

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

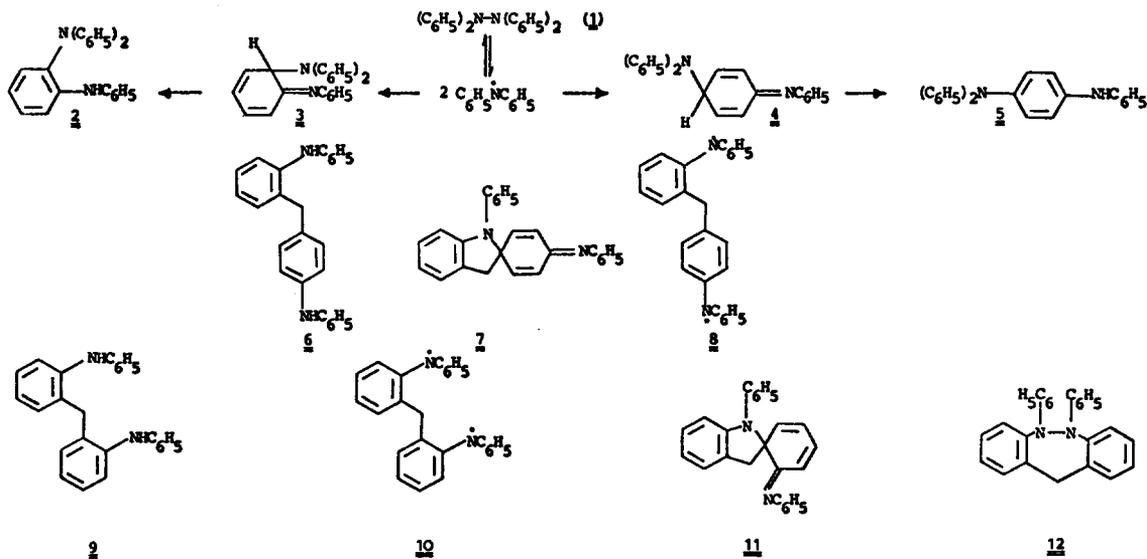
Postfach 102148, D-4630 Bochum

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 <sup>1)</sup>. Die bisherigen Untersuchungen dieser Umlagerung haben zu folgenden Ergebnissen geführt: Erster Schritt ist die (reversible) Spaltung von 1 in Diphenylstickstoff-Radikale <sup>2)</sup> ( $E_a$  der Dissoziation: 102.9-128.0 kJ mol<sup>-1</sup> <sup>3)</sup>). Diese dimerisieren intermolekular durch C-N-Verknüpfung zu 3 und 4, aus denen 2 und 5 durch Tautomerisierung hervorgehen <sup>4,5)</sup>. Unter den Reaktionsbedingungen erfolgt der Tautomerisierungsschritt rasch im Vergleich zur Rückspaltung von 3 und 4 in Diphenylaminyle <sup>5)</sup>. - Ein direkter Nachweis von Zwischenprodukten wie 3 und 4 gelang bei thermischen Umlagerungen von Tetraarylhydrazinen bisher nicht <sup>6)</sup>. 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 <sup>7)</sup> in 78% Ausbeute; die Oxidation von 9 verlief weniger glatt und ergab nur 18% 11 <sup>8)</sup>. 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 CDCl<sub>3</sub>) 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<sup>-1</sup>. Dies wurde ausgehend von 11 (Anfangskonzentration: 0.16 mol l<sup>-1</sup>) 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<sup>-1</sup> und für die Umlagerung von 12 in 11  $k_B=7.1 \times 10^{-6}$  sec<sup>-1</sup>. Aus den k-Werten errechnen sich die Gibbs-Aktivierungsenergien  $\Delta G_A^{\ddagger}=116.7$  kJ mol<sup>-1</sup> und  $\Delta G_B^{\ddagger}=121.6$  kJ mol<sup>-1</sup>. -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 <sup>9)</sup>. Beim Erhitzen von 7 mit überschüssigem Thiophenol <sup>10)</sup> 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 <sup>11)</sup> (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.Hemmsdorf 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)