⁻¹. -Bisher ist unklar, ob bei der gegenseitigen Umwandlung von 11 und 12 die Zwischenstufe 10 auftritt. Beim Erhitzen von 11 und von 7 konnten Radikale ESR-spektroskopisch nicht nachgewiesen werden. Auch Versuche, das Auftreten von 10 durch Abfangexperimente wahrscheinlich zu machen, waren wenig aussagekräftig. Dagegen ging 7 beim Erhitzen in Anwesenheit von Wasserstoffdonatoren H-Transfer-Reaktionen ein, die für Diarylaminyle (hier 8) typisch sind.

Thermolyse von 7 in Dekalin (1h, 80°C) in Gegenwart von Hydrazobenzol (Molverhältnis 1:2) ergab 86% 6 und 75% Azobenzol ⁹⁾. Beim Erhitzen von 7 mit überschüssigem Thiophenol ¹⁰⁾ in Mesitylen (90 min, 130°C) entstanden 6 (76% wurden rein isoliert) und Diphenyldisulfid (100% rein isoliert)



und aus einem Thermolyseansatz von 7 - in Gegenwart von überschüssigem Diphenylpicrylhydrazin ¹¹⁾ (Mesitylen, 4h, 130°C) - wurden 73% 6 erhalten.

Herrn Prof. Dr. A. Mannschreck, Universität Regensburg, danken wir herzlich für wertvolle Hilfe, Herrn Dr. W. Dietrich und Frau L. Hemsdorf für NMR-Spektren, Fräulein Ch. Dietz für geschickte Mitarbeit, der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Förderung dieser Arbeit.

Literatur und Anmerkungen

- 1) P. Welzel, Chem. Ber. 103, 1318 (1970)
- 2) F. A. Neugebauer und S. Bamberger, 107, 2362 (1974); dort frühere Lit.
- 3) Zusammenfassung: W. C. Danen und F. A. Neugebauer, Angew. Chem. 87, 823 (1975)
- 4) P. Welzel, L. Günther und G. Eckhardt, Chem. Ber. 107, 3624 (1974)
- 5) P. Welzel, Ch. Dietz und G. Eckhardt, Chem. Ber. 108, 3350 (1975)
- 6) vgl. aber F. A. Neugebauer, H. Fischer, S. Bamberger und H. O. Smith, Chem. Ber. 105, 2694 (1972)
- 7) F. Ratcliffe und R. Rodehorst, J. Org. Chem. 35, 4000 (1970)
- 8) Die Darstellung der neuen Verbindungen werden wir demnächst beschreiben, die angegebenen Strukturen entsprechen den analytischen und spektroskopischen Daten.
- 9) vgl. R. A. Jackson und W. A. Waters, J. Chem. Soc. 1958, 4632
- 10) vgl. T. J. Wallace, J. J. Mahon und J. M. Kelliher, Nature 206, 709 (1965)
- 11) vgl. F. Tudos und M. Azori, Acta Chim. Acad. Sci. Hung 34, 61 (1962)
C. A. 59, 396b (1963)